

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

CINVESTAV IPN
LIBS INFORMACION Y DOCUMENTACION
SERVICIO DOCUMENTAL

UNIDAD QUERETARO

**Estudio de la estabilidad química/térmica de los materiales
del dispositivo de lectura – escritura de discos duros (sliders)**

Tesis que presenta

José Estrada González

Para obtener el Grado de

Maestro(a) en Ciencias

En la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Directores de Tesis

Dr. Juan Muñoz Saldaña

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

CLASIF.: 71404.2 . E88
ADQUIS.: E2 - 106
FECHA: 13-11-2008
PROCED.: Com: 2008
\$ _____

2008

11 11:4240-1001

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa, Eunice, gracias por tu incondicional apoyo y cariño, que me dieron la fuerza y convicción para alcanzar mis metas.

A mi madre y hermanos que con su ejemplo y esfuerzo me han impulsado toda la vida.

A mi padre ahora ausente, este es el reflejo de su ejemplo.

A la Familia Arana Figueroa en especial al Sr. Ángel y Sra. Esperanza que me han ofrecido su cariño y respaldo, gracias.

Al Ing. Carlos Gutiérrez Quezada padrino de nuestra generación que apoyó este proyecto. Este no es solo el fin de un proyecto; también es el inicio de nuevos retos.

Al Cinvestav Querétaro por habernos otorgado todas las facilidades durante el transcurso de las materias que comprendió la Maestría. Agradeciendo en especial a mis profesores que tuvieron que viajar de Querétaro a Guadalajara para ayudarnos a cumplir esta misión.

A mis compañeros y amigos del Departamento de Calidad quienes soportaron este trabajo con su colaboración, en especial a: Claudia Gallardo, Patricia Ceja, Manuel Alatore, Ramón Sánchez.

A mis compañeros y amigos que compartimos este camino.

A los Drs. Francisco Javier Espinoza Beltrán y Juan Muñoz Saldaña directores de esta tesis, por sus consejos y guía para la realización de este trabajo. Ampliando mi visión con sus conocimientos.

Al Dr. Martín Yáñez y al Dr. Rafael Ramírez por su fina atención y contribución.

A Dios que aunque al final, el mas importante. Gracias.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	1
INDICE GENERAL.....	2
INDICE DE FIGURAS.....	4
INDICE DE TABLAS.....	6
RESUMEN.....	7
ABSTRACT.....	8
GLOSARIO DE TERMINOS.....	9
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	10
CAPITULO 2. CONSIDERACIONES TEORICAS.....	17
2.1 Generalidades sobre cerámicos de alúmina.....	17
2.2 Modificaciones alotrópicas de la alúmina.....	18
2.3 Procesos de deposición de películas de alúmina en wafers para cabezas magnéticas de discos duros.....	20
2.4 Antecedentes de corrosión en cerámicos de alúmina.....	21
2.5 Aspectos micro estructurales de la corrosión en caliente de alúmina.....	22
2.6 Aspectos electroquímicos de la corrosión en caliente de alúmina.....	24
CAPITULO 3. JUSTIFICACION.....	26
CAPITULO 4. MATERIALES Y EXPERIMENTACION.....	28
4.1 Materiales.....	28
a) Cabezas magnéticas (sliders).....	28
b) Químicos.....	28
4.2 Experimentos de envejecimiento acelerado del slider. Corrosión ácida.....	29
4.3 Experimentos de procesos de lavado de sliders. Corrosión alcalina.....	29
a) Hidróxido de sodio.....	29
b) Blue gold.....	30
4.4 Métodos de caracterización utilizados.....	31
CAPITULO 5. RESULTADOS.....	32
5.1 Caracterización de los materiales del slider.....	32
5.2 Caracterización de las soluciones de limpieza a los que está expuesto el slider durante su procesamiento.....	39
5.3 Descripción de los experimentos de envejecimiento acelerado del slider. Corrosión ácida.....	43
5.4 Descripción de los experimentos de procesos de lavado de sliders. Corrosión alcalina.....	45
5.5 Descripción de los experimentos de procesos de lavado de sliders. Corrosión alcalina (blue gold).....	52

CAPITULO 6. ANALISIS DE RESULTADOS.....	54
6.1 Mecanismo de degradación de las capas protectoras de alúmina en sliders. Corrosión alcalina.....	54
6.2 Degradación de alúmina con Blue Gold.....	65
6.3 Mecanismo de degradación de los materiales metálicos del slider. Corrosión ácida.....	71
CAPITULO 7. CONCLUSIONES.....	73
CAPITULO 8. REFERENCIAS.....	76

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Componentes principales de un disco duro	11
Fig. 1.2 Componentes del actuador	12
Fig. 1.3 Componentes del brazo y slider	12
Fig. 1.4 Ilustración de un wafer, row y slider	13
Fig. 1.5 Sección transversal del sliders	14
Fig. 1.6 Representación esquemática de túneles magneto resistente	15
Fig. 2.3.1 componentes del sensor de lectura y escritura	21
Fig. 2.5.1 HPP alúmina expuesta en condiciones ácidas a 700°C por 495 h.....	22
Fig. 2.5.2 alúmina expuesta en condiciones ácidas a 1000 °C	23
Fig. 2.6.1 Diagramas de estabilidad para Al ₂ O ₃ en atmósfera de SO ₂ -SO ₃ a 1000°C.....	25
Fig. 5. 1.1 Micrografías típicas de SEM obtenidas con electrones secundarios de la vista frontal y superior de un slider.....	33
Fig.5.1.3 Micrografía de la sección del sensor de lectura-escritura de un slider...35	
Fig. 5.1.4 Micrografía obtenida por SEM del área de lectura-escritura del sliders 36	
Fig. 5.1.5 Espectros de dispersión de energía de la zona 1, que corresponde al Overcoat de alúmina.....	37
Fig. 5.1.6 Espectros de dispersión de energía de la zona 2	37
Fig. 5.1.7 Espectros de dispersión de energía de la zona 3	38
Fig. 5.1.8 Espectros obtenidos por medio de Raman (a, b, c) del área analizada en d) del overcoat	38
Fig. 5.2.1 Rangos de pH de químicos utilizados en las áreas.....	39
Fig. 5.2.2 Rangos de conductividad de químicos en los procesos de manufactura	40
Fig. 5.2.3 Rangos de conductividad y pH de soluciones de blue gold	41
Fig. 5.2.4 Rangos de conductividad y pH de soluciones de NaOH.....	42
Fig. 5.3.1 Primeras etapas de corrosión en áreas de P1, shield 1 y shield 2 después de un ataque con solución ácida	43
Fig. 5.3.2 Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido obtenida a 4000 aumentos.	45
Fig. 5.4.1 Exposición a NaOH a 35°C, (a) material sin exposición, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos y (d) 20 minutos de exposición.....	46
Fig. 5.4.2 Secuencia de muestras expuestas a NaOH a 50°C, (a) material sin exposición, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos y (d) 20 minutos de exposición	47
Fig. 5.4.3 Secuencia de muestras expuestas a NaOH 70°C, (a) material sin exposición, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos (d) 20 minutos de exposición.....	48
Fig. 5.4.4 Daño por picadura, astillamiento y fracturas sobre la superficie de la alúmina	49
Fig. 5. 4.5 Daño ocasionado en la capa de alumina por exposición a NaOH 2N a 50°C. (a): 5 minutos. (b): 10 minutos, (c): 20 minutos de exposición.....	50
Fig. 5. 4.6 EDS realizados en áreas de la alúmina y en el área del sensor	51
Fig. 5. 4.7 EDS realizados en diferentes áreas de la alúmina y del sensor después del ataque químico.....	52



Fig. 5. 5.1 Alúmina expuesta a blue gold a 35 °C, (a) material sin exposición, (b) 6 horas, (c) 14 horas, (d) 24 horas de exposición.....	53
Fig. 6.1.1 Diagrama esquemático del mecanismo de ataque en prueba de envejecimiento acelerado en condiciones básicas	54
Fig. 6.1.2 Diagrama de Pourbaix, mostrando el comportamiento de la alúmina en diferentes medios.....	55
Fig. 6.1.3 Mecanismo de degradación de Alúmina en medio básico	56
Fig. 6.1.4 Puntos de referencia para la evaluación del daño estructural.....	57
Fig. 6.1.5 Representación grafica del daño estructural a las temperaturas de exposición	58
Fig. 6.1.6 Grafico con la representación del daño estructural a la temperatura de 35°C.....	59
Fig. 6.1.7 Grafico con la representación del daño estructural a la temperatura de 50°C.....	60
Fig. 6.1.8 Grafico con la representación del daño estructural a la temperatura de 70°C.....	60
Fig. 6.1.9 Micrografías de sliders tomadas con una inclinación de 40°	62
Fig. 6.1.10 Gráfica de pérdida de alumina evaluada.....	63
Fig. 6.1.11 Micrografías de área de escritura del slider a 35000 X	64
Fig. 6.2.1 Puntos de referencia para la evaluación del daño estructural.....	65
Fig. 6.2.2 Puntos de referencia del daño estructural evaluado por EDS.....	66
Fig. 6.2.3 EDS de la zona 2	66
Fig. 6.2.4 Corrosión alcalina (a) NaOH, (b) Blue Gold	67
Fig. 6.2.5 Corrosión alcalina con Blue Gold	68
Fig. 6.2.6 Regresión polinomial.....	69
Fig. 6.2.7 Perdida en peso de alúmina con blue gold	69
Fig. 6.2.8 Mecanismo de Corrosión utilizando blue gold.....	70
Fig. 6.3.1 Diagrama esquemático de ataque en prueba de envejecimiento acelerado	71
Fig. 6.3.2 Mecanismo de ataque en prueba de envejecimiento acelerado por vía húmeda.....	72

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Formas alotrópicas de alumina [MS 1956].....	18
Tabla 2.2 Tabla de propiedades de la alúmina alfa y theta [AND2004].	19
Tabla 5.3.1 Tabla de electronegatividades.	44
Tabla 6.1.1 Longitud de alumina dañada en micrómetros después de la exposición	58
Tabla 6.1.2 Análisis de datos de alumina a NaOH.....	61
Tabla 6.2.1 Área de alumina dañada en % después de la exposición.....	68

RESUMEN

La cabeza de lectura-escritura (*slider*) de los actuales sistemas de almacenamiento (discos duros) está formada por una variedad de recubrimientos a base de Fe, Ni, Al_2O_3 entre otros, los cuales tienen funciones específicas para el buen funcionamiento de los dispositivos. Durante su procesamiento los *sliders* son sometidos a diferentes procedimientos de limpieza que implican su exposición a químicos ácidos y básicos por tiempos relativamente largos. Dentro de la heteroestructura de los *sliders*, los recubrimientos de Al_2O_3 son elementos primordiales que proporcionan soporte mecánico y protección a los elementos giga-magnetoresistivos (GMR). En este trabajo se evaluó la estabilidad química y térmica de los elementos del slider, particularmente de los recubrimientos de alúmina bajo condiciones controladas utilizando agentes de limpieza que son de uso común en su manufactura. Los diferentes agentes de limpieza presentan pH ácidos y alcalinos a temperaturas menores a 70°C con tiempos de exposición global al *slider* relativamente largos. Se sometieron *sliders* a diferentes ataques por medio de su inmersión en soluciones químicas a concentraciones molares del rango de 2N, variando la temperatura de 35 a 70°C , a una presión de 1 atm, y por tiempos de exposición de hasta 6 horas. Diferentes muestras de *sliders* fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica para evaluar los efectos de la degradación con agentes ácidos y alcalinos. El ataque bajo condiciones ácidas muestra un ataque sobre el elemento magnetoresistivo. Este procedimiento se ha establecido para verificar la integridad de los elementos GMR y primordialmente la integridad de la capa de carbón depositada en el *slider* como capa protectora. Por otro lado, el ataque con agentes de limpieza alcalinos es selectivo a los recubrimientos protectores de alúmina. En este caso, la degradación de los recubrimientos de alúmina se presenta repetitivamente en zonas particulares del slider, probablemente asociadas a zonas del dispositivo que presentan esfuerzos residuales. La corrosión en alúmina en condiciones alcalinas ya está reportada en la literatura como “*hot corrosión*” en un rango de temperaturas de 400 a 700°C . En las pruebas alcalinas, los presentes resultados muestran degradación de la capa de alúmina a temperaturas de 70°C , muy inferiores a las reportadas en bibliografía. Por lo tanto, estos resultados del comportamiento de degradación de los recubrimientos de alúmina en *sliders* se puede considerar como un nuevo tipo de “*corrosión en frío*”, cuyo mecanismo se ve activado por esfuerzos residuales en la zona del GMR del *slider*.

ABSTRACT

The read-write head (slider) of actual storage systems (hard disks) consists of a variety of coatings based on Fe, Ni, and Al₂O₃ among others, which have specific functions for the smooth operation of the devices. During slider's process manufacturing different cleaning procedures are taken that imply exposure to acid and basic chemicals for relative long time. Within the sliders heterostructure, the Al₂O₃ coatings are key elements that provide mechanical support and protection to the giga- magnetoresistive (GMR) elements. In this study was evaluated the thermal and chemical stability of the elements of the slider, particularly alumina coatings under controlled conditions using cleaning agents that are commonly used in their manufacturing. The different cleaning agents have acid and alkaline pH at temperatures below 70 °C with sliders relative long global exposure times. Sliders were subjected to different attacks through immersion in chemical solutions at Normal concentrations in the range of 2N, varying the temperature from 35 to 70 °C at a 1 atm pressure and exposure times up to 6 hours. Different sliders samples were characterized by scanning electron microscope and atomic force to evaluate the degradation effects with acids and alkali agents. Acidic conditions show a magnetoresistive element attack. This procedure has been established to verify the integrity of the elements GMR and foremost the integrity of the deposited carbon layer on the slider as a protective layer. Moreover, the cleaning agents alkaline attack is selectively to alumina protective coatings. In this case, the degradation of alumina coatings is presented repeatedly in particular areas of the slider, probably associated with areas of the device that presents residual stress. Alumina corrosion at alkaline conditions previously was reported in the literature as "hot corrosion" in a range of temperatures from 400 to 700 °C. In alkaline tests these results show layer degradation of alumina at temperatures of 70 °C, much lower than those reported in literature. Therefore, these results of alumina coating behavioral degradation in sliders can be considered as a new "cold corrosion" type, which mechanism is activated by residual stress in the area of GMR slider.

GLOSARIO DE TERMINOS

- **Fab.** *Abreviación de Fabricación*
- **GMR.** *Elemento giga magnetorresistivo*
- **Job:** *Grupo de 24 rows unidos por el sistema de manufactura*
- **Resistencia** *La resistencia es la medida de la capacidad de un material para absorber energía durante la deformación del plástico sin sufrir fractura frágil. La resistencia puede calcularse por el área que hay debajo de una curva de tensión / deformación.*
- **Row.** *Hilera de Sliders (existen dos configuraciones: con 44 y con 60 Sliders)*
- **Row matrix:** *Contenedor de rows diseñado para el transporte y protección de los rows*
- **Scrap.** *Material Defectuoso.*
- **Slider.** *Nombre genérico que se le da a la cabeza magnética*
- **Wafer.** *Más comúnmente conocida como Oblea. Es un arreglo de 5" de diámetro en forma circular que contiene miles de cabezas magnéticas.*
- **AFM :** *Atomic Force Microscope (Microscopio de Fuerza Atómica)*
- **DI :** *Agua Desionizada*
- **IPA :** *Alcohol Isopropílico*
- **SEM:** *Scanning Electrón Microscope (Microscopio de escaneo por electrones)*
- **Mfg:** *Manufactura*
- **Al₂O₃ :** *alúmina*
- **TiC :** *Carburo de Titanio*

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

En desarrollo tecnológico actual no lo podemos concebir sin la utilización de la computadora y de los sistemas de almacenamiento de datos, el crecimiento agigantado de todas las áreas de la ciencia exige cada día el desarrollo de nuevos materiales con características especiales los cuales deben de ser mas resistentes, flexibles a modificaciones y sobre todo confiables.

El uso de los sistemas de almacenamiento ya es cotidiano y al alcance de la mayoría de las personas, esto pone un nuevo reto a las personas encargadas del desarrollo y validación de los sistemas ya que estos no están mono constituidos, cada vez son mas materiales los que los conforman y cada uno de ellos le confiere propiedades únicas y especiales cuando se unen a otros elementos para conformar partes criticas en los sistemas electrónicos.

Uno de los principales requerimientos del mercado es la capacidad de almacenamiento, esta demanda ha crecido casi de manera exponencial ya que las aplicaciones de estos dispositivos de una manera directa o indirecta ha abarcado áreas tales como la medicina, esparcimiento, la educación, el transporte etc. en fin ya son parte de nuestra vida cotidiana.

El desarrollo de nuevos productos como discos duros con mayor capacidad o más pequeños para aplicaciones en los llamados mercados emergentes (equipos reproductores de MP3, video cámaras, sistemas de televisión de paga, *micro drives*, etc.) exige procesos de manufactura de cabezas magnéticas con menor desperdicio y con mayores índices de capacidad de proceso.

Los discos duros continúan siendo en la actualidad la fuente principal de almacenamiento de información en términos de capacidad y tecnología. Su éxito se debe al considerable aumento de capacidad de almacenaje y a la reducción de precio en discos con mayor capacidad.

El principio de funcionamiento de los discos duros no ha cambiado durante los últimos años: una cabeza de escritura/lectura vuela sobre un disco rotatorio. La cabeza inductiva graba bits de información magnetizando pequeñas regiones en tracks concéntricos del disco duro.

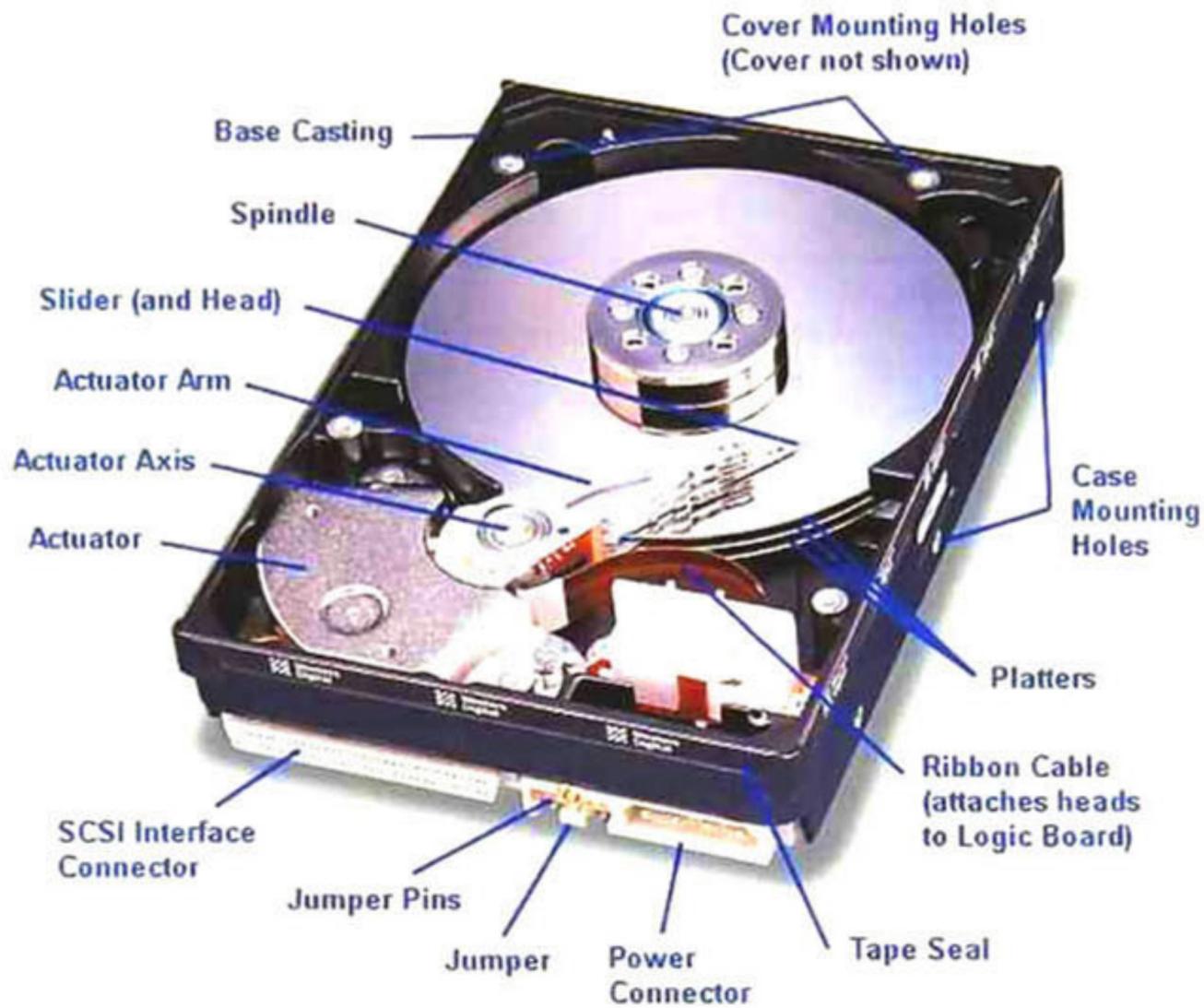


Fig. 1.1 Componentes principales de un disco duro

A la cabeza de escritura/lectura o sensor magneto-resistivo se le denomina “*slider*” porque fue diseñado para descansar en una zona de aterrizaje o descanso en el radio interior del disco cuando este no se está moviendo. Cuando el disco empieza a girar el *slider* se mueve fuera de la zona de descanso y cuando se alcanza una velocidad de rotación estable (7200 a 10000 rpm), el brazo del actuador (HGA) lo mueve sobre la superficie del disco.

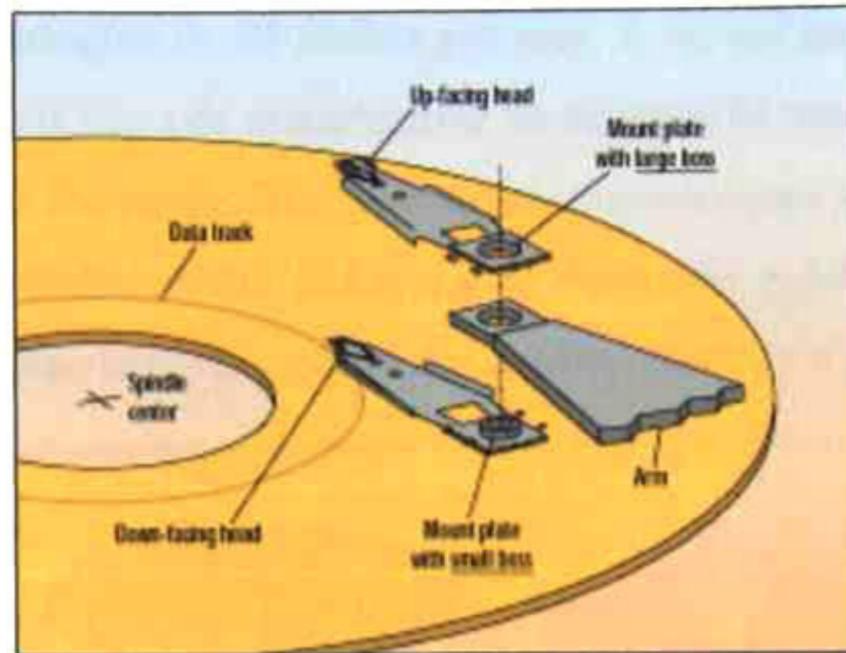


Fig. 1.2 Componentes del actuador

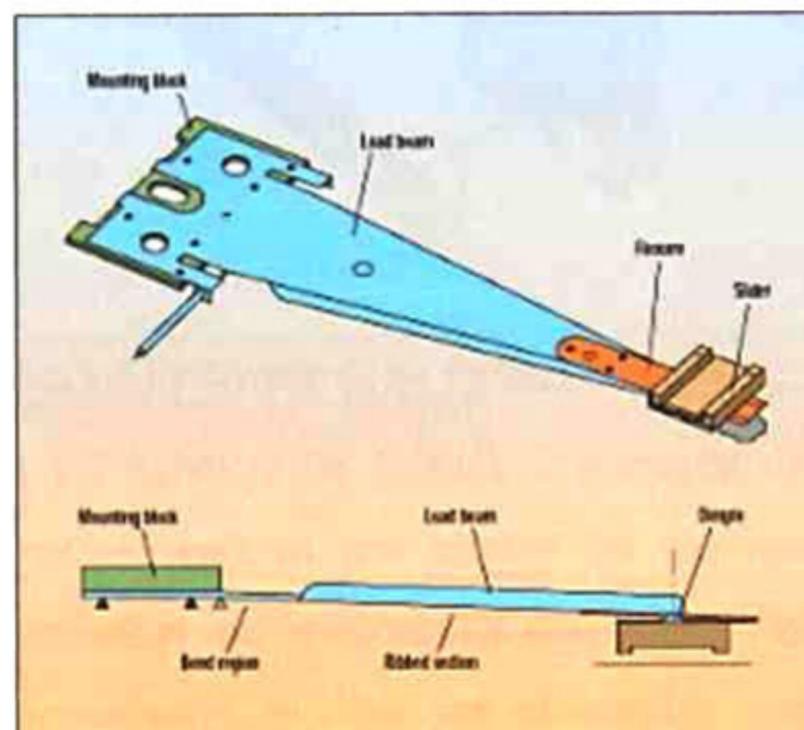


Fig. 1.3 Componentes del brazo y slider

Mientras el disco rota el slider vuela sobre el disco y la altura de vuelo (conocida como *fly height*) es típicamente de 10 a 20 nanómetros (nm) tendiendo a ser menor con el progreso de la tecnología.

Para producir un slider en la planta de manufactura de Hitachi Global Storage Technologies México ubicada en Guadalajara, se requieren más de 200 operaciones y/o procesos a realizar en la materia prima que se recibe. Estas operaciones se agrupan de acuerdo a sus características de fabricación en 3 grandes áreas llamadas Fab 1, Harmony y Fab2.

En Fab1 el material de entrada es un *wafer* u oblea, las operaciones principales que se realizan en el área son corte y pulido, primero en *quads*, posteriormente en hileras

llamadas *rows* que son arreglos de 44 *sliders* por *row*. A su vez para identificar el material en proceso en el resto de la línea de manufactura, se agrupan 24 *rows* en lotes llamados *jobs* y son enviados al área de Harmony. El objetivo de las operaciones a realizar en Harmony es producir el diseño aerodinámico del slider que le permitirá volar sobre la superficie del disco duro. A este diseño se le conoce como *Air Bearing Surface* ó ABS.

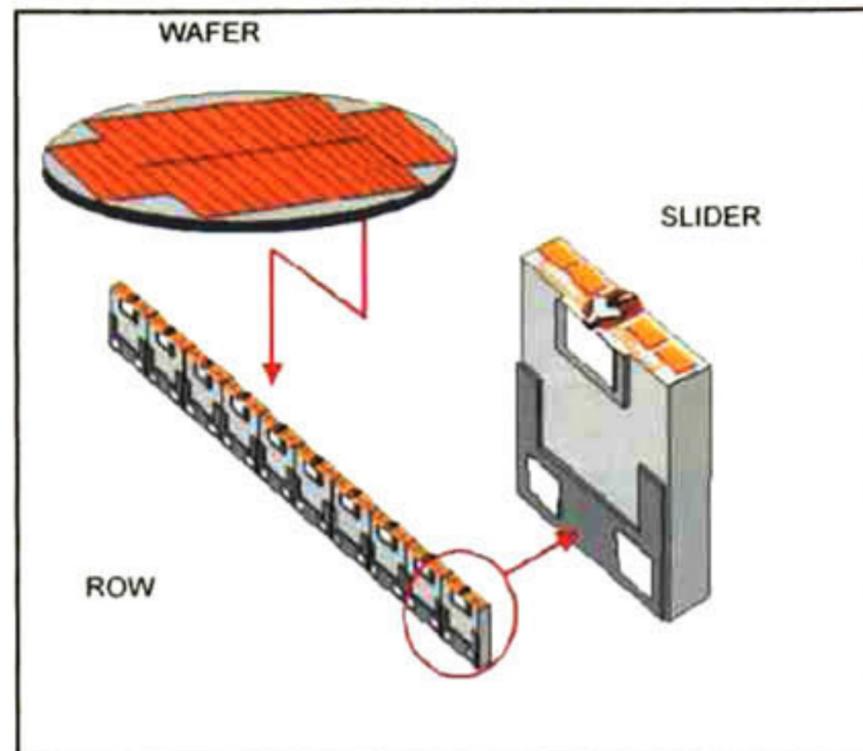


Fig. 1.4 Ilustración de un wafer, row y slider

La manufactura de las cabezas de lectura – escritura es similar al proceso de semiconductores. En ambos se realizan por medio del depósito de capas muy finas formando estructuras con tamaños en la escala de sub micrón. Los sliders requieren que las capas de materiales depositados puedan ser orientadas magnéticamente de forma selectiva. La parte de escritura del sliders es similar a una bobina conductiva. El ancho de la parte superior determina la densidad que puede ser grabada (Fig. 1.5). El límite del factor de la densidad del área es sin embargo la capacidad de lectura. Tres factores deben de ser tomados en cuenta para mejorar la capacidad del sliders: la altura de vuelo, la densidad del campo magnético y la estabilidad térmica.

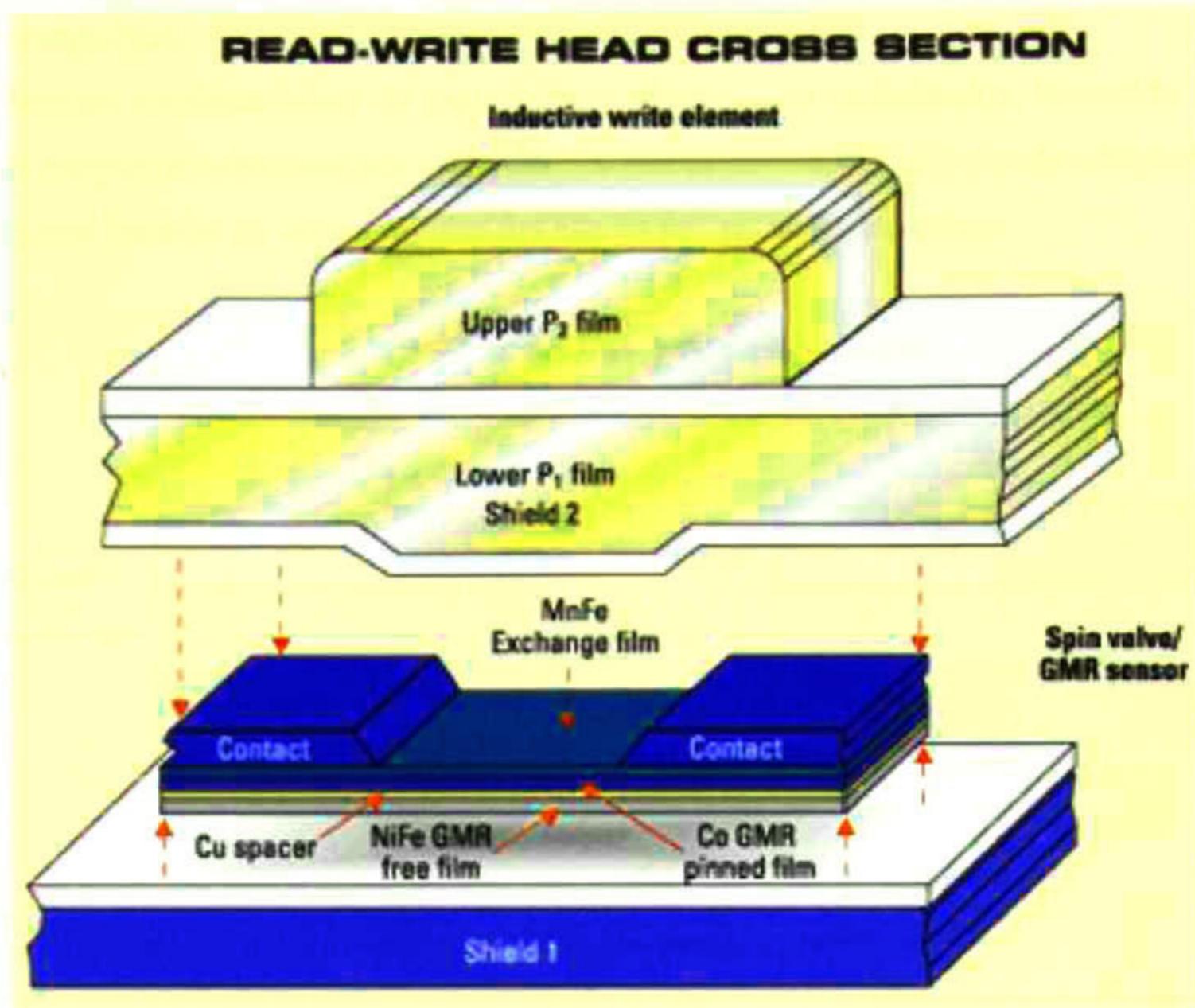


Fig. 1.5 Sección transversal del sliders

Las cabezas de lectura-escritura usan alúmina, sustratos de titanio níquel, manganeso y carbón sobre silicio. La presencia de capas de materiales magnéticos requieren de orientación agregadas mediante diferentes procesos, el sliders se caracteriza por tener un apropiado tamaño en tres dimensiones ya que literalmente vuela sobre el disco.

El mecanismo para la escritura-lectura más popular es el efecto magneto resistivo (Fig1.5). Primero la capa sensitiva de escritura-lectura toma la magnetización del bit del disco, mientras la capa fija mantiene su magnetización. La capa de espaciador de cobre hace el emparedado entero un conductor. Cuando las magnetizaciones son alineadas, los electrones se mueven de una capa magnética al otro con menor probabilidad de que se dispersen. Una corriente es forzada a través del sándwich y los cambios de resistencia son leídos como cambios de voltaje. La capacidad de detección es incrementada cuando la magnetización de las dos capas magnéticas (ferromagnéticas) es forzada a ser de forma

paralela o antiparalela. La magnetización de la capa fijada es mantenida por la capa antiferromagnética.

Nuevas combinaciones de materiales y diseños son examinados, buscando que el efecto de magnetorresistencia sea realzado. La nueva tecnología está siendo adoptada para estas mejoras basadas en varios niveles del efecto de magnetorresistencia.

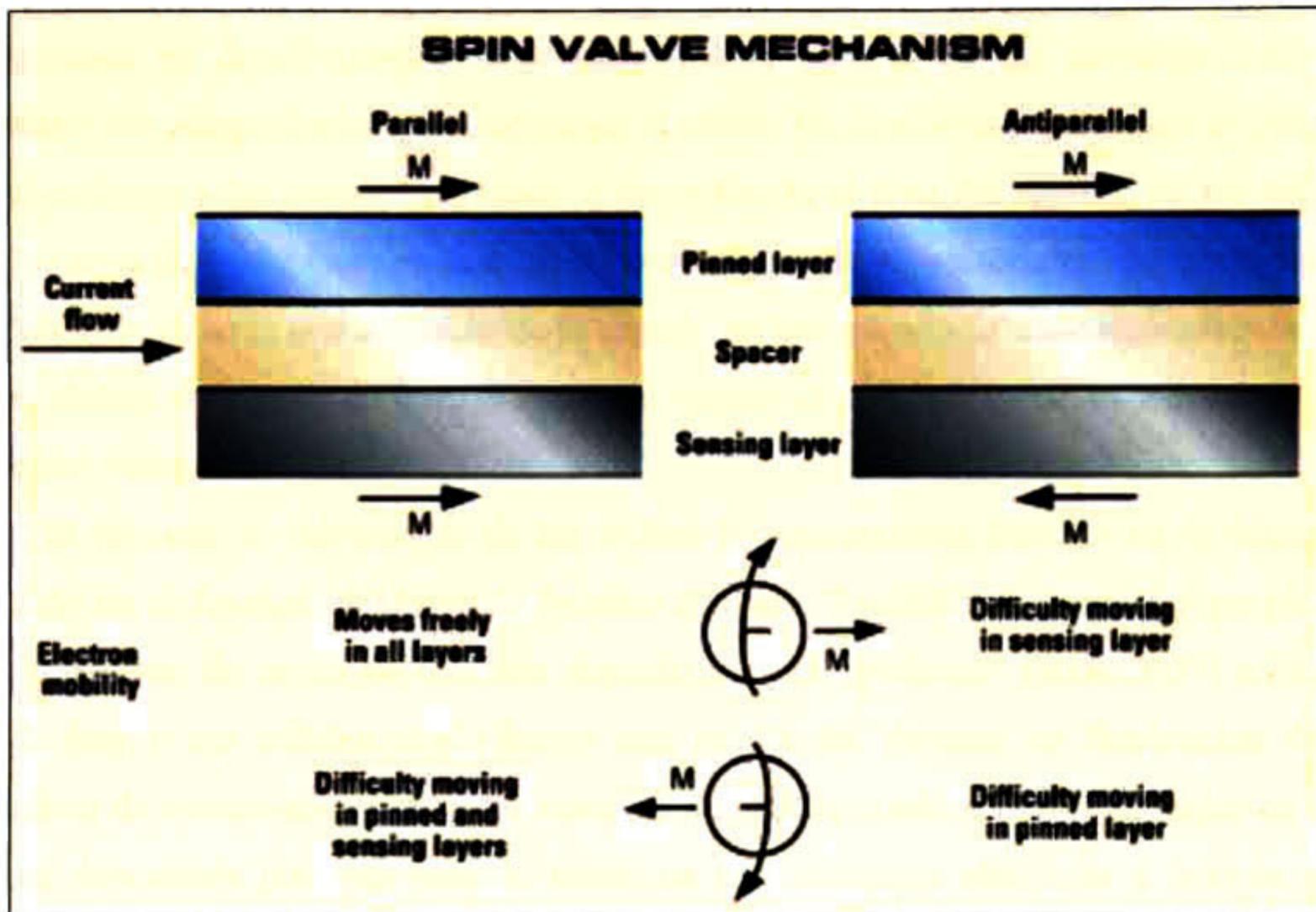


Fig. 1.6 Representación esquemática de túneles magneto resistente

Túneles magneto resistentes también están siendo examinados. Estas estructuras son similares al mostrado en la Figura 1.6, pero las dos capas magnéticas son separadas por un aislamiento bastante delgado (fino) para permitir el electrón pase a través de un túnel. Un electrón no va a pasar al túnel a no ser que hay un estado disponible en otra película que empareja el estado corriente del electrón. Cuando las magnetizaciones de las películas son anti paralelas, el spin de los electrones no hacen juego y el paso por el túnel (tunneling) no ocurre, el espaciador o la película de barrera son por lo general sólo unos cuantos nanómetros de espesor.

Una línea de investigación que se ha seguido durante todo el proceso de fabricación de los discos duros es la evaluación de su eficiencia y confiabilidad. Una parte primordial

en este sistema es el dispositivo de lectura y escritura, este dispositivos es formado por diferentes procesos de depositación entre los cuales podemos mencionar los de proceso químico, físico, sol gel etc.

Los sistemas de lectura escritura tiene sus orígenes en 1964 en donde IBM y una serie de colaboradores presentan una publicación “Cabezas inductivas de películas delgadas” (Thin-film inductive heads) [CHI1964] publicado en el *Journal of Reseach and Development* en donde proporcionan un esquema general de las investigaciones para desarrollar los componentes que conforman el slider. En la misma publicación se presentan las dimensiones a las cuales ha llegado a ser reducido el área del sliders, en sus primeros modelos eran de 0.180 cm^2 , en nuestros días el desarrollo de materiales con características especiales así como la optimización de la tecnología han permitido tener dimensiones de los nuevos sliders en rangos de 0.0198 cm^2 . Así mismo el grabado de rieles y áreas de vuelo que se han visto reducidas.

El proceso de fabricación de los sliders lo encontramos descrito en el documento publicado en el *Journal of Materials Science* titulado “Estabilidad al estrés y propiedades termomecánicas de capas de alúmina depositadas por sputtered” [HUG2005] en el cual M.P.Hughey y sus colaboradores hacen una reseña del proceso de fabricación de este dispositivo de lectura-escritura en los sistemas de almacenamiento. Hace hincapié en que la alúmina depositada por este método mantiene características eléctricas y ópticas que le permite ser utilizada en la industria de los sistemas de almacenamiento magnéticos en especial al ser utilizada como una capa base o de soporte y capa superior protectora del sliders. Las capas de alúmina utilizadas en las cabezas magnéticas se generan de un blanco policristalino de alúmina y son depositadas por medio del proceso de sputtering en un ambiente usualmente de argon.

Bajo este trabajo de tesis se documenta la investigación desarrollada sobre la estabilidad química / térmica de los componentes de los sliders en especial la capa de alúmina que tiene como objetivo la de ser una capa protectora del sliders, aislante y soporte mecánico. Las alteraciones en la capa de alúmina representan fallas en la función del disco duro que van desde alteraciones parciales a perdidas completas de la información contenida en ellos.

CAPITULO 2. CONSIDERACIONES TEORICAS

2.1 Generalidades sobre cerámicos de alúmina.

El estudio de la alúmina (Al_2O_3) es un área de investigación que cuenta con años de estudio, tal y como se ha reportado en diferentes referencias bibliográficas. Un ejemplo es el de John M. Andersson en el artículo “Crecimiento de alúmina a bajas temperaturas” (Low-temperature growth of alumina) en donde se presentan las características de la misma [AND2004]. Varias formas naturales de alúmina, por ejemplo Corundum, el rubí y el zafiro han sido estudiadas durante largo tiempo. De manera general, se sabe que la alúmina cristalina es un material altamente protector, ópticamente transparente, de alta estabilidad química y de alta dureza, por lo cual se aplica en diferentes áreas desde la metalúrgica como material refractario a la microelectrónica como elemento estructural. Por ejemplo, la combinación de su excelente resistencia a la corrosión y su alta dureza (aprox. 30 GPa) convierte a la alúmina en un material interesante para aplicaciones en recubrimientos.

La fase α de la alúmina es termodinámicamente estable, la cual se obtiene a través de diferentes transformaciones de fase pasando por fases meta estables. Esto envuelve una secuencia de transiciones, cubriendo rangos de temperaturas de 300 a 1100°C a presión atmosférica hasta una fase irreversible final denominada fase α . Industrialmente las películas de alúmina α son usualmente depositadas mediante técnicas de crecimiento por vapor químico (CVD por sus siglas en Ingles, Chemical Vapor Deposition) [AND2003]. Por ejemplo las fases α y κ son utilizadas como capas de revestimiento resistentes en sistemas húmedos, debido a su dureza y estabilidad térmica, mientras que las fases γ y θ encuentran aplicaciones como catalizadores o soportes ya que tienen una gran energía de superficie.

Los métodos de crecimiento de películas a bajas temperaturas pueden dar como resultado las fases meta estables [AND2004]. La fase α es termodinámicamente estable en un amplio rango de temperaturas superiores a los 1000°C, sin embargo, su formación se dificulta a bajas temperaturas. A continuación se describen brevemente las propiedades de los diferentes tipos o fases cristalinas de la alúmina, principalmente de las que representan mayor interés (fases γ , θ , y α).

2.2 Modificaciones alotrópicas de la alúmina

Las modificaciones alotrópicas de alúmina han sido objeto de múltiples investigaciones de tal manera que sus propiedades estructurales y físicas son conocidas.

En la Tabla 2.1 se presentan las modificaciones alotrópicas de la alúmina, así como sus características más importantes [MS 1956].

Tabla 2.1 Formas alotrópicas de alumina [MS 1956].

Especie	Estructura cristalina	Nombre químico	Fórmula química	Temperaturas de formación (°C)	Densidad (g/cc)
Alúmina Amorfa		Óxido de aluminio	Al_2O_3	<50-60	3.4
Bayerita	Monoclínica	Trióxido de aluminio	$\alpha-Al(OH)_3$	60-90	2.53
Bohemita	Ortorrómica	Hidróxido óxido de aluminio	$\gamma-AlOOH$	>90	3.01
Corindon	Hexagonal	Óxido de aluminio	$\alpha-Al_2O_3$	>350	3.98

En el caso de las formas alotrópicas de la alúmina en forma de películas delgadas, las modificaciones son diversas y siguen siendo en la actualidad motivo de estudio [HAL1995], [ZYW1996], [SCH1997], [SCH1997]. Un resumen de las diferentes fases que se presentan bajo diferentes condiciones de temperatura en procesos de evaporación física y química (PVD y CVD, respectivamente) se presentan en la Figura 2.2.1 [RUB2001].

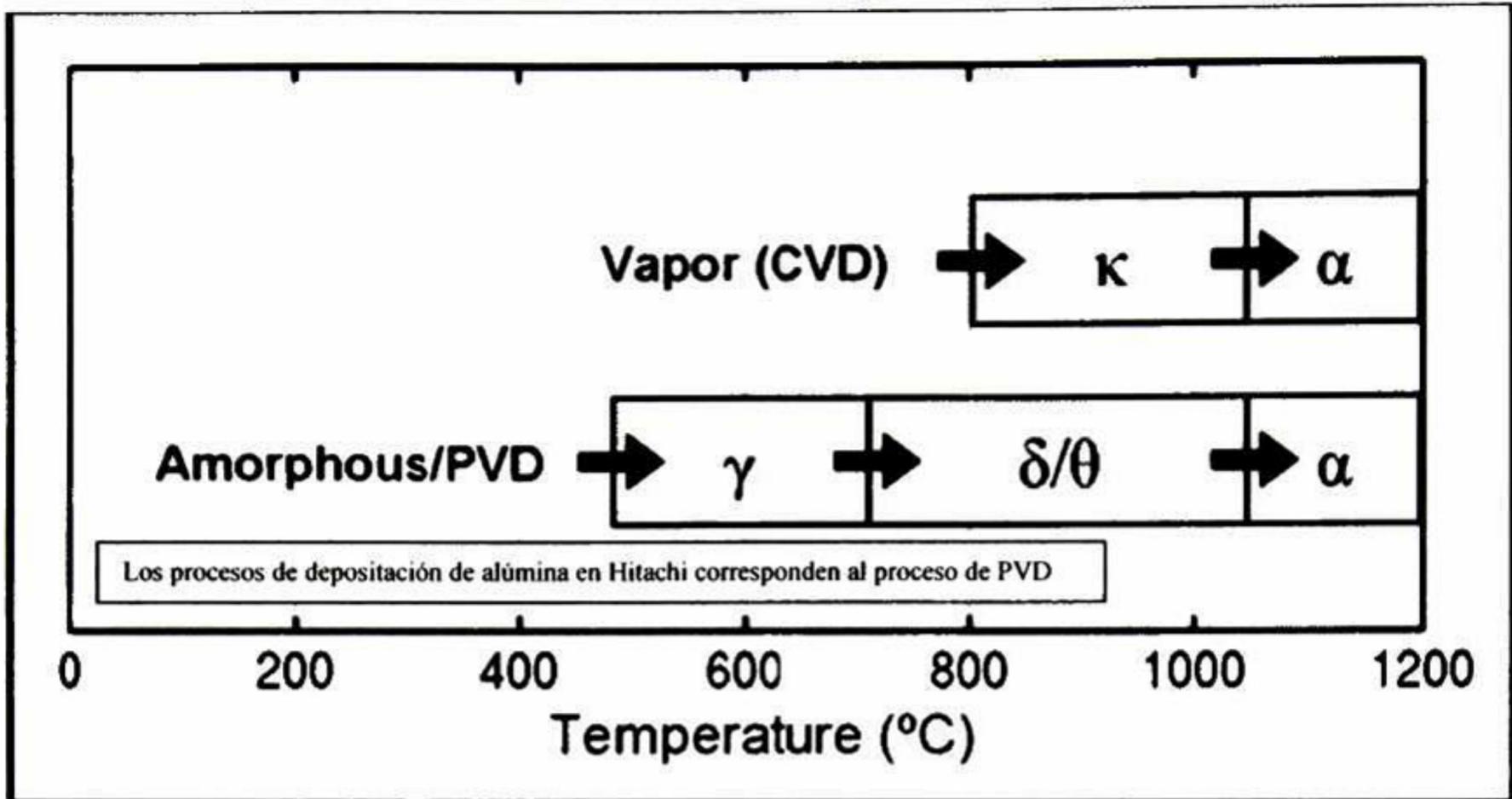


Fig. 2.2.1 Fases de la alúmina en diferentes condiciones de deposición de películas delgadas por evaporación física o química [RUB2001]

En general, la fase estructural de la alúmina es la forma alfa que se conoce como corindón. Esta fase es transparente e incolora y es conocida en su forma monocristalina como zafiro. El dopado con pequeñas cantidades de cromo da como resultado la gema rubí mientras que la gema de zafiro esta dopada con hierro y titanio.

En la Tabla 2.2 se presentan las propiedades más importantes de la fases α y θ de la alúmina.

Tabla 2.2 Tabla de propiedades de la alúmina alfa y theta [AND2004].

Propiedad	Alúmina alfa	Alúmina theta
Densidad (Kg./m ³)	3990	3600
Modulo de elasticidad (GPa)	430	
Dureza (GPa)	28	
Punto de fusión (°C)	2051	1050
Estructura cristalina	Romboédrica	monoclínica



La estructura del Corindon en la fase alfa esta formado por dos unidades primitivas romboédricas (10 átomos). Por lo tanto más de una vez es frecuente utilizar la representación hexagonal como celda unitaria con seis unidades en su fórmula de celda unitaria. Una aplicación importante de la alúmina alfa en forma de recubrimiento es en la industria electrónica, en donde es utilizada debido a sus propiedades de ancho de banda de 8.8 eV, estabilidad química y excelentes propiedades ópticas (transparente).

La fase θ de la alúmina es metaestable y se transforma en su fase α a los 1050°C. Esta forma de alúmina es menos densa que la fase α con una densidad $6.6 \times 10^3 \text{ Kg. /m}^3$.

La estructura de la alúmina θ es amorfa. Durante la transformación de fase γ a α , la fase θ es intermedia. Esta fase tiene dos similitudes principales con la fase γ teniendo en la red cristalina una molécula de oxígeno en la forma FCC con un átomo de aluminio cuyos números de coordinación son mezclados en forma octa y tetraédrica.

2.3 Procesos de depositación de películas de alúmina en wafers para cabezas magnéticas de discos duros

El crecimiento de capas protectoras de alúmina sobre sustratos cerámicos o metálicos generalmente es mediante el depósito en fase de vapor para la formación del recubrimiento. El proceso de formación se lleva a cabo por dos técnicas básicas para el crecimiento de capas: Depositación química en vapor (CVD) y por depositación física de vapor (PVD). En CVD, el vapor esta formado por gases que permiten una reacción química entre ellos formando la capa en la superficie del sustrato. En PVD este método utiliza átomos o moléculas para ser transferido en forma de vapor desde un blanco hacia el sustrato en donde se forma el recubrimiento del material.

En el caso de la depositación de alúmina en los Wafers en Hitachi se realiza con la finalidad de proteger química y estructuralmente las capas magnéticas y eléctricas del sensor del slider. Las capas que se depositan son cinco y se les identifica como:

- Recubrimiento inferior (Undercoat)
- 2 Rellenos (Gaps)
- Rellenos posteriores a la remoción de materiales metálicos
- Recubrimiento superior (Overcoat)

En los procesos de fabricación de Wafer en Hitachi GST situada en San José California, cuenta con dos tipos diferentes de equipos para la deposición de alúmina estos equipos llevan a cabo este proceso por medio de sputtering, cada equipo tiene una función especial. El equipo Unaxis tiene la función de generar los aislamientos de las áreas denominadas: undercoat, S1, P1 y P2. El equipo Comptech tiene el objetivo de depositar capas densas de alúmina para formar la capa de overcoat y aislante en P1P.

En la siguiente figura se ejemplifica los componentes de los cuales hemos hecho mención y en los cuales se lleva a cabo un depósito de alúmina después de haber sido agregado cada uno de ellos.

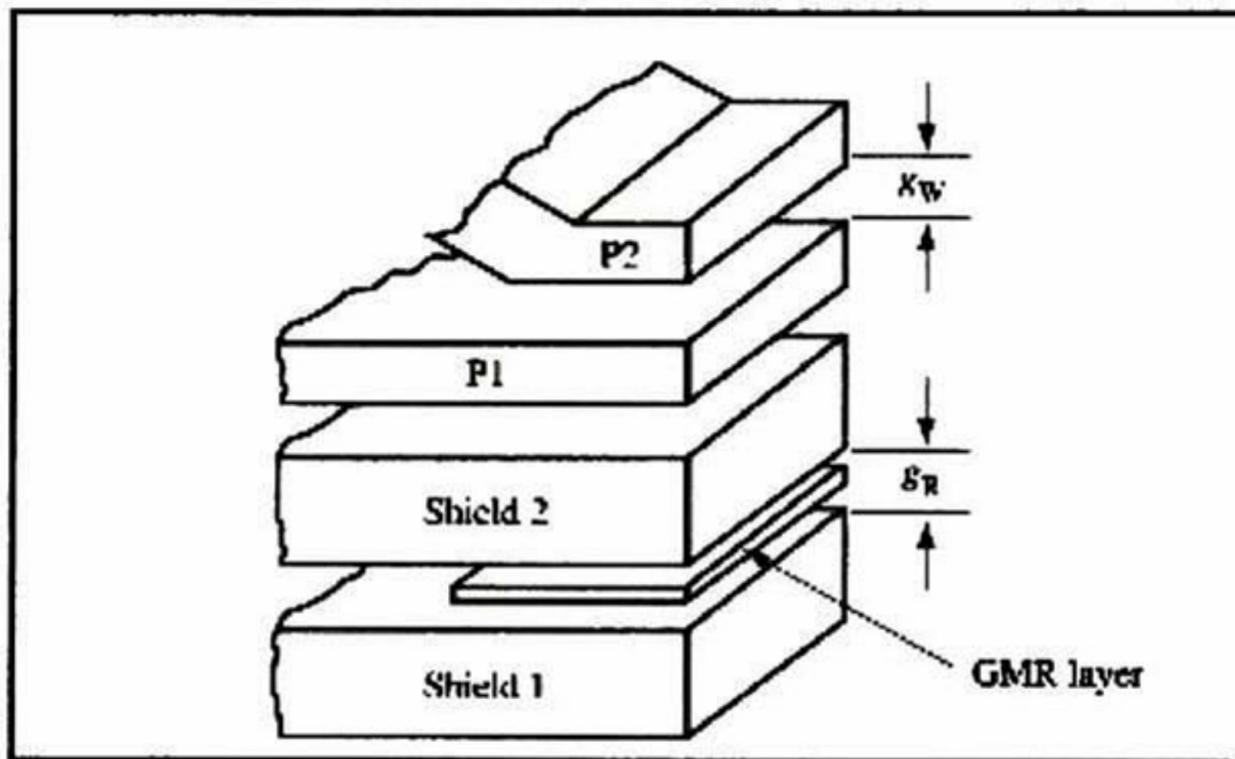


Fig. 2.3.1 componentes del sensor de lectura y escritura

En la figura se aprecian que cada uno de los elementos que conforman el área de escritura-lectura [TSA1998] del sliders, estas capas son independientes por lo cual requieren en algunos casos de un material aislante y de manera general un material de soporte, para lo cual es utilizada la alúmina.

2.4 Antecedentes de corrosión en cerámicos de alúmina

Algunos fenómenos de corrosión en cerámicos mono y policristalinos de alúmina, sobre todo de la fase estructural (fase alfa) se han reportado ya en la literatura. Por las condiciones en las que se llevan a cabo a estos fenómenos se les ha dado el nombre de "Hot

corrosión” (corrosión en caliente). Por ejemplo, Lawson y colaboradores publicaron en 1993 un artículo relacionado con la descripción de este mecanismo de corrosión en alúmina [LAW1993]. Estos autores realizaron experimentos de corrosión en caliente en muestras pulidas de alúmina policristalinas de 1 cm^2 con diferentes microestructuras a las que se les colocó una capa de Na_2SO_4 con 5 mg/cm^2 y con una exposición isotérmica de 1 a 100 horas a 700° y 1000° C , y a dos tipos de atmósferas, una de O_2 puro y otra una mezcla preparada al 1 % de SO_2 en oxígeno, en una presión total de 1 atmósfera. La atmósfera de O_2 puro se seleccionó para dar condiciones básicas y las mezclas de SO_2 que contienen mezclas para establecer ambientes ácidos con $p\text{SO}_3 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ atm}$ en 1000° C . De acuerdo a estos autores, estas condiciones se escogieron para simular las condiciones de operación en las turbinas de motor.

2.5 Aspectos micro estructurales de la corrosión en caliente de alúmina

En las micrografías siguientes, se muestran los detalles de los fenómenos de corrosión en condiciones ácidas a 700 y 1000° C respectivamente. Bajo condiciones ácidas y condiciones isotérmicas el desbaste de los granos es más intenso.

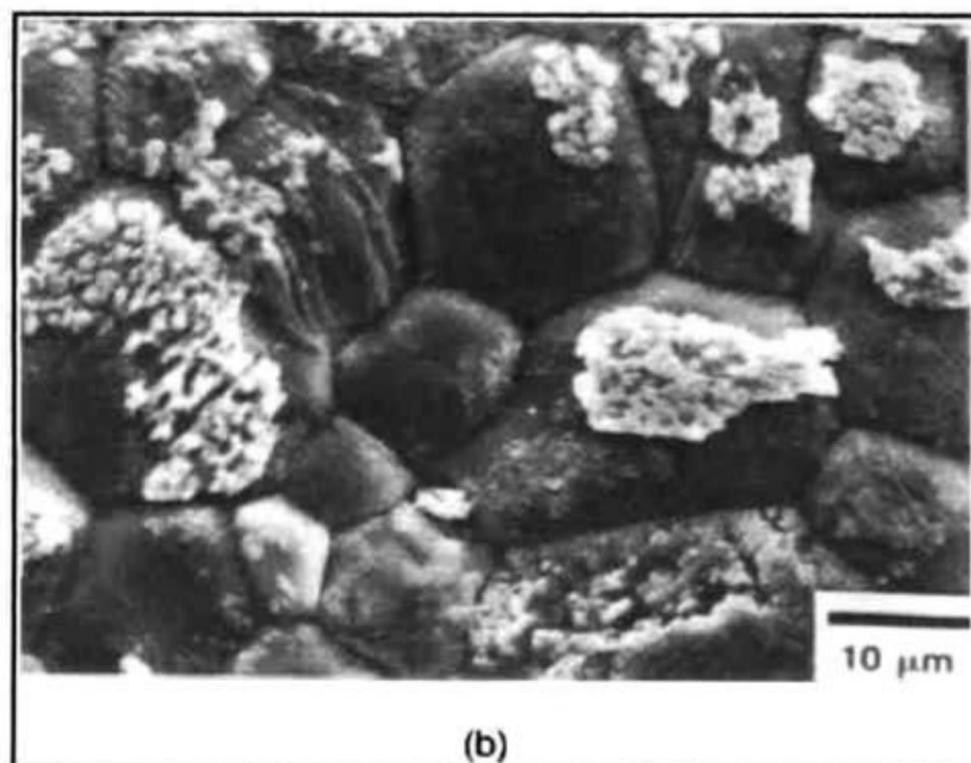


Fig. 2.5.1 HPP alúmina expuesta en condiciones ácidas a 700° C por 495 h

En la Figura 2.5.1 se observan la superficie de la alúmina con granos desvastados y depósitos identificados como sílice.

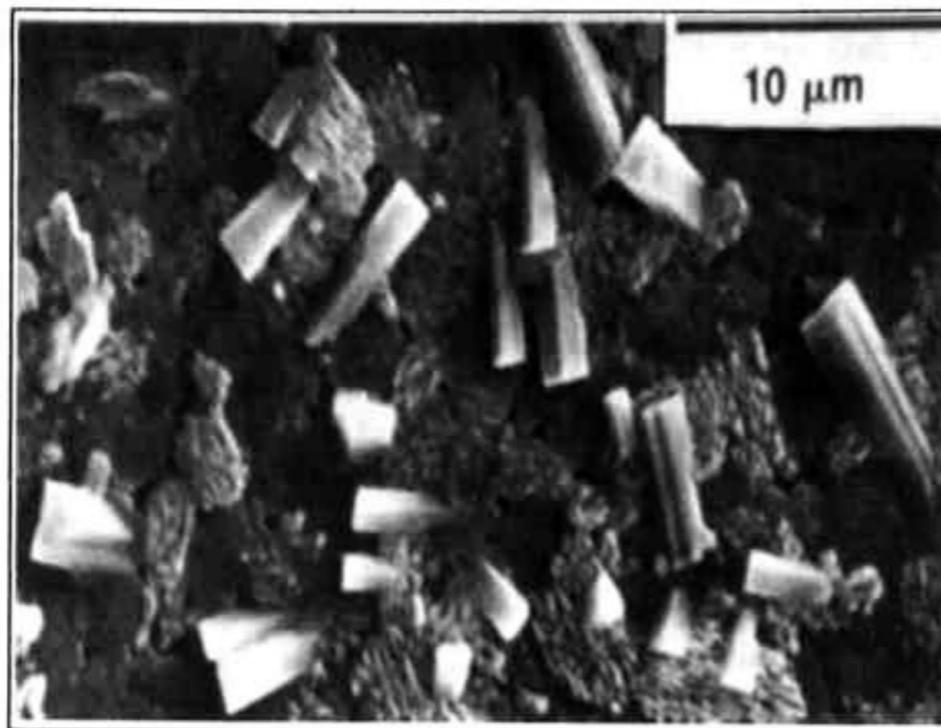


Fig. 2.5.2 alúmina expuesta en condiciones ácidas a 1000 °C

En la Figura 2.5.2 se observa el efecto bajo condiciones ácidas a una temperatura de 1000°C, por un periodo de 24 horas en la cual se aprecian cristales que son productos de la reacción de silicatos en el sustrato después de se lavado.

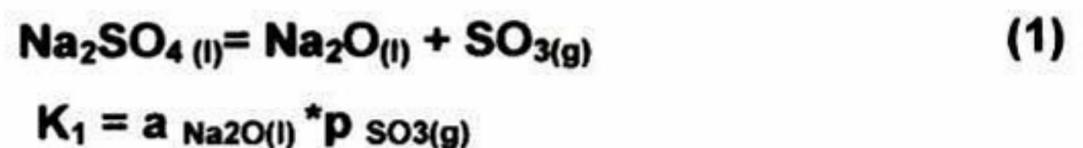
En el artículo Lawson reporta que bajo condiciones básicas la corrosión se incrementa con el incremento de la temperatura. [LAW1993].

Las reacciones de la corrosión básica caliente pueden conducir a la pérdida de integridad de la superficie y la corrosión en condiciones ácidas a 700 °C llega a remover granos de alúmina, la reacción principal durante la corrosión caliente de alúmina es la formación de sulfato de aluminio. Las impurezas tienen mayor participación en la corrosión de los materiales policristalinos de baja pureza. [LAW1993]

De forma general los puntos más relevantes durante su investigación son: la corrosión fue mayor bajo un ambiente gaseoso. La corrosión depende de la orientación de los planos con orientación basal y que las impurezas tienen influencia en la corrosión caliente en alúmina policristalina.

2.6 Aspectos electroquímicos de la corrosión en caliente de alúmina

Cuando la alúmina alfa se encuentra en condiciones de 1000 °C y atmósferas de trabajo ricas en oxígeno a una presión de 0.2 atm o mayores y en presencia de SO₃ con presiones de 10⁻⁴ a 10⁻⁵ atm, en equilibrio termodinámico se tienen los productos descritos en la siguiente reacción:

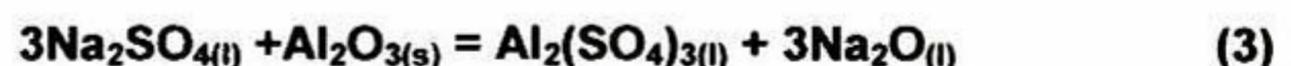


El Na₂O y el SO₃ disueltos en la mezcla pueden formar especies básicas y ácidas respectivamente. Comportamientos ácidos o básicos dependen de la composición de la atmósfera y temperatura.

Durante corrosión caliente la actividad de Na₂O o la presión de SO₃ determinan el tipo y magnitud de la reacción. La composición del depósito en un sistema de alta temperatura puede ser determinada por el pSO₃ de la fase gaseosa o por la reacción del material de sustrato con los componentes del sulfato fundido. Este flujo básico causaría la siguiente reacción:



Si la actividad de Na₂O es baja y la pSO₃ es alta la alúmina puede ser fundida mediante un flujo ácido. En este caso el SO₃ es el componente ácido de la fundición, reacciona con la alúmina que a su vez se disuelve como una especie catiónica la cual es mostrada en la reacción (3).



Si la actividad del Na₂O es baja y la presión de SO₃ en el depósito están dentro de un rango intermedio, el óxido es estable y se observa una solubilidad limitada. Usando los datos termodinámicos de las ecuaciones (1) – (3), se pueden generar diagramas de

estabilidad para la alúmina y el Na_2SO_4 mostrando regiones de condiciones ácidas y básicas. La solubilidad del óxido puede ser lenta o rápida dependiendo del gradiente de solubilidad.

Los siguientes diagramas que fueron calculados a partir de datos termodinámicos disponibles en las tablas JANAF (Fig. 2.6.1) en donde se muestra la formación de sulfato de aluminio. En condiciones básicas, la corrosión de un mono cristal de alúmina es débil o prácticamente nulo. Sin embargo el flujo en condiciones básicas puede ser posible, particularmente a altas temperaturas. Como se mostró en la sección anterior, en el caso de la alúmina policristalina los fenómenos de corrosión se presentaron en condiciones líquidas o gaseosas. Sin embargo los procesos de corrosión en ambos casos son sumamente lentos y no muestran un ataque catastrófico incluso después de 400 h.

Valores elevados de temperatura (mayores a 100°C) pueden incrementar la velocidad de corrosión y condiciones básicas pueden llegar a predominar generalmente cuando existen concentraciones de azufre en la atmósfera.

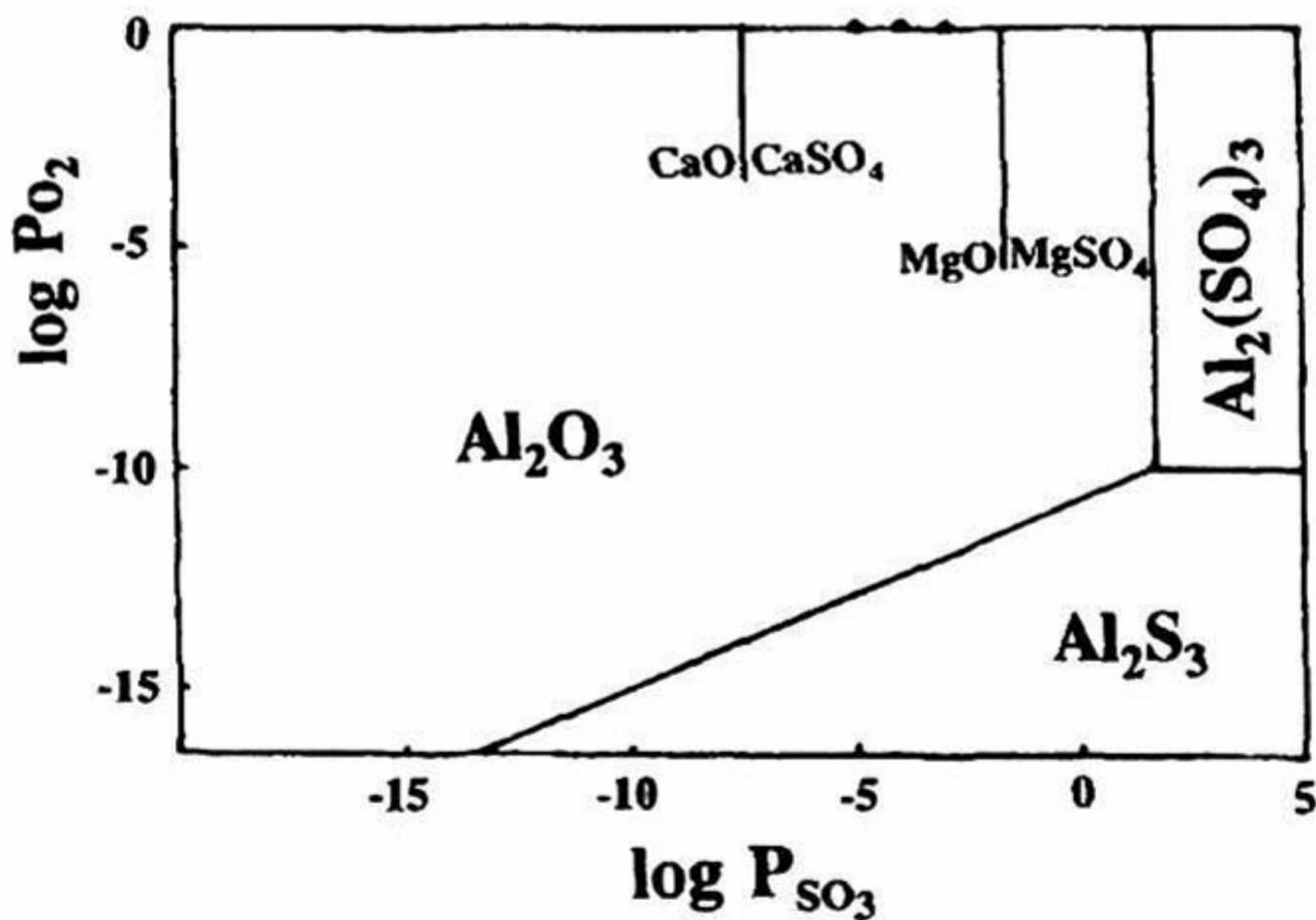


Fig. 2.6.1 Diagramas de estabilidad para Al_2O_3 en atmósfera de SO_2 - SO_3 a 1000°C .

CAPITULO 3. JUSTIFICACION

El objetivo principal de este trabajo es la de evaluar la estabilidad térmica / química de la capa de alúmina depositada sobre el substrato de AlTiC.

La integridad de la capa de alúmina es un parte fundamental en el buen funcionamiento, estabilidad y tiempo de vida del dispositivo de almacenamiento de datos en discos duros. Cuando la capa de alúmina se ve afectada, el funcionamiento del elemento sensor en cabezas magnéticas se ve comprometido en su integridad física y por lo tanto en su funcionamiento en discos duros.

Una de las formas de determinar la estabilidad de materiales es la de exponerlos a condiciones controladas de exposición térmica y/o química que sean similares a las condiciones de la línea de producción en las cuales el material en estudio tenga cambios físicos que reflejen el deterioro del mismo. Con experimentos controlados será posible el establecimiento las condiciones de corrosión, su cinética y mecanismos.

Considerando que las condiciones que se pueden utilizar en ensayos de corrosión controlados similares a los de producción incluyen más de 200 operaciones en donde el slider es expuesto a químicos y procesos físicos en los cuales la integridad del material se ve comprometida. En las primeras etapas del proceso de fabricación de sliders, estos son expuestos a procesos de corte, pulido, lavado sin tener algún tipo de recubrimiento adicional que le confiera una mayor protección. En etapas posteriores se somete a procesos de fotograbado y nuevamente a proceso de corte, lavado y pulido, durante todo el proceso el material es expuesto a químicos los cuales presentan rango de pH y conductividad muy variados los cuales serán mostrados posteriormente.

Para la selección de los agentes de corrosión en experimentos controlados, se evaluó el pH y la conductividad eléctrica de los diferentes agentes utilizados en esas múltiples operaciones de manufactura. El criterio de selección es sobre las soluciones que ofrezcan las condiciones más extremas de pH en el rango ácido y alcalino.

El poder predecir si un material puede ser o no atacado por un proceso térmico y/o químico permite el desarrollar procesos de manufactura confiables evitando el deterioro del producto final así mismos las pérdidas económicas que esto conlleva.



Como empresa líder es necesaria la implementación de la prevención y estimación de los niveles de calidad en el producto final ya que se invierte material, tiempo, maquinaria e insumos y esto repercute en las utilidades de la misma.

CAPITULO 4. MATERIALES Y EXPERIMENTACION

4.1 Materiales

a) Cabezas magnéticas (sliders)

El material que se utilizo en los experimentos de corrosión fueron rows de la tecnología Pico. El tamaño de muestra fue de 8 a 9 piezas para cada temperatura de prueba. Se escogió el tipo material que fue el de mayor producción en la planta de manufactura en el periodo del 2004 al 2006. A este material se les realizó la caracterización dimensional por microscopia de barrido electrónico y los materiales que lo constituyen fueron caracterizados por análisis de energía dispersiva. Se llevo a cabo la caracterización del área de lectura-escritura por medio del microscopio de fuerza atómica para completar el análisis de la superficie.

b) Químicos.

La selección de los químicos utilizados para los experimentos de corrosión en el laboratorio fueron escogidos con características similares a los que se utilizan en la línea de producción.

En los experimentos de corrosión básica se utilizaron hidróxido de sodio grado reactivo (JT Baker P/N 3722-01) y "Blue Gold". Los experimentos de corrosión ácida se utilizó una solución ácida de cloruro de sodio (JT Baker P/N 3624-01).

Para la preparación de la solución ácida de NaCl se pesaron 29.22 g de NaCl y se colocaron en una botella de plástico a la que se le agrego 1 gramo de Liquinox. Posteriormente, se agregaron 1000 g de agua desionizada y por medio de agitación se homogeneizó por un periodo de 30 minutos posterior a este tiempo se agregaron 10 ml de H₂SO₄ continuando con la agitación por 10 minutos más. Se etiqueta el contenedor con el nombre de la solución, concentración y la fecha de preparación.

En la preparación de la solución de NaOH se pesaron 80 grs. del hidróxido de sodio y se colocaron en un matraz volumétrico de 1000 ml el cual previamente contenían 500 ml de agua, se agita por un periodo de 15 minutos y se afora a 1 litro con agua desionizada, finalizada la disolución del material se transfiere a un contenedor plástico el cual se identifica con la misma información que la solución ácida de cloruro de sodio.



El químico con características básicas conocido como “blue gold cleaner” es utilizado de manera directa sin previo tratamiento. Este químico tiene la característica de tener un pH de 11.4 a 12.1 y conductividades de 40 a 60 mSiemens.

4.2 Experimentos de envejecimiento acelerado del slider. Corrosión ácida

La finalidad de las pruebas de envejecimiento acelerado bajo condiciones ácidas se lleva a cabo con la finalidad de verificar la integridad de la capa de carbón aplicada al material, esta capa tiene el objetivo de proteger los elementos de escritura y lectura de los sliders. La prueba utilizada es la de inmersión en la solución ácida de cloruro de sodio ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$). El tiempo de experimentación es de 2 hrs., utilizando un número de muestras de 200 Sliders.

El criterio de evaluación del material después de la prueba se lleva a cabo por inspección óptica, utilizando una magnificación de 2000 X, en las áreas del sensor y los “pole tips”. Si existe una corrosión mayor del 20 % en las áreas inspeccionadas y/o el delta de resistencia del sensor es menor o mayor al 7 % se considera que el material no paso la prueba e indica la presencia de posibles fallas estructurales las cuales posteriormente comentaremos.

El fundamento teórico en el cual esta basada esta prueba es el siguiente. La corrosión ocurre cuando contaminantes con carácter iónico en su forma de cation o de anion disueltos en un medio acuoso penetran la capa de carbón y reacciona con los metales (Ni Fe) del área de lectura-escritura. La fuente principal de estos iones en las áreas de manufactura son residuos de los solventes utilizados en los procesos de lavado.

4.3 Experimentos de procesos de lavado de sliders. Corrosión alcalina

a) Hidróxido de sodio

Con la finalidad de evaluar la estabilidad química/térmica de la capa de alúmina se realizan una serie de pruebas por inmersión del material a una solución de NaOH de concentración de 2 Normal como agente para generar corrosión de la alúmina. La primera



etapa es estabilizar el sistema a la temperatura de experimentación (35, 50 y 70°C). Posteriormente, se agrega la solución de NaOH 2N en un vial de boca ancha. El vial se coloca dentro del baño de agua evitando que el ingreso de agua al mismo. En esta etapa se verifica la temperatura de la solución de hidróxido de sodio, misma que puede incrementarse en un par de grados centígrados debido a la pérdida de calor en la transferencia del mismo a través de las paredes del vial. Una vez verificada la temperatura se coloca el material de prueba dentro del vial, se retiran dos muestras a los 5, 10, 15 y 20 minutos de exposición. Cada vez que se retira la muestra del material este se coloca en un row matrix y se lava utilizando agua desionizada por un periodo de 15 minutos.

Finalmente, es secado utilizando N₂ (g). Cada muestra en su "row matrix" se identificó de la siguiente manera: (a) solución a la que fue expuesto, (b) tiempo de exposición y (c) temperatura de exposición.

El mismo procedimiento se realizó para cada una de las temperaturas seleccionadas.

b) Blue gold

Con el objetivo de evaluar la estabilidad química/térmica de la capa de alúmina a la exposición con los químicos utilizados en los procesos de manufactura se seleccionó uno de los más agresivos en función a su valor de pH, este se encuentra en el rango alcalino al cual es expuesto el material durante el proceso convencional de manufactura de Hitachi.

El tiempo y la temperatura de exposición en las pruebas de laboratorio se definieron de acuerdo a condiciones extremas de exposición a las cuales puede estar sometido el material en las áreas de fabricación. El "Blue gold" fue el líquido seleccionado para las pruebas de laboratorio como agente para generar corrosión o alteración en la alúmina del slider. El blue gold es un líquido disponible comercialmente que se usa en proceso de limpieza. Para las pruebas de corrosión con blue gold se seleccionó la temperatura de 35°C, que es la que se utiliza en los procesos de limpieza del material con blue gold.

Las pruebas de corrosión con blue gold se llevaron a cabo utilizando el mismo sistema y cuidados mencionados en el proceso de exposición a NaOH. Cuando la temperatura del sistema se encuentra estable se procedió a colocar el material en el Blue Gold, los tiempos de exposición fueron de 6, 14 y 24 horas. Posteriormente, se procedió al lavado y secado del material, mismo que se identificó en su row matrix con la siguiente

información: (a) solución a la que fue expuesto, (b) tiempo de exposición y (c) temperatura de exposición.

4.4 Métodos de caracterización utilizados

La caracterización de las muestras sometidas a los procesos de corrosión se llevó a cabo principalmente por microscopía de barrido electrónico (LEO 1550 Gemini,) con un voltaje de excitación de 20 keV y con filamento de tungsteno utilizando el detector de electrones secundarios. Con esta técnica de caracterización se obtuvieron varias imágenes de 1000,4000 y 35000 aumentos de la zona de las capas protectoras cercanas al sensor. Esas imágenes fueron analizadas en cuanto al área de las capas protectoras removidas durante los procesos de corrosión utilizando el software ImageJ versión 6.1. El análisis de imágenes se complementó con la determinación de la morfología de corrosión asociada a los diferentes medios (ácidos o básicos) utilizados. Finalmente se realizaron análisis cualitativos de composición química de los diferentes materiales removidos (corroídos) con el objeto de identificar el mecanismo de degradación. Las imágenes de mayor resolución se utilizaron para identificar las características actuales de los materiales del sensor en muestras sin daño de corrosión y para identificar los mecanismos de degradación de los materiales del slider en muestras sometidas al proceso de corrosión de las capa de alúmina.

Las soluciones utilizadas se caracterizaron sus propiedades de pH y conductividad (potenciómetro Corning 530, conductivímetro Termo Orión mod. 115) utilizando estándares de referencia para la verificación y/o calibración de cada uno de los equipos requeridos, esto con la finalidad de evaluar las características de las soluciones en contacto con el material de prueba durante su procesamiento.

Se aplicaron técnicas de caracterización por infrarrojo (Nicolet IR microscope) utilizando análisis por medio de refracción y ATR para obtener el espectro de la alúmina con daño físico con el objetivo de identificar los productos de los diferentes procesos de degradación de los materiales del slider

CAPITULO 5. RESULTADOS

5.1 Caracterización de los materiales del slider

Como se mencionó en las secciones anteriores, una de las principales actividades del presente estudio es la de realizar las pruebas de estabilidad física y química de los materiales que constituyen el slider en medios acuosos en condiciones ácidas y básicas. Sin embargo, el estudio incluye también la caracterización de los materiales de los elementos que constituyen al slider, sobre todo de los materiales estructurales del sensor de lectura–escritura de discos duros.

El slider es un microsistema de componentes que se encuentra constituido entre otros por materiales como Fe, Co, Ni, Al₂O₃ y Cu. La caracterización física se realizó por medio de microscopia electrónica utilizando técnicas de SEM y EDS. Con estas técnicas se identificaron los elementos que lo constituyen.

En la figura 5.1.1 se muestran micrografías representativas de la vista frontal y superior de un slider. En esta figura se presenta también un esquema tridimensional del mismo elemento. Estas micrografías servirán como referencia en cuanto a las condiciones físicas que deben conservar los componentes del slider para garantizar su buen funcionamiento. La vista superior corresponde al área del sensor y por lo tanto los materiales en la cercanía se estudiarán con especial atención.

En el esquema en tercera dimensión se muestra el área de la bobina de cobre la cual se encuentra inmersa en las capas protectoras de alúmina. Así mismo se observa que la superficie del sliders (ABS) no es una superficie plana ya que cuenta con una topografía diseñada para el vuelo del sliders sobre el disco duro lo cual proporciona diferentes densidades de los elementos que la constituyen.

En la micrografía que resalta la vista superior del slider, las capas que están alrededor del elemento sensor tienen la finalidad de dar soporte estructural y aislante a los elementos magnetoresistivos. Estas capas están constituidas por 6 depósitos de diferentes materiales las cuales se caracterizan por medio de AFM, estas capas son descritas en la Figura 5.1.2.

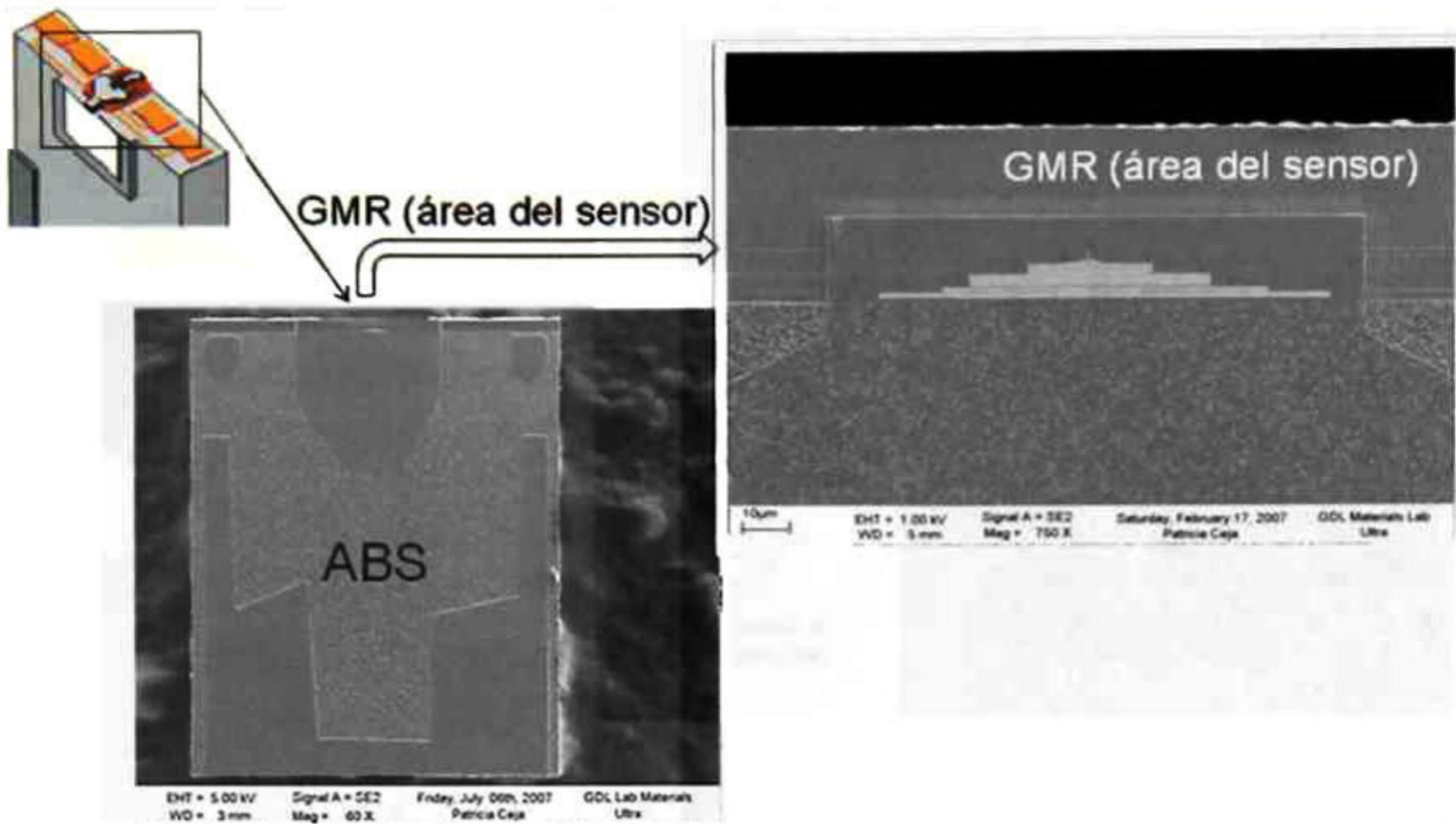


Fig. 5. 1.1 Micrografías típicas de SEM obtenidas con electrones secundarios de la vista frontal y superior de un slider

En la figura 5.1.2 se muestra la caracterización de los elementos que conforman el slider utilizando para ello técnicas de contacto de AFM. En esas micrografías se muestran la capa superior (overcoat) e inferior (undercoat) de los depósitos de alúmina realizada sobre el sustrato de AlTiC. El AlTiC es el nombre corto de un material cerámico compuesto por alúmina y carburo de titanio en proporción aproximada al 50%. En las micrografías se pueden identificar también las dimensiones de cada uno de los elementos que se encuentran en la región cercana al elemento del sensor. Las partes que constituyen el área del sensor son identificadas como: S1, S2, P1, P1P y P2 constituidos de aleaciones de metales que le confieren propiedades ferromagnéticas especiales para la lectura-escritura sobre el disco duro.

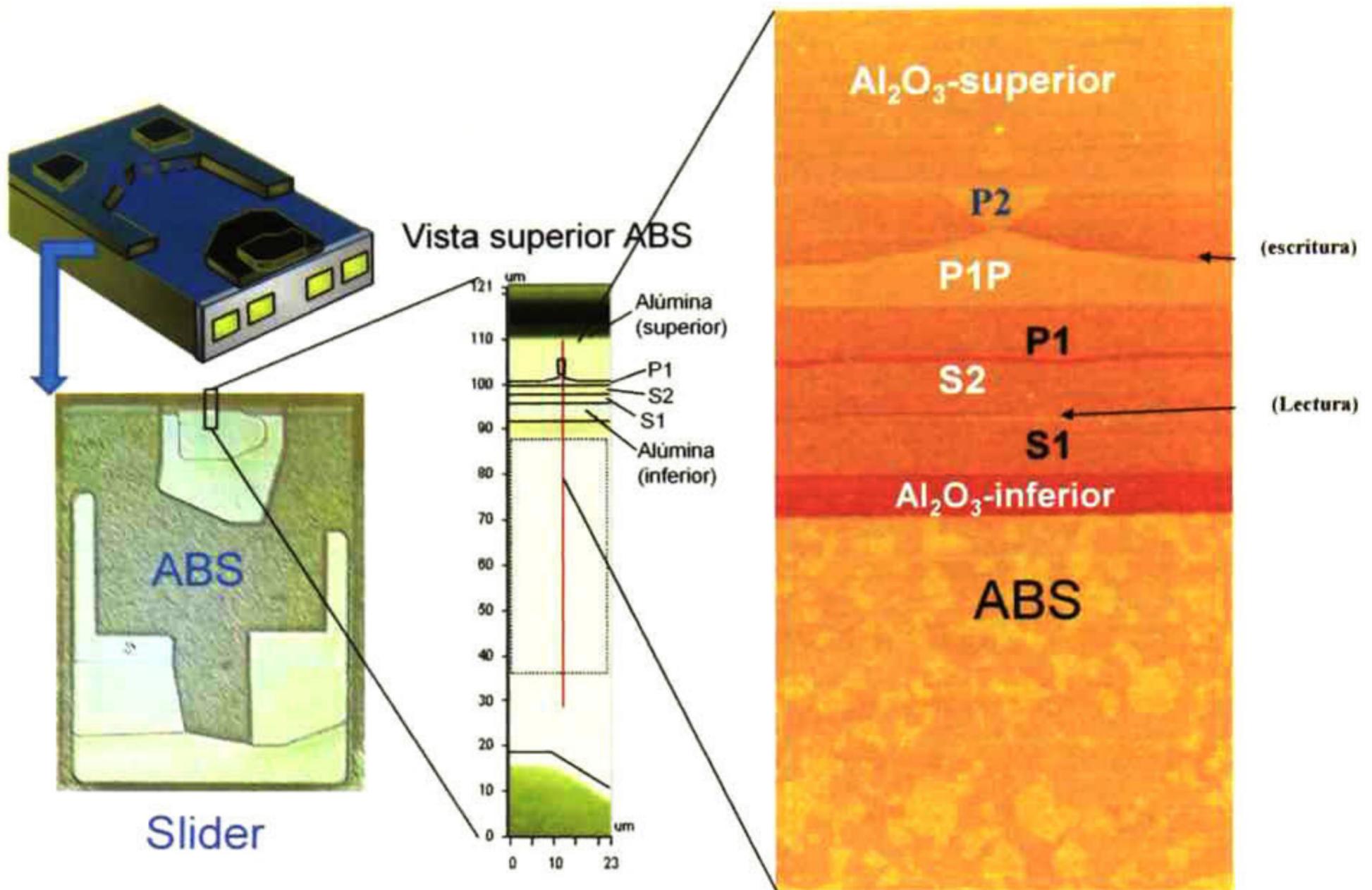


Fig. 5.1.2 Diagrama esquemático de las partes que conforman a un slider

El proceso de fabricación del slider sobre la oblea de AlTiC es un proceso similar al de los semiconductores en el cual se deposita una serie de capas que constituyen los diferentes elementos que conforman el sensor de lectura-escritura. Cada vez que se agrega un nuevo elemento cercano a la zona del sensor este se protege con una capa de alúmina. Por lo tanto la capa de alúmina en realidad esta formada por una serie de capas la cual sus fronteras físicas tienen como limitantes los elementos metálicos del sensor. De manera grafica se muestran los elementos que conforman el sensor de lectura-escritura, observando la separación física que existe entre los elementos que lo constituyen, los cuales podemos apreciar en la Figura 5.1.3.

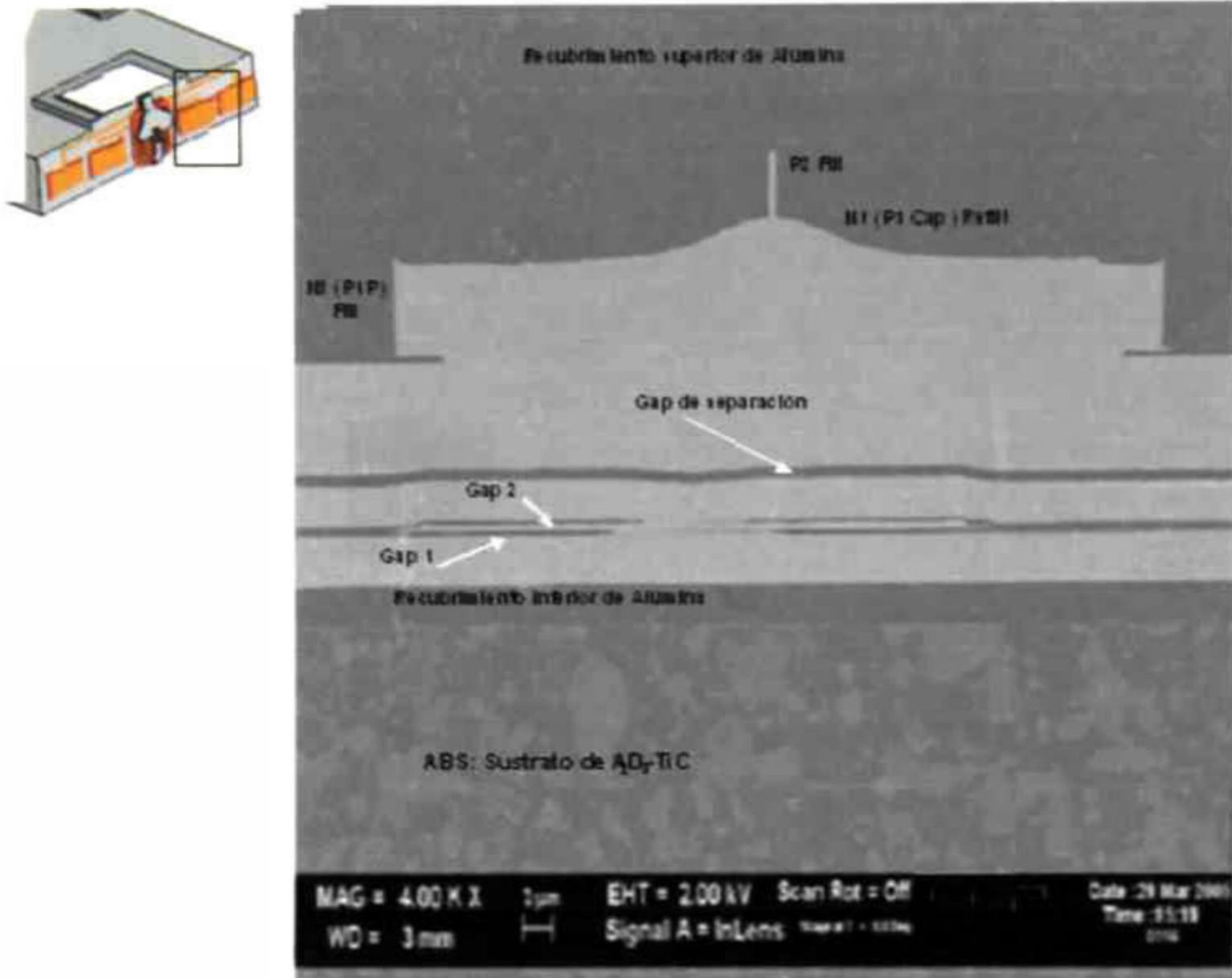


Fig.5.1.3 Micrografía de la sección del sensor de lectura-escritura de un slider

En la figura 5.1.3 se pueden apreciar los diferentes elementos que conforman el sliders. Como se mencionó anteriormente, el soporte del slider es un sustrato de AlTiC en el cual se deposita primariamente una capa de alúmina (recubrimiento inferior). Sobre el recubrimiento inferior de alúmina se inicia la depositación de diferentes capas de Níquel, Hierro y Cobalto entre las cuales existen separaciones (gaps). Estos elementos generan la amplitud del campo magnético responsable de la lectura-escritura en el disco duro.

A continuación se presentan una serie de imágenes obtenidas por medio de SEM en las cuales se caracterizaron las partes que conforman el área lectura y escritura del sliders.

La identificación de los materiales de los diferentes elementos se realizó por medio de espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

En la Figura 5.1.4 se observa una micrografía obtenida por SEM utilizando detector de electrones secundarios. En esta imagen se hace referencia a los puntos en los cuales se obtuvieron los espectros EDS para la caracterización elemental de sus componetes.

El análisis se realizó en un slider que aún o ha sido expuesto a ningún químico con la finalidad de no tener elementos procedentes de los procesos de experimentación.

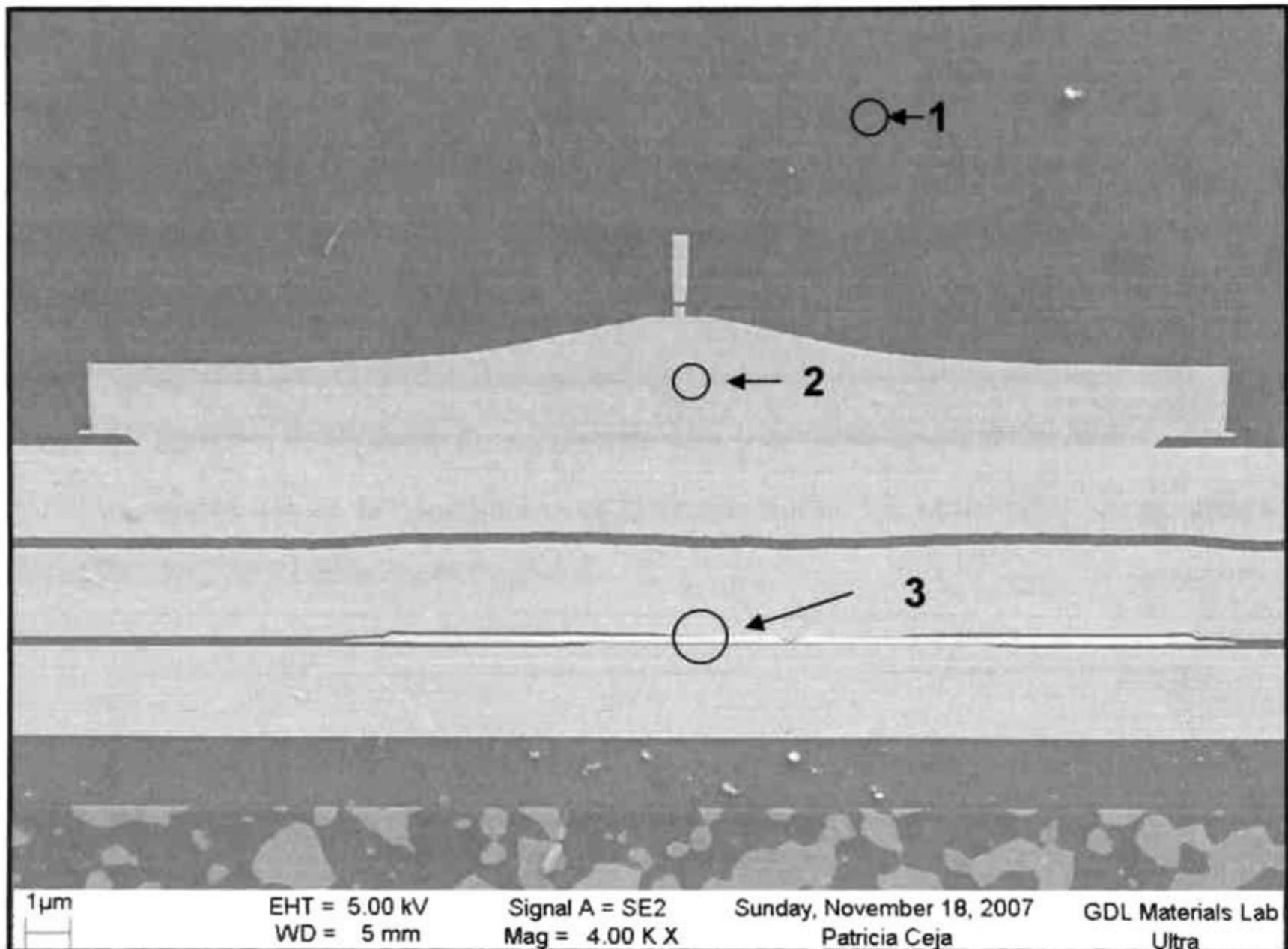


Fig. 5.1.4 Micrografía obtenida por SEM del área de lectura-escritura del sliders

En las siguientes figuras se anexan los resultados obtenidos por medio de EDS realizados en las zonas señaladas en la Figura 5.1.4. En la Figura 5.1.5 se presentan los resultados del EDS de la zona 1, identificada anteriormente como recubrimiento superior de alúmina (overcoat). Los elementos identificados en el espectro muestran la presencia de Al y O como principales elementos.

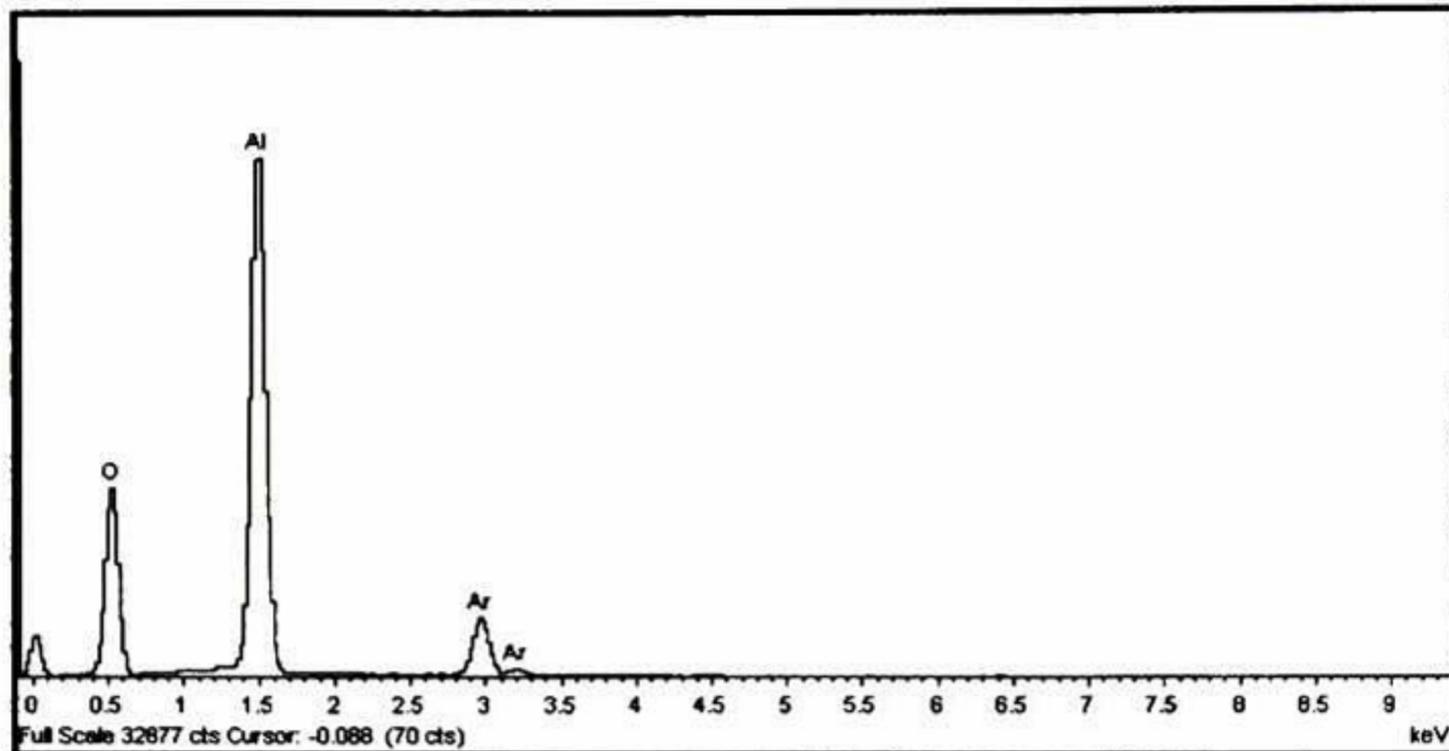


Fig. 5.1.5 Espectros de dispersión de energía de la zona 1, que corresponde al Overcoat de alúmina

En el area del P1 la constitucion es diferente siendo los principales componentes el Fe y el Ni como se muestra en la Fig.5.1.6.

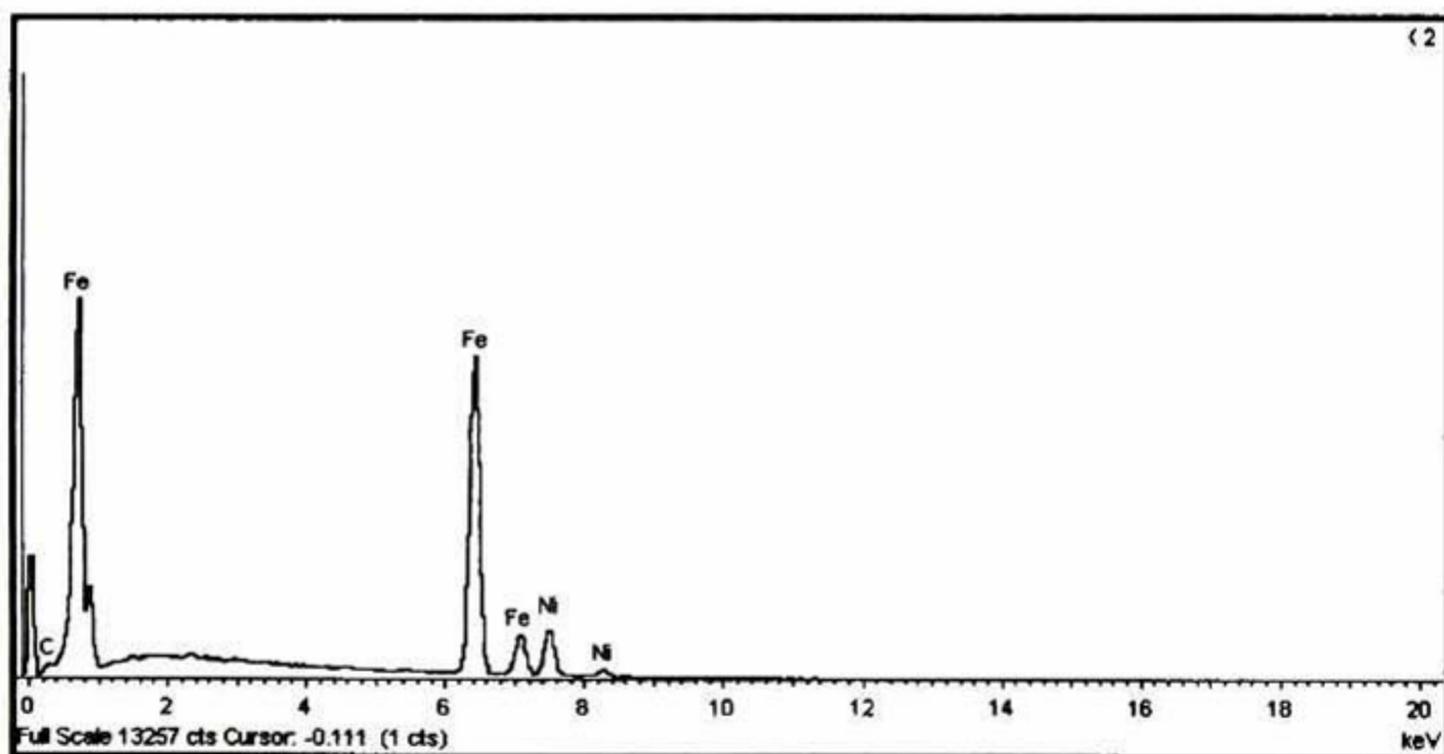


Fig. 5.1.6 Espectros de dispersión de energía de la zona 2

En la tercera área evaluada en la cual se encuentra el sensor de lectura su composición es diferente lo cual lo podemos observar en la Fig. 5.1.7 se denota la presencia de Al, Cr y Co así como otros elementos como el Ni.

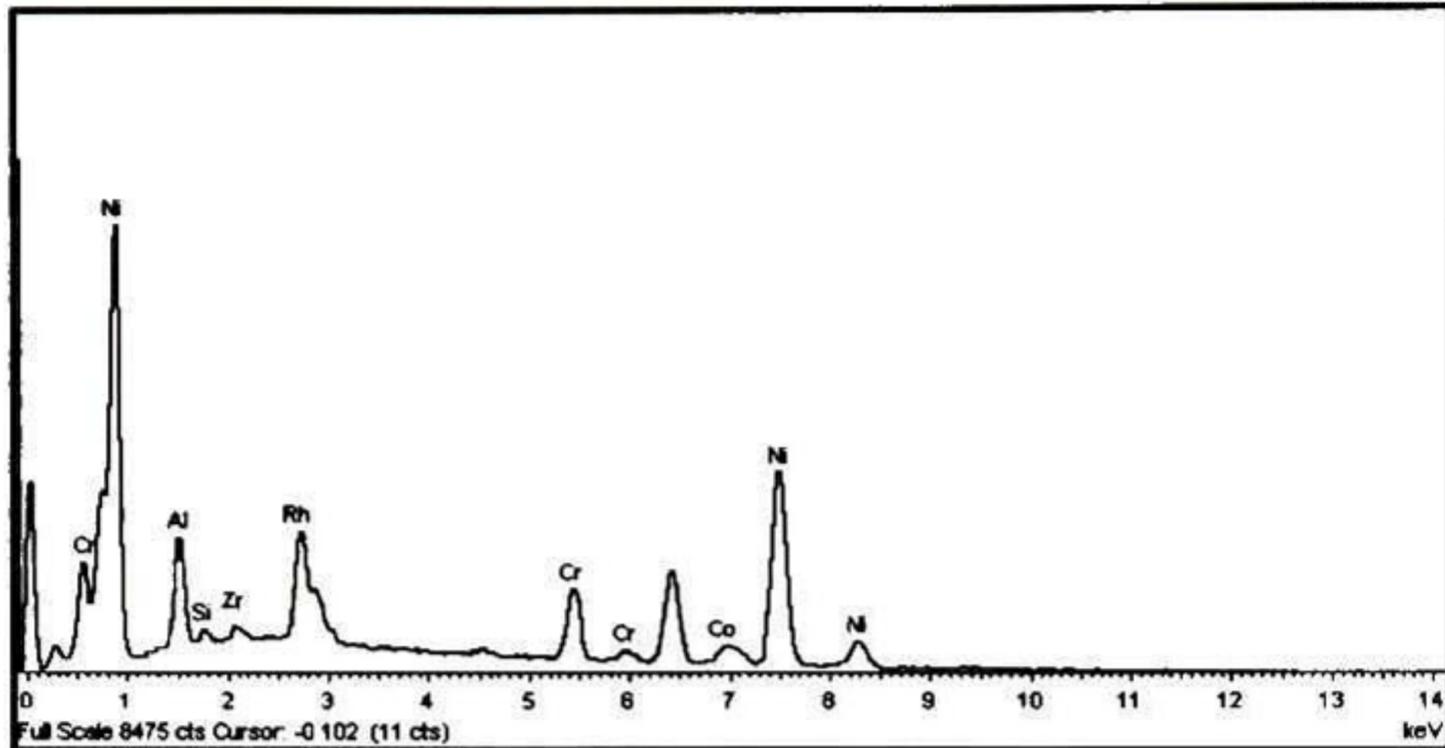


Fig. 5.1.7 Espectros de dispersión de energía de la zona 3

Existen varios modelos de sliders en donde los elementos que llegan a constituir el sensor de lectura puede estar formado por Mn, Ir u otro elementos que le confieren características especiales al ser manufacturados con estos elementos.

Otra técnica utilizada para llevar a cabo la caracterización de la capa de alúmina fue por medio de espectroscopía Raman y los resultados optenidos se muestran a continuación.

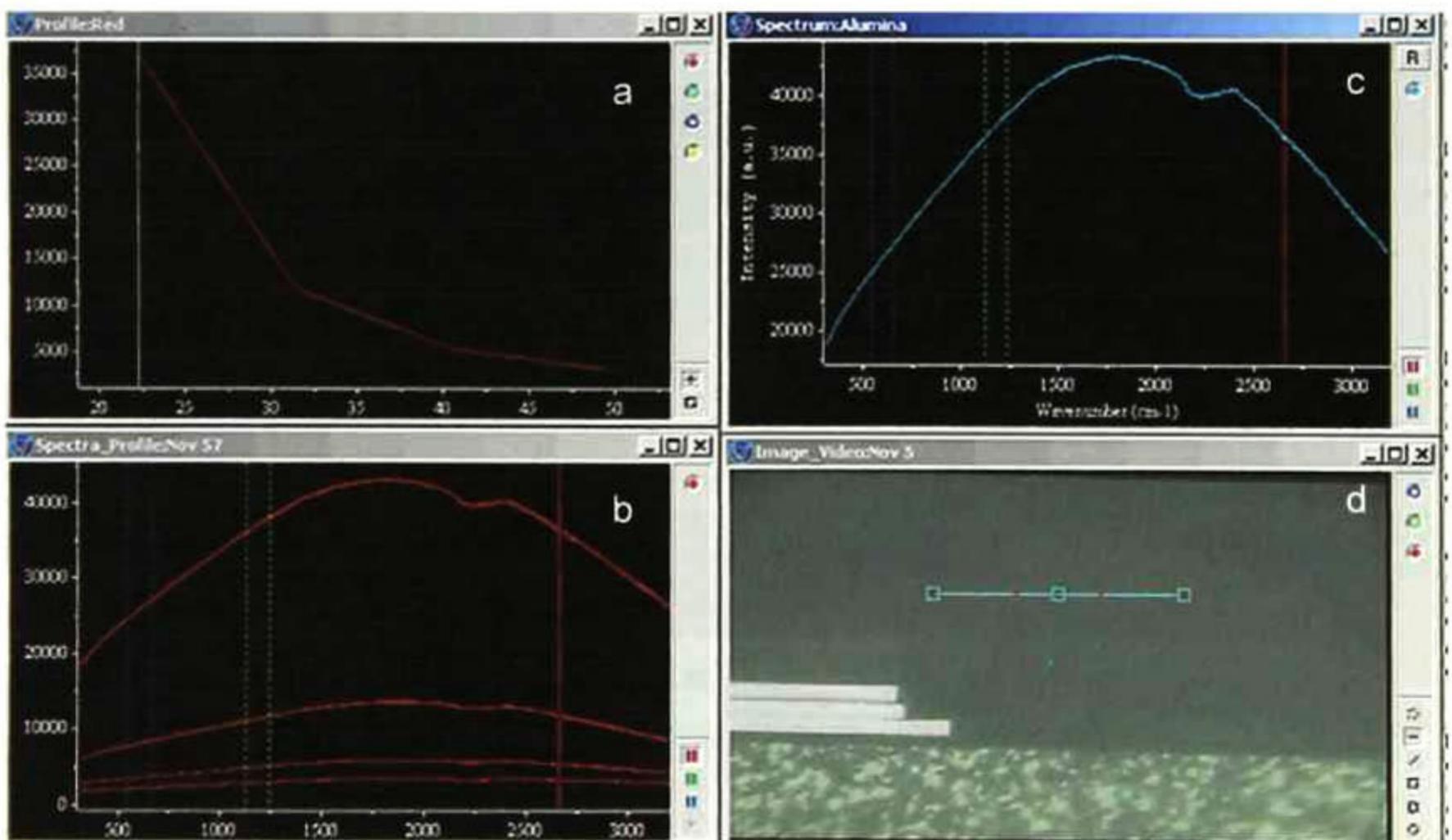


Fig. 5.1.8 Espectros obtenidos por medio de Raman (a, b, c) del área analizada en d) del overcoat

En la Figura 5.1.8 se muestran los resultados obtenidos por medio de microscopia Raman los cuales fueron llevados a cabo utilizando un equipo Jovin Yvon LabRAM HR800 espectrómetro. El análisis se llevó a cabo a 514 nm de excitación y con una potencia de 6.6 mW. En este tipo de caracterización no se pudo obtener un espectro característico de alúmina definido lo cual es indicio que la alúmina utilizada para el recubrimiento de los sliders puede tener características amorfas, o que se trata de mezcla de fases. Otra explicación que evita la obtención de espectros útiles, es que presenta fluorescencia durante la medición.

5.2 Caracterización de las soluciones de limpieza a los que está expuesto el slider durante su procesamiento

La fabricación de cabezas lectoras conlleva un proceso de mas de 200 operaciones y esto implica que el material se expone a un alto numero de químicos que presentan un amplio rango de pH y conductividad. Estas características se representan en las Figuras 5.2.1 y 5.2.2, respectivamente. Durante la primer etapa de fabricación del slider los cambios mas relevantes en el material son las dimensiones físicas y el cambio de resistencia eléctrica. Toda la ruta de manufactura se lleva a cabo por vía húmeda y es posible que la exposición a los químicos utilizados puedan alterar la estructura de los materiales del slider.

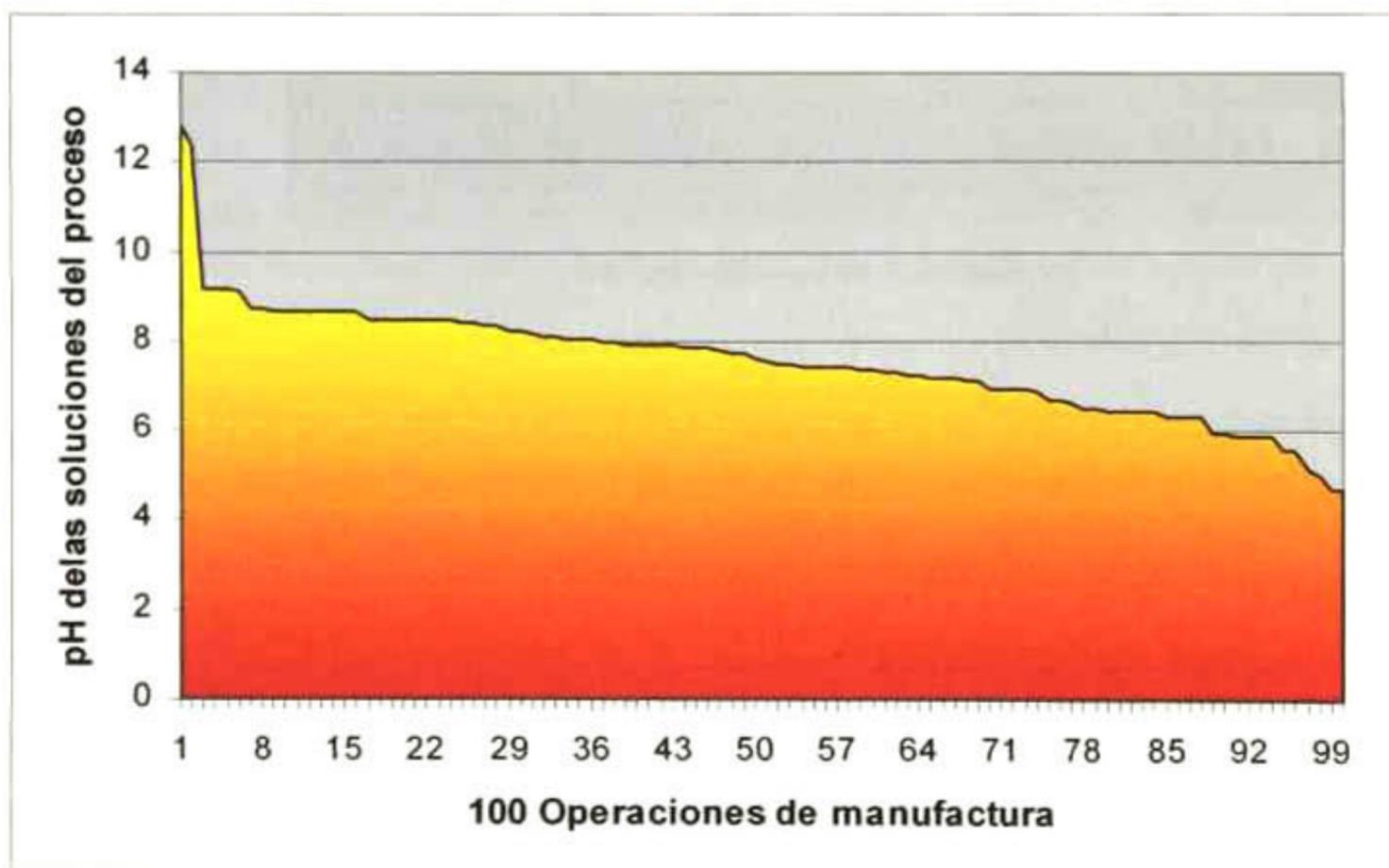


Fig. 5.2.1 Rangos de pH de químicos utilizados en las áreas.

Las soluciones químicas que se utilizan en el proceso de manufactura y que se muestran en las gráficas anteriores abarcan desde solventes, detergentes de bajo contenido iónico así como solventes orgánicos como NMP (N metil pirrolidina). Estas soluciones químicas tiene diferentes funciones, por ejemplo en procesos de limpieza, de pulido y/o de corte (como refrigerantes) etc. Muchos de ellos tienen características alcalinas con altos rango de conductividad. Por ejemplo, la mezcla de polvo de diamante y etilenglicol que le confieren propiedades de una suspensión, lo cual es una característica requerida para mantener una distribución uniforme de las partículas de diamante utilizadas en los procesos de pulido.

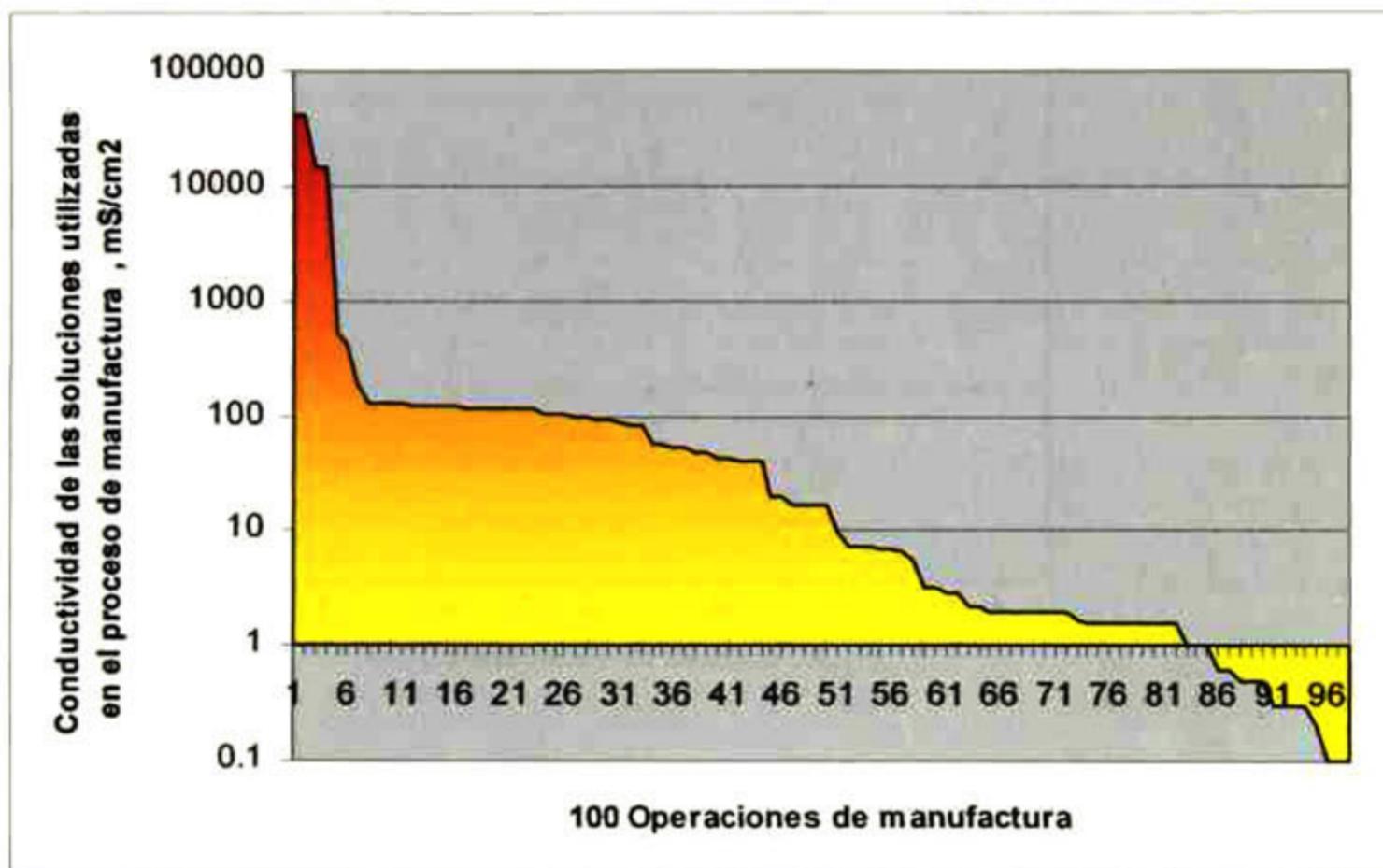


Fig. 5.2.2 Rangos de conductividad de químicos en los procesos de manufactura

La diversidad de químicos utilizados en los procesos de manufactura tiene valores de pH de 12.8 a 5. Normalmente, el slider como producto terminado se protege con una película de carbón, misma que se aplica en las etapas finales de la manufactura.

Considerando los esfuerzos inherentes que se presentan en el proceso de manufactura del wafer, los cuales se mencionan en el artículo de M.P. Hughey [HUG2005] se puede suponer que la exposición a tan amplio rango de pH, conductividad, temperatura y tiempos de exposición puede causar efectos corrosivos a los componentes del sliders. Por lo

tanto, aun los simples procesos de limpieza pueden causar daño en alguna de las partes que conforman el slider; si alguna de las variables mencionadas se incrementa.

El en proceso de fabricación de sliders la utilización de Blue gold es requerida por ser un detergente que tiene la capacidad de eliminar los residuos generados en los procesos de manufactura los cuales son fuente de daños en procesos posteriores a los de FAB1. Las concentraciones a las cuales es utilizado el químico en las diferentes etapas de limpieza van del orden del 1 % al 100 %. La caracterización del químico a diferentes concentraciones en sus propiedades de pH y conductividad se muestran en siguiente figura.

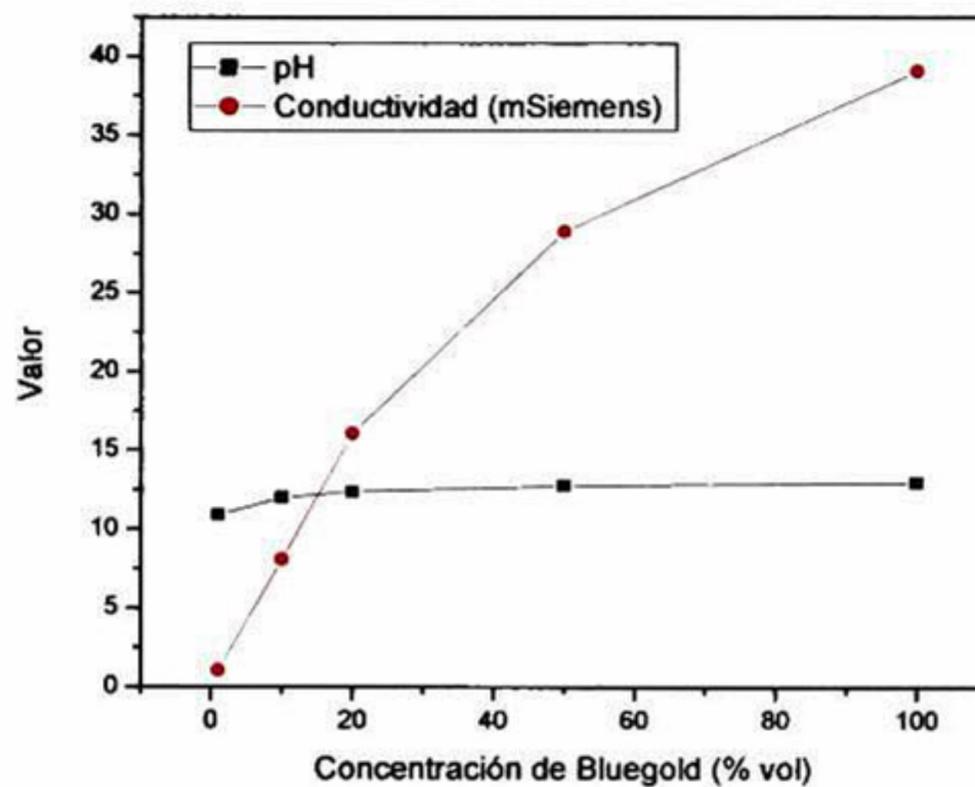


Fig. 5.2.3 Rangos de conductividad y pH de soluciones de blue gold

En la Figura 5.2.3 se aprecia como el cambio de conductividad es el que manifiesta mayor cambio comparada con el parámetro de pH. Al caracterizar estos parámetros en soluciones preparadas de NaOH a diferentes normalidades nos mostraron los resultados que se muestran en la Figura 5.2.4.

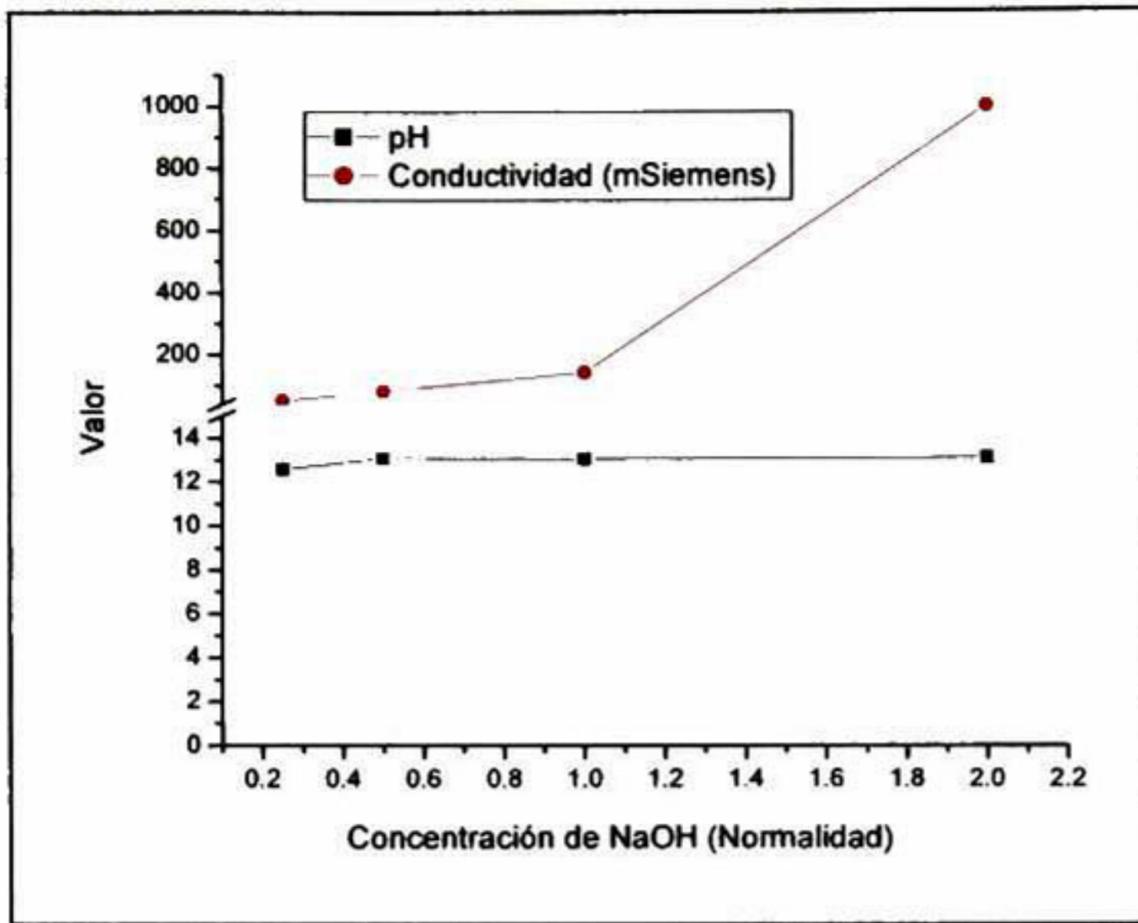


Fig. 5.2.4 Rangos de conductividad y pH de soluciones de NaOH

En la Figura 5.2.4 observamos como el incremento de conductividad es relevante conforme se aumenta la normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

5.3 Descripción de los experimentos de envejecimiento acelerado del slider. Corrosión ácida

Los procesos de corrosión química con medios ácidos se llevaron a cabo con la finalidad de demostrar el efecto de esta condición sobre los elementos que conforman al slider, para esto se ensayaron 100 sliders por cada prueba. La sección analizada es la parte frontal identificada como el ABS del slider. En las siguientes figuras se presentan micrografías obtenidas por SEM utilizando un detector de electrones secundarios, de muestras expuestas a la solución ácida de cloruro de sodio por 10 hrs. En la Figura 5.3.1 se muestra una micrografía a 4000 x en la cual se aprecia el ataque sobre los elementos metálicos. Así mismo se observa que la capa de alúmina no se ve alterada en ninguno de los bordes del área del sensor y/o áreas adyacentes así mismo partículas del mismo material depositado sobre la superficie del slider. Las pruebas bajo condiciones ácidas provocan corrosión en los materiales del sensor, los cuales están constituidos por metales como: Fe, Ni, Cr y Co.

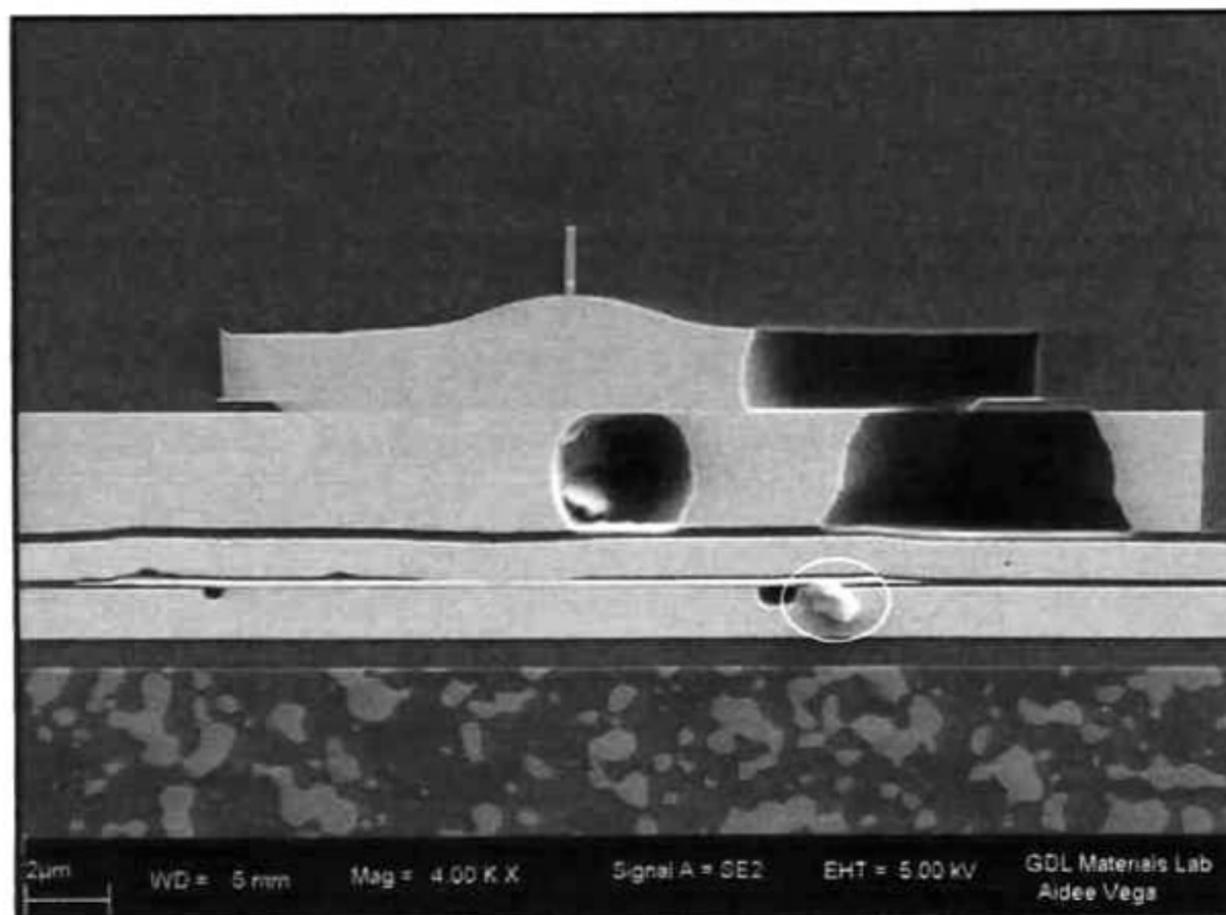


Fig. 5.3.1 Primeras etapas de corrosión en áreas de P1, shield 1 y shield 2 después de un ataque con solución ácida

Las características de electronegatividad como medida de fuerza de atracción de un átomo sobre los electrones de otro átomo se muestran en la tabla 5.3.1. Los valores para el Hierro y el Níquel son iguales, sin embargo la densidad del depósito de estos metales es menor que las de Níquel, Cromo y Cobalto.

Tabla 5.3.1 Tabla de electronegatividades.

H																
2.1																
Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9		1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2

En la micrografía de la Figura 5.3.2 se observa nuevamente a detalle la alteración física de las áreas del sensor bajo condiciones de corrosión ácida. El deterioro consiste en la eliminación evidente de los componentes metálicos expuestos a la superficie, generando un perfil perfecto del perímetro en el cual se encuentra el depósito de alúmina. El propósito de la alúmina de dar soporte mecánico y de protección de las estructuras que conforman al área de lectura-escritura, la capa de alúmina no se ve alterada, no así los elementos metálicos del sensor bajo las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos.

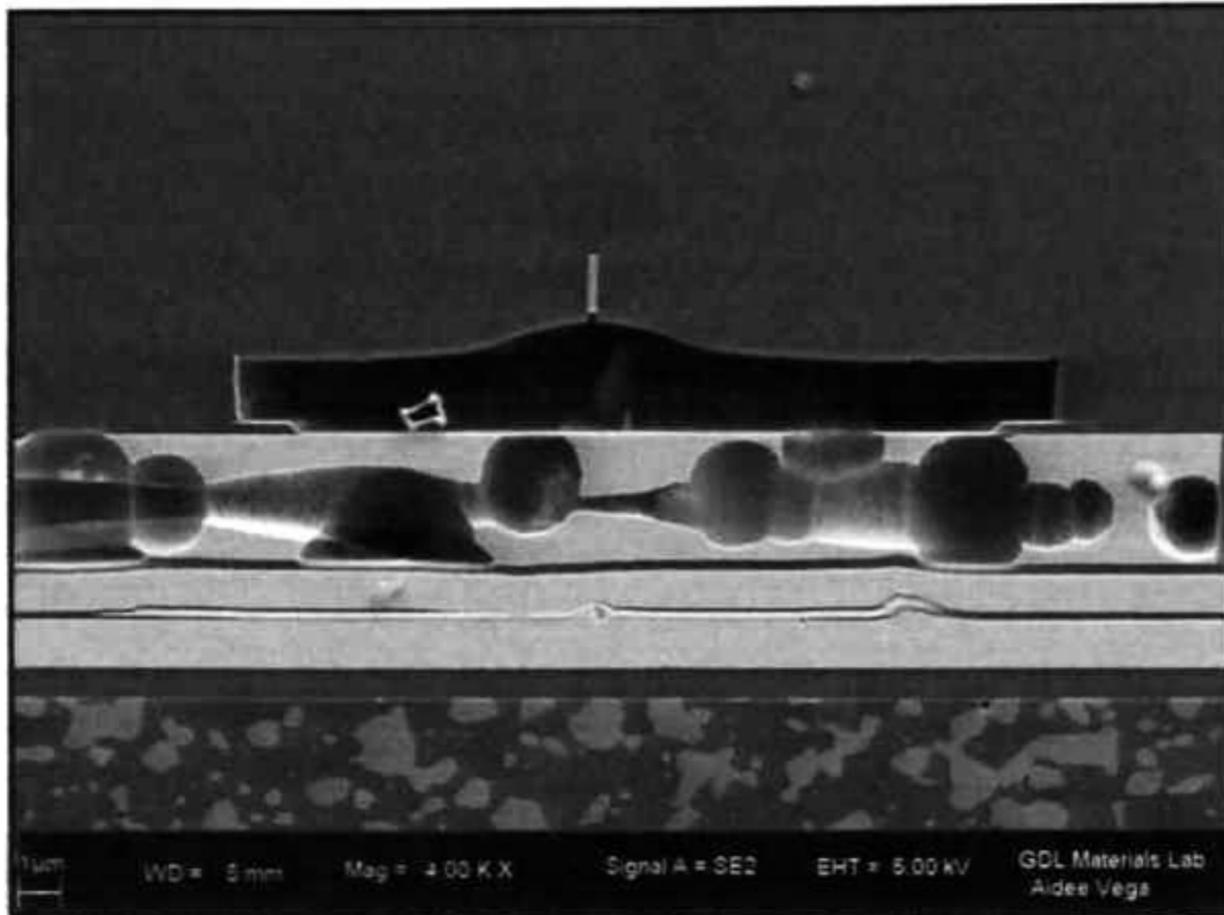


Fig. 5.3.2 Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido obtenida a 4000 aumentos.

El proceso de corrosión de los componentes metálicos aparentemente no tiene un sitio de preferencial de inicio del proceso de corrosión. Como se verá en secciones posteriores, el mecanismo de corrosión ácida es diferente al de corrosión alcalina porque en este último la corrosión inicia en zonas preferenciales del slider. El mecanismo de degradación de las capas de alúmina cuando el slider se somete a pruebas bajo condiciones alcalinas será explicado en la sección siguiente.

5.4 Descripción de los experimentos de procesos de lavado de sliders. Corrosión alcalina

Después la exposición del material a las soluciones alcalinas se llevo a cabo su evaluación por medio de Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para determinar la concentración adecuada del químico puede causar daño en el material en cortos periodos de tiempo se probaron concentraciones de 0.5, 0.25, 1 y 1.5 N de NaOH no observándose daño del material, solo a concentraciones de 2N o mayores. En la Figura 5.4.1 se muestra una secuencia de imágenes de la vista superior del material expuesto a diferentes tiempos exposición a NaOH 2N / 35°C.

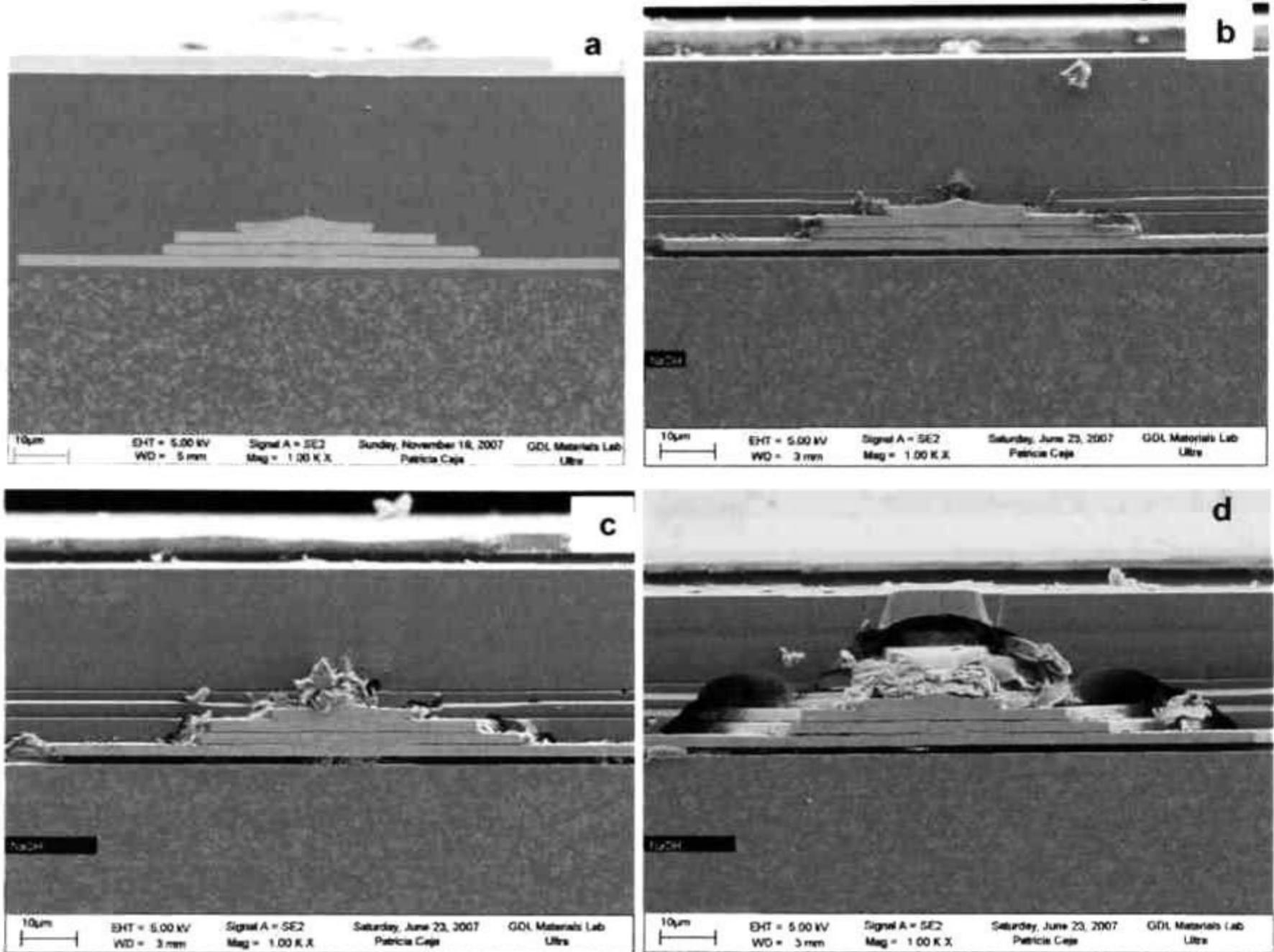


Fig. 5.4.1 Exposición a NaOH a 35°C, (a) material sin exposición, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos y (d) 20 minutos de exposición

Las imágenes fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido a 1000 X de magnificación utilizando un detector de electrones secundarios. En las siguientes figuras se muestran los daños ocasionados en la capa de la alúmina durante su exposición a NaOH 2N a por periodos de exposición de 5, 10,15 y 20 minutos a 35 °C.

En la imagen (a) se muestra material sin exposición al químico; en la cual se observa la integridad física que tiene el material antes de ser expuesto. En las fotografías subsecuentes se observa un daño sobre la superficie de la alúmina y este se incrementa a mayor tiempo de exposición.

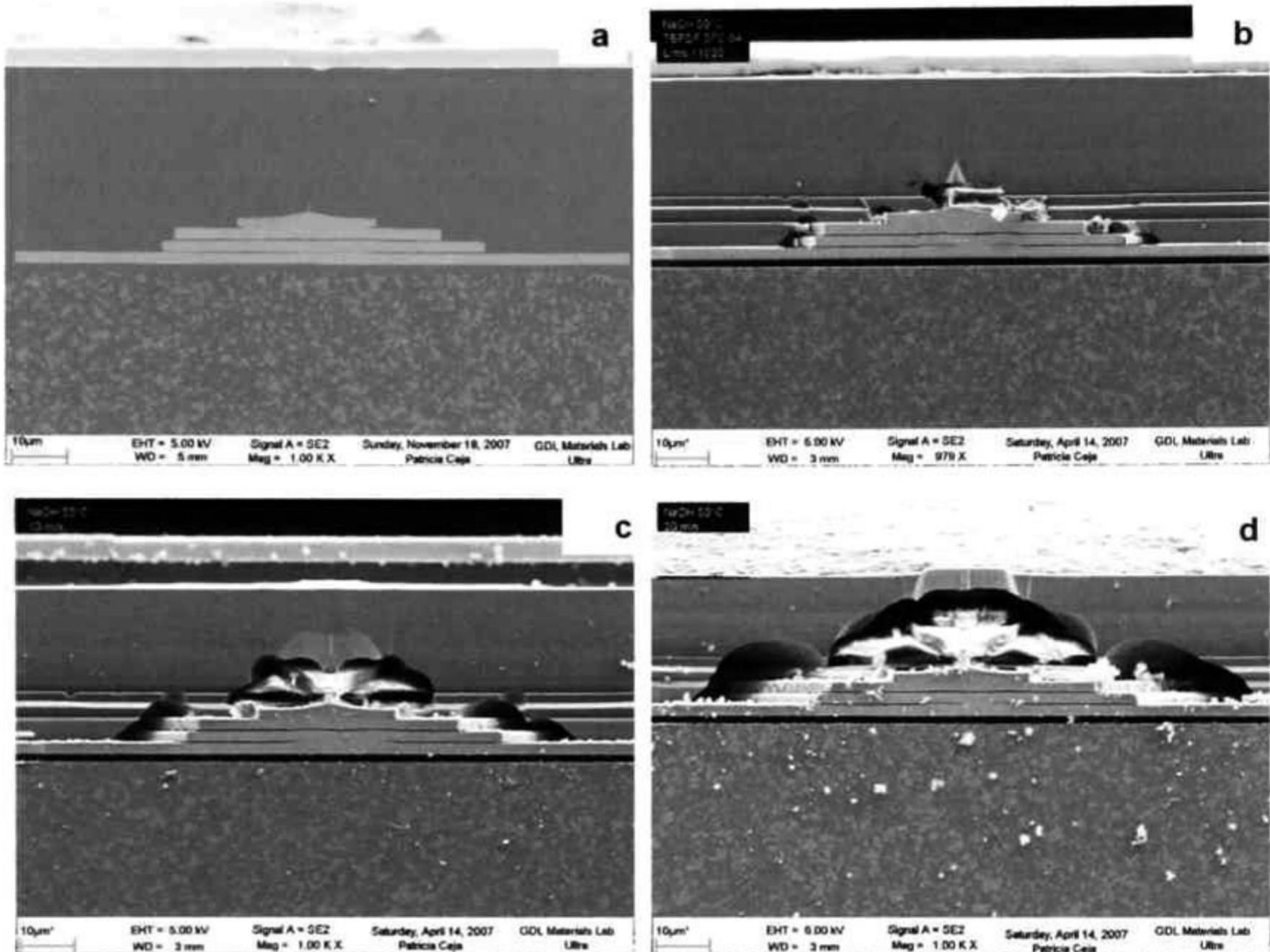


Fig. 5.4.2 Secuencia de muestras expuestas a NaOH a 50°C, (a) material sin exposición, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos y (d) 20 minutos de exposición

En la Figura 5.4.2 se muestra una secuencia de fotos del material expuesto al mismo químico. La variable que se modificó fue la temperatura utilizando 50 °C, en la foto c y d se puede apreciar el daño estructural sobre la alúmina quedando sin ser atacada el área del sensor con sus componentes.

En la Figura 5.4.3 se muestran fotografías de la secuencia de exposición a una temperatura de 70 °C. En esas imágenes se puede apreciar el daño generalizado al área de la alúmina y a las áreas del sensor quedando expuestos componentes internos del slider. De la misma manera se puede apreciar en la micrografía (d) que las capas de alúmina depositadas han sido removidas en su totalidad, incluyendo los elementos metálicos que conforman el sensor, solo quedando sin daño el sustrato conocido como N58.

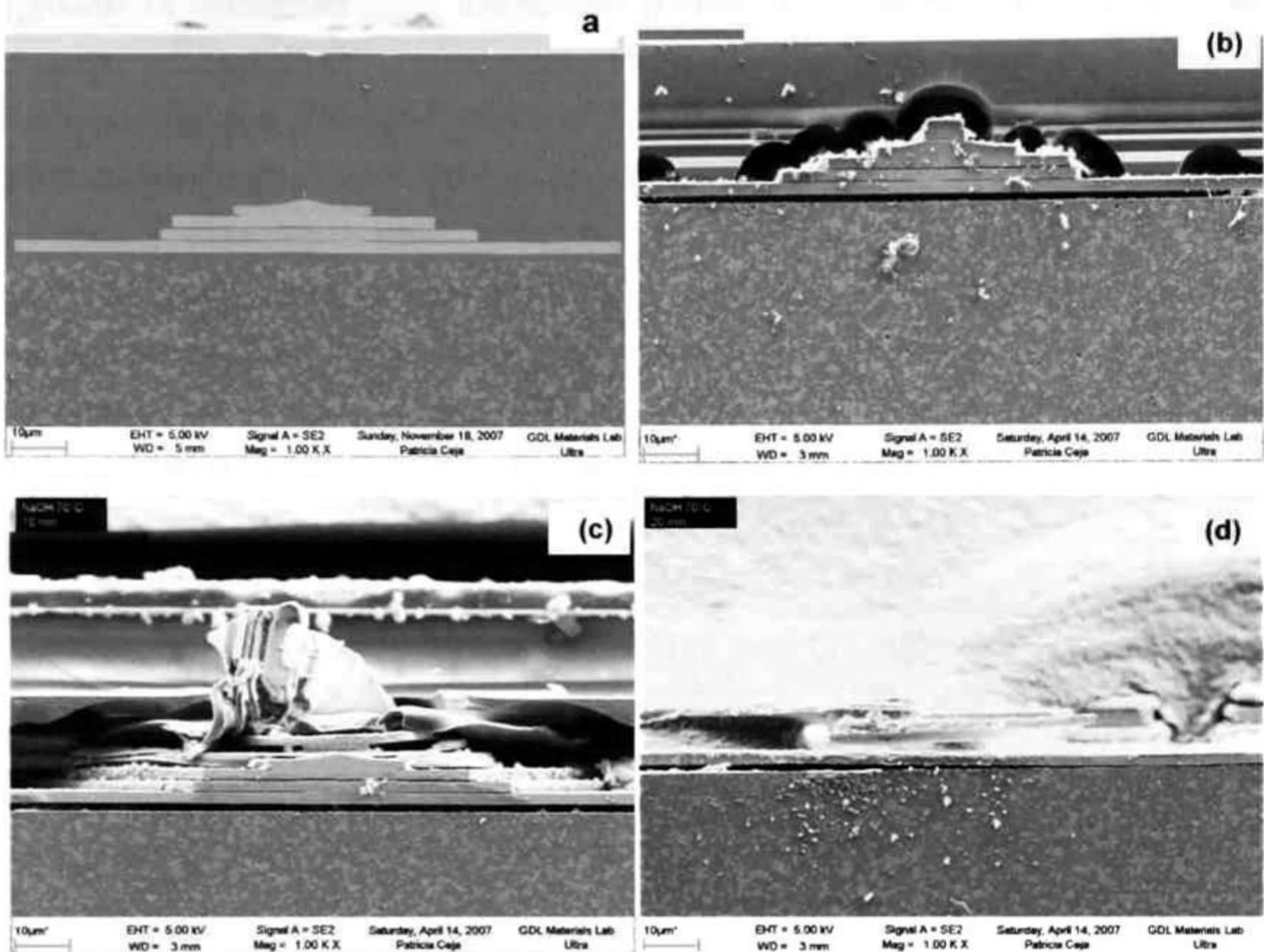


Fig. 5.4.3 Secuencia de muestras expuestas a NaOH 70°C, (a) material sin exposición, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos (d) 20 minutos de exposición

Es interesante hacer notar que el ataque con NaOH es en zonas preferenciales de los recubrimientos de alúmina, principalmente en las esquinas de este material con las capas metálicas que conforman el sensor.

La morfología de las zonas de ataque en la alúmina es de tipo radial creciente, a partir del sitio de nucleación del defecto. La evolución del proceso de degradación de la alúmina se manifiesta en una coalescencia de los frentes de ataque radial a partir de los diferentes sitios de nucleación. El tipo de ataque que se observa es selectivo a las capas protectoras de alúmina, en contraste con la alúmina que se encuentra en el sustrato AlTiC (parte inferior de la micrografía).

El resultado de estos experimentos de corrosión alcalina es el daño total irreversible del slider. Así mismo el crecimiento de la degradación se observa de manera simétrica con respecto a la zona del sensor. Es interesante el mencionar que de acuerdo a las referencias

revisadas en bibliografía daños comparables podrían ser generados en capas de alúmina expuestas en condiciones alcalinas y altas temperaturas (alrededor de los 700 °C) por el fenómeno de Hot Corrosion [LAW1993]. Es claro que con las condiciones de experimentación utilizadas se tiene un mecanismo de corrosión diferente, que tendría que ser llamado “Corrosión en Frío”.

En la micrografía de la Figura 5.4.4 se aprecian los daños estructurales en puntos concentradores de esfuerzos así mismo ataques aislado por picadura (pitting) y daño por de laminación. En el ataque por picadura se aprecia en las áreas cercanas al P2 y el levantamiento de la capa de alúmina en la misma área.

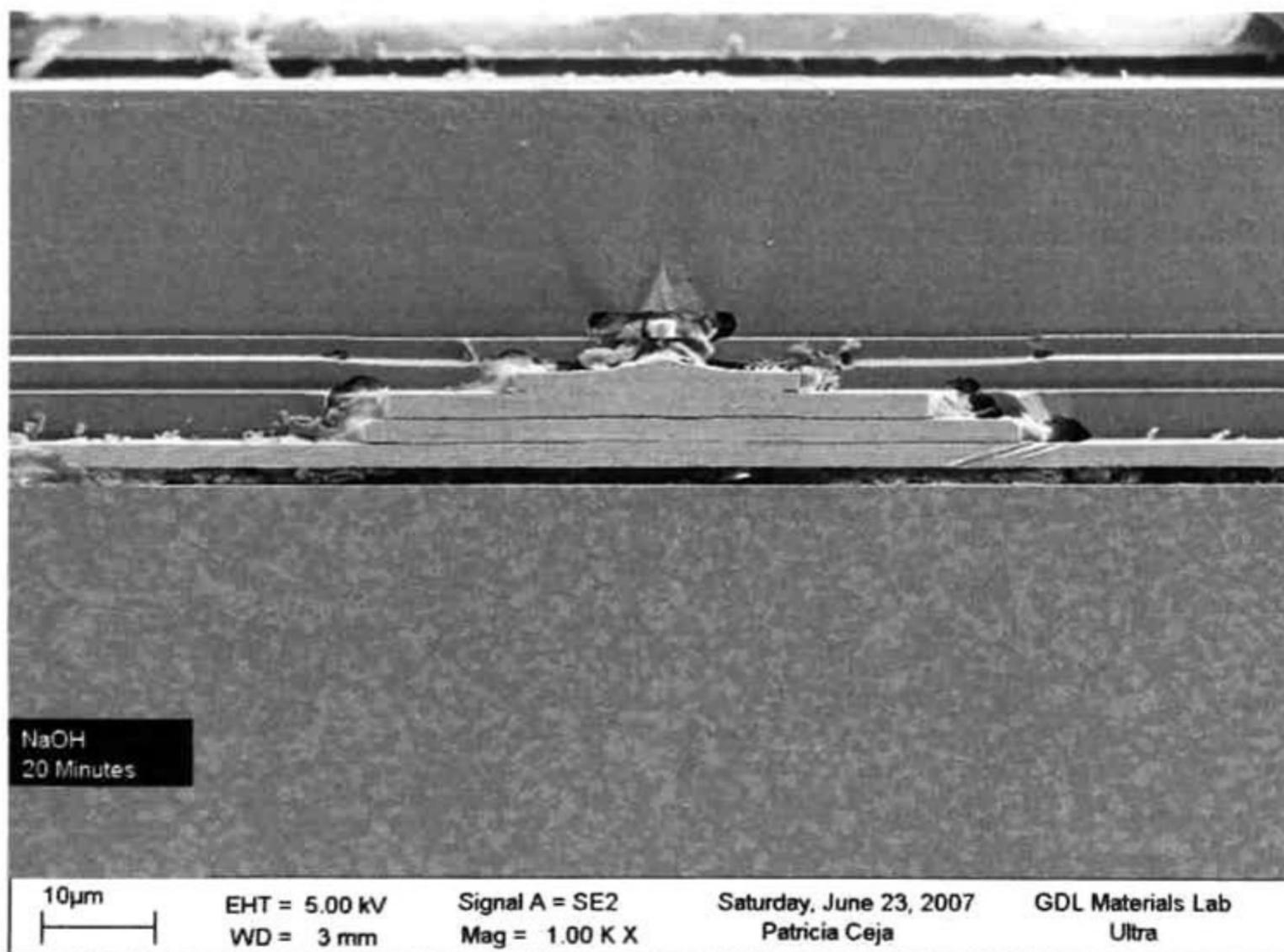


Fig. 5.4.4 Daño por picadura, astillamiento y fracturas sobre la superficie de la alúmina

Es importante mencionar que el proceso de depósito de la capa superior de alúmina (overcoat) se realiza de forma discontinua y es la capa de mayor densidad de material resultando afectada bajo estas condiciones pero en menor grado que las capas cercanas al área de lectura y escritura del slider.

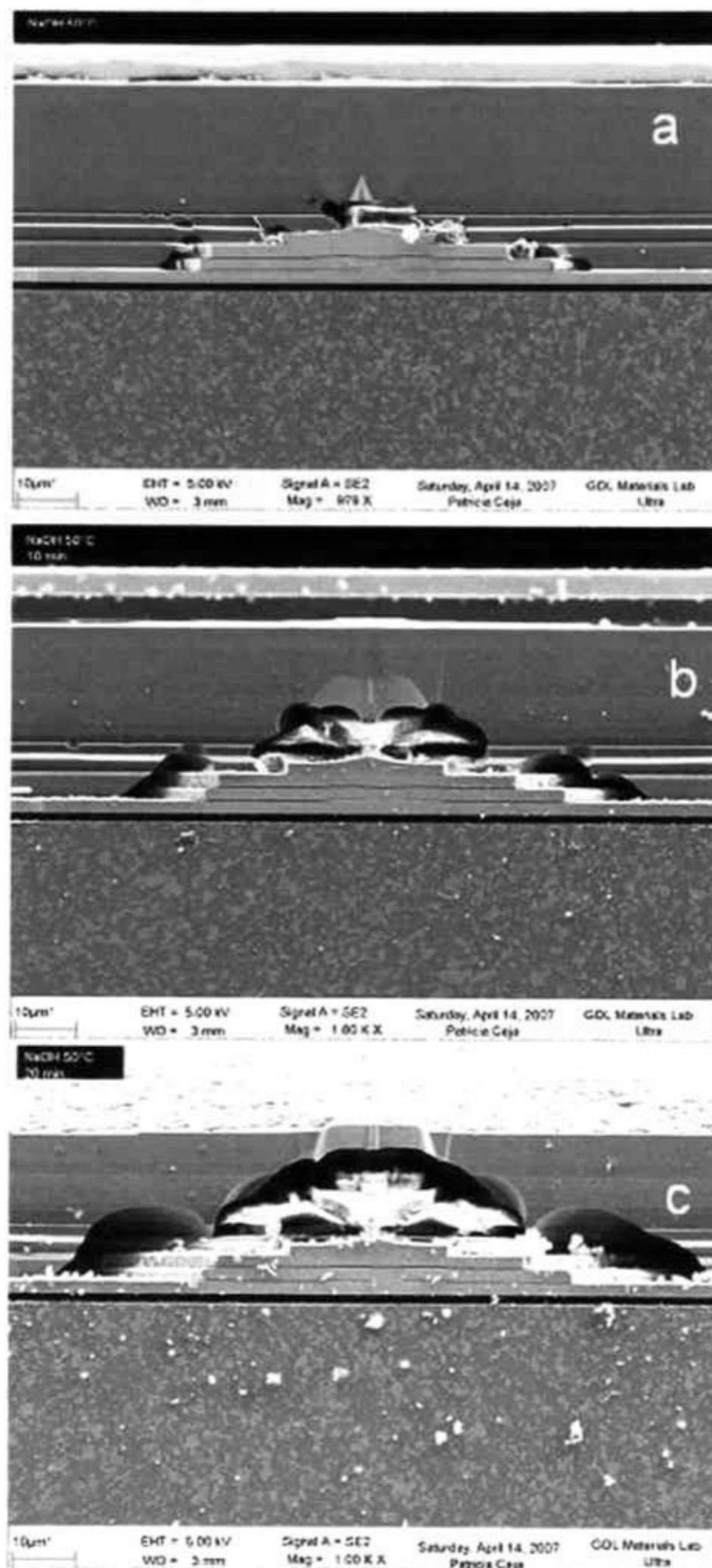


Fig. 5. 4.5 Daño ocasionado en la capa de alumina por exposición a NaOH 2N a 50°C. (a): 5 minutos. (b): 10 minutos, (c): 20 minutos de exposición

En la Figura 5.4.5 se puede observar una secuencia de micrografías en la cuales se aprecia el inicio de las nucleaciones en las áreas del sensor que son considerados como

concentradores de esfuerzo y el crecimiento de los mismos de una forma simétrica conforme se incrementa el tiempo de exposición .

La verificación del ataque del material se confirmó con la utilización de EDS en los cuales tomando puntos de referencia de zonas con alteración estructural y sin ella.

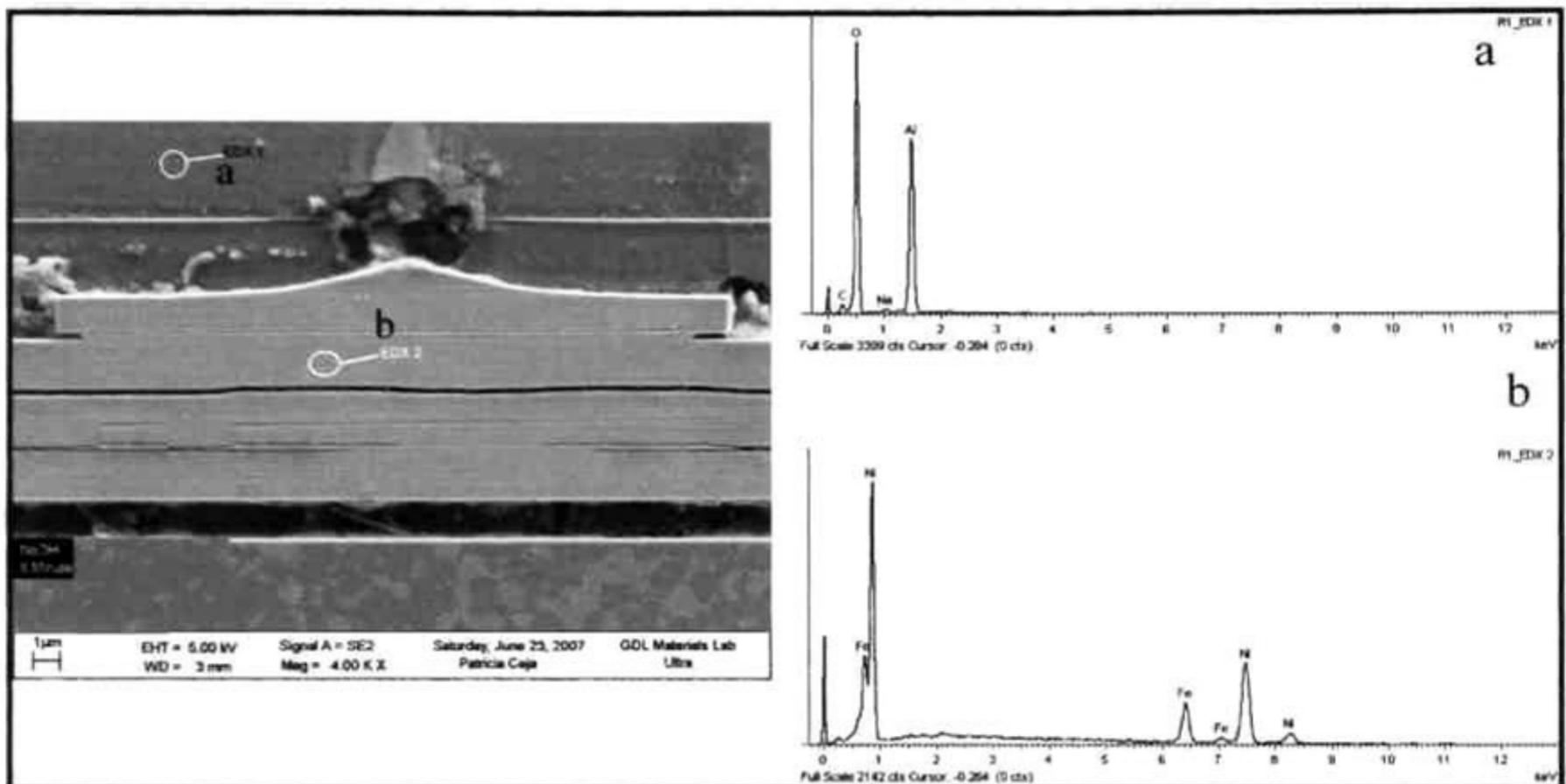


Fig. 5.4.6 EDS realizados en áreas de la alúmina y en el área del sensor

En la figura 5.4.6 se realizó la caracterización de dos zonas del slider: alúmina y del sensor por medio de EDS los cuales muestra que en el área de la alúmina (a) prevalecen los elementos de Al y O con algunas trazas de Na y C y en el área del sensor (b) se pueden identificar Fe y Ni.

En la micrografía de la Figura 5.4.7 a una amplificación de 4kX se observa el daño de la superficie del sliders mostrando la estructura física de los elementos que lo constituyen.

Por medio de EDS se llevo a cabo la caracterización de las estructuras en las áreas con daño estructural. Los resultados se pueden apreciar en la Figura 5.4.7.

En la figura (a) es la base de referencia solo se denota la presencia de Al, O, Ar y alguna traza de Fe. En la figura (b) se observa la aparición de elemento tales como Fe, Cu y Ni así como algunas trazas de S y Mg. Elementos tales como el Ni y el Cu se encuentran

conformando las aleaciones que constituyen al sensor y la presencia de Cu es por ser constituyente de la bobina que genera el campo magnético en el slider.

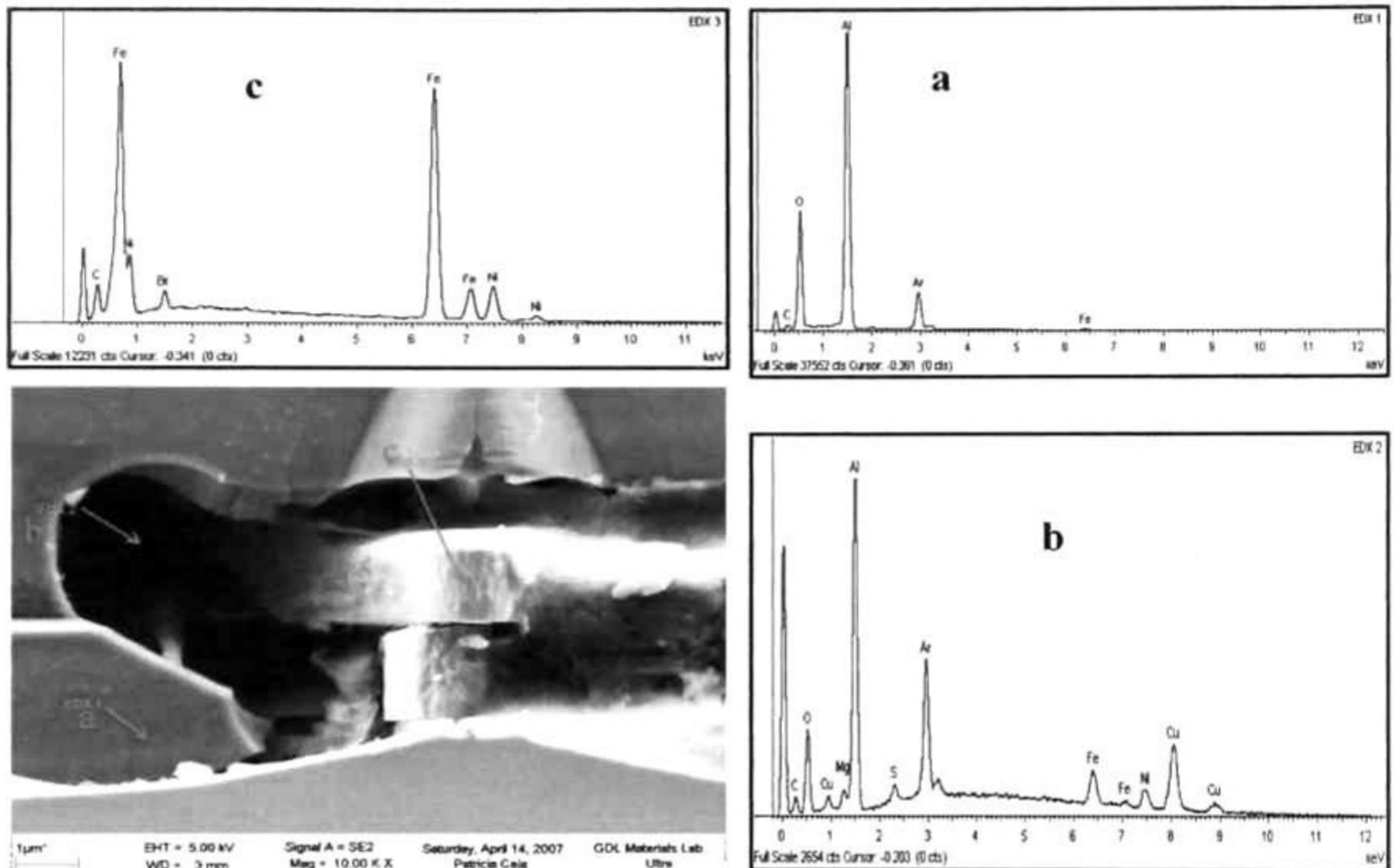


Fig. 5. 4.7 EDS realizados en diferentes áreas de la alúmina y del sensor después del ataque químico

El daño estructural se incrementa conforme se incrementa la temperatura a tal nivel que aparecen estructuras que conforman el slider que se encuentran inmersas en la capa de alúmina y atacando partes del sensor que a bajas temperaturas no se ven afectadas.

5.5 Descripción de los experimentos de procesos de lavado de sliders. Corrosión alcalina (blue gold)

Con la finalidad de llevar a cabo la evaluación óptica de material se utilizó microscopia electrónica de barrido utilizando un detector de electrones secundarios. El material para poder ser analizado por esta técnica se somete a un recubrimiento de oro-paladio por medio de sputtering con la finalidad de que el material no se cargue eléctricamente y ocasione destello que no permita la correcta observación del material.

Las micrografías en las cuales se observaran los cambios ocurridos en la superficie del slider se muestran a continuación indicándose en cada una de ellas la temperatura y tiempo de exposición.

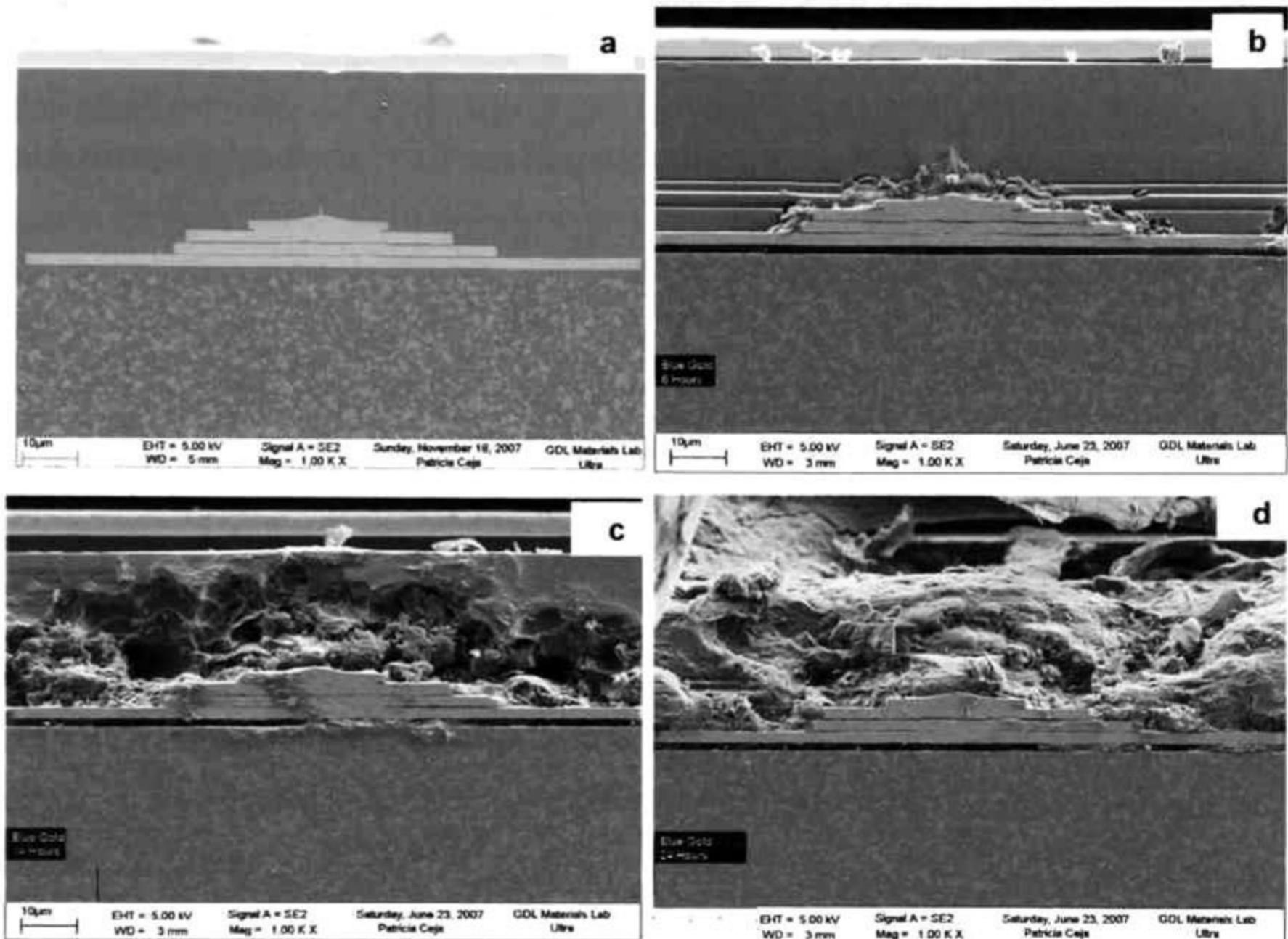


Fig. 5.5.1 Alúmina expuesta a blue gold a 35 °C, (a) material sin exposición, (b) 6 horas, (c) 14 horas, (d) 24 horas de exposición

En la Figura 5.5.1 se presenta una serie de microfotografías obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido en la cual se observa el ataque de la solución de blue gold a 35°C, en donde se observa se mantiene la selectividad por la alúmina. Este detalle experimental bajo condiciones alcalinas el área de ataque es selectiva.

Por las características que se pueden observar en las microfotografías se puede establecer que el mecanismo de ataque es diferente al que se presenta en corrosión con NaOH ya que no se manifiestan de manera consistente la formación de nucleaciones en las áreas próximas a los shield. Finalmente una característica especial del ataque con blue gold

es el de afectar una mayor área superficial de la alúmina comparada nuevamente con los resultados con NaOH.

CAPITULO 6. ANALISIS DE RESULTADOS

6.1 Mecanismo de degradación de las capas protectoras de alúmina en sliders. Corrosión alcalina

De acuerdo a los fenómenos observados en el daño generado por el ataque de la solución alcalina se puede observar la influencia que tienen los concentradores de esfuerzo asociados a la geometría del dispositivo (esquinas, bordes, etc.). Así mismo la interacción de las capas de los diferentes componentes que conforman el sliders.

En la Figura 6.1.1 se observa el inicio de la alteración física superficial generada entre los componentes a 5 minutos de exposición a 50 °C. En la microfotografía (a) se observa que la nucleación en la capa de alúmina en las regiones concentradoras de esfuerzo. Así mismo, se puede apreciar que solo la capa menos densa de P2 se ve afectada en la microfotografía (b) a una magnificación de 10KX. En esa misma imagen se observa a detalle que la capa afectada primordialmente es la de la alúmina, quedando definidas las interfaces entre las capas de del sensor y del recubrimiento de alúmina.

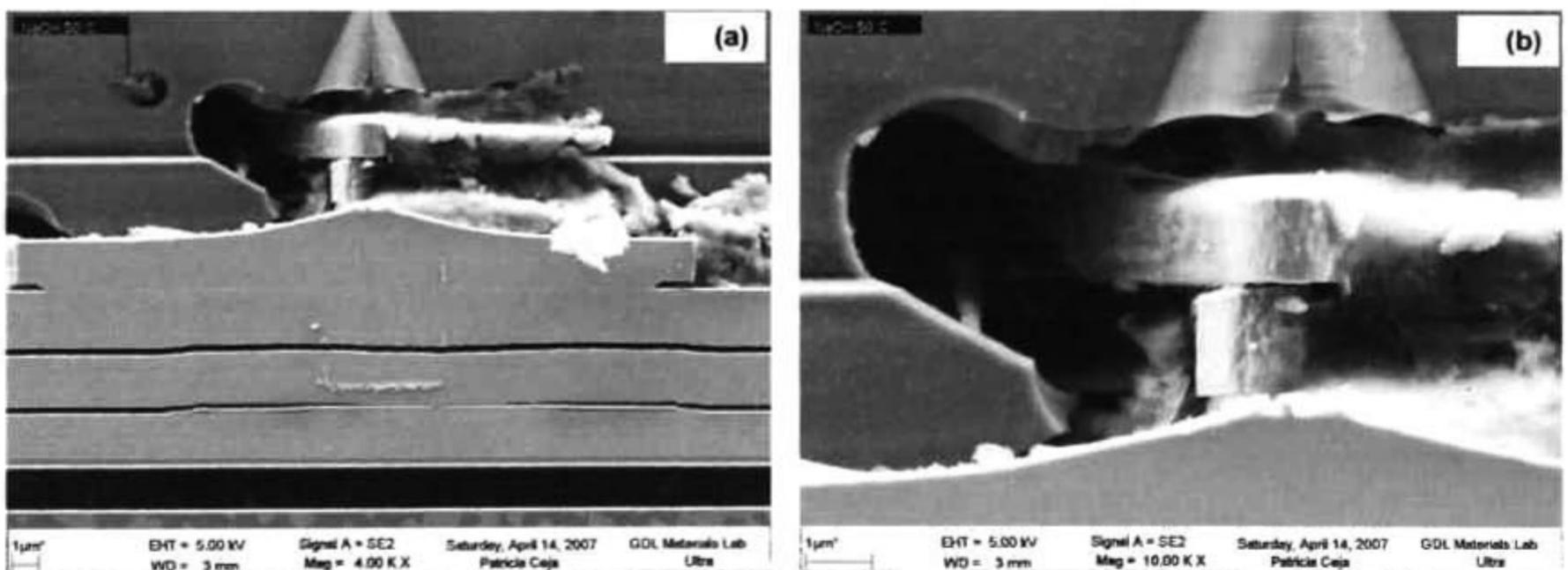


Fig. 6.1.1 Diagrama esquemático del mecanismo de ataque en prueba de envejecimiento acelerado en condiciones básicas

En la misma figura se puede apreciar que componentes internos que inicialmente estaban recubiertos por Al_2O_3 quedan expuestos. Sin embargo se observa la estructura de los mismos sin alteración estructural.

De acuerdo a los diagramas de Pourbaix del efecto del pH sobre aluminio nos muestra la influencia del efecto de soluciones alcalinas sobre dicho metal lo cual se muestra en la Figura 6.1.2. En ella podemos definir las zonas de pH y de potencial en las cuales es posible que exista la corrosión de la alúmina.

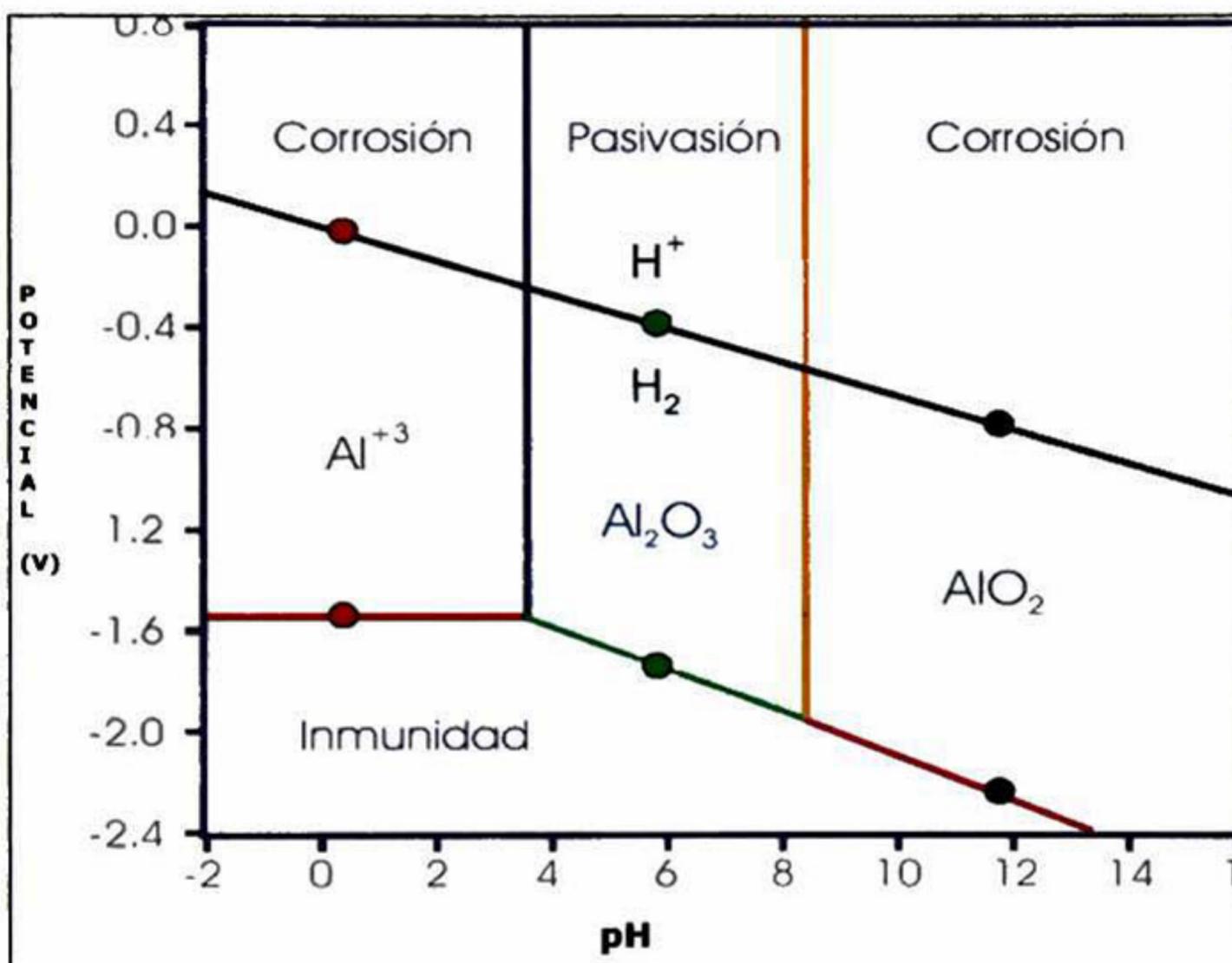


Fig. 6.1.2 Diagrama de Pourbaix, mostrando el comportamiento de la alúmina en diferentes medios

En el diagrama podemos observar que la corrosión en medios alcalinos, mayores de pH 8, la alúmina presenta degradación. Esta concuerda con nuestras observaciones realizadas durante la exposición del material a estas mismas condiciones, no teniendo influencia sobre la aleación metálica que conforma el sensor del slider.

El tipo de ataque se está generando en la frontera de los metales, tomando en cuenta que en realidad la alumina depositada sobre los componentes del sensor está constituida de varias capas. Estas capas presentan un comportamiento diferente, ya que cada capa tiene un

proceso de fabricación diferente, en el cual interviene la velocidad de deposición y la densidad de la capa para ser utilizadas como medio de soporte mecánico.

En presencia de soluciones acuosas altamente alcalinas el aluminio descompone el agua liberando hidrógeno y disolviendo iones de aluminato AlO_2^- .

La generación de los hidratos durante la formación del hidróxido de aluminio genera las variaciones de estabilidad, afectando las propiedades de solubilidad en medio alcalinos.

El mecanismo de degradación propuesto de acuerdo con la información de los diagramas de Pourbaix es el que se muestra en la Figura 6.1.3

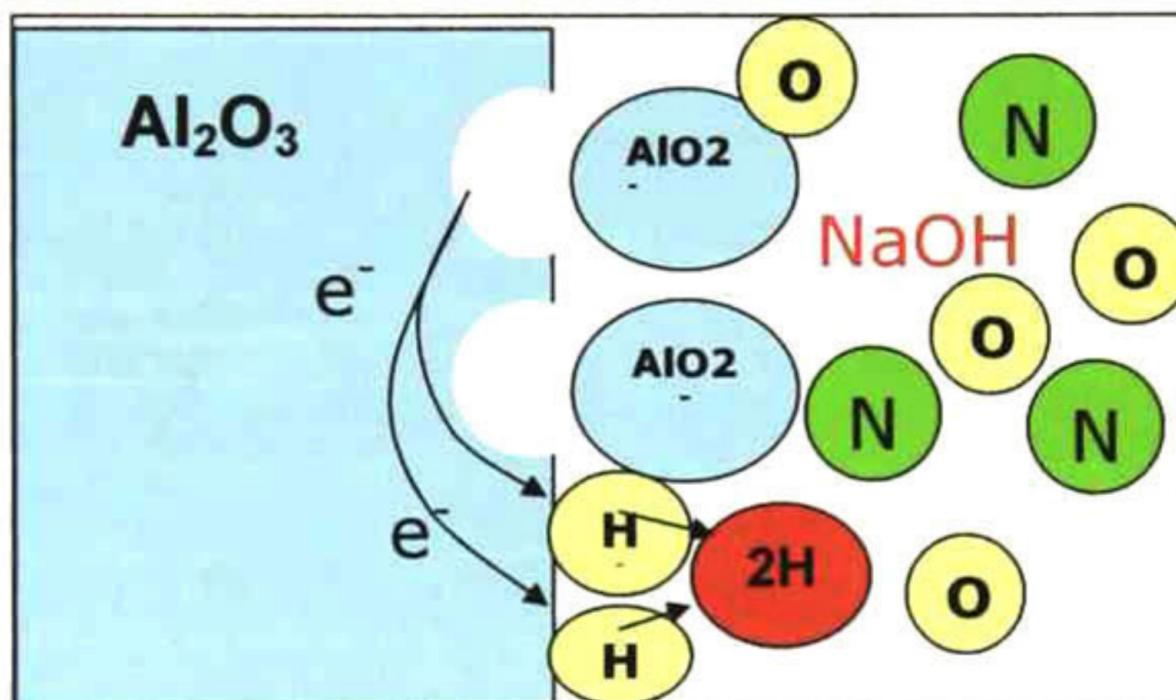
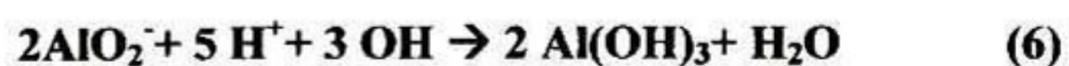
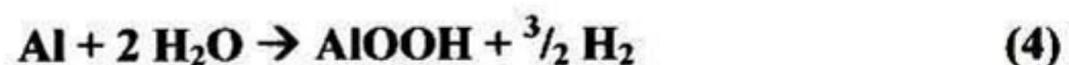


Fig. 6.1.3 Mecanismo de degradación de Alúmina en medio básico

Las reacciones reportadas bajo condiciones humedad son:



De acuerdo a los estudios de corrosión que hemos hecho mención bajo condiciones alcalinas, es posible encontrar compuestos de aluminio formados por la presencia de

sulfatos, fosfatos y otros compuestos. La fuente de estos elementos son impurezas de las soluciones utilizadas.

Una de las maneras de evaluar el nivel de daño generado por la acción de la soluciones de NaOH, considerando que el ataque es simétrico, fue midiendo la longitud de material removido, tomado como referencia el vértice superior del Shield 2 hasta el límite del ataque observado. Esto mediante la utilización del software Image J versión 6.1 como se representa en la Fig. 6.1.4

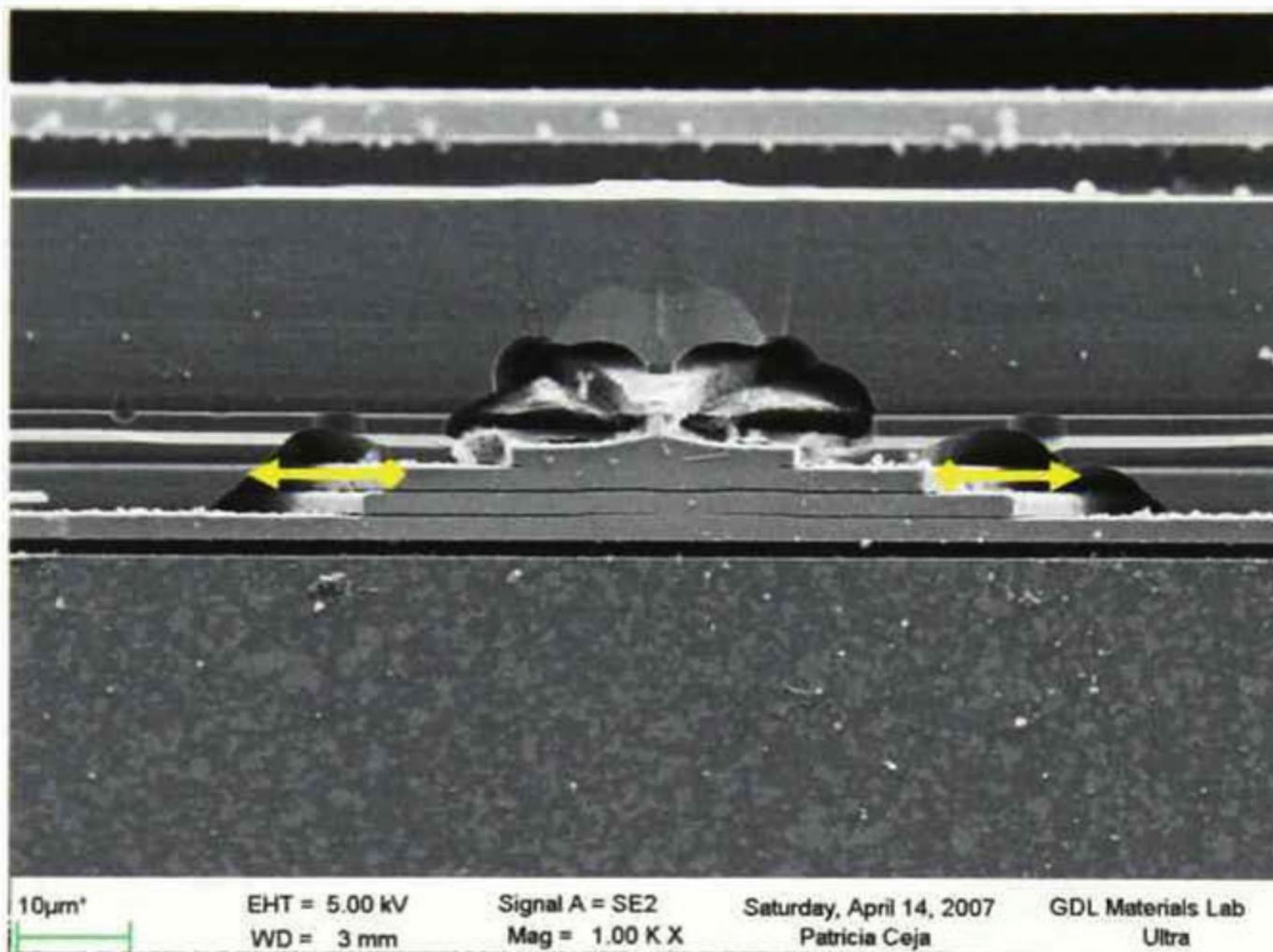


Fig. 6.1.4 Puntos de referencia para la evaluación del daño estructural

La forma de evaluación se considera adecuada ya que como se ha podido observar en las figuras antes mostradas en el ataque bajo estas condiciones la degradación de la alúmina es simétrica.

Tabla 6.1.1 Longitud de alumina dañada en micrómetros después de la exposición

Tiempo de exposición (minutos)	Temperatura de exposición		
	35 grados centígrados	50 grados centígrados	70 grados centígrados
5	1.3	17.5	25.39
10	5.35	42.1	62.43
15	38.99	76.92	219.39
20	113.21	157.54	500

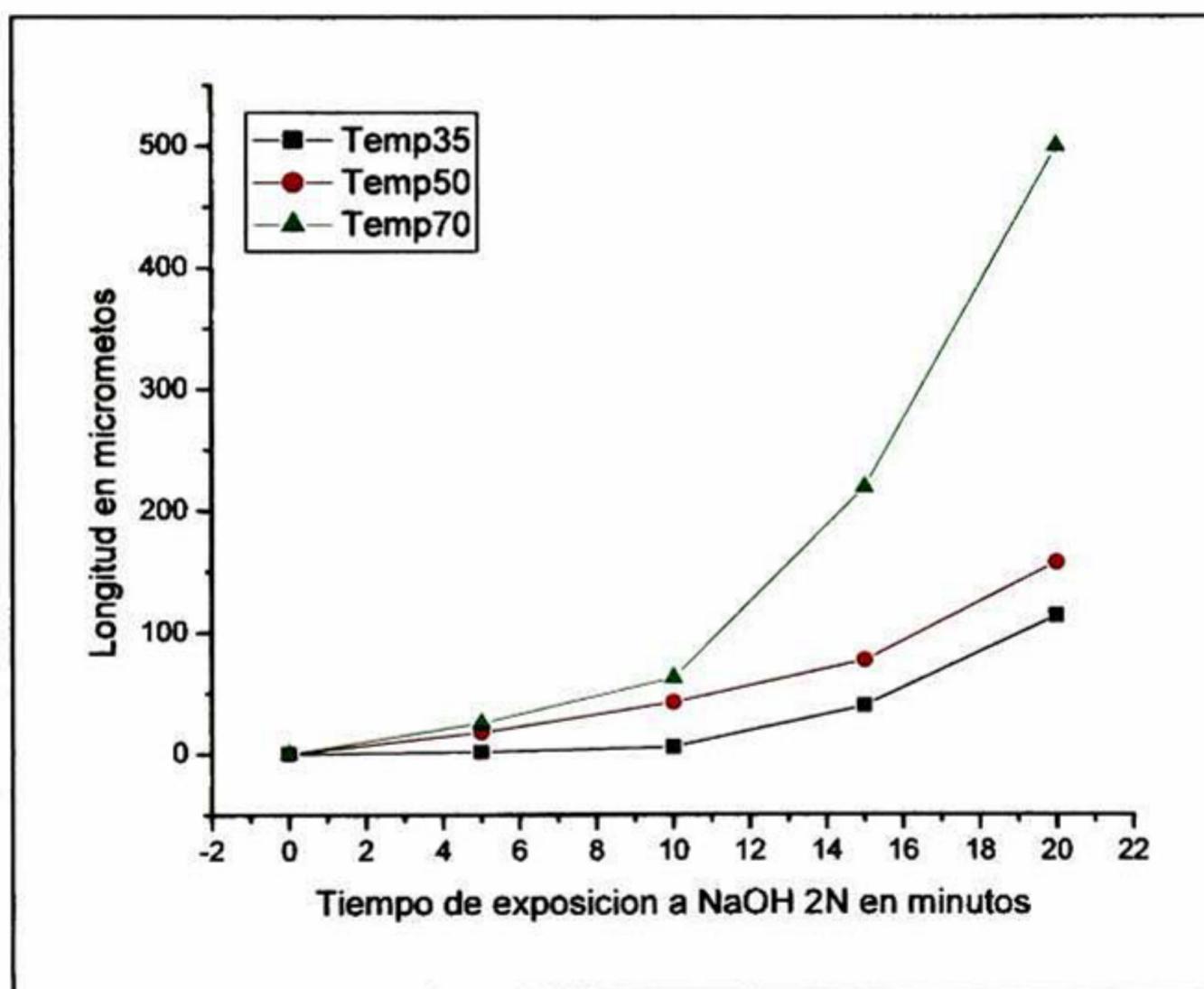


Fig. 6.1.5 Representación grafica del daño estructural a las temperaturas de exposición

Si observamos el comportamiento de la degradación en la grafica de la figura 6.1.5 se define que la cinética de corrosión se incrementa con la temperatura. Comparando el mismo tiempo de exposición del material a diferente temperatura de exposición observamos un ataque mayor. Llegando a un nivel de degradar por completo la capa de alumina

depositada para los procesos de fabricación de las cabezas magnéticas en las obleas de silicio.

Para poder establecer si la reacción de corrosión es de primer o de segundo orden es posible utilizar método gráficos y ecuaciones de Arrhenius. Estos análisis matemáticos se aplican para establecer si el fenómeno de cambio del material se puede acercar a una ecuación que nos permita predecir el comportamiento del material bajo ciertas condiciones. Generalmente estas ecuaciones tienen un nivel muy alto de predicción. Sin embargo, en el caso del estudio de la degradación de la capa de alúmina se ve influenciada por la estructura física de la capa de alúmina lo puede influir en la determinación del nivel de orden de la reacción. Por lo tanto no es posible utilizar. El análisis matemático de los resultados se presenta en las siguientes figuras:

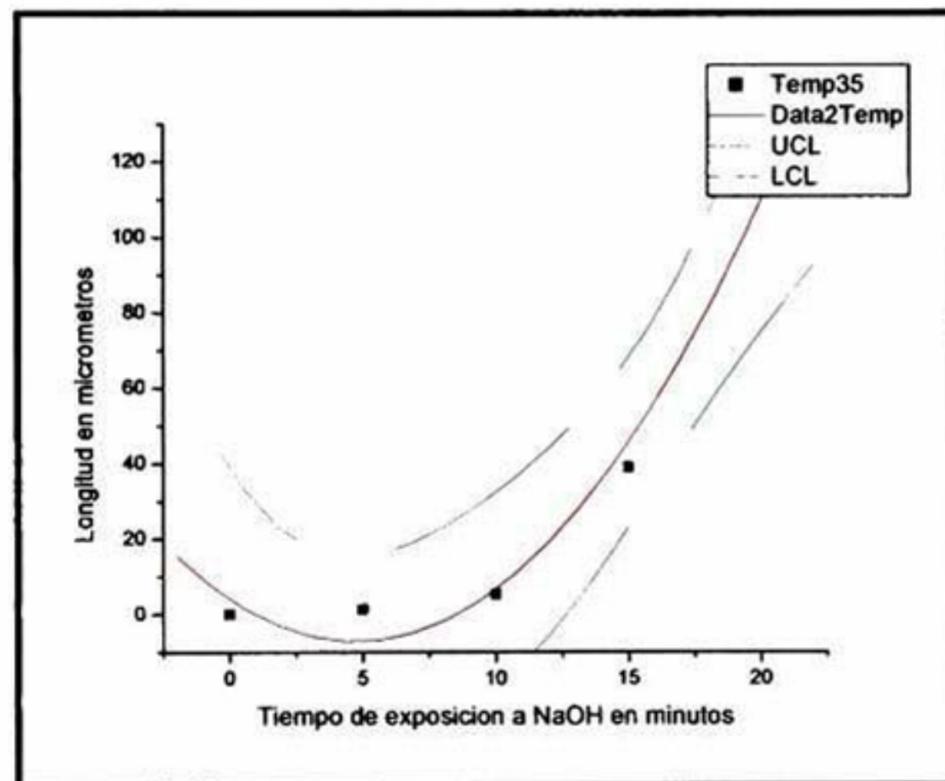


Fig. 6.1.6 Grafico con la representación del daño estructural a la temperatura de 35°C

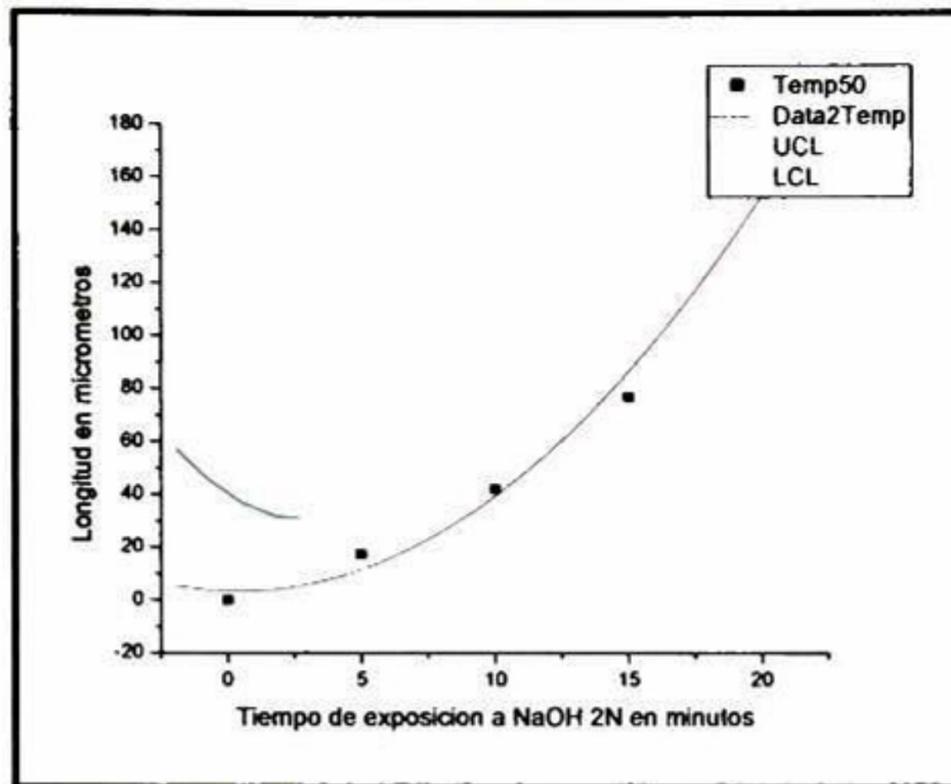


Fig. 6.1.7 Grafico con la representación del daño estructural a la temperatura de 50°C

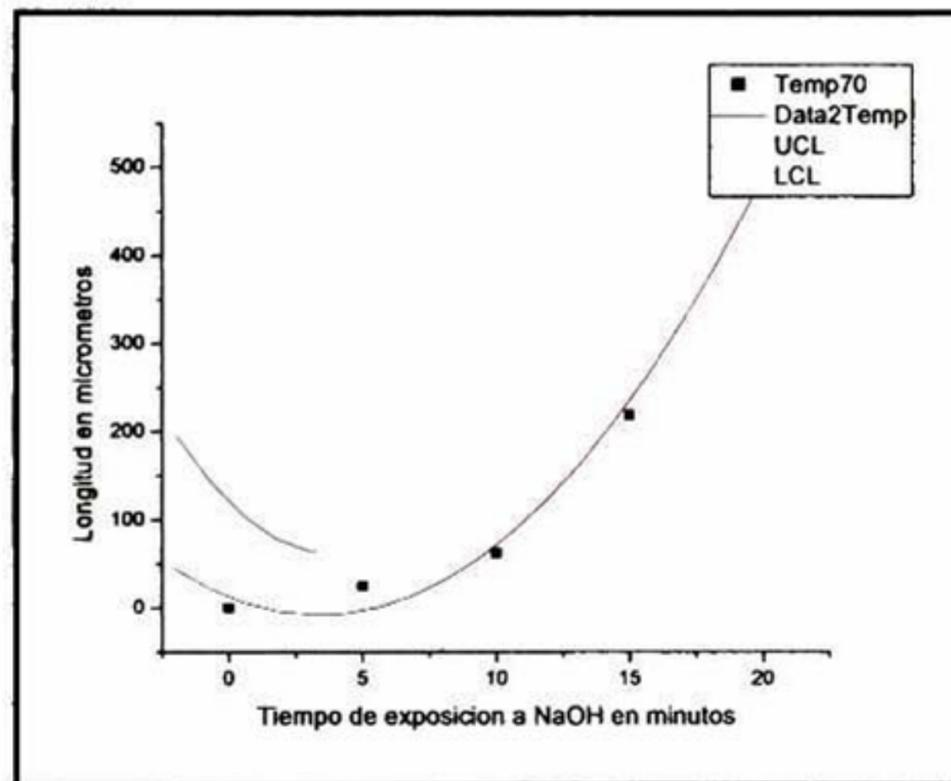


Fig. 6.1.8 Grafico con la representación del daño estructural a la temperatura de 70°C

Los resultados nos muestran que tiene una tendencia polinomial lo cual nos permite definir que el mecanismo de corrosión presenta diferentes pendientes y por lo tanto su velocidad de degradación no es constante. Esto se puede deber a que conforme se incrementa el tiempo de exposición el mecanismo de ataque cambia o que en realidad tenemos una combinación de procesos.

Los datos generados del ajuste de la regresión lineal utilizando el programa Origin Versión 6.1 son los siguientes:

Tabla 6.1.2 Análisis de datos de alumina a NaOH.

Temperatura	A	B1	B2	Error de A	Error de B1	Error de B2	R cuadrada
35	4.009	-4.742	0.501	8.060	1.909	0.09156	0.98426
50	3.405	-0.306	0.389	8.539	2.023	2.02304	0.98939
70	12.69	-12.14	1.801	24.993	5.921	0.2839	0.99182

Como se menciono anteriormente los resultados muestran que los resultados de longitud de corrosión en función del tiempo se pueden representar mediante una función polinomial de la forma:

$$Y = A + B1 \cdot X + B2 \cdot X^2$$

De acuerdo a los resultados obtenidos, tenemos indicios que el fenómeno de degradación no es constante o que presenta diferentes velocidades. Se inspeccionó nuevamente el material antes analizado, con la finalidad de determinar la existencia de una alteración diferente a la observada. Recordemos que las micrografías obtenidas por SEM son de la parte frontal del slider; por lo cual se modificó el ángulo de observación teniendo una inclinación de 40°. Las nuevas observaciones muestran que el proceso de ataque en realidad lleva dos etapas, una de ellas es la alteración de la capa de alumina de forma general y homogénea. La segunda etapa es en la cual se inician los procesos de picadura y la nucleación de las mismas. En las siguientes micrografías se observa un deterioro homogéneo de la capa de alúmina.

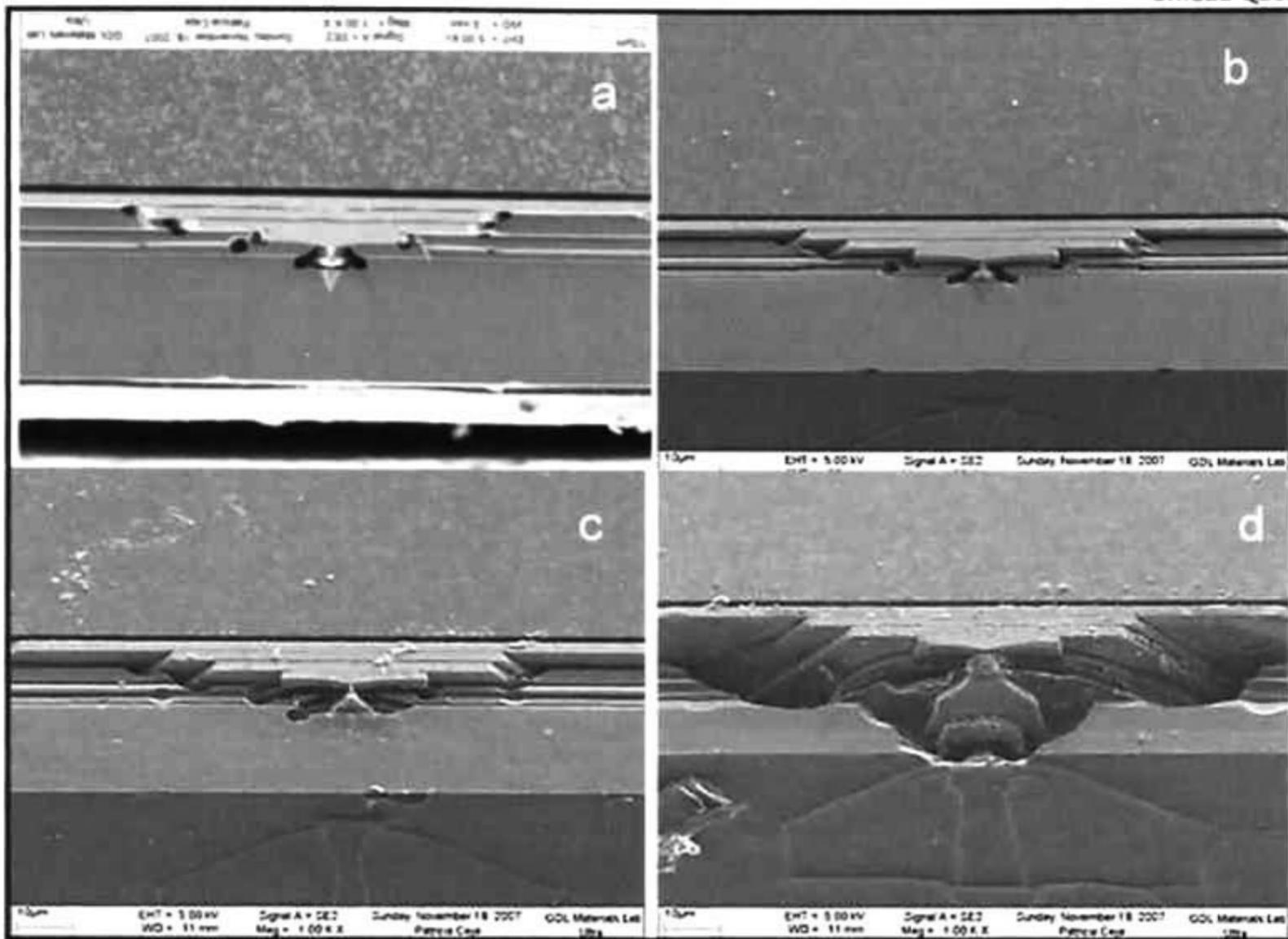


Fig. 6.1.9 Micrografías de sliders tomadas con una inclinación de 40°

La micrografía (a) de la Figura 6.1.9 esta tomada sobre el plano frontal del sliders en el cual solo se observa el ataque del material en un solo plano. Estos materiales fueron expuestos a 35, 50 y 70°C por un periodo de 15 minutos y corresponden a las micrografías b, c, y d, respectivamente. En ellas podemos apreciar el desbaste de forma homogénea de la capa de alúmina generando que las partes que conforman el sensor queden expuestas en el plano superior.

De acuerdo con los resultados obtenidos por la evaluación óptica y los resultados observados en la Fig. 6.1.9 se optó por realizar la evaluación de la degradación de la capa de alúmina, por lo cual se determinó cuantificar la cantidad de alúmina removida en los procesos de experimentación. Para ello se utilizaron grupos de 10 rows por cada prueba en cada una de las condiciones de prueba. Estos experimentos se realizaron para evaluar el efecto de los agentes de corrosión como volumétrico.

Los resultados obtenidos bajo las condiciones de experimentación alcalina utilizando NaOH 2N son los que se muestran a continuación.

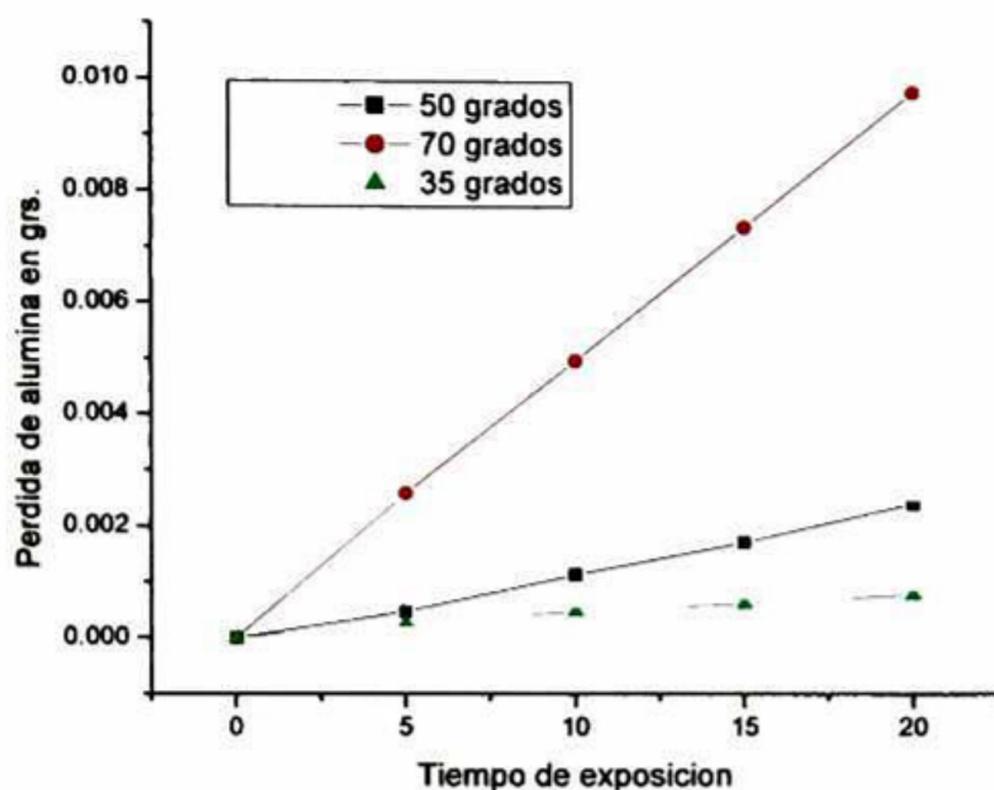


Fig. 6.1.10 Gráfica de pérdida de alumina evaluada

En la Figura 6.1.10 se aprecia que la cinética de degradación es de la forma lineal y esta se representa de la forma: $Y = A + B \cdot X$

Es importante mencionar que los resultados de la evaluación con el método de análisis de imágenes considera un fenómeno bidimensional por lo que los resultados obtenidos por medio de la evaluación óptica no son muy confiables.

En Figura 6.1.11 se presentan una serie de micrografías obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido a una magnificación de 35000 X, son el resultado de la exposición del material a NaOH a 35°C, 50°C y 70°C con tiempos de exposición de 15 minutos.

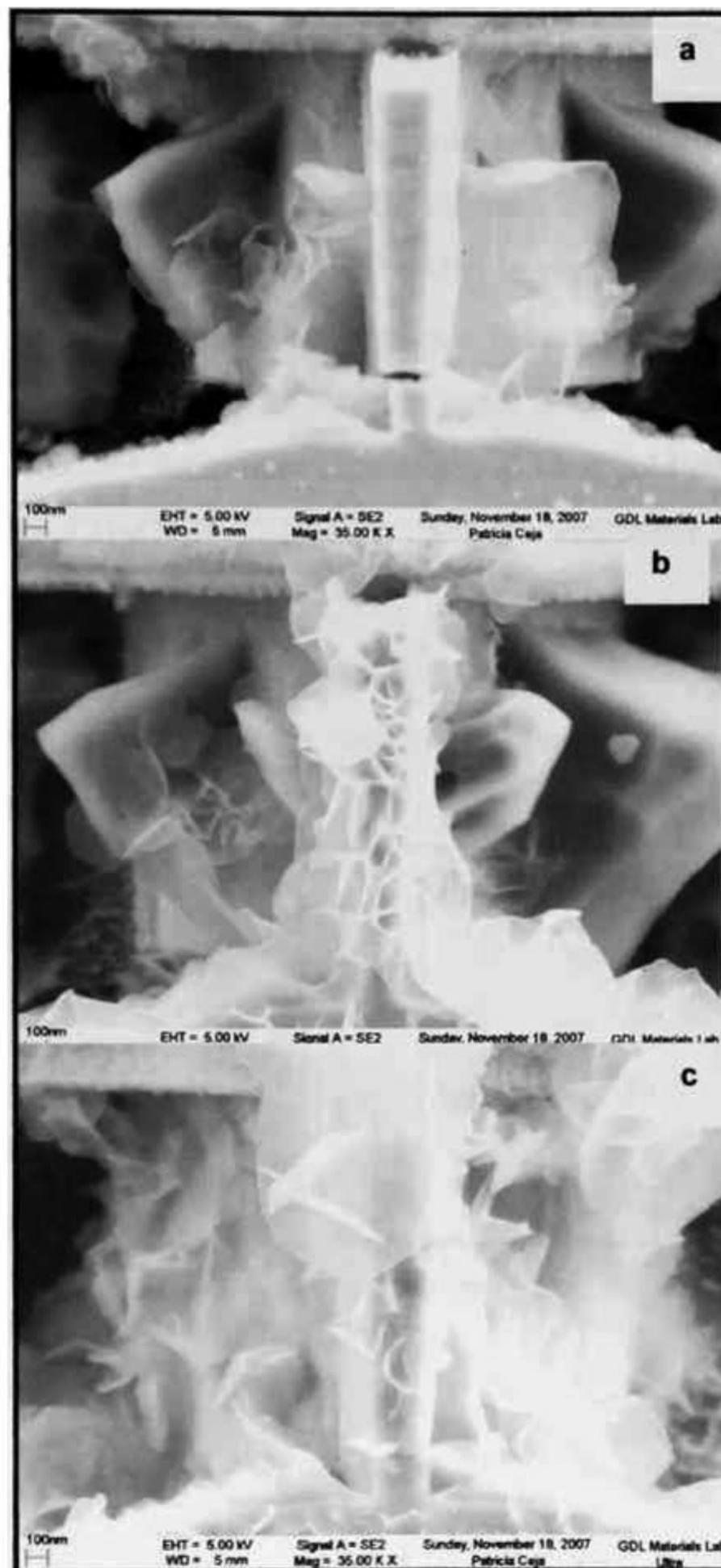


Fig. 6.1.11 Micrografías de área de escritura del slider a 35000 X

En ellas podemos observar un incremento de material depositado sobre el elemento metálico conforme se incrementa la temperatura, lo cual confirma que la actividad del reactivo se incrementa conforme se aumenta la temperatura de experimentación.

6.2 Degradación de alúmina con Blue Gold.

La acción del químico denominado blue gold muestra un comportamiento diferente al de la exposición de sliders a NaOH. Entre las diferencias que se pueden apreciar esta la depositación de material sobre la superficie del slider, lo cual no ocurre con el NaOH.

Para conocer la naturaleza de corrosión con blue gold se revisaron resultados de análisis previos de constitución química del blue gold. Los resultados obtenidos mediante Resonancia Magnética Nuclear fueron los siguientes: el blue gold está elaborado a base de butil carbitol ($n\text{-Bu-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y xilin sulfonato de sodio. Una de las características que muestra el blue gold es la de tener concentración de cloruros, nitratos, fosfatos, sulfatos y aniones no identificados en concentraciones de 94 ppm, a 800 ppm.

En las siguientes micrografías se pueden observar diferencias del ataque de este químico bajo condiciones alcalinas.

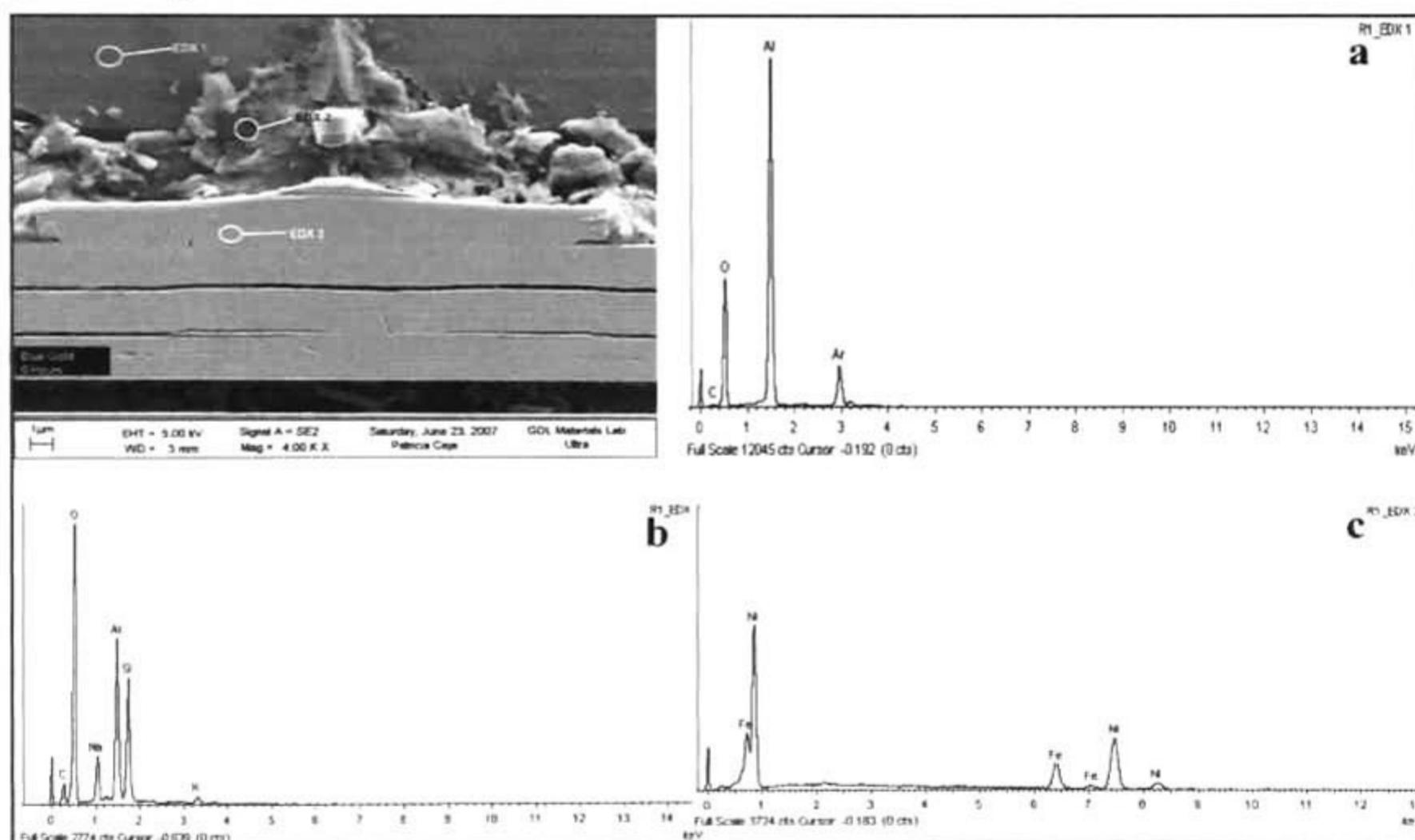


Fig. 6.2.1 Puntos de referencia para la evaluación del daño estructural

En la Figura 6.2.1 se observa la caracterización por medio de EDS de tres puntos de referencia en la superficie del slider. En la figura (a) se puede observar solo la presencia de Al y O_2 , lo cual es de esperarse ya que el área está constituida por alúmina. En la figura (b) se observa además de la presencia de Al asimismo podemos apreciar trazas de elementos

como K, y Na las cuales pueden provenir del blue gold. Por ultimo en la figura (c) se observa la presencia de Hierro y Niquel los cuales son elementos del P1 que es parte del slider.

En la siguiente micrografia se muestra la zona en la cual se llevo a cabo la identificación elemental de los residuos por medio de EDS. Los resultados muestran la presencia de potasio, fósforo y sodio. De acuerdo con la información bibliografica se estén formando complejos de aluminio con estos elementos.

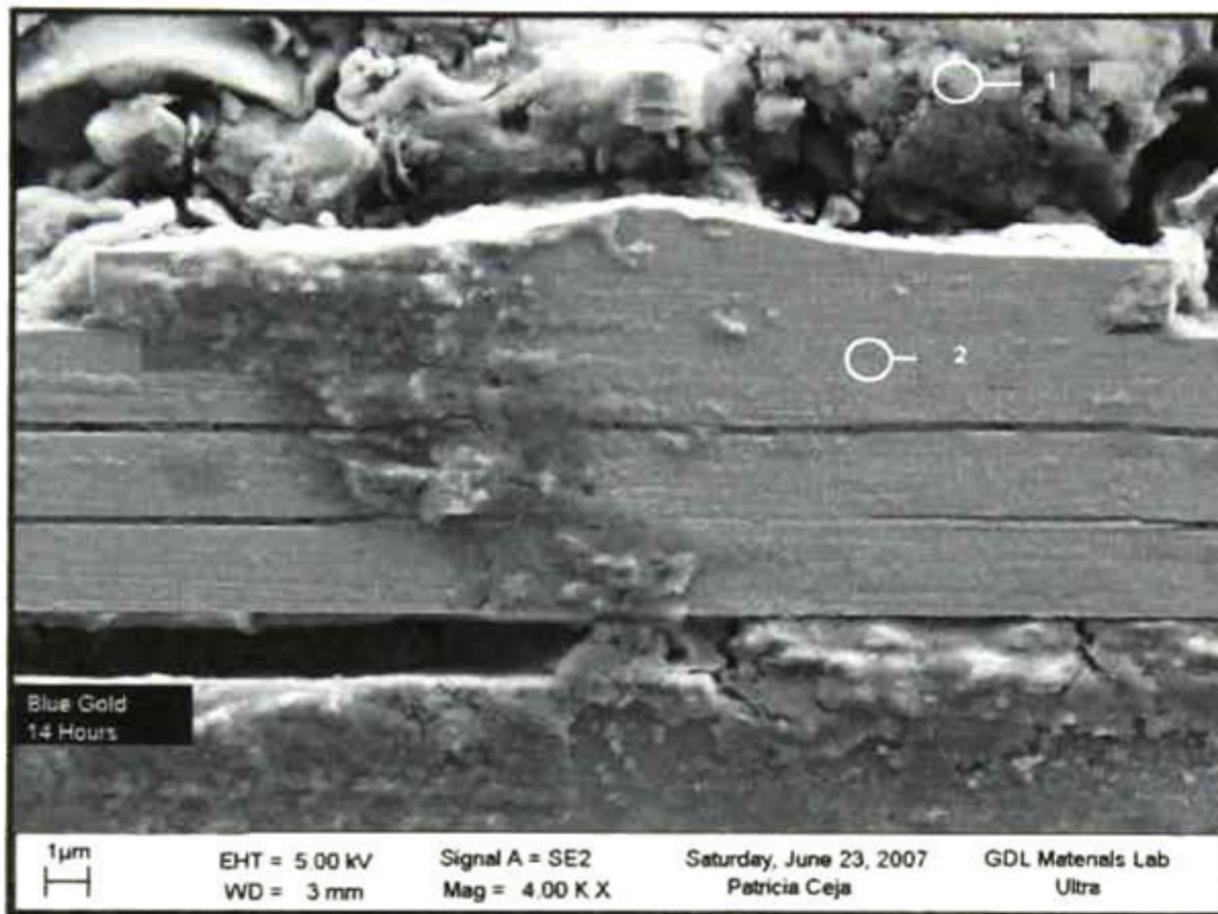


Fig. 6.2.2 Puntos de referencia del daño estructural evaluado por EDS

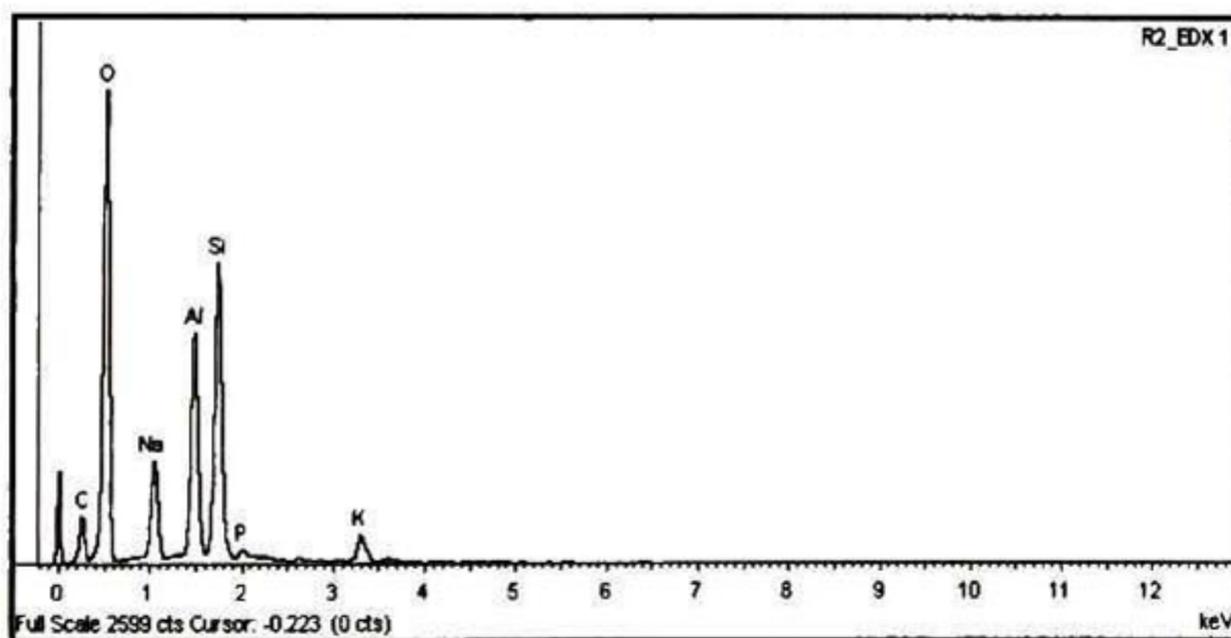


Fig. 6.2.3 EDS de la zona 2

Por medio de mediciones EDS se observa la presencia de Silicio, este material puede ser debido a los contaminantes en el blue gold, ya que el área del ABS no se aprecia con alteración alguna.

En la figura 6.2.4 se muestran dos micrografías en las cuales se observan que el ataque del blue gold aún bajo condiciones similares de pH, su mecanismo de degradación es diferente al ataque con NaOH. En la micrografía (b) se observa material sedimentado contrario a la corrosión con NaOH en el cual no se observan restos de material.

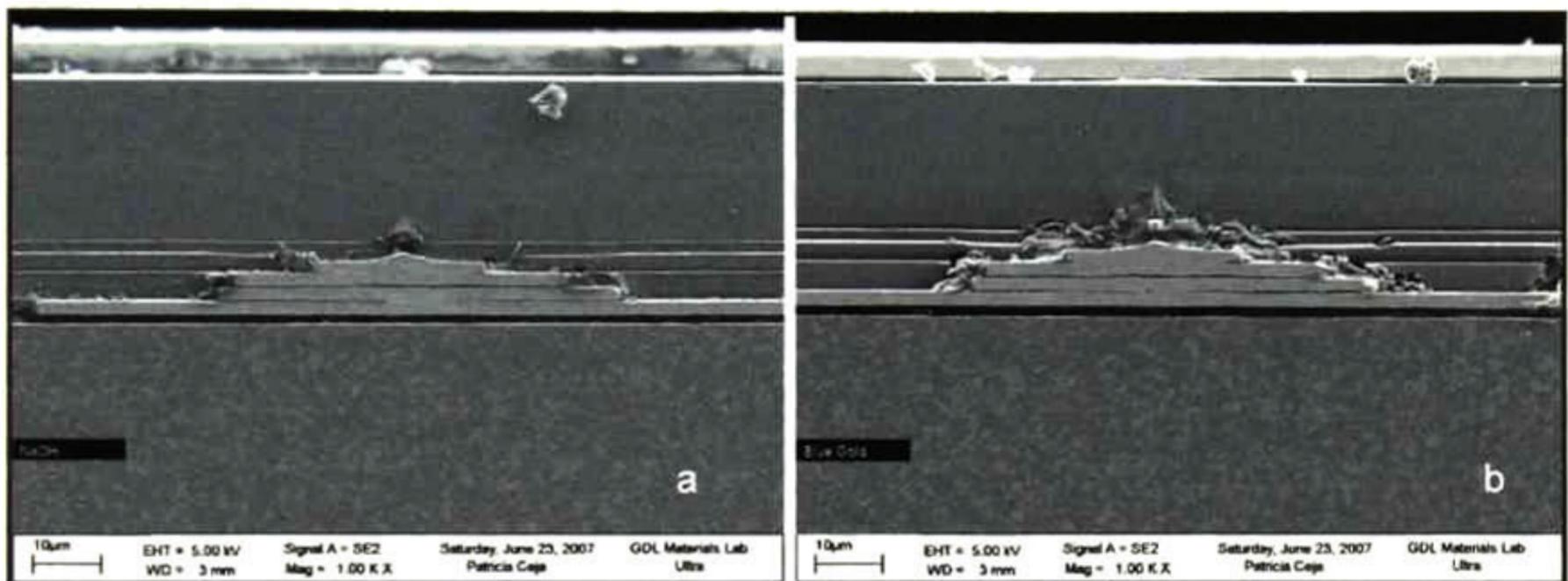


Fig. 6.2.4 Corrosión alcalina (a) NaOH, (b) Blue Gold

Con estas observaciones se confirma que aun bajo condiciones similares de pH, y temperatura de exposición comparadas con exposiciones con NaOH un factor determinante en el mecanismo de corrosión son las propiedades iónicas de los elementos que constituyen al reactivo. Las soluciones de NaOH presentan conductividades mayores a las del blue gold.

Los datos obtenidos del área dañada en el proceso de exposición a blue gold muestran los resultados mostrados en la tabla 6.2.1

Tabla 6.2.1 Área de alumina dañada en % después de la exposición

Tiempo de exposición	Daño generado
horas	%
0	0.00
6	4.37
14	28.00
24	100.00

El análisis de los datos utilizando el software Origin version 6.1 muestran se muestran de manera grafica en la Figura 6.2.5 observando el siguiente comportamiento:

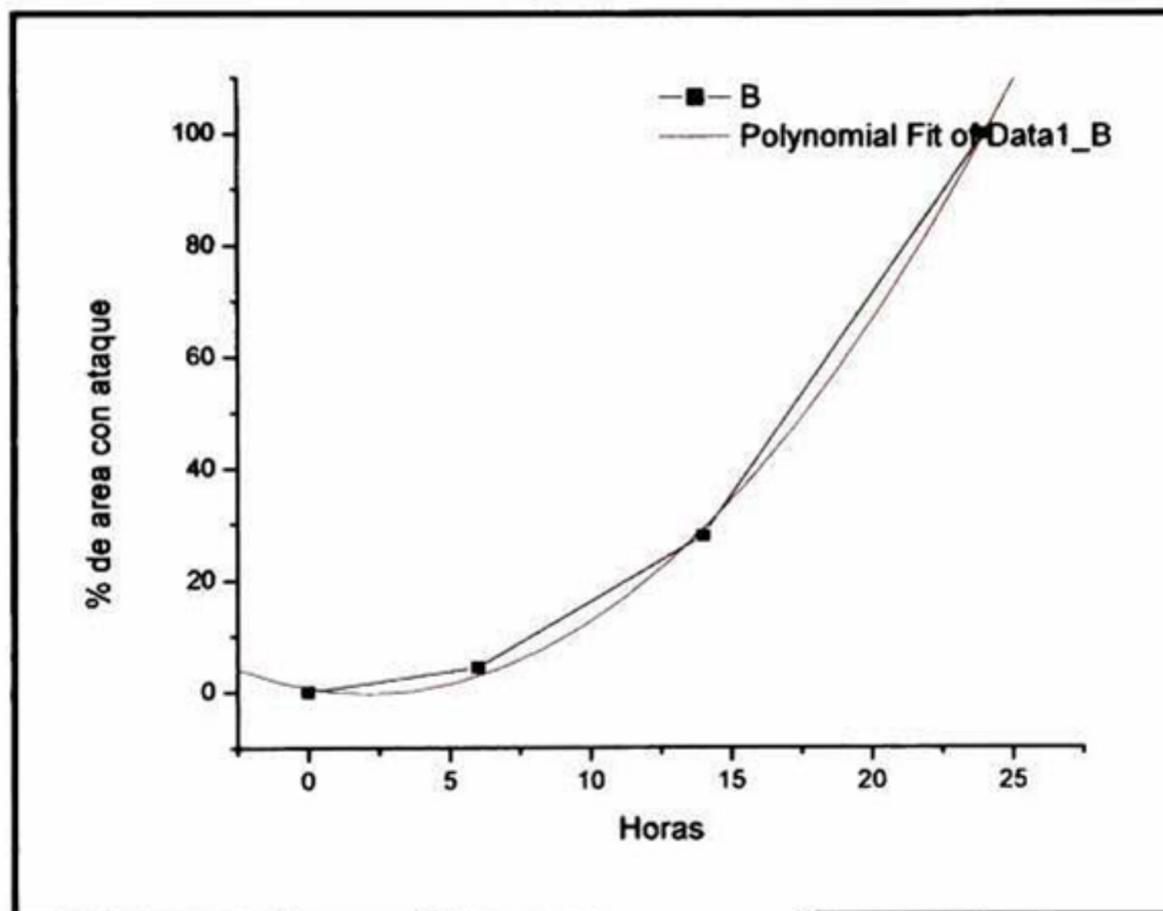


Fig. 6.2.5 Corrosión alcalina con Blue Gold

Nuevamente al evaluar los datos obtenidos se obtiene un comportamiento que ajustamos a un modelo polinomial de la forma: $Y = A + B1 * X + B2 * X^2$

Los valores de sus constantes (A, B1 y B2) son los siguientes: **A= 0.65272, B1= -0.88797 y B2= 0.20895.**

El ajuste al modelo polinomial presenta una correlación con valor de 0.999.

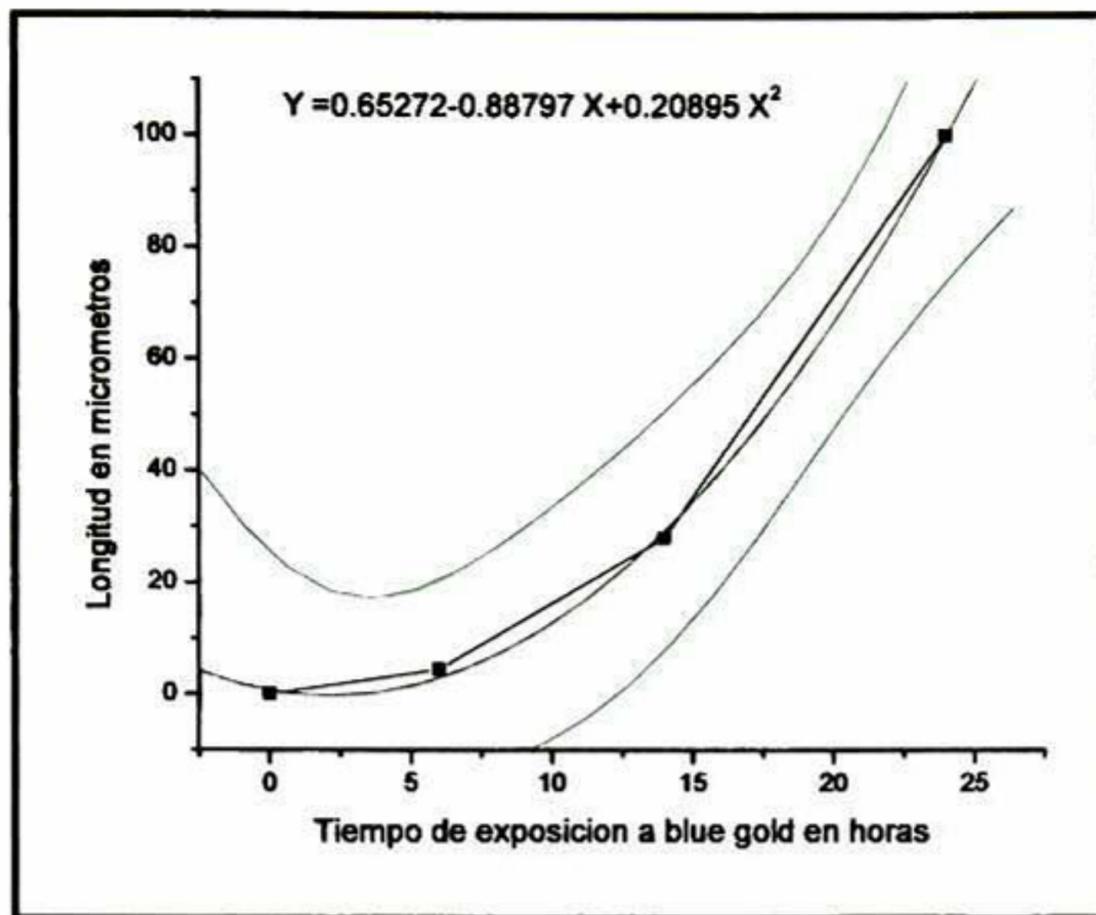


Fig. 6.2.6 Regresión polinomial

Nuevamente los resultados de pérdida en peso utilizando Blue gold se muestran a continuación:

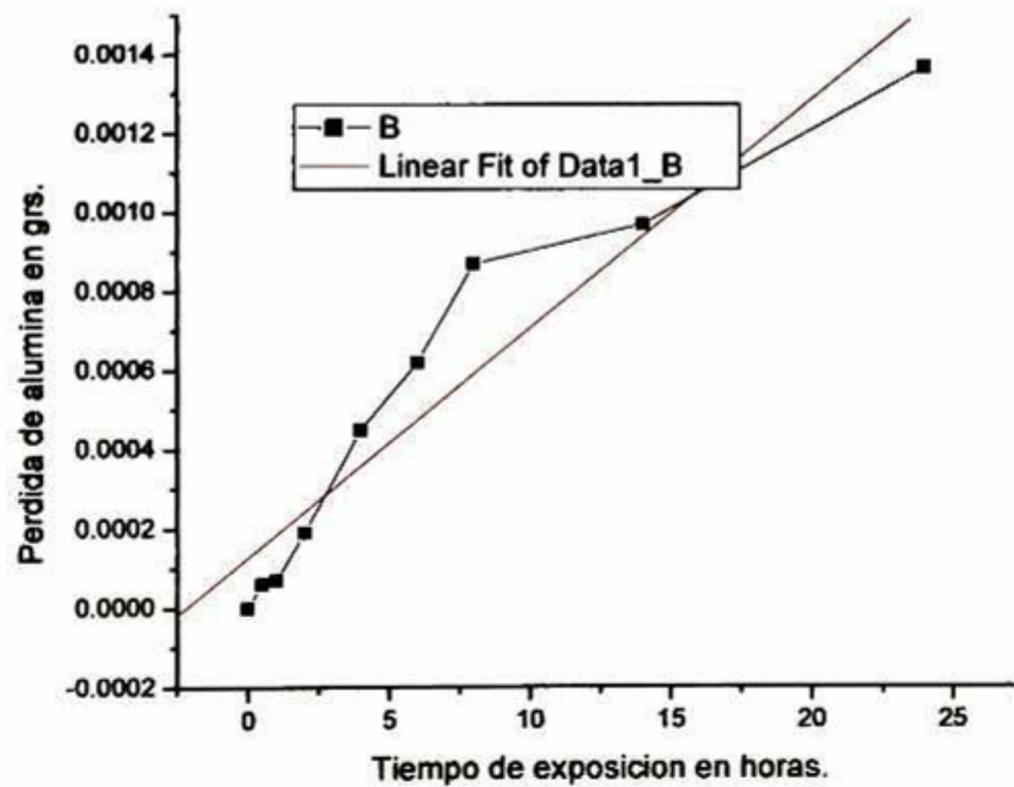


Fig. 6.2.7 Pérdida en peso de alúmina con blue gold

En la Figura 6.2.7 la cinética de pérdida de alumina no muestra una tendencia lineal comparada con el comportamiento con NaOH. El ajuste de la ecuación tiene un valor de correlación de 0.9526. Por lo tanto el ajuste polinomial presenta un mejor ajuste para el reactivo de blue gold.

El mecanismo de corrosión bajo condiciones alcalinas utilizando blue gold como reactivo de prueba, presenta similitud con el generado con hidróxido de sodio. Sin embargo se generan productos de corrosión diferentes ya que en la composición del reactivo blue gold presenta diversos elementos que generan productos diferentes a los del ataque de NaOH. En la figura 6.2.8 se presenta el esquema del mecanismo propuesto de corrosión. Se propone que este tipo de corrosión se le llame “Corrosión en frío” y que se presenta exclusivamente en recubrimientos de alumina preparadas por PVD (sputtering) en sliders.

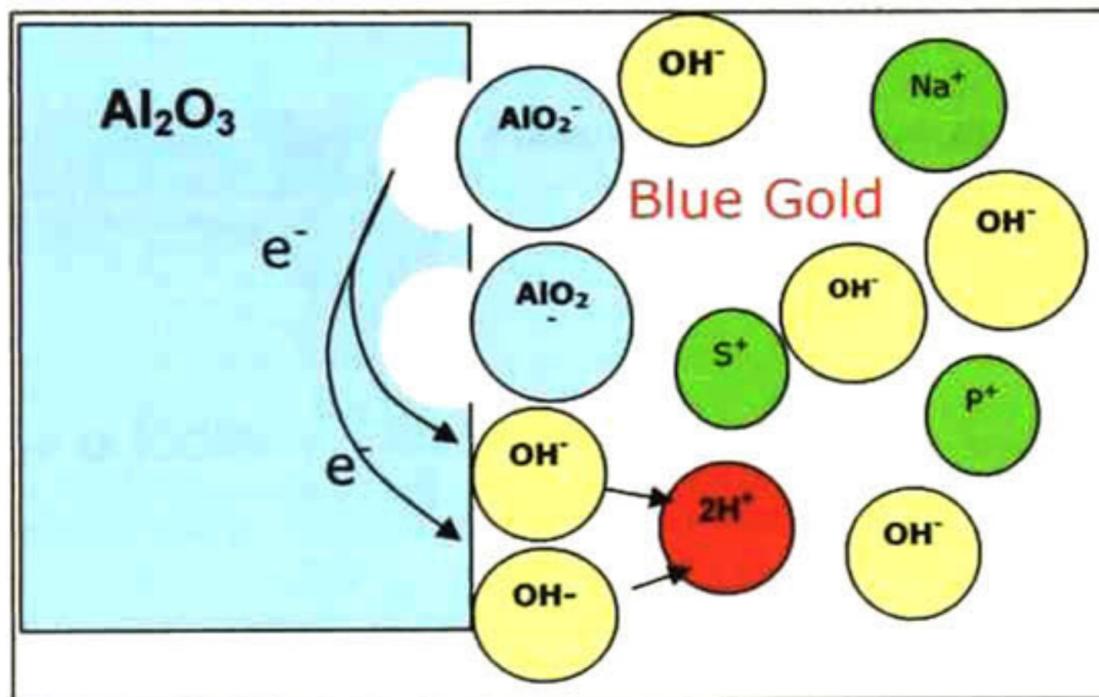
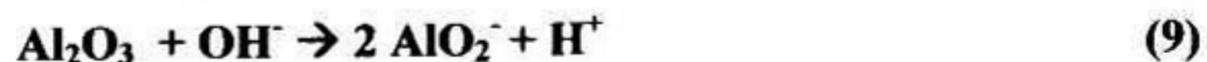


Fig. 6.2.8 Mecanismo de Corrosión utilizando blue gold

La secuencia de reacciones y los productos que se proponen para este mecanismo de “Corrosión en frío” son:



6.3 Mecanismo de degradación de los materiales metálicos del slider. Corrosión ácida

Los mecanismos de envejecimiento en condiciones ácidas primordialmente se caracterizan por evaluar la integridad de los elementos que conforman el sliders y la capa de carbón depositada sobre la superficie de los sliders. La prueba implícitamente pone a prueba la eficiencia de la capa de carbón y su integridad. Estos resultados se presentan para evaluar la estabilidad química de las películas de alúmina bajo condiciones ácidas.

Normalmente esta prueba se realiza en cámaras con condiciones de humedad y temperatura controladas para asegurar condiciones homogéneas durante el tiempo de exposición del material a la solución ácida.

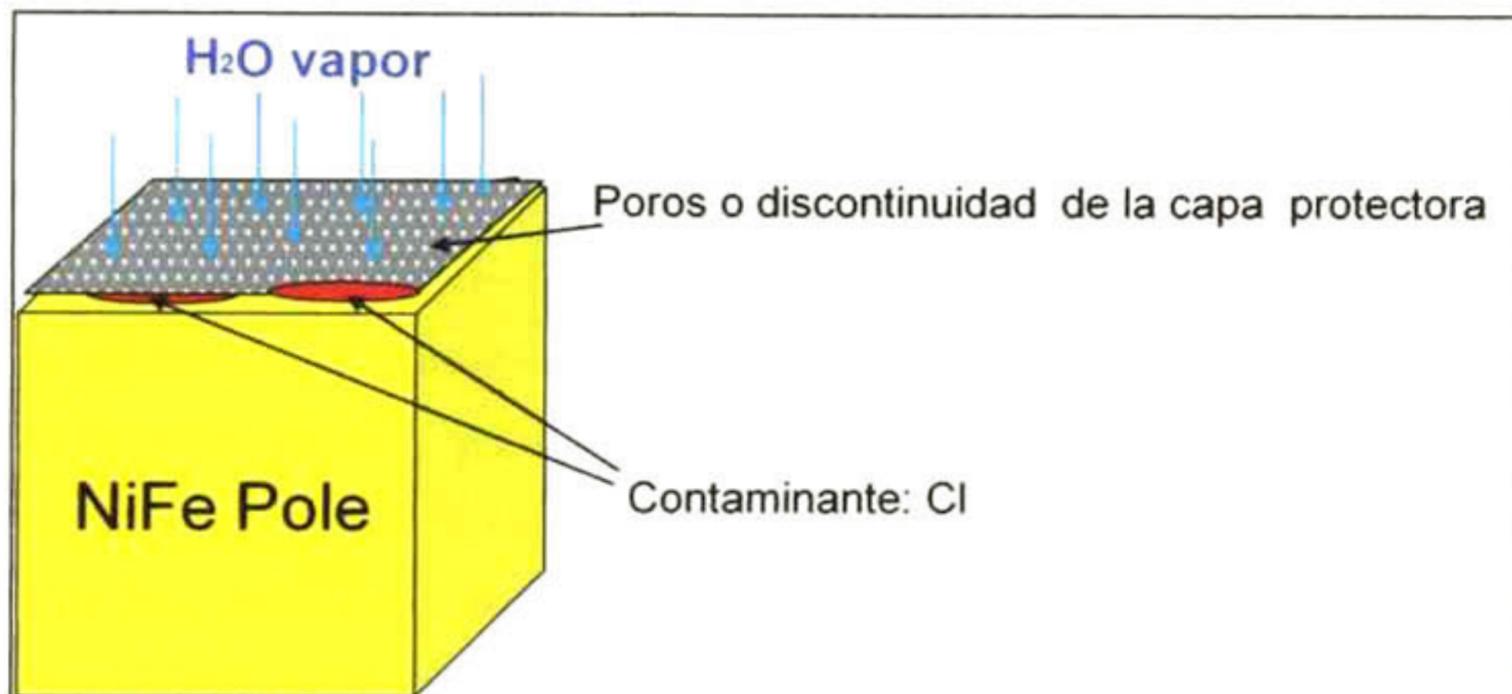


Fig. 6.3.1 Diagrama esquemático de ataque en prueba de envejecimiento acelerado

La presencia de elementos iónicos como fluoruros, cloruros, nitritos, sulfatos y/o fosfatos entre otros pueden acelerar este proceso por lo cual es determinante evaluar el contenido de los mismos en los sliders, que bajo condiciones húmedas estos elementos podrían ocasionar algún daño al material.

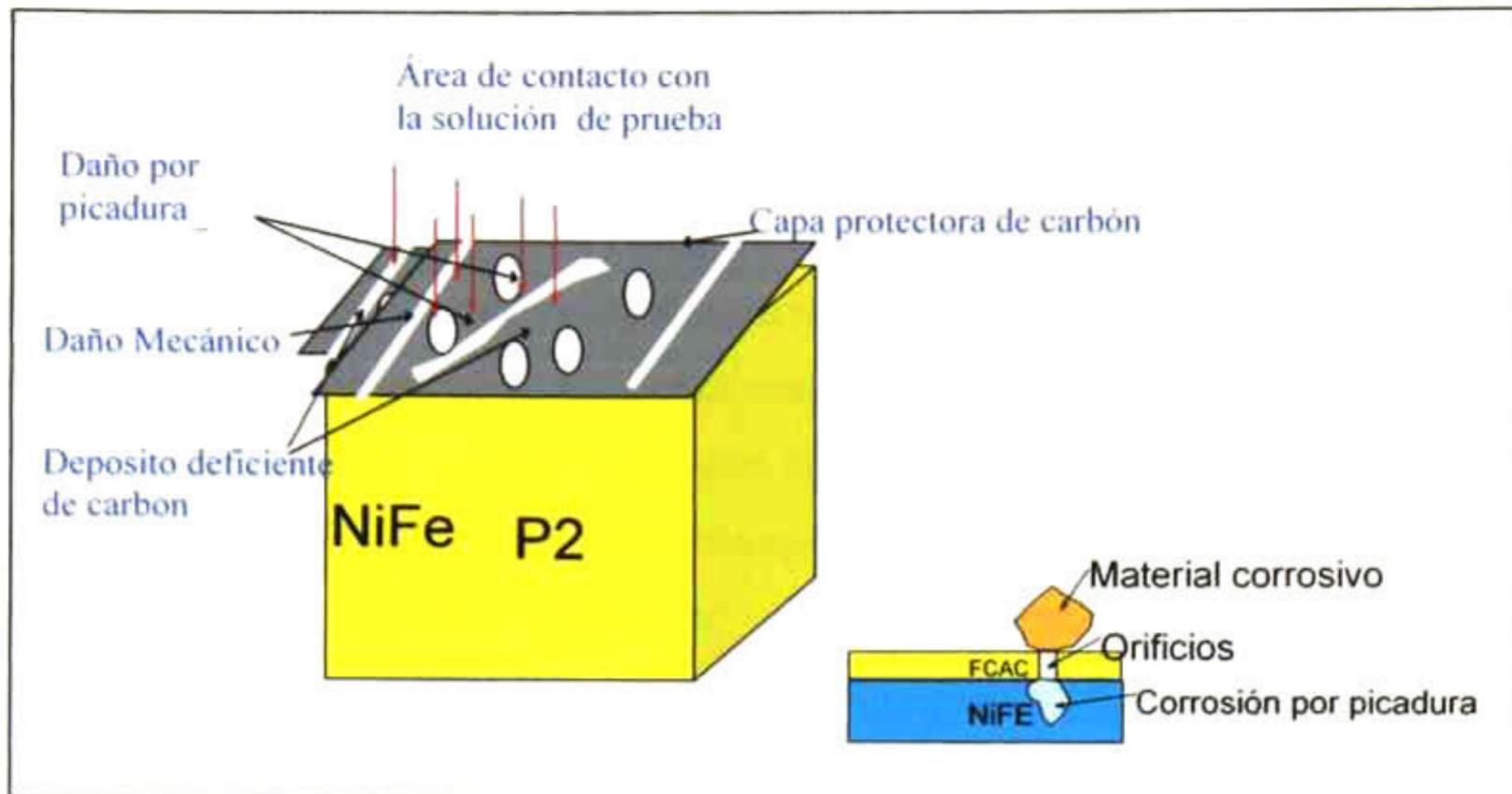


Fig. 6.3.2 Mecanismo de ataque en prueba de envejecimiento acelerado por vía húmeda

Nuevamente en la Figura 6.3.2 se representa el mecanismo de ataque en condiciones de inmersión en soluciones ácidas en donde la función principal sigue siendo la evaluación de la capa protectora de alúmina con la única diferencia de evaluar el material en condiciones extremas, es decir, sin la capa protectora de carbón, que normalmente se usa en este ensayo. Los defectos en la capa protectora son principalmente discontinuidades y/o diferencias de densidades generadas durante el proceso de depósito así mismo la generación de alteraciones superficiales en los procesos de pulido.

La evaluación de la corrosión en los sliders se realiza por medio de microscopía óptica. Las imágenes obtenidas se cuantifican utilizando plantillas de medición, para determinar el porcentaje de área que presenta evidencias de corrosión. Esta evaluación junto con los resultados de resistencia eléctrica y la amplitud de campo magnético conforman los criterios de aceptación o rechazo. Los criterios de rechazo del análisis de imágenes son cuando el daño es mayor o igual al 20% en las áreas del P2, P1Cap y en las áreas de los Shield. El criterio de rechazo eléctrico es cuando la resistencia eléctrica es de ± 3 Ohms después de la prueba de corrosión.

De acuerdo a los resultados presentados en los capítulos, se establece que las capas de alúmina soportan completamente las condiciones de corrosión ácida.

CAPITULO 7. CONCLUSIONES

Durante los procesos de manufactura de los sliders, estos son expuestos al contacto con diferentes soluciones de lavado, refrigerantes, etc... Los valores de pH y conductividades de las soluciones mencionadas fueron medidos y presentan valores en el rango de 6 a 13 de pH y de hasta 50000 mSiemens /cm².

Los materiales metálicos que cumplen la función de lectura y escritura en los sliders están embebidos por diseño con diferentes capas de alúmina, mismas que tienen entre sus funciones la de dar soporte mecánico al sistema así como la de protección contra la corrosión de los elementos que lo conforman. Sin embargo, los experimentos de estabilidad química y térmica de los sliders bajo condiciones alcalinas y ácidas del presente trabajo mostraron que las capas de alúmina son susceptibles a la corrosión bajo condiciones alcalinas y a temperaturas relativamente bajas (20 a 50°C) cuya cinética depende de la alcalinidad de la solución (pH) pero sobre todo de la cantidad de iones disponibles en la solución (conductividad). En la literatura está mostrado que la alúmina tiene una alta resistencia a la corrosión ante los agentes mencionados, aún a altas temperaturas (del orden de 800°C). Estos resultados nos indican claramente que las películas de alúmina usadas en los dispositivos sliders estudiados no se encuentran en la fase de alúmina cristalina, sino en alguna fase amorfa de menor resistencia a la corrosión.

A partir de los experimentos de exposición de los sliders a soluciones en diferentes concentraciones de soluciones alcalinas de hidróxido de sodio y bluegold (detergente comercial) utilizadas en función del tiempo y la temperatura se identificaron evidencias claras de corrosión a partir de concentraciones críticas de ambas soluciones.

La concentración crítica de hidróxido de sodio (pH=12.5) bajo condiciones de temperatura de 35°C, para generar corrosión en los recubrimientos de alúmina es de 2N (Conductividad = igual o mayor a 1000 mSiemens/cm²). Concentraciones menores no muestran un ataque evidente sobre el material. Este resultado indica que los fenómenos de corrosión alcalina se activan no solo por el pH son también por la cantidad de iones OH⁻ disponibles para las reacciones de corrosión. Las primeras evidencias de corrosión se encontraron a tiempos del orden de pocos minutos aun a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (35°C). En este caso, la corrosión se presenta preferentemente en las



esquinas de los recubrimientos de alúmina, lo que parece indicar un efecto debido a esfuerzos residuales, los cuales son más intensos en estos puntos, como los sitios de inicio de la corrosión. Los productos de corrosión que se obtienen son AlOOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$. El tipo de corrosión es por picadura que crece de manera exponencial en función del tiempo y de la temperatura.

La corrosión de las capas de alúmina con bluegold (pH=11.4 a 12.5, conductividad 60 A 70 mSiemens/cm²) inicia también preferentemente en las zonas cercanas a los elementos metálicos del slider avanzando como un frente de crecimiento homogéneo. Utilizando temperaturas de ataque similares, los tiempos que requiere el blue-gold para afectar la alúmina son muy superiores a los de los requeridos por la solución de hidróxido de sodio. En este caso, las primeras evidencias de corrosión en los sliders se encontraron a tiempos del orden de 6 horas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (35°C). Los productos de corrosión que se obtienen son preferentemente hidróxidos, fosfatos y sulfatos de aluminio. El tipo de corrosión es homogéneo, y crece también de manera exponencial en función del tiempo y de la temperatura. Sin embargo, la velocidad de corrosión de las capas de alúmina con bluegold es evidentemente menor comparada con la que se presenta con hidróxido de sodio.

En general, los cambios mostrados en los recubrimientos bajo las condiciones de experimentación sugieren la existencia de un nuevo tipo de mecanismo de corrosión en este material de “Baja Temperatura” aparentemente asistido por esfuerzos residuales bajo condiciones alcalinas. Esta conclusión se basa en que no se encuentran reportes de “corrosión” selectiva de alúmina en condiciones de exposición a bajas temperaturas (desde 35°C). La corrosión alcalina de “baja temperatura” es probablemente debida a las condiciones estructurales de la alúmina depositada en los sliders, que de acuerdo a los espectros Raman parece ser una mezcla de fases amorfas y cristalinas de baja temperatura (bohemia, bayerita, etc.). El sustrato formado por AlTiC no se afecta bajo condiciones o ácidas alcalinas, aún cuando se trata de un compuesto de alúmina y carburo de titanio. La conclusión de la resistencia a la corrosión del sustrato es que la alúmina de ese compuesto debe presentar la fase cristalina alfa.

Finalmente, los experimentos de corrosión bajo condiciones ácidas afectaron solo el área de lectura – escritura del sliders quedando sin afectación las capas alúmina.

Las recomendaciones que se desprenden del presente trabajo son las siguientes:

- El uso del químico bluegold debe de ser reemplazado de los procesos de limpieza de sliders por soluciones que tengan pH y conductividades menores a 9 y 600 mSiemens/cm², respectivamente.
- Establecer un procedimiento de modificación del proceso de manufactura de sliders (PCN) para la implementación de procedimientos de control de soluciones en contacto con sliders midiendo los parámetros de pH, conductividad y temperatura. Se recomienda que las soluciones utilizadas en los procesos ya mencionados tengan condiciones:
 - Temperatura de exposición menores de 35°C.
 - Rango de pH de las soluciones entre 6 a 9
 - La conductividad de las soluciones no debe de ser mayor a los 600 mSiemens/cm².
- Implementar en las inspecciones de sliders por microscopia electrónica de barrido, la evaluación del material a diferentes ángulos con la finalidad de identificar cambios de topografía que puedan ser asociados a las primeras etapas de fenómenos de corrosión.

CAPITULO 8. REFERENCIAS

[AND2003] J. M. Anderson “Microstructure of α -alúmina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers” Department of Physics, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden. 117 - 121 (2003).

[AND2004] J. M. Andersson “Low-temperature growth of alúmina” Linköping University, Studies in Science and Technologies. 23 – 28, thesis No 1073 (2004).

[AND2005] J. M. Andersson “Controlling the formation and stability of alumina phases” Plasma and Coatings Physics Division Department of Physics, Chemistry, and Biology Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden Linköping. 25 - 26 (2005).

[BAL2000] J. Baliga “Read-Write Heads Follow Steep Progress Curve” Semiconductor International. (<http://www.semiconductor.net/article/CA47677.html>) (2000).

[CHI1964] A. Chiu, I. Croll, D.E. Heim, R. E. Jones Jr., P. Kasirai, K. B. Klaassen, C. D. Mee, and R. G. Simmons. “Thin-film inductive heads” Journal of Research and Development. 3, 40 (1996).

[HAL1995] M. Halvarsson and S. Vuorinen. “The influence of the nucleation surface on the growth of CVD α -Al₂O₃ and κ -Al₂O₃” Surface Coating Technologies. 76 - 77, 287 (1995).

[HUG2005] M.P. Hughey, R.F Cook and J. Thurn. “Stress stability and thermo-mechanical properties of reactively sputtered alumina films” Journal of Materials Science. 6345 - 6355, 40 (2005).

[HSI1999] R. Hsiao. “Fabrication of magnetic recording heads and dry etching of head materials” Journal of Research and Development. 112 - 117, 43 (1999).

[LAW1993] M.G. Lawson, F. S. Pettit. "Hot corrosion of alumina" Department of Materials Science and Engineering, University of Pittsburgh, Journal. Mat. 1964 - 1971, 8 (1993).

[HUN1956] M.S. Hunter, P. Fowle "Natural and thermally oxide films on aluminum" Journal of the Electrochemical Society. 482 - 485, 103 (1956).

[ODA1997] K. Oda, T. Yoshi. "Hydrothermal Corrosion of Alumina Ceramics" Journal American Ceramic Society. 3233 - 3236, 80 (1997).

[PRE1994] H. G. Prengel, W. Heinrich, G. Roder and K.H. Wendt. "A new class of high performance PVD coatings for carbide cutting tools" Surface Coating Technologies. 25 - 34, 139 (1994).

[RIE2006] J L Riesterer, J K Farrer, N E Munoz, S R Gilliss, N Ravishankar and C B.Carter. "Studying alumina boundary migration using combined microscopy techniques" Journal of Physics. 123 - 126, 26 (2006).

[RUB2001] C. Ruberto "Nature of adsorption on TiC (111) investigated with density-functional calculations Chalmers" University of Technology, Goetteburg, Sweden. 18 - 22 (2001).

[SEI2001] T. Seino and T. Sato. "Aluminum oxide films deposited in low pressure conditions by reactive pulsed dc magnetron sputtering" Journal Vacuum Science Technologies. 634-637, 20 (2002).

[SES2002] K Seshan. "Handbook of Thin-film deposition processes and techniques-principles, methods, equipment and applications". 199 - 203, 2nd Ed. (2002).

[SCH1997] J. M. Schneider. "Controlling the formation and stability of alumina phases" Coatings Physics Division Department of Physics, Chemistry, and Biology Linköping University. 25 – 27 (1997).

[TAK2006] T. Takahashi, S. Tanaka and M. Esashi. "Development of in situ chemical vapor deposition method for an alumina catalyst bed in a suspended membrane micro fuel reformer" Journal of Micromechanics and Microengineering, 13 – 17, 16 (2006).

[ZYW1996] O. Zywitzki, G. Hoetzsch, F. Fietzke, and Goedicke. "Thin-Film Thermo-Mechanical Sensors Embedded In Metallic Structures" Surface Coating Technologies 169, 82 (1996).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL (LA) C. JOSE ESTRADA GONZALEZ TITULADA: "ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD QUÍMICA/TÉRMICA DE LOS MATERIALES DEL DISPOSITIVO DE LECTURA – ESCRITURA DE DISCOS DUROS (SLIDERS)", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECIOCHO DIAS DEL MES DE FEBRERO DEL AÑO DOS MIL OCHO.

Dr. Rafael Ramírez Bon

Dr. José Martín Yáñez Limón

Dr. Juan Muñoz Saldaña

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006336