

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y  
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL

COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS

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

## **UNIDAD QUERETARO**

**“Procesamiento y Caracterización de Recubrimientos Híbridos  
Cerámico-Polímero”**

Tesis que presenta

Josefina Alvarado Rivera

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Codirectores de la Tesis:  
Dr. Juan Muñoz Saldaña  
Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Qro.

Enero 2010

CLASIF.: TA 404.2 A49 2010  
ADQU : CQ-141  
FECHA: 17 - Mayo - 2016  
PROYECTO: DON - 2016

164430-1001

## **Dedicatoria**

*A mis padres y hermanos por todo el amor que me han dado, por su apoyo incondicional a lo largo de todos estos años de trabajo para culminar este mí sueño. Que Dios los bendiga siempre.*

*A mis abuelos Juan Manuel y Josefina que siempre me han otorgado su apoyo y su amor.*

*A mis tíos María, Elvira, Juan Manuel y Luis.*

*A mi tía Margarita que siempre me animo para seguir este camino por todas sus oraciones, que Dios la tenga en su gloria.*

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca de Doctorado.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro por haberme brindado la oportunidad de cursar el programa de Doctorado en Ciencias especialidad en Materiales y por todas las facilidades y apoyos prestados durante mi estancia en el centro.

A mis directores de Tesis, Dr. Rafael Ramírez Bon y Dr. Juan Muñoz Saldaña, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ellos en este tema de tesis, por la confianza que depositaron en mi al aceptarme como su estudiante, por su apoyo y guía en la realización de este trabajo.

A los integrantes de mi comité, Dr. Francisco Espinoza Beltrán, Dr. José Martín Yáñez Limón, Dr. José de Jesús Pérez Bueno y Dr. Luis Gerardo Trápaga Martínez, por sus aportaciones y atinados consejos brindados para el enriquecimiento del trabajo de tesis.

A M. en C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano, M.C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, Q.A. Cyntia Ivett Zúñiga Romero, M.C. Joaquín Márquez Marín, Agustín Galindo Sifuentes y I.Q. Ma. del Carmen Delgado por el apoyo técnico brindado en la realización de este trabajo de Tesis.

A Lic. Irene Amezcua Munguía, Ma. Eugenia Vázquez Chávez, Mónica Hernández Hernández, Margarita Escobosa Molina, Raquel Badillo Barrera y Lic. Elvia Araujo Gudiño por su asistencia en la realización en los trámites administrativos realizados durante mi estancia en el centro.

A mis entrañables amigos Eduardo, Lupita, Miguel y David Lozano por su amistad y apoyo durante este tiempo, por darme ánimo y por todos esos momentos que compartimos durante estos años realizando nuestros estudios.

A todos mis amigos y compañeros que tuve la oportunidad de conocer y que me otorgaron su amistad durante este tiempo y que espero seguir en contacto con ellos en el futuro.

Al Profesor Walter Arnold y su esposa Inge Arnold a quienes tengo un especial cariño por el apoyo y hospitalidad que me brindaron durante la realización de mi estancia en el Fraunhofer Institut for Non-destructive Testing en Saarbruecken, Alemania. En

especial, por todas las cosas que aprendí, los momentos inolvidables y aquellas charlas tan enriquecedoras que compartí con ellos esos tres meses.

A Victor, Claudia y Paco mis amigos de toda la vida que a pesar de la distancia siempre estuvieron conmigo en la realización de este sueño y que los pocos momentos que tuvimos la oportunidad de compartir me llenaban de energía para continuar. Su amistad siempre ha sido parte importante en mi vida.

# Contenido

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>x</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xiii</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Antecedentes.....</b>	<b>3</b>
1.1 Materiales híbridos .....	4
1.2 Híbridos Orgánico-Inorgánicos .....	5
1.2.1 Definición y clasificación de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos.....	6
1.2.2 Sinergia entre componentes y confección de propiedades.....	7
1.2.3 Rutas de procesamiento de híbridos orgánico-inorgánicos.....	7
1.3 El Proceso Sol-Gel.....	11
1.3.1 Marco histórico del proceso Sol-Gel .....	11
1.3.2 Etapas del proceso.....	12
1.3.3 Precursores.....	17
1.4 Obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos por sol-gel .....	18
1.5 Aplicaciones de los materiales híbridos.....	20
1.6 Aplicación de recubrimientos híbridos en la protección de sustratos plásticos.....	23
1.6.1 Sustratos poliméricos para desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles. ....	24
1.6.1.1 Propiedades generales del Polietilen Naftalato (PEN) y del polietilen tereftalato (PET)24	
1.7 Recubrimientos híbridos SiO <sub>2</sub> -PMMA.....	25
1.7.1 Síntesis de híbridos SiO <sub>2</sub> -PMMA y su aplicación en recubrimientos.....	26
1.7.1.1 Inmersión-remoción.....	31
1.7.2 Propiedades mecánicas de recubrimientos híbridos SiO <sub>2</sub> -PMMA.....	33
<b>Capítulo 2 Objetivos.....</b>	<b>35</b>
2.1 JUSTIFICACIÓN .....	36
2.2 OBJETIVO .....	36
2.2.1.1 Objetivos particulares .....	37
<b>Capítulo 3 Aspectos teóricos.....</b>	<b>39</b>
3.1 Indentación Instrumentada.....	40
3.1.1 Indentadores.....	40
3.1.2 Conceptos generales de mecánica de contacto.....	43
3.1.3 Curva carga-desplazamiento .....	45
3.1.4 Análisis de las curvas carga-desplazamiento – Método de Oliver y Pharr []......	47
3.1.5 Nanoidentación en películas delgadas .....	51
3.1.5.1 Módulo elástico.....	51
3.1.5.2 Dureza.....	52
3.1.6 Evaluación de tenacidad a la fractura por nanoindentación.....	56
3.1.6.1 Método pop-in para la medición indirecta de la grieta .....	57
3.1.6.2 Métodos energéticos para estimación de la tenacidad a la fractura. ....	57
3.2 Materiales viscoelásticos .....	60
3.2.1 Mecanismos moleculares .....	60
3.2.2 Propiedades transitorias .....	63
3.2.2.1 Fluencia (Creep) .....	63
3.2.2.2 Relajación de esfuerzos .....	63
3.2.2.3 Ensayos dinámicos.....	64

3.2.3 Modelos constitutivos para sólidos viscoelásticos lineares.....	65
3.2.4 Estándar ISO 14577 “Materiales metálicos – Ensayos de indentación instrumentada para la dureza y parámetros de los materiales” .....	67
3.2.4.1 Fluencia.....	67
3.2.4.2 Relajación de esfuerzos.....	68
3.2.5 Nanoindentación en materiales viscoelásticos .....	69
3.2.5.1 Complianza de fluencia en contacto ( $J_c$ ).....	70
3.3 Microscopía de Fuerza Atómica AFM.....	71
3.4 Microscopía acústica de fuerza atómica (AFAM) .....	72
3.4.1 AFAM modo espectroscópico.....	73
3.4.2 Procedimiento de calibración.....	74
3.5 Desgaste .....	75
3.5.1 Definición de desgaste .....	75
3.5.2 Ensayos de deslizamiento.....	77
3.5.2.1 Términos en desgaste adhesivo.....	77
3.5.3 Desgaste y Fricción en sistemas de recubrimientos.....	79
3.5.3.1 Películas suaves en sustratos duros.....	80
3.5.3.2 Recubrimientos duros sobre sustratos más suaves.....	81
3.5.3.3 Vida de deslizamiento.....	83
<b>Capítulo 4 Metodología .....</b>	<b>85</b>
4.1 Materiales .....	86
4.2 Procedimiento experimental.....	87
4.2.1 Preparación de los recubrimientos híbridos.....	87
4.2.2 Preparación de la solución híbrida - Método A.....	88
4.2.2.1 Solución precursora de SiO <sub>2</sub> .....	88
4.2.2.2 Solución precursora de MMA.....	89
4.2.2.3 Hidrólisis del agente acoplante .....	89
4.2.3 Preparación de la solución híbrida – Método B .....	90
4.2.3.1 Hidrólisis del precursor de sílice y el agente acoplante .....	90
4.2.3.2 Polimerización del metilmetacrilato.....	90
4.2.4 Solución híbrida con nanopartículas y whiskers de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
4.3 Caracterización de los recubrimientos híbridos.....	91
4.3.1 Formación de la red híbrida.....	91
4.3.2 Transmitancia y Reflectancia óptica.....	91
4.3.3 Rugosidad.....	91
4.3.4 Nanoindentación.....	91
4.3.4.1 Calibración de la función de área.....	92
4.3.4.2 Calibración de la complianza del indentador .....	93
4.3.5 Microscopía acústica de fuerza atómica.....	94
4.3.5.1 Espectroscopia acústica de fuerza atómica.....	94
4.3.5.2 AFAM modo imagen .....	97
4.3.6 Resistencia al desgaste .....	97
4.3.6.1 Coeficiente de fricción y vida de deslizamiento.....	97
4.3.6.2 Nanorayado .....	98
<b>Capítulo 5 Resultados y Discusión.....</b>	<b>101</b>
5.1 Serie Agente acoplante – Recubrimientos híbridos preparados con el Método A... 102	
5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo.....	102
5.1.2 Aspecto visual – Microscopía óptica.....	105
5.1.3 Transmitancia y reflectancia .....	106
5.1.4 Espesores.....	107

5.1.5 Propiedades mecánicas medidas por nanoindentación .....	108
5.1.5.1 Módulo reducido.....	108
5.1.5.2 Dureza.....	110
5.1.6 Tenacidad a la fractura de los recubrimientos híbridos sobre sustratos de acrílico .....	112
5.1.6.1 Método de medición directa de la grieta (ICL).....	113
5.1.6.2 Método Pop-in .....	117
5.1.6.3 Método energético .....	120
5.1.7 Estimación de $K_{IC}$ por el método pop-in de recubrimientos con comportamiento de crecimiento exagerado de grieta. ....	122
5.1.8 Vida de deslizamiento y coeficiente de fricción .....	124
5.1.9 Nanorayado.....	129
5.1.9.1 Comportamiento viscoso .....	131
5.2 Serie agente acoplante - Recubrimientos híbridos preparados por el Método B.....	134
5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo .....	134
5.2.2 Propiedades mecánicas: Dureza y Módulo de elasticidad. ....	135
5.2.3 Estimación de las propiedades elásticas mediante microscopía acústica de fuerza atómica. ....	138
5.2.3.1 Determinación de las frecuencias de resonancia de contacto. ....	138
5.2.3.2 AFAM modo imagen.....	141
5.2.4 Comportamiento viscoelástico.....	145
5.2.4.1 Fluencia y relajación de esfuerzos .....	145
5.2.4.2 Complianza de fluencia en contacto. ....	146
5.3 Serie MMA .....	150
5.3.1 Dureza y módulo elástico.....	150
5.3.2 Comportamiento viscoelástico.....	151
5.4 Recubrimientos Serie Híbrido Reforzado.....	154
5.4.1 Espectroscopia de transmitancia y reflectancia.....	154
5.4.2 Caracterización de las propiedades mecánicas por nanoindentación.....	155
5.4.2.1 Dureza.....	155
5.4.3 Coeficiente de fricción y vida de deslizamiento. ....	157
5.4.4 Nanorayado.....	159
5.5 Serie PET-PEN .....	163
5.5.1 Espectroscopia de infrarrojo. ....	163
5.5.2 Espectroscopia de Transmitancia y Reflectancia. ....	164
5.5.3 Rugosidad .....	165
5.5.4 Propiedades mecánicas por nanoindentación.....	166
5.5.4.1 Sistema PET/Híbrido .....	166
5.5.4.2 Sistema PEN/Híbrido.....	167
5.5.5 Comportamiento viscoelástico. ....	168
5.5.6 .....	172
<b>Capítulo 6 Conclusiones.....</b>	<b>173</b>
<b>Perspectivas.....</b>	<b>177</b>
<b>Apéndice A .....</b>	<b>178</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>179</b>



# LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Los materiales híbridos combinan propiedades de dos o más materiales monolíticos, o un material y espacio. Puede incluir materiales como espumas y redes, emparedados y compósitos particulados o fibrosos.....	4
Fig. 2	Mural de guerreros mayas en Bonampak. ....	6
Fig. 3	Esquema de las diferentes rutas de procesamiento para la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánico [11]. ....	9
Fig. 4	Visión general simplificada del proceso sol-gel de primera generación [20]. ....	12
Fig. 5	Comportamiento de la polimerización de la sílice. En solución ácida (las partículas crecen en tamaño); en solución ácida sin sales, las partículas se agregan en redes tridimensionales formando geles.....	14
Fig. 6	Formación de anillos y cadenas por un monómero bifuncional: (a) dímero, (b) cadena y (c) anillo [15]. ....	15
Fig. 7	Esquema representativo del procesamiento de películas y monolitos por sol-gel [15]. ....	17
Fig. 8	Esquema simplificado del proceso sol-gel de segunda generación [20]. ....	19
Fig. 9	Diferentes formas estructurales de los silsesquioxanos [25]. ....	21
Fig. 10	Esquema representativo de la formación de enlaces siloxano durante la condensación del TEOS hidrolizado.....	27
Fig. 11	Diagrama triangular para el sistema TEOS-Etanol-Agua que muestra las relaciones molares requeridas para la obtención de monolitos, películas y/o fibras.....	28
Fig. 12	Etapas del proceso de inmersión-extracción [44]. ....	32
Fig. 13	a) Gráfica de dureza contra profundidad de contacto obtenido por medio del Hysitron Triboscope para un recubrimiento de composición 1:0.5:1.0 TEOS: TMSPM: PMMA; b) Gráfica de la rugosidad de la superficie del recubrimiento que es menor a 1 nm, de composición 1:1:0.5 de TEOS:MMA:TMSPM.....	33
Fig. 14	a) Curva típica de un ciclo de carga-descarga de un ensayo de nanoindentación, b) representación esquemática de los componentes básicos de un sistema de indentación instrumentada.....	41
Fig. 15	Esquema de la geometría del indentador Berkovich. ....	42
Fig. 16	Esquema representativo del contacto entre un indentador rígido y un espécimen plano con módulo elástico $E_s$ [50]. ....	44
Fig. 17	Geometría del contacto con un indentador cónico [50]. ....	45
Fig. 18	a) Representación esquemática de la geometría del indentador y la superficie del espécimen b) Curva de carga-desplazamiento de un ensayo de indentación .....	47

Fig. 19	Ejemplos esquemáticos de curvas $P-h$ de materiales con diferente respuesta y propiedades: a) Sólido elástico, b) Sólido frágil, c) Sólido dúctil, d) Sólido cristalino, e) Sólido frágil con formación de grietas durante la carga y f) un polímero que presenta el fenómeno de fluencia. ....	48
Fig. 20	Esquema representativo del proceso de carga-descarga durante un ensayo de indentación.....	49
Fig. 21	Esquema representativo de la contribución de ambos sustrato y película al valor de $E^*$ medido experimentalmente. ....	52
Fig. 22	Zona plástica del sistema: a) película sobre sustrato duro, b) película sobre sustrato suave. ....	53
Fig. 23	Esquema de los procesos ocurridos durante el ensayo de indentación en películas duras y suaves. ....	55
Fig. 24	Diagrama esquemático que muestra la apertura de las grietas radiales y medias por un indentador piramidal triangular en la superficie del material frágil.....	58
Fig. 25	Representación esquemática de un ensayo de nanoindentación con evento de pop-in y su respectiva estimación de la energía liberada de acuerdo al método de Li <i>et al.</i> [82].....	59
Fig. 26	Representación esquemática del modelo de Chen <i>et al.</i> [84] para la estimación de la energía disipada en la fractura. ....	60
Fig. 27	Variación de la velocidades de cambio de conformación en función de la temperatura para los tres regímenes elástico, viscoelástico y viscoso [85].....	62
Fig. 28	Representación esquemática de la respuesta de un material viscoelástico a un esfuerzo sinusoidal.....	64
Fig. 29	a) Modelo de Maxwell, b) Modelo de Kelvin-Voigt, c) Modelo de un sólido viscoelástico lineal y d) Modelo de Wiechert.....	66
Fig. 30	a) Ejemplo de un ciclo de carga utilizado para un ensayo de fluencia, b) esquema de la curva de profundidad en función del tiempo del ensayo de nanoindentación.....	68
Fig. 31	Curva típica de la variación de la fuerza aplicada en función del tiempo para un ensayo de relajación de esfuerzos.....	69
Fig. 32	Gráfica de la complianza de fluencia en función del tiempo de un material viscoelástico con respuesta lineal [92].....	70
Fig. 33	Esquema de las fuerzas de interacción entre el cantiléver, la punta y la superficie de la muestra. ....	74
Fig. 34	Esquemas de los modos de desgaste: a) desgaste abrasivo, b) desgaste adhesivo; c) desgaste de flujo; d) desgaste por fatiga; e) desgaste corrosivo; f) desgaste corrosivo por delaminación; g) desgaste corrosivo; h) desgaste corrosivo; e i) desgaste de fundido [98].....	76
Fig. 35	Esquema que presenta las desviaciones relativas a una superficie ideal [100].....	79
Fig. 36	Condiciones del contacto macromecánico para diferentes mecanismos que afectan la fricción entre una esfera rígida que se desliza sobre una superficie plana recubierta [101].....	80

Fig. 37	Condiciones del contacto macromecánico para diferentes mecanismos que influyen el desgaste cuando un deslizador esférico duro se mueve sobre una superficie plana recubierta. ....	82
Fig. 38	Curva experimental de un ensayo típico de vida de deslizamiento que muestra las diferentes etapas del mismo.....	84
Fig. 39	Esquema del procesamiento de los recubrimientos híbridos por sol-gel. ....	88
Fig. 40	Esquema del sistema de nanoindentación Hysitron Ubi1.....	92
Fig. 41	Arreglo experimental del microscopio de fuerza atómica para el modo acústico. ....	95
Fig. 42	a) Valores de amplitud y la frecuencia aplicada durante el ciclo de carga y descarga y b) ciclo de carga y descarga del cantiléver sobre la muestra. ....	96
Fig. 43	Tribómetro pin-on-disc utilizado en las mediciones de vida de deslizamiento y coeficiente de fricción. ....	98
Fig. 44	a) Esquema del ensayo de nanorayado sobre la superficie del recubrimiento; b) Irregularidades de un perfil de la cavidad formada en uno de los recubrimientos de los ensayos de nanorayado.....	99
Fig. 45	a) Imagen de AFM de una de las cavidades maquinadas en la superficie del recubrimiento, b) Análisis de la imagen aislando la zona desgastada para calcular su volumen utilizando el programa WSxM [103].....	99
Fig. 46	Espectros de infrarrojo de los recubrimientos obtenidos mediante el método A en la serie de variación de agente acoplante.....	103
Fig. 47	Gráficos de las deconvoluciones del espectro de FTIR en la región de $1300$ a $1000\text{ cm}^{-1}$ para los recubrimientos a todas las composiciones secados a $80^{\circ}\text{C}$ por 3 horas. ....	104
Fig. 48	Gráficas las deconvoluciones del espectro de FTIR en el intervalo de $1300$ a $1000\text{ cm}^{-1}$ para los recubrimientos a todas las composiciones secados a $90^{\circ}\text{C}$ por 6 horas.....	104
Fig. 49	Micrografías de los recubrimientos híbridos sobre sustratos de acrílico a) 5903, b) 10903, c) 15903 y d) 20903. ....	105
Fig. 50	Micrografías de la superficie de los recubrimientos híbridos sobre sustrato de vidrio a) 5903, b) 10903, c) 15903 y d) 20903. ....	106
Fig. 51	Espectros de transmisión óptica en la región de UV-Vis de algunos de los recubrimientos híbridos sobre acrílico.....	107
Fig. 52	Modulo de elasticidad reducido, $E_r$ , de los recubrimientos sobre a) sustrato de vidrio y b) sustrato de acrílico en función del contenido de agente acoplante. ....	109
Fig. 53	Gráficas de modulo reducido en función de la profundidad relativa de indentación de las muestras 5903 y 15803 sobre vidrio en las que se observa la existencia de una capa interna de menor valor en módulo elástico.....	110
Fig. 54	Dureza de los recubrimientos sobre los sustratos de referencia A) vidrio y B) acrílico.....	111

Fig. 55	Imágenes de SPM de a) una serie de indentaciones realizadas en el recubrimiento 5806; b) El crecimiento exagerado de grieta en una indentación en la muestra 5903. ....	113
Fig. 56	Imágenes de AFM de las indentaciones realizadas para la medición de la longitud de la grieta para la estimación de la tenacidad a la fractura de los recubrimientos. ....	114
Fig. 57	Método de análisis de las huellas de indentación para medir la longitud de la grieta basado en el análisis de los perfiles de la superficie para la identificación de la apertura de la grieta (COD), a) Imagen de AFM de una huella de indentación y los perfiles de grieta trazados, b) perfiles de la superficie a la mitad, al final y después de la punta de la grieta. ....	115
Fig. 58	Curva carga-penetración de una indentación donde se presenta el evento de doble pop-in. ....	118
Fig. 59	Representación esquemática del evento de doble pop-in durante el ensayo de nanoindentación. ....	119
Fig. 60	Curva carga-desplazamiento donde se observa la presencia de un pop-in en la descarga del ensayo realizado a una carga máxima de 2000 $\mu\text{N}$ de la muestra 10806. ....	120
Fig. 61	Curva $W_f$ -penetración de la indentación realizada a 2900 N para el recubrimiento 10906. La gráfica insertada muestra la curva carga-penetración correspondiente. ....	121
Fig. 62	Gráficas de vida de deslizamiento de los recubrimientos con mejor resistencia al desgaste a) sobre vidrio y b) sobre acrílico. ....	125
Fig. 63	Imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos a) 5806, b) 5906, c) 10803, d) 10806, e) 10903 y f) 10906 sobre acrílico. ....	126
Fig. 64	Micrografías de la zona de desgaste de la superficie del recubrimiento 10903 sobre A) acrílico y B) vidrio. ....	127
Fig. 65	Micrografía de la superficie de la zona de desgaste del recubrimiento 10906 sobre acrílico. ....	128
Fig. 66	Micrografía de la superficie de la zona de contacto terminado el ensayo de vida de deslizamiento de la muestra 5906. ....	128
Fig. 67	Imágenes de SPM de las superficies de desgaste de los recubrimientos sobre acrílico: a) 15803, b) 15806, c) 15903, d) 15906, e) 20803, f) 20806 y g) 20903. ....	129
Fig. 68	Imágenes de SPM de algunas cavidades y los respectivos perfiles de superficie de los recubrimientos: a) 15803, b) 15903 y d) 20803. ....	131
Fig. 69	Gráfica de porcentaje de fluencia ( $\%C_{IT}$ ) en función del contenido de agente acoplante para los recubrimientos híbridos sobre sustrato de acrílico. ....	133
Fig. 70	Espectros de FT-IR de los recubrimientos híbridos más representativos preparados por el método B. ....	135
Fig. 71	Ciclo de carga-descarga utilizado para los ensayos de nanoindentación en los recubrimientos híbridos MB. ....	136

Fig. 72	Curvas de dureza del compósito en función de la profundidad relativa de indentación y el ajuste al modelo efectivo de trabajo de indentación para estimar la dureza de la película. ....	137
Fig. 73	Gráfica de $E_r$ en función de la profundidad relativa de indentación de los recubrimientos ensayados. ....	138
Fig. 74	Resonancias de contacto del primer modo de flexión de las muestras analizadas. ....	139
Fig. 75	Variación de las frecuencias de resonancia de contacto para a) el primer y b) segundo modos de flexión en función del orden de medición de las muestras. ....	141
Fig. 76	Imágenes de altura, amplitud y fase de los recubrimientos a) 5806, b) 20806, c) 5906 y d) 20906. ....	143
Fig. 77	Imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos híbridos a) 5806Mb, b) 20806MB, c) 5906Mb y d) 20906MB. ....	144
Fig. 78	a) Fluencia y b) Relajación de esfuerzos de los recubrimientos híbridos sobre vidrio. ....	145
Fig. 79	Esquema del ensayo de nanoindentación tomando en cuenta la estructura del híbrido $\text{SiO}_2$ -PMMA cuando es más compacto y poco espacio para fluir y viceversa. ....	146
Fig. 80	Curvas de $J_c(t)$ a diferentes cargas para todos los recubrimientos analizados. En las cuales se observa el carácter viscoelástico no lineal del recubrimiento híbrido. ....	147
Fig. 81	a) Comparación de la complianza de fluencia $J_c(t)$ , de los recubrimientos secados a una misma temperatura y a diferente tiempo a ambas composiciones de TMSPM utilizando una carga de 500 N; b) Comparación de la complianza de $J_c(t)$ de los recubrimientos de ambas composiciones y diferente temperatura de secado. ....	149
Fig. 82	a) Variación de la dureza del compósito $H_c$ en función de la profundidad relativa de indentación, donde la línea continua es el ajuste al modelo efectivo de trabajo de indentación. b) Variación del módulo reducido de la muestra en función de la profundidad relativa de indentación y la ecuación de ajuste utilizada para estimar el valor de $E_f$ . ....	151
Fig. 83	Gráfica de la variación del porcentaje de fluencia y de relajación de esfuerzos en función del contenido de MMA. ....	152
Fig. 84	Gráficas de la variación de la complianza de fluencia en contacto en función del tiempo a diferentes cargas para las muestras a) 1:0.05, b) 1:1, c) 1:0.15 y d) 1:0.2 relación molar TEOS:MMA. ....	153
Fig. 85	Espectros de transmisión óptica de los recubrimientos híbridos y el sustrato de acrílico. ....	155
Fig. 86	Dureza de los recubrimientos híbridos con y sin whiskers de $\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.1% e.p. sobre sustratos de acrílico. ....	156
Fig. 87	Vida de deslizamiento de los recubrimientos sin y con nanopartículas y whiskers de alúmina. ....	158

Fig. 88	Micrografías de la zona de desgaste después de finalizado el ensayo de vida de deslizamiento de los recubrimientos híbridos: a) sin reforzamiento, b) $\text{SiO}_2\text{-PMMA-0.1wAl}_2\text{O}_3$ sobre acrílico, c) $\text{SiO}_2\text{-PMMA-0.1wAl}_2\text{O}_3$ sobre vidrio y d) $\text{SiO}_2\text{-PMMA-0.1pAl}_2\text{O}_3$ sobre vidrio. ....	159
Fig. 89	Imágenes de AFM de las cavidades formadas y sus perfiles después de las pruebas de desgaste a) Híbrido $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ , b) $\text{SiO}_2\text{-PMMA-0.05pAl}_2\text{O}_3$ , c) $\text{SiO}_2\text{-PMMA-0.1pAl}_2\text{O}_3$ y d) $\text{SiO}_2\text{-PMMA-wAl}_2\text{O}_3$ . ....	161
Fig. 90	Valores del volumen perdido por desgaste después de la prueba de nanorayado de los recubrimientos híbridos y el sustrato de acrílico. ....	162
Fig. 91	Espectros de FT-IR de los recubrimientos híbridos secados a las diferentes condiciones de secado utilizadas. ....	164
Fig. 92	Espectros de transmitancia de los sistemas a) PEN/híbrido y b) PET/ híbrido. ....	165
Fig. 93	Imágenes de AFM de la superficie de a) PET sin recubrir, b) PET/recubrimiento híbrido, c) PEN sin recubrir y d) PEN/recubrimiento híbrido. ....	166
Fig. 94	a) Gráfica de dureza en función de la profundidad relativa de indentación del recubrimiento sobre PET y el ajuste al modelo efectivo de trabajo de indentación; b) Gráfica de Módulo reducido en función de la profundidad de contacto del sustrato con y sin recubrimiento. ....	167
Fig. 95	Gráficas de a) módulo reducido, $E_r$ , y b) dureza en función de $h_c$ para el sustrato de PEN y el sistema PEN/Híbrido.....	168
Fig. 96	Gráficas de la complianza de fluencia en función del tiempo para el sustrato de PET y el sistema PET/recubrimiento híbrido evaluados con puntas de dos geometrías a) y b) Berkovich; c) y d) cónica. ....	170
Fig. 97	Curva de carga y descarga del ensayo de nanoindentación en el sistema PET/Híbrido realizado a $768 \mu\text{N}$ . ....	171

## LISTA DE TABLAS

Tabla I.	Comparación de las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos [11].	8
Tabla II	Comparación entre las propiedades del PET y PEN .	25
Tabla III.	Series de recubrimientos SiO <sub>2</sub> -PMMA procesados y parámetros de procesamiento	87
Tabla IV.	Relación de las muestras analizadas por espectroscopia acústica de fuerza atómica.	96
Tabla V.	Espesores de los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de acrílico y vidrio.	108
Tabla VI.	Valores de $K_{IC}$ y $c$ obtenidos mediante la medición directa de la grieta.	117
Tabla VII.	Valores de $K_{IC}$ y longitud de grieta estimados por el método de pop-in.	119
Tabla VIII.	Valores de $K_{IC}$ obtenidos mediante el método $W_f$ -dp.	122
Tabla IX.	Valores de $K_{IC}$ y $c$ determinados con el método pop-in para los recubrimientos con comportamiento de crecimiento exagerado de grieta.	123
Tabla X.	Valores de volumen removido para los recubrimientos híbridos sobre acrílico.	130
Tabla XI.	Valores de porcentaje de fluencia para los recubrimientos híbridos sobre vidrio.	132
Tabla XII.	Valores de $H_f$ de los recubrimientos híbridos de la serie MB.	137
Tabla XIII.	Valores de rigidez de contacto de las muestras analizadas.	141
Tabla XIV.	Valores de dureza y módulo reducido de los recubrimientos híbridos a las diferentes relaciones molares de MMA.	151
Tabla XV.	Valores de dureza de los recubrimientos con nanopartículas y whiskers de alúmina.	156

## RESUMEN

Los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA presentan propiedades como dureza mayor a plásticos como el PMMA, baja rugosidad, bajo coeficiente de fricción y alta transparencia, que lo hacen atractivo para su aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos sobre sustratos flexibles como los OLED's. Este trabajo de tesis se enfoca en la obtención de recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA por Sol-Gel sobre sustratos plásticos flexibles como el polietilen naftalato (PEN) y polietilen tereftalato (PET), además de vidrio y acrílico, mejorando las propiedades mecánicas y tribológicas de los sustratos plásticos. Se utilizaron tetraetil ortosilicato (TEOS) y metil metacrilato (MMA), como precursores de SiO<sub>2</sub> y PMMA, respectivamente y 3-trimetoxisilil propil metacrilato (TMSPM) como agente acoplante. Las soluciones híbridas fueron depositadas por inmersión-remoción. Se realizó la caracterización por espectroscopia de infrarrojo de la formación del material híbrido. Se realizaron cuatro series de recubrimientos, donde se evaluaron las propiedades mecánicas de las películas por nanoindentación y de resistencia al desgaste en un tribómetro pin-on-disc y nanorayado utilizando la punta de diamante del nanoindentador. En la primera serie se estudió el efecto del contenido de TMSPM, para una composición fija de TEOS:MMA, así como de la temperatura y el tiempo de secado en las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste de los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio y acrílico. Se observó que a menores contenidos de agente acoplante la dureza y el módulo de elasticidad disminuyen a valores de alrededor de 1 GPa y 6 GPa, respectivamente. En los recubrimientos sobre acrílico se observó que a menor contenido de TMSPM aumenta el comportamiento frágil de la película. Se propusieron tres métodos para la evaluación de la tenacidad a la fractura de los mismos a partir de los datos experimentales obtenidos por nanoindentación. En la segunda serie se agregaron nanopartículas y whiskers de alúmina en 0.05 y 0.1% en peso, observándose un aumento en la resistencia al desgaste medido por nanorayado y vida de deslizamiento. En la tercera serie se evaluó la variación de la dureza, módulo elástico y comportamiento viscoelástico en función del contenido de MMA. En la última serie se compararon las propiedades mecánicas de los sustratos de PET y PEN con y sin recubrimiento híbrido, mostrándose un incremento significativo en la dureza del sistema híbrido/PET aumentándose la dureza del sustrato en 6 veces.



## ABSTRACT

SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid coatings have shown some interesting properties like higher hardness than other plastics as PMMA, low surface roughness, low friction coefficient and high transparency. These properties are attractive to be applied on the fabrication of electronic devices on flexible substrates like OLED's. This work focuses on the hybrid SiO<sub>2</sub>-PMMA synthesis by Sol-gel process on flexible polymers like poly(ethylene naphthalae), PEN, and poly(ethylene therephthalate) PET, corning glass and acrylic were also used. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and methyl methacrylate (MMA) were used as SiO<sub>2</sub> and PMMA precursors, respectively. The organoalcoxysilane 3-trimetoxylyl propyl methacrylate (TMSPM) was used as coupling agent. The obtained hybrid solutions were deposited by dip coating on the aforementioned substrates. Fourier-transformed infrared spectroscopy was performed on hybrid coated silicon to corroborate the formation of the hybrid material. Four different sets of coatings were synthesized. All of them were evaluated in terms of the mechanical performance measured by nanoindentation and abrasion resistance measured with a pin-on-disc tribometer and by nanoscratching the surface with the nanoindenter diamond tip. In the first set of coatings the effect of both the TMSPM content for a fixed TEOS:MMA molar ratio and the drying temperature and time were evaluated. The results showed that the hardness and elastic modulus attain higher values at the lowest values of TMSPM content for both coatings on acrylic and glass. For the coatings on acrylic TMSPM acts as a toughening agent increasing this effect at values higher than 1:0.15 TEOS:TMSPM molar ratio. Three methods for the estimation of the fracture toughness from both direct imaging of the nanoindentation imprints and the loading-unloading curves were explored. For the second set of coatings, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and whiskers were added to the hybrid solution observing and improvement on the wear resistance measured by nanoscratching and in terms of sliding life. On the third set the effect of the MMA molar concentration on the hardness, elastic modulus and viscoelastic behavior was evaluated. The results showed that from a MMA content of 0.5 to 0.15 the hardness, elastic modulus, creep and stress relaxation ratios are no significantly affected. Finally, PEN and PET were coated and tested its mechanical performance showing that the hybrid coating increases the hardness of the PET substrate about 6 times keeping the substrate transparency.

# INTRODUCCIÓN

Los híbridos orgánico-inorgánicos son materiales que por sus características únicas ofrecen una amplia gama de posibilidades de ser utilizados en áreas como óptica, microelectrónica, biología, así como en membranas, sensores o recubrimientos protectores. A este respecto, propiedades de resistencia a la abrasión, impermeabilidad al oxígeno y resistencia a los rayos UV son las características importantes a considerar para su aplicación en el mejoramiento de las propiedades superficiales de materiales como los polímeros. Estas características son posibles debido a la unión a escalas nanométricas e incluso molecular de los componentes brindando así la oportunidad de procesar materiales con características especiales para aplicaciones específicas.

Uno de los eventos que impactó de manera contundente en el desarrollo de este tipo de materiales fue el surgimiento de proceso sol-gel que desde hace más de 3 décadas empezó a desarrollarse, explorando la posibilidad de procesar vidrios con composiciones no alcanzables mediante el procesamiento de polvos. En los años ochenta surge la inquietud de modificar este método para incorporar moléculas orgánicas dando surgimiento a nuevos materiales llamados “ceramer”, “ormosils” u “ormocers”, una nueva serie de materiales “híbridos orgánico-inorgánicos”[1,2]. Otra ventaja que presentan este tipo de materiales es que pueden ser pre-diseñados dependiendo de las aplicaciones a las cuales se va a proyectar o si se utilizará en bulto o en recubrimiento.

A este respecto, los sustratos plásticos han tomado relevancia en los últimos años para su aplicación en la industria de la optoelectrónica. Esto se debe a propiedades que le proporcionan ventaja sobre otros materiales como cerámicos o metales, una de ellas es la transparencia, alta tenacidad a la fractura, flexibilidad y baja densidad. Sin embargo presenta desventajas como poca resistencia al rayado, al desgaste, inestabilidad dimensional térmica, etc. Pero se ha encontrado que mediante la modificación de las propiedades de la superficie del material es posible mejorar el desempeño del plástico, sin necesidad de modificar el material en bulto.

En este trabajo se presenta la investigación realizada en el procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos de SiO<sub>2</sub>-PMMA sobre sustratos de vidrio, acrílico comercial, polietilen-naftalato y polieliten-tereftalato. Así como su caracterización estructural y de comportamiento mecánico evaluado por nanoindentación.



En la primera parte del trabajo se estudió el efecto del agente acoplante en las propiedades mecánicas de los recubrimientos híbridos depositados sobre sustratos de referencia como el vidrio y el acrílico comercial. Se evalúan la dureza, módulo elástico, comportamiento viscoelástico, además de la resistencia al desgaste. Además se utilizó la técnica Microscopía acústica de fuerza atómica para la evaluación de las propiedades elásticas en la superficie de los recubrimientos híbridos.

También se estudió el efecto de la variación del contenido de fase orgánica en las propiedades mecánicas y comportamiento viscoelástico de los recubrimientos medido por nanoindentación. En este caso, tanto la concentración de agente acoplante como las condiciones de secado se mantuvieron constantes y se depositaron sobre sustratos de vidrio.

Además, se exploró la posibilidad de agregar nanopartículas cerámicas al híbrido  $\text{SiO}_2$ -PMMA. Para este trabajo se utilizaron nanopartículas y whiskers de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se estudió su efecto en la transparencia y la resistencia al desgaste de los recubrimientos. Para dichos efectos, se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de nanopartículas y fueron depositadas por inmersión-remoción sobre sustratos de acrílico y vidrio.

Por último, se prepararon recubrimientos híbridos sobre sustratos de polietileno naftalato y polietileno tereftalato, que son plásticos que tienen uso potencial en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles. En esta serie de ensayos se evaluaron la transparencia y propiedades mecánicas del sistema híbrido-sustrato.

# **Capítulo 1**

## **Antecedentes**

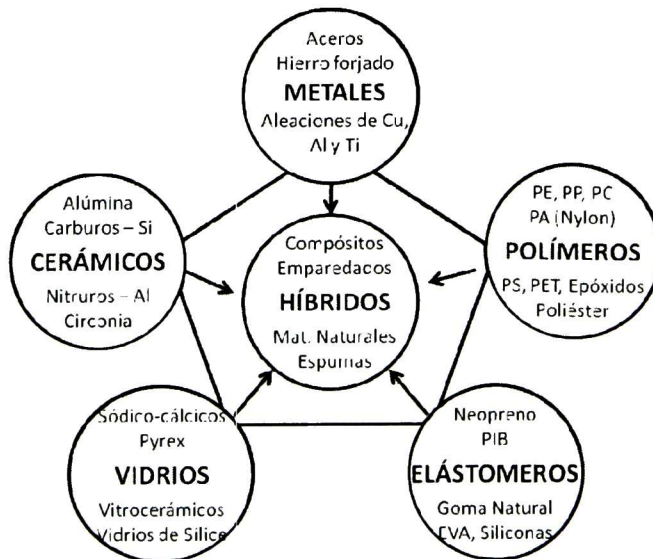


## 1.1 Materiales híbridos

La necesidad de desarrollar nuevos materiales para que cumplan con las necesidades cada vez más específicas de las diferentes áreas de la tecnología como: electrónica, óptica, mecánica, biología, medicina, etc., ha generado que en el campo de la ciencia se busque la forma de combinar materiales de diferente clase para obtener propiedades únicas. Lo que se espera de esta combinación de materiales es la superposición de las propiedades individuales de cada uno, donde el nuevo material será un *híbrido*. En la Fig. 1 se muestra lo anterior como una forma de vislumbrar las posibilidades para formar nuevos materiales híbridos, compósitos, espumas, etc. F.X. Krom *et al.*[3] definieron un material híbrido como una combinación de dos o más materiales en una geometría y escala predeterminada, sirviendo de manera óptima a un propósito específico en ingeniería, que se puede traducir en la siguiente ecuación:

$$A + B + \text{forma} + \text{escala} \quad \text{Ec. 1}$$

Esto permite escoger entre una amplia gama de opciones de A y B, incluyendo la posibilidad de que uno o más de ellos sea un gas o simplemente espacio.



**Fig. 1** Los materiales híbridos combinan propiedades de dos o más materiales monolíticos, o un material y espacio. Puede incluir materiales como espumas y redes, emparedados y compósitos particulados o fibrosos [4].



## 1.2 Híbridos Orgánico-Inorgánicos

En 1985 los trabajos realizados por H. Schmidt [5] y Hao-Hsin Huang *et al.* [6] fueron los pioneros en el desarrollo de una nueva generación de materiales. Esta inquietud surgió como una necesidad de obtener materiales para aplicaciones específicas que ninguno de los componentes por separado satisface. Esto dio como resultado el desarrollo de materiales compuestos o compósitos como por ejemplo los plásticos reforzados con fibras. Sin embargo, este tipo de modificaciones son a escala macroscópica. Una de las preguntas que estos autores se hicieron fue: ¿es posible combinar dos materiales diferentes a escala atómica? ¿Será posible obtener nuevas propiedades? Y si esto es posible ¿Qué tan fácil será obtenerlos mediante técnicas de procesamiento sencillas que puedan ser adaptadas a producción a gran escala?

En un primer acercamiento H. Schmidt [5] exploró la posibilidad de combinar ambas estructuras orgánica e inorgánica mediante el estudio físico y químico de los procesos de formación de redes de vidrios de óxidos comunes y de polímeros. En el primer caso, el grupo que forma la red es el enlace metal óxido (Me-O-Me). Para polímeros hay diferentes grupos de entrecruzamiento como  $-C\equiv C-$ ,  $\equiv C-O-$ ,  $-CO-N=$ ,  $\equiv C-N=$  y otros, por ejemplo para las siliconas el grupo formador de la red es  $\equiv Si-O-Si\equiv$  y en algunos casos  $-O-Si-C\equiv$ . Este último es un caso especial de entrecruzamiento orgánico-inorgánico si el grupo funcional de la silicona se define como inorgánico [5]. A partir de esto, Schmidt logró sintetizar materiales sólidos no-cristalinos a partir de la formación de enlaces químicos entre componentes orgánicos e inorgánicos por el proceso sol-gel, el cual se verá a detalle más adelante. Este autor nombra a estos materiales “ormosils” aunque después los renombraron como “Ormocers” y estos son marca registrada del Fraunhofer Institut en Würzburg, Alemania. Inicialmente, se comenzaron a preparar híbridos mediante la incorporación de compuestos polímero/oligoméricos con vidrios de silicio obteniendo materiales transparentes y flexibles [6,7]. Una de las grandes ventajas de estos materiales “híbridos” es que se combinan la rigidez de los materiales cerámicos reemplazando su fragilidad con la elasticidad de los polímeros, donde las propiedades mecánicas dependerán de la relación de orgánicos e inorgánicos del material.



Cabe mencionar que, dentro del contexto histórico un material fabricado por los artesanos Mayas en el siglo VIII conocido como “azul maya”, el cual se puede encontrar en murales, esculturas y cerámica de Mesoamérica[8], puede ser considerado uno de los primeros materiales híbridos orgánico-inorgánicos fabricados por el hombre.[9] En la Fig. 2 se muestra un mural de las ruinas de Bonampak, México donde puede apreciarse el color azul brillante del pigmento azul maya. Este material posee características muy especiales, ya que ha resistido el ambiente inhóspito de la selva conservando ese tono azul vívido por más de doce siglos [9]. Este pigmento tan especial, es obtenido mediante la mezcla de un pigmento orgánico, el índigo, y la paligorskita que es una arcilla natural, la cual protege a las moléculas orgánicas del pigmento que están molecularmente aisladas formando enlaces de hidrogeno dentro de la red inorgánica [8,9].



Fig. 2 Mural de guerreros mayas en Bonampak.

### 1.2.1 Definición y clasificación de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

En 1994, Clément Sanchez y François Ribot [10] propusieron una definición para los materiales híbridos orgánico-inorgánicos que se ha utilizado a partir de ese momento hasta los presentes días. Los híbridos orgánico-inorgánicos son nanocompuestos con componentes orgánicos e inorgánicos íntimamente mezclados, donde al menos uno de los dominios de un componente esta en el rango de pocos Å a varios nanómetros. Donde, las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de la contribución individual de ambas fases, sino también el rol importante que juegan las interfaces entre ambas. La

naturaleza de estas interfaces ha sido usada para dividir de manera amplia este tipo de materiales en dos clases [10]:

*Clase I.-* Sistemas donde las moléculas orgánicas, oligómeros o polímeros orgánicos con bajo peso molecular están embebidos en matrices inorgánicas. Estos están unidos mediante enlaces débiles como enlaces de hidrógeno, van der Waals o enlaces iónicos proporcionándole la cohesión necesaria a la estructura.

*Clase II.-* Las dos fases están unidas químicamente por enlaces covalentes o ión-covalente.

### 1.2.2 Sinergia entre componentes y confección de propiedades

Los compuestos inorgánicos como los cerámicos, vidrios y metales en conjunto con los compuestos orgánicos como son los polímeros han sido estudiados ampliamente. Por lo que para la gran mayoría de estos materiales sus propiedades físicas, químicas, mecánicas, ópticas, estabilidad térmica, etc., son bien conocidas. En la **Tabla I** se presentan las propiedades generales de los materiales orgánicos e inorgánicos. A partir del conocimiento de las propiedades de ambos componentes es posible predecir las propiedades del nuevo material híbrido a sintetizar e incluso con la facultad de poder “confeccionar” según se desee las propiedades del material híbrido. Las propiedades del material resultante estarán entre aquellas de sus componentes originales y como consecuencia estarán superadas por la relación de contenido entre orgánico e inorgánico.

### 1.2.3 Rutas de procesamiento de híbridos orgánico-inorgánicos

Clément Sanchez *et al.* [11] propusieron un esquema general que engloba los principales métodos de la química inorgánica suave para la síntesis de híbridos, el cual es presentado en la Fig. 3, además de sus posibles aplicaciones dependiendo de la ruta química de procesamiento. En el diagrama se presentan tres diferentes métodos o caminos a seguir y estos a su vez se dividen en diferentes rutas, las cuales se describen a continuación.

**Método A:** En esta categoría se incluyen la técnica convencional de sol-gel, rutas basadas en la química suave, el uso de precursores polifuncionales y síntesis hidrotérmica.





**Ruta A1:** Aplicación de técnicas convencionales de sol-gel para obtener redes híbridas amorfas a través de la hidrólisis de alcóxidos metálicos orgánicamente modificados o haluros metálicos condensados con o sin alcóxidos metálicos simples. Estas técnicas son simples y de bajo costo. Los materiales obtenidos pueden presentar una infinidad de microestructuras, pueden ser transparentes y fácilmente pueden obtenerse como películas o material en bulto. Generalmente son polidispersos en tamaño y localmente heterogéneos en composición química. Sin embargo, son baratos, muy versátiles, presentan muchas aplicaciones interesantes y en consecuencia pueden convertirse en productos comerciales en forma de película, polvos o monolitos.

**Tabla I.** Comparación de las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos [11].

Propiedades	Orgánicos (polímeros)	Inorgánicos (SiO <sub>2</sub> , TMO)
Naturaleza de los enlaces	Covalente [C-C] (van der Waals o de hidrógeno)	Iónico o iónico-covalente [M-O]
T <sub>g</sub> (transición vítrea)	Baja (100°C a 200°C)	Alta (>200°C)
Estabilidad térmica	Baja (<350°C, excepto las poliamidas, 450°C)	Alta (>> 100°C)
Densidad	0.9 – 1.2	2.0 – 4.0
Índice de refracción	1.2 – 1.6	1.15 – 2.7
Propiedades mecánicas	Elasticidad Plasticidad Elastómero (depende de T <sub>g</sub> )	Dureza Resistencia Fragilidad
Hidrofobicidad, permeabilidad	Hidrófilos Hidrófobo ± permeables a los gases	Hidrófilos Baja permeabilidad a los gases
Propiedades electrónicas	De aislantes a conductores Propiedades redox	De aislantes a semiconductores (SiO <sub>2</sub> , TMO) Propiedades redox (TMO) Propiedades magnéticas
Procesabilidad	Alta: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Moldeo</li> <li>▪ Maquinado</li> <li>▪ Películas delgadas a partir de una solución</li> <li>▪ Control de la viscosidad</li> </ul>	Baja para polvos (es necesario mezclarlos con polímeros o dispersarlos en soluciones)  Alta para películas sol-gel (similar a los polímeros)

**Ruta A2:** El uso de precursores enlazados como los silsesquioxanos X<sub>3</sub>Si-R'-SiX<sub>3</sub> (donde R' es un espaciador orgánico, X = Cl, Br OR) permiten la formación de materiales

híbridos orgánico-inorgánico molecularmente homogéneos los cuales tienen un mejor grado de organización local.

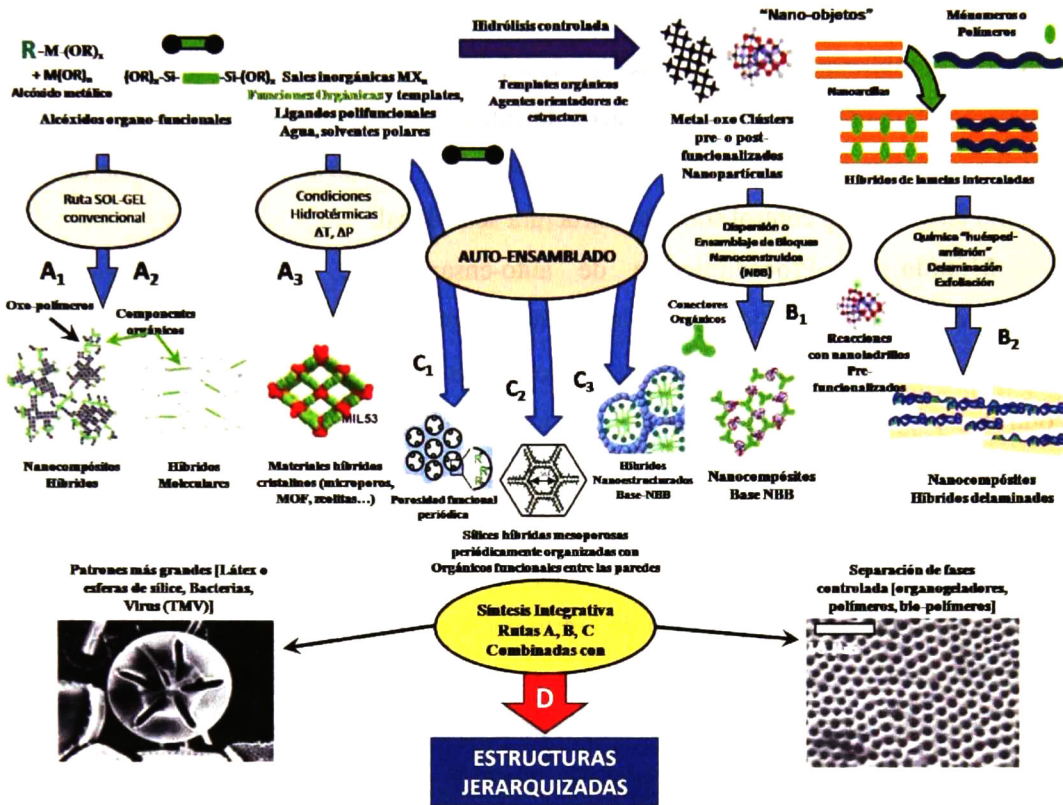


Fig. 3 Esquema de las diferentes rutas de procesamiento para la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánico [11].

**Ruta A3:** La síntesis hidrotérmica en solventes polares (agua, formamida, etc.) en la presencia de plantillas orgánicas ha dado surgimiento a numerosas zeolitas con un extenso número de aplicaciones en el área de adsorción y catálisis. Más recientemente, se ha descubierto una nueva generación de sólidos híbridos cristalinos y microporosos. Estos materiales exhiben altos valores de área superficial (de 1000 a 4500 m<sup>2</sup>/g) y presentan una absorción de hidrogeno de cerca de 3.8% e.p. a 77K. A estos materiales se les conoce como MOF's (por sus siglas en ingles, Metal organic frameworks).

**Método B:** corresponde al ensamblaje (ruta B1) o la dispersión (ruta B2) de bloques nanoconstruidos bien definidos (NBB por sus siglas en ingles, nanobuilding blocks) los cuales consisten en objetos preformados perfectamente calibrados que mantienen su



integridad hasta el producto final. Este método permite alcanzar una mejor definición del componente inorgánico. Los NBB pueden ser conglomerados, nanopartículas pre- o post-funcionalizadas (óxidos metálicos, metales, calcogenuros, etc.), estructuras nano-caparazón-núcleo o compuestos laminares (arcillas, hidróxidos dobles laminares, fosfatos laminares, óxidos o calcogenuros) que son capaces de intercalar compuestos orgánicos. Una de las mayores ventajas de este método es la preparación paso a paso de estos materiales lo que permite tener un alto control sobre la estructura semi-local.

**Método C:** Procedimientos de auto-ensamblado. Estos corresponden a la organización o texturización de un inorgánico creciente o redes híbridas, un crecimiento organizado mediante surfactantes orgánicos (Ruta C3). Con estas técnicas se pueden controlar y ajustar las interfaces del híbrido de acuerdo a la aplicación que se busca. Además, se pueden obtener construir nanocompuestos desde bloques inorgánicos dispersados ordenadamente en una matriz híbrida, o a partir de la nano-segregación altamente controlada de polímeros orgánicos dentro de matrices híbridas. La ruta C2 consiste en el crecimiento inducido de híbridos mesoporosos (con surfactantes) empleando silsesquioxanos enlazados como precursores. Por esta vía se produce una nueva clase de sílices híbridas mesoporosas organizadas periódicamente con funcionalidades orgánicas dentro de las paredes. Estos materiales nanoporosos presentan un alto grado de orden y su mesoporosidad está disponible para ser funcionalizada posteriormente a través de reacciones de inserción [12].

**Ruta C3:** Es la combinación del autoensamblado y las técnicas de NBB. Específicamente, se utilizan estrategias para combinar la ruta de los bloques nanoconstruidos con el uso de moléculas como plantillas orgánicas que se auto-ensamblan y permiten el control del paso de ensamblado. Estos materiales, exhiben una gran variedad de interfaces entre los componentes orgánicos e inorgánicos (enlaces covalentes, formación de complejos, interacciones electrostáticas, etc.).

**Método D:** Síntesis integral. Las rutas y técnicas mencionadas arriba ofrecen un diseño controlado ensamblado de materiales híbridos en el rango de 1Å a 500Å. Recientemente, se han desarrollado métodos de micro-moldeo, en los cuales el uso de fenómenos de separación de fases controlada, gotas de emulsión, capas de látex, líneas bacteriales, plantillas coloidales u organogeladores (moléculas que permiten llevar a cabo la



auto-organización en un solvente orgánico particular para producir una estructura fibrilar fina) dado que permiten el control de formas y objetos complejos en la escala de micrones. La combinación de estas estrategias y las descritas anteriormente en los métodos A, B y C permite la construcción de materiales jerárquicamente organizados en términos de estructura y funciones.

### 1.3 El Proceso Sol-Gel

Como se menciona en la sección anterior el proceso sol-gel es una técnica fácil y de bajo costo para la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, especialmente en la síntesis de películas delgadas. En esta sección se abordará más ampliamente en qué consiste la técnica y su aplicación para el procesamiento de películas delgadas de híbridos orgánico-inorgánicos.

#### 1.3.1 Marco histórico del proceso Sol-Gel

La primera síntesis de  $\text{SiO}_2$  a partir de un alcóxido de silicio fue reportada por Ebelmen en el siglo XIX [13]. A partir de ese momento se incrementó el interés en el estudio de la síntesis de geles de  $\text{SiO}_2$  en la forma de materiales “tipo vidrio”, a partir de la hidrólisis y condensación de Tetraetil ortosilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [14]. Sin embargo hasta 1930's se reconoció que los alcóxidos podían ser utilizados para la preparación de películas de óxidos. Este proceso fue desarrollado por la compañía de vidrio Schott en Alemania [15]. En los años 1950s y 1960s se comenzaron a sintetizar óxidos cerámicos de Al, Si, Ti, Zr, etc., a partir del proceso sol-gel con una homogeneidad química que hasta ese momento no eran posibles de obtener [14]. A principios de los años 60's se comenzó la producción comercial de recubrimientos sol-gel en vidrios [16], a finales de esta década y principios de los 70's se comenzaron a fabricar fibras cerámicas a partir de precursores metalorgánicos de forma comercial [15]. Yoldas [17,18] y Yamane *et al.* [19] a finales de los años 1970's, demostraron que era posible obtener monolitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  a partir del secado cuidadoso de los geles obtenidos a partir de la hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos. De esta forma, se posicionó al proceso sol-gel como una



ruta con potencial para la producción de nuevos materiales con propiedades únicas, que no eran posibles de alcanzar mediante el procesamiento de polvos, debido a las inherentes limitaciones en la homogeneidad en la composición química y el control de la aglomeración [14].

A principios de los años 1980's había poco entendimiento de la ciencia básica de todos los fenómenos que ocurren en el proceso sol-gel como, el proceso de gelación, el mecanismo de secado de los geles, la formación de un vidrio denso y la cristalización de los geles. Sin embargo, pronto surgieron avances en la estructura y fisicoquímica de este tipo de soluciones líquidas que conducen a la formación de geles de óxidos [20]. J. D. Mackenzie [20] nombro al proceso sol-gel basado en estas soluciones como “Proceso de la primera generación” el cual se ilustra en la Fig. 4.

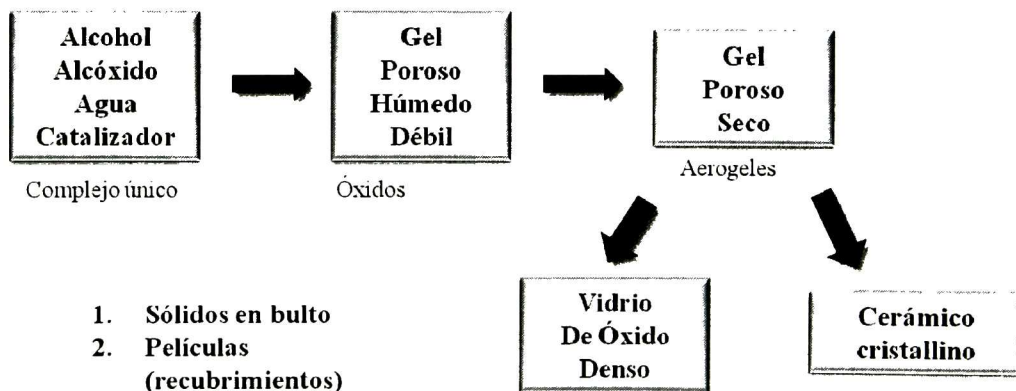


Fig. 4 Visión general simplificada del proceso sol-gel de primera generación [20].

### 1.3.2 Etapas del proceso

De forma general, el proceso sol-gel se define como la preparación de materiales cerámicos mediante la elaboración de un sol obtenido a partir de precursores orgánicos o inorgánicos, la gelación del sol y por último la remoción de los solventes. Para la preparación de la suspensión coloidal o sol se utilizan compuestos que contienen un ion de un metal o metaloide rodeado por varios elementos ligantes, estos compuestos son conocidos como alcóxidos metálicos. Estos últimos son los precursores más ampliamente utilizados en la investigación sobre sol-gel ya que reaccionan rápidamente con agua [15]. El tetraetoxisilano o tetraetil-ortosilicato, TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , es el alcóxido precursor de  $\text{SiO}_2$



más utilizado y estudiado. Básicamente, la reacción sol-gel tiene las siguientes etapas [15,21]:

*Hidrólisis.*- El ión hidroxilo se une al átomo metálico del alcóxido sustituyendo a los ligantes y dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente esta reacción se llevara a cabo por completo. Esto es:

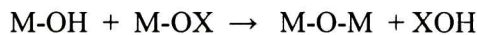


A este proceso también se le conoce como hidroxilación y es un mecanismo que ocurre en tres etapas: (a) el ataque nucleofílico del metal M por el átomo de oxígeno de una molécula de agua; (b) la transferencia de un protón de la molécula del agua hacia un grupo OR unido al metal; (c) la liberación de la molécula ROH resultante [10,13,15].

El proceso de hidrólisis es generalmente catalizado ya sea por un ácido o una base y la estructura final del metal-oxo polímero dependerá estrechamente del tipo de catálisis [22]. Por ejemplo, para la reacción de polimerización de la sílice en la Fig. 5 se muestra el esquema representativo de la polimerización, donde de acuerdo al pH de la solución es el tipo de estructura que se obtiene [15].

*Condensación.*- Después de la formación de los grupos hidroxilo altamente reactivo se da lugar a la formación de oligómeros ramificados y polímeros con un esqueleto base metal oxo y grupos alcoxi e hidroxilo residuales a partir de los procesos de policondensación. Dependiendo de las condiciones experimentales, dos mecanismos pueden ocurrir que son [10,13,15]:

(a) Oxolación: formación de puentes de oxígeno



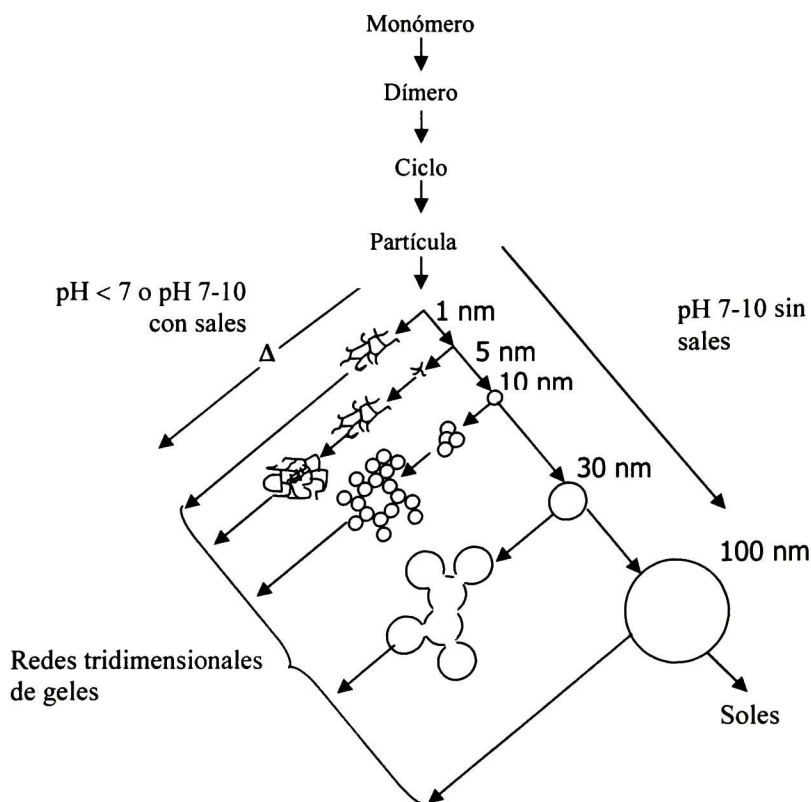
(X = H o un grupo alquilo)

La oxolación es un proceso de sustitución nucleofílica de tres etapas al igual que la hidrólisis, la cual ocurre a través de la eliminación de H<sub>2</sub>O o de grupos ROH.

(b) Olación: formación de puentes hidroxilo



(X = H o un grupo alquilo)

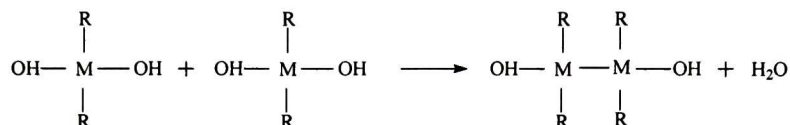


**Fig. 5** Comportamiento de la polimerización de la sílice. En solución ácida (las partículas crecen en tamaño); en solución ácida sin sales, las partículas se agregan en redes tridimensionales formando geles.

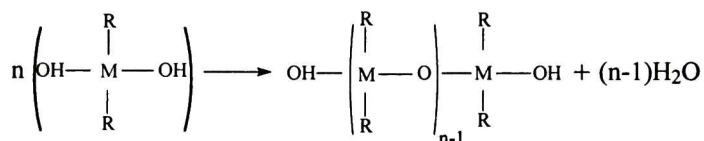
La olación es una reacción de adición nucleofílica que puede tomar lugar cuando el número de coordinación del centro metálico no está completamente saturado ( $N - Z > 0$ ). Los grupos hidroxilo nucleofílicos entran en la esfera de coordinación no saturada del metal. Esta reacción no necesita de un protón de transferencia como en el paso (b) y de la remoción de un grupo saliente (c). En consecuencia, la cinética de la olación es usualmente más rápida que aquella de la oxolación porque los pasos b y c no son necesarios [10]. Como se ha mencionado, la reacción de condensación libera moléculas de agua o alcohol y continúa hasta formar redes tridimensionales de moléculas que contienen el metal en un proceso de polimerización [13,15,21]. Obteniéndose así, redes macromoleculares base metal-oxo formando así metal-oxo polímeros [10]. Estas macromoléculas están formadas por monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces. Un *oligómero* es una molécula de tamaño promedio mucho más grande que “mono” pero más pequeña en

tamaño que “macro”. El número de enlaces que puede formar un monómero se llama *funcionalidad*,  $f$ , típicamente los precursores de óxido son bifuncionales ( $f = 2$ ), trifuncionales ( $f=3$ ) o tetrafuncionales ( $f=4$ ). Por ejemplo, un precursor bifuncional puede polimerizar en cadenas lineares o anillos como se muestra en la Fig. 6. Pero una unidad polifuncional  $f>2$  está presente entonces esta puede unirse mediante el entrecruzamiento de enlaces formando macromoléculas ramificadas.

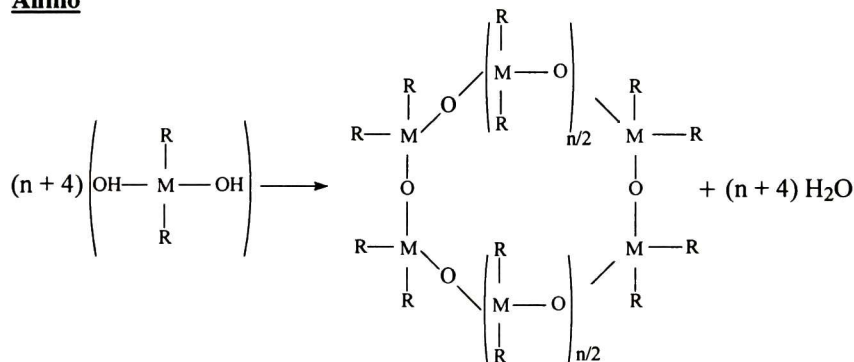
**Dímero**



**Cadena**



**Anillo**



**Fig. 6** Formación de anillos y cadenas por un monómero bifuncional: (a) dímero, (b) cadena y (c) anillo [15].

*Gelación.*- El término “gel” abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en cuatro categorías [14]: (1) estructuras lamelares bien ordenadas; (2) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas; (3) redes poliméricas formadas a través de la agregación física, predominantemente desordenada; (4) estructuras de partículas desordenadas. Cuando las reacciones de condensación continúan hasta construir grandes moléculas que contienen el ión metálico mediante un proceso de





polimerización, como resultado se forma una red que atrapa los remanentes de la solución y que tiene una alta viscosidad, obteniéndose así un gel [13,15,21].

*Envejecimiento.*- Es la etapa del proceso en la cual ocurren cambios en la estructura y propiedades después de la gelación. El envejecimiento puede involucrar condensación, disolución y reprecipitación de monómeros o de oligómeros, o transformaciones de fase dentro del sólido o el líquido. Algunos geles exhiben un encogimiento espontáneo, debido a la formación de enlaces o la atracción entre partículas induciendo la contracción de la red y la expulsión del líquido de los poros, este proceso se le llama sinéresis [13,15,21].

*Secado.*- En esta etapa se da la evaporación de agua, alcohol u otros componentes volátiles dentro de la estructura porosa. En esta etapa se incluye el secado supercrítico, en el cual se evita la formación de esfuerzos capilares utilizando fluidos en condiciones supercríticas, como el CO<sub>2</sub>, obteniendo de esta forma un aerogel del cual solo alrededor del 1% del volumen es un sólido y el resto es aire [13,15,21].

*Densificación.*- En esta etapa se somete el gel a un tratamiento térmico colapsando la estructura porosa para formar un cerámico denso [13,15,21].

En la Fig. 7 se presenta un esquema general y representativo del proceso sol-gel, donde se puede observar las etapas que siguen a la formación de un cerámico denso o de un aerogel como se mencionó anteriormente. Además de estas estructuras se puede obtener películas, el sol de partida se deposita en un sustrato mediante técnicas como inmersión-remoción o centrifugado. La película húmeda obtenida se somete a un proceso de gelación o evaporación y se obtiene una película de xerogel, posteriormente al someterse a un tratamiento térmico se obtiene una película de un cerámico denso [15].

El procesamiento por sol-gel, de acuerdo a lo descrito anteriormente, cuenta con características que ofrecen ventajas únicas en la síntesis de materiales, como son:

- Las temperaturas de procesamiento son frecuentemente bajas, cercanas a la temperatura del medio ambiente. De esta forma, es posible incorporar moléculas orgánicas de bajo peso molecular y oligomérico/poliméricas, a moléculas inorgánicas a temperaturas a las cuales la parte orgánica prevalece [21].

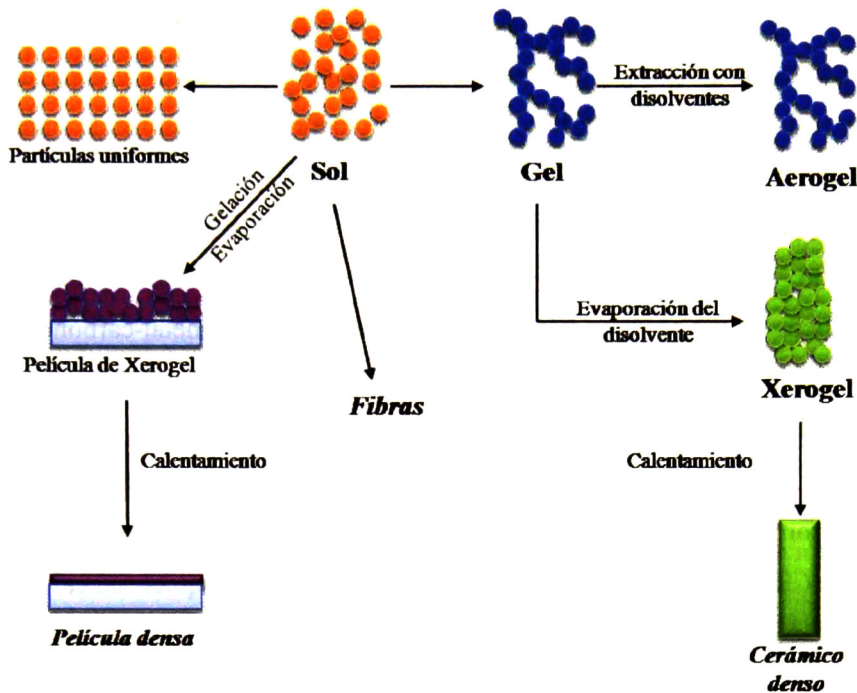


Fig. 7 Esquema representativo del procesamiento de películas y monolitos por sol-gel [15].

- Los alcóxidos metálicos usados como precursores son materiales altamente volátiles que pueden ser obtenidos a altos grados de purificación, asegurando que los productos tengan alta pureza [21].
- Las condiciones químicas son suaves. Las reacciones de hidrólisis y condensación son catalizadas por ácidos o bases [21].
- Se pueden sintetizar materiales altamente porosos o nanocristalinos [21].
- Utilizando precursores funcionalizados, es posible enlazar especies biológicas [21].
- Ya que los precursores utilizados son líquidos es posible obtener materiales cerámicos con formas complejas y producir películas delgadas, fibras o monolitos sin la necesidad de maquinado [21].

### 1.3.3 Precursores

En el proceso sol-gel convencional para la preparación de soluciones coloidales se utilizan típicamente alcóxidos metálicos como precursores  $M(OR)_x$  donde 'R' es un grupo

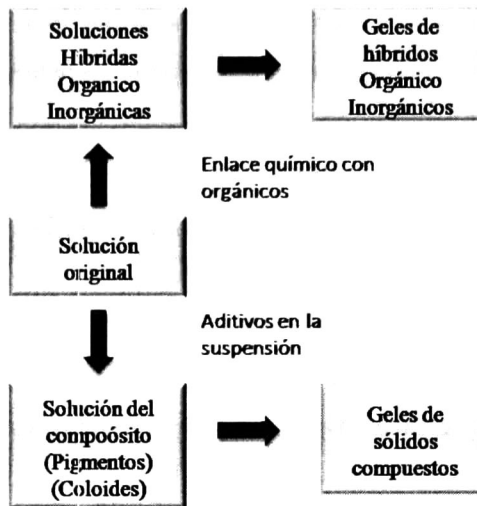


alquilo (R = Metil, etilo, ...) [16]. Los alcóxidos metálicos pertenecen a la familia de compuestos *metalorgánicos*, los cuales tienen ligandos orgánicos unidos a un átomo metálico o de un metaloide. Los alcóxidos más ampliamente utilizado en la síntesis de SiO<sub>2</sub> han sido el tetraetóxido de silicio (tetraetoxisilano o tetraetil ortosilicato, TEOS), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; y el tetrametoxisilano Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [5,13-15,21]. Es preciso establecer que los alcóxidos no son compuestos organometálicos. Se definen como compuestos organometálicos aquellos que tienen directamente enlaces metal-carbono, no siendo aquellos con enlaces metal-oxígeno-carbono como en los alcóxidos metálicos [15].

Para reducir la funcionalidad de los alcoxisilanos, esto es la capacidad de formar enlaces Si – O – Si, e impartir carácter orgánico o formar redes de siloxanos, se utilizan como precursores compuestos organoalcoxisilanos. Los cuales tienen grupos R' que no son hidrolizables ( R'Si(OR)<sub>3</sub>, R'<sub>2</sub>Si(OR)<sub>2</sub>), donde R' puede ser cualquier radical alquilo, arilo, cicloalquilo [15].

#### 1.4 Obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos por sol-gel

Las condiciones involucradas en el proceso sol-gel mencionadas en la sección anterior, para la síntesis de óxidos metálicos son particularmente versátiles para el procesamiento de híbridos orgánico-inorgánicos. Los compuestos precursores se mezclan íntimamente en solventes orgánicos permitiendo que los componentes orgánicos e inorgánicos se asocien a nivel molecular a partir de la polimerización inorgánica [10,16]. Por estas razones, la síntesis por Sol-Gel se convirtió en un proceso de segunda generación [20]. En la Fig. 8 se presenta un esquema general del proceso modificado el cual ofrece una mayor versatilidad para combinar íntimamente dos tipos de materiales tan diferentes entre sí.



**Fig. 8** Esquema simplificado del proceso sol-gel de segunda generación [20].

Es posible partir de diferentes tipos de precursores y dependiendo de ello se modifica la ruta de síntesis, en este caso el proceso sol-gel. A continuación se listan una serie de casos generales para la obtención de híbridos orgánico-inorgánicos:

- Pueden obtenerse redes híbridas a partir de uno o más organoalcoxisilanos de bajo peso molecular como precursores, en los cuales los grupos orgánicos son introducidos dentro de la red inorgánica mediante enlaces  $\equiv\text{Si} - \text{C} -$  [2].
- Mediante la co-condensación de oligómeros funcionalizados o polímeros con alcóxidos metálicos en la cual se establece el enlace químico entre las fases orgánicas [2,10].

La formación in situ de metal-oxo polímeros inorgánicos generados in situ a partir de las reacciones de hidrólisis y condensación dentro de polímeros orgánicos solubles. También, los orgánicos pueden incorporarse fácilmente dentro de geles base óxido mediante el mezclado de ambos componentes con alcóxidos metálicos en un solvente común (los orgánicos quedan atrapados dentro de la red del gel óxido durante la hidrólisis y condensación) o impregnándolos dentro de una red porosa de un xerogel de óxido. Los híbridos obtenidos son compósitos amorfos que pertenecen a la clase I [10].

- Mediante la infiltración de monómeros orgánicos polimerizables en geles de óxidos previamente sintetizados.



- (d) Redes interpenetradas y la formación simultánea de fases orgánicas e inorgánicas [23-24].
- (e) Impregnando o reteniendo los orgánicos como huéspedes dentro de una matriz de gel inorgánico que actúa como anfitrión. Esta ruta de síntesis se ha utilizado para incorporar a la red inorgánica enzimas, proteínas y diversas tintas orgánicas con propiedades luminiscentes y tintas fotocromáticas.
- (f) A partir de silsesquioxanos, estos son una clase de materiales organosilicio que se han utilizado como recubrimientos, agentes acoplantes, fotoforesis, encapsulantes y para enzimas y células vivas. Los silsesquioxanos están formados a base de un unidad monómerica repetitiva,  $[\text{RSiO}_{1.5}]_n^*$  con un grupo inorgánico unido a un silicio con tres enlaces siloxano (Si – O – Si) conectados a otros monómeros y existen gran variedad de estructuras. En la Fig. 9 se esquematizan a continuación dichas estructuras que incluyen oligosilsesquioxanos poliédricos cristalinos (POSS) también llamados geles estrella, superficies modificadas con agentes acoplantes silsesquioxanos, polímeros y oligómeros solubles, nanocompositos POSS-polímero, y geles de polisilsesquioxanos orgánicamente enlazados y altamente entrecruzados [16,25].

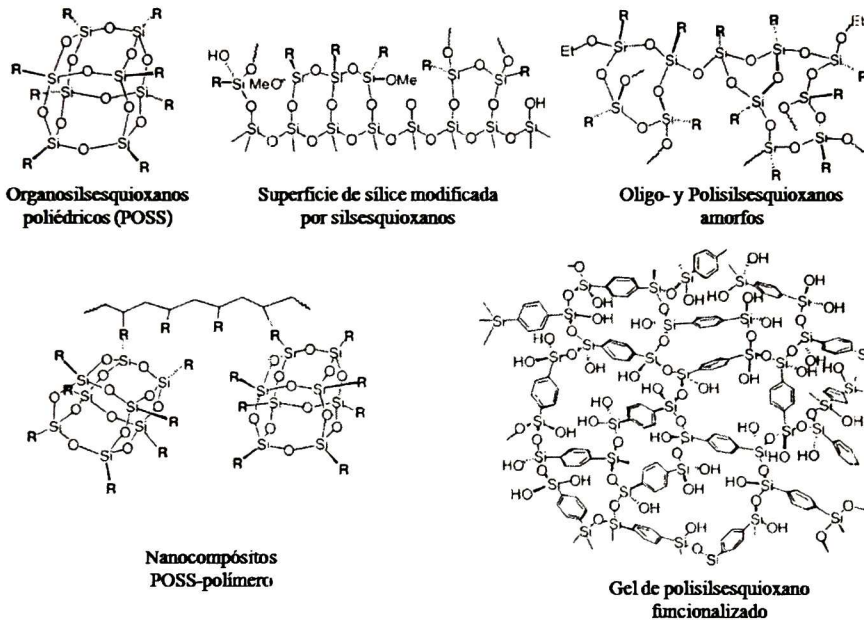
## 1.5 Aplicaciones de los materiales híbridos

A partir del trabajo de Schmidt [5] y Huang *et al.* [6] se han descubierto múltiples aplicaciones de los híbridos orgánico-inorgánicos como tantas posibles combinaciones entre ambos tipos de compuestos pueden existir y de la ruta de síntesis. A continuación se mencionarán las aplicaciones comerciales más sobresalientes de los materiales híbridos, en especial de los Ormocer.

*Películas como barreras para gases.*- Las láminas de plástico generalmente se usan como material de encapsulamiento en celdas solares, óptica, electrónica, empaques de comida, etc. Sin embargo, los polímeros presentan una alta permeabilidad al oxígeno, vapor de agua y otras moléculas gaseosas para ser utilizados tal cual en estas aplicaciones. En especial los Ormocer's, han sido utilizados como barreras para hidrocarburos sobre HDPE



(polietileno de alta densidad) para tanques de almacenamiento de combustible. En el encapsulamiento de componentes electrónicos, especialmente celdas solares, para reducir la permeabilidad del agua y aumentar la vida útil del dispositivo. Otra aplicación potencial es en el encapsulamiento de dispositivos polímero-electrónicos que funcione como barrera y a su vez cuente con propiedades dieléctricas adecuadas. También se han logrado obtener recubrimientos híbridos base nylon o poliamida en combinación con arcillas con una baja permeabilidad al oxígeno y el dióxido de carbono y que pueden ser aplicados en botellas o contenedores termoformados [11,26,20].



**Fig. 9** Diferentes formas estructurales de los silsesquioxanos [25].

*Películas repelentes al agua, antiempañantes, antiestáticas y resistentes a la suciedad.*- Es posible modificar los Ormocer's para obtener películas hidrófilas/hidrófobas y/o oleófilas/oleófobas utilizando alcóxidos orgánicamente modificados. De esta forma, la mojabilidad de la superficie puede ser controlada entre un rango de 20 – 120°. Además con pequeñas adiciones (menos del 2 % mol) de fluoroalkoxisilanos se pueden generar superficies oleófobas con ángulos de mojado mayores a 90° para líquidos no polares [1,26].

*Recubrimientos protectores o decorativos.*- Los primeros híbridos con utilizados comercialmente con fines de protección se encuentran en la industria de la pintura. A



principios de los años 1950's Dow Corning produjo una serie de copolímeros de bajo peso molecular (una combinación de fenilsilsesquioxanos y alquilsilsesquioxanos de bajo peso molecular) y altamente funcionalizados con grupos hidroxilo. Este material fue utilizado como película impermeable en superestructuras navales y de aeronaves [27].

Los recubrimientos híbridos también han sido utilizados con éxito como películas resistentes al rayado y que a su vez son altamente transparentes e incoloras, propiedades que las hacen idóneas para el mercado de la oftalmología. Algunos ejemplos comerciales de este tipo de Ormocer's son materiales como Abrasil®, Cleanosil® y Dekosil® [11]. Otro ejemplo relevante de este tipo materiales, que además de las propiedades mencionadas también proporciona protección a los rayos UV y el ataque químico, es un material desarrollado por Dupont que es Generation 4®. Este conjunto de propiedades es logrado utilizando dos sistemas de redes de polímeros híbridos que se enlazan entre sí simultáneamente durante el secado para forman una red polimérica que está parcialmente interpenetrada y parcialmente insertada [11,27].

*Aplicaciones dentales.-* Los híbridos orgánico-inorgánicos son materiales que pueden utilizarse como matrices para compósitos dentales. Los Ormocer han sido utilizados con éxito en este ámbito de manera comercial ya que los prepolímeros para materiales en bulto o compósitos son resinas sin solventes que los hacen especiales para estas aplicaciones dentales. Otra característica necesaria es que deben de mostrar bajos porcentajes de contracción durante el curado con luz UV menor al 1.5 % del volumen, además de alta resistencia a la abrasión, flexibilidad y buena adherencia con el diente [1].

*Microelectrónica.-* Las resinas orgánicamente modificadas tienen un papel importante en recubrimientos de componentes electrónicos como son resistores y componentes de moldeo, así como dieléctricos en microelectrónicas y dieléctricos multicapa y también se aplican con modificadores de superficie para disminuir la rugosidad [11,28-29]. Por ejemplo, la simple sustitución de metilos o hidruros de los alkoxisilanos han permitido el desarrollo de productos comerciales como Glass-Rock® de Owens-Illinois, que se utiliza para el sellado de tubos de rayos catódicos; Techneglas® de NEC, para aplicaciones como dieléctrico. Accu-Spin® de Honeywell, el cual se le conoce como spin-on glass el cual es una mezcla de SiO<sub>2</sub> y dopantes (boro o fosforo) que se aplica sobre obleas de silicio y se usa para alisar superficies y como dieléctrico [11].



*Óptica.*- En los últimos años el estudio de las propiedades ópticas de nanocompuestos orgánico-inorgánicos se ha enfocado a la investigación de la espectroscopia fundamental de la molécula del pigmento aislada en el ambiente del sol-gel, el estudio de la transferencia de energía del pigmento en matrices solidas, el uso de moléculas luminiscentes como sondas para el proceso sol-gel, y el desarrollo de materiales con propiedades ópticas específicas basadas en las propiedades de cromóforos orgánicos o inorgánicos. Además de lo anterior otras propiedades como son la transparencia, buena adherencia, efectos de barrera, protección a la corrosión, la capacidad de ajustar el índice de refracción, propiedades mecánicas ajustables y propiedades decorativas, todas ellas son combinadas con propiedades ópticas específicas y aprovechadas en conjunto [30]. Una aplicación funcional de este tipo de materiales es en la conservación de arte, sistemas multicapa compuesto de una capa de un híbrido orgánico-inorgánico funcional elaborada a partir de órganoalcoxisilanos y nanopartículas de óxidos, colocada entre un sustrato de vidrio multicolor y un recubrimiento de fluoropolímero. Esta combinación, además de transparente, es eficiente como barrera anti-corrosión en mayor grado que otros polímeros orgánicos [30]. Materiales con propiedades ópticas activas como recubrimientos fotoactivos han sido desarrollados. En particular, han sido reportados en los últimos años materiales híbridos que presentan propiedades como excelentes eficiencias como láseres y buena fotoestabilidad, respuesta fotocromica muy rápida, alta y estable respuesta óptica no-lineal de segundo orden, o que pueden ser utilizados como sensores de pH, diodos electroluminiscentes o cristales líquidos híbridos [11,31].

## **1.6 Aplicación de recubrimientos híbridos en la protección de sustratos plásticos**

Como se mencionó anteriormente los materiales híbridos han sido aplicados como recubrimientos anticorrosión, anti-rayado, barreras de gases (ver pag.20). Principalmente, estas propiedades van enfocadas a la mejora de de las propiedades mecánicas y de desgaste de plásticos, los cuales tienen baja dureza y resistencia al rayado conservando su transparencia.





### 1.6.1 Sustratos poliméricos para desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles.

Sustratos flexibles como el polietilen naftalato (PEN) y polietilen tereftalato (PET) son materiales utilizados en la industria de la fabricación de botellas, circuitos impresos flexibles, para el empaque de comida y farmacéuticos, así como para aplicaciones en electrónica [11,32,33]. El PEN en especial tiene propiedades mecánicas y de estabilidad térmica atractivas para la fabricación de dispositivos flexibles, en especial de diodos emisores de luz orgánicos (OLED, organic-light emission diodes) y transistores de películas delgadas flexibles (TFT, thin film transistors); que es un componente indispensable en un circuito electrónico transparente [29-31]. Otra posible aplicación del PEN y del PET es como sustratos para la depositación a bajas temperaturas de celdas solares utilizando depositación química en fase gas asistida con plasma. [34]

Los óxidos conductores transparentes (OCT) tienen aplicación potencial en el campo de dispositivos electrónicos transparentes. En especial, los OCT amorfos que pueden ser obtenidos a baja temperatura de procesamiento para la fabricación de OLED's [35]. Sin embargo, el PEN absorbe la luz ultravioleta presente en la radiación solar produciendo la fotodegradación del polímero ocasionando que este se fragilice y se torne amarillento. Para evitar esta degradación el sustrato se cubre con una capa cerámica delgada, generalmente de óxido de zinc u óxido de titanio, transparente en el rango visible [33]. Además, estos sustratos flexibles, para su uso en OLED's, deben tener valores de permeabilidad a la humedad de al menos  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>día [36]; también es necesaria una rugosidad superficial menor a los 2 nm.

#### 1.6.1.1 Propiedades generales del Polietilen Naftalato (PEN) y del polietilen tereftalato (PET)

En la Tabla II se muestran algunas de las propiedades del PEN en comparación con el PET que lo hacen un material elegible para la fabricación de OLED's.

**Tabla II** Comparación entre las propiedades del PET y PEN [37].

<b>Propiedades</b>	<b>PEN</b>	<b>PET</b>
T <sub>g</sub> (°C)	122	80
Rugosidad (al recibir, nm)	6.5	~ 6nm
Temperatura máxima de procesamiento (°C)	140	~ 60
Permeabilidad al O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> mm/[m <sup>2</sup> día atm])	0.6	2.4
Permeabilidad al CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> mm/[m <sup>2</sup> día atm])	2.4	12.2
Trasmisión de vapor de agua (cm <sup>3</sup> mm/[m <sup>2</sup> día atm])	0.2	0.7
Resistencia a la tensión (MPa)	60	45
Módulo de elasticidad	5200	3900
Absorbancia UV @ 360 nm (%)	17	1

## 1.7 Recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA

La obtención de una red amorfa de óxido de silicio mediante procesamiento sol-gel ha sido ampliamente estudiada a nivel mundial, podría decirse que fue de la mano con el desarrollo de esta tecnología. Por lo que existe una gran cantidad de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con SiO<sub>2</sub> como red inorgánica, como los ORMOCER's que combinan elementos estructurales y algunas propiedades de las siliconas, los vidrios/cerámicos y los polímeros [1,26]. Dentro de estos, los nanocompuestos sílice y polimetil metacrilato, SiO<sub>2</sub>-PMMA, uno de los sistemas híbridos más estudiados [5-7,10,14,16,38-39].

El polimetil metacrilato (PMMA) es un polímero amorfo altamente transparente y de superficie brillante. Transmite la luz en un rango de 360 – 1000 nm casi sin pérdidas. Es altamente resistente a la fotodegradación oxidativa, es también resistente a la luz solar y a la erosión. Tiene una gran resistencia hidrolítica en ambos medios ácido y alcalino. También es resistente a la mayoría de los agentes orgánicos, hidrocarburos alifáticos, solventes no-polares y a soluciones acuosas diluidas de ácidos y álcalis [29]. Otra de las ventajas de este polímero es su fácil preparación y disponibilidad. Sin embargo, su relativamente baja temperatura de transición vítrea (alrededor de los 100°C) limita su

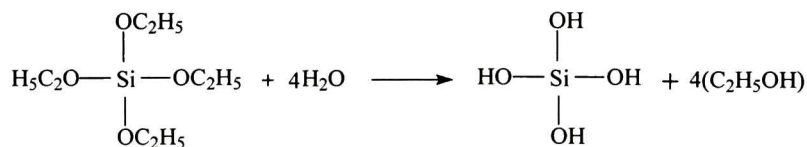


aplicación a la industria de la óptica y la electrónica, para materiales como discos compactos (compact discs, (CD)), vidrios ópticos, y fibras ópticas [40]. Además, por si solo tiene poca resistencia al desgaste y se raya fácilmente, por lo que se ha buscado combinarlo con algún componente inorgánico y obtener un material diferente a sus precursores y con propiedades mecánicas mejoradas mostrando un incremento en el módulo de elasticidad y la dureza [41].

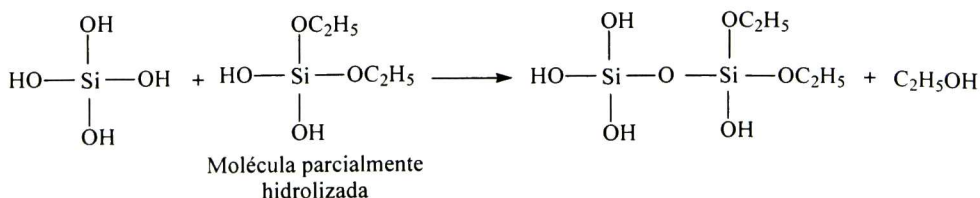
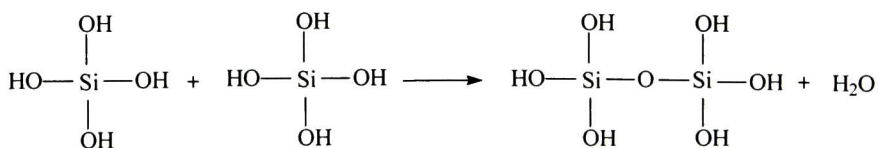
### 1.7.1 Síntesis de híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA y su aplicación en recubrimientos

Generalmente, para la preparación de materiales híbridos con red inorgánica base sílice, esta es obtenida a partir de las reacciones de hidrólisis y condensación de alcoxisilanos, principalmente tetrametoxisilano (TMOS) y tetraetoxisilano (TEOS) [13-15,21,23]. A continuación se muestran las reacciones correspondientes al TEOS que es el precursor utilizado en este trabajo.

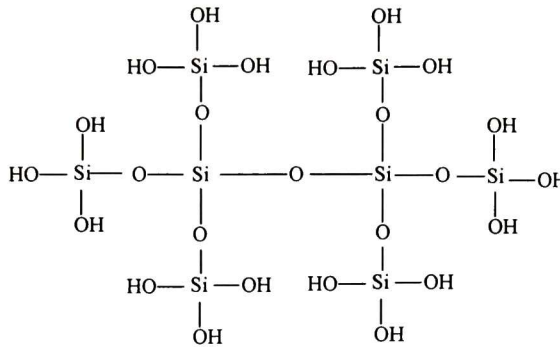
Hidrólisis:



Policondensación:

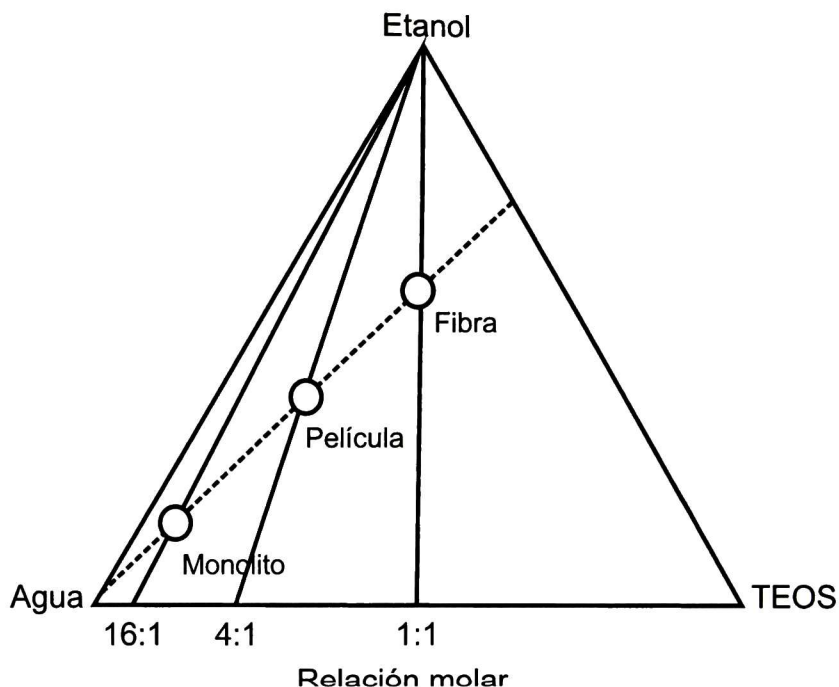


Eventualmente al continuar las reacciones de policondensación llegara a obtenerse una red inorgánica de un metal-oxo polímero base sílice. Es importante resaltar que dependiendo del catalizador utilizado será el tipo de estructura que se obtendrá, como se explicó en la sección 1.3.2 (ver pag. 12). En condiciones catalíticas ácidas  $\text{pH} < 7$  se obtienen tamaños de partícula pequeños que tienden a formar redes tridimensionales que en caso del TEOS es posible por su alta funcionalidad ( $f = 4$ ), como se observa en la Fig. 10 .



**Fig. 10** Esquema representativo de la formación de enlaces siloxano durante la condensación del TEOS hidrolizado.

No obstante es importante establecer las cantidades a utilizar de agua y el solvente para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxido. Para asegurar que no se tendrán residuos orgánicos, es necesario agregar agua en exceso respecto a la calculada para completar la reacción. También la elección del solvente es importante, mientras que alcoholes de grupos orgánicos de cadenas largas conducen a tiempos de reacción más largos, los grupos metilo propician que las reacciones ocurran en menor tiempo [42]. Aunque el solvente más ampliamente utilizado es el alcohol etílico o etanol, es económico y de fácil manejo. Como se mencionó anteriormente, al utilizar un  $\text{pH}$  bajo se promueve la formación de cadenas lineares del polímero inorgánico que resulta conveniente para la preparación de películas ya que la solución fluirá con mayor facilidad sobre el sustrato. A este respecto, en la Fig. 11 se muestra el diagrama triangular del sistema TEOS-Etanol-Agua, donde se presentan las regiones de composición que favorecerán ya sea la formación de monolitos, películas o fibras [42].

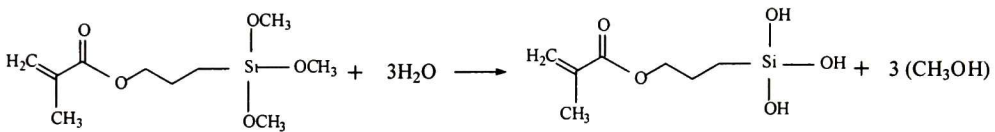


**Fig. 11** Diagrama triangular para el sistema TEOS-Etanol-Agua que muestra las relaciones molares requeridas para la obtención de monolitos, películas y/o fibras.

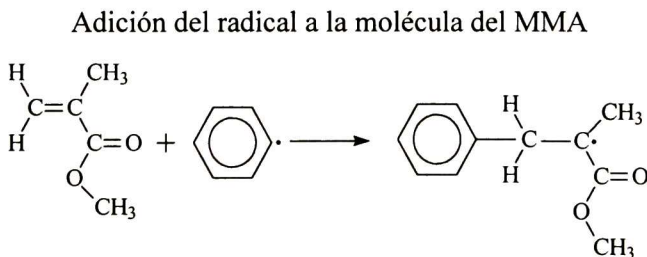
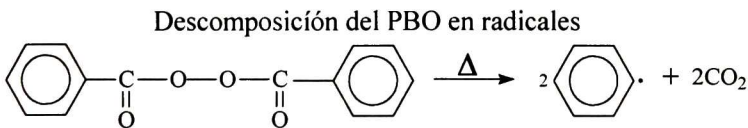
Sin embargo, la mezcla sencilla de la solución que contiene la red inorgánica o partículas previamente formadas, a la solución que contiene el polímero tiende a separarse en fases discretas y a la aglomeración de partículas; lo que resulta en propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas pobres [10,23,29]. Partículas inorgánicas sin modificar, cualquiera que sea el tamaño, tienden a agregarse en la mayoría de las matrices poliméricas. En el caso de la formación simultánea de ambas fases, en las condiciones hidrolíticas usuales del proceso sol-gel, también puede ocurrir micro o nano separación de fases como resultado de la aparición de incompatibilidad termodinámica entre los constituyentes orgánicos e inorgánicos [10].

Una de las estrategias que se utiliza para evitar esta separación de fases es establecer enlaces covalentes o iónico-covalentes entre los componentes orgánico e inorgánico. La forma más común de resolver este inconveniente es introducir un grupo orgánico en una red inorgánica de sílice es usando precursores organoalcoxisilanos  $R'_nSi(OR)_{4-n}$ . El enlace Si – C permanece estable hacia la hidrólisis y los grupos  $R'$  proporcionan nuevas propiedades a la red [5,10]. De acuerdo a H. Schmidt [5] que ha estudiado ampliamente este tipo de

materiales, los grupos orgánicos R' pueden introducirse a la red de dos formas diferentes: como modificadores de red y como formadores de red. Donde el grupo R' puede ser cualquier grupo orgánico. Si R' es no hidrolizable enlazado a un silicio a través de un enlace Si - C, ese tendrá un efecto de modificador de red (Si - CH<sub>3</sub>). Además, si R' puede reacción consigo mismo (si R' contiene por ejemplo un grupo vinil, metacrilato o epoxi) o monómeros adicionales, este actúa como formador de red. Y. T. Wang *et al* [43]. utilizaron el compuesto orgánico 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM o MSMA), que es un alcoxisilano trifuncional, como agente acoplante entre el TEOS y el PMMA para obtener híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA. El TMSPM tiene tres grupos hidrolizables unidos al silicio y el otro grupo no hidrolizable es el grupo funcional metacrilato, el cual además de proporcionar el grupo orgánico a la red de sílice actúa como formador de red. A continuación se muestra la molécula de TMSPM y la reacción de hidrólisis del mismo.

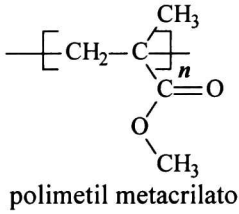
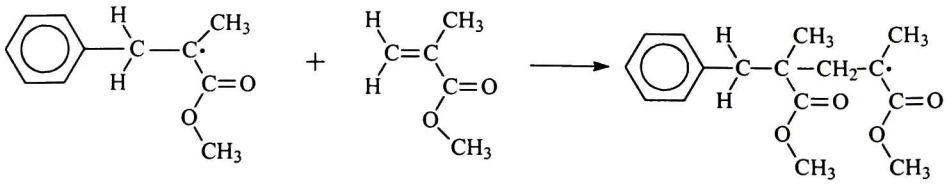


El PMMA como se menciona anteriormente, es un polímero que se obtiene de manera simple. Partiendo del monómero correspondiente metil metacrilato (MMA) y mediante polimerización por radicales libres se obtiene el polimetil metacrilato. Para este proceso se utiliza peróxido de benzoilo ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como catalizador para polimerización. Las reacciones son:



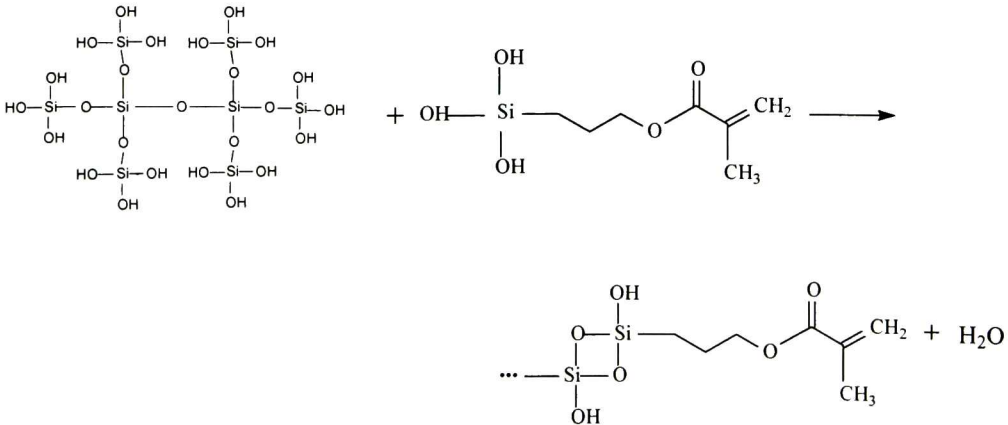


Adición por radicales libres

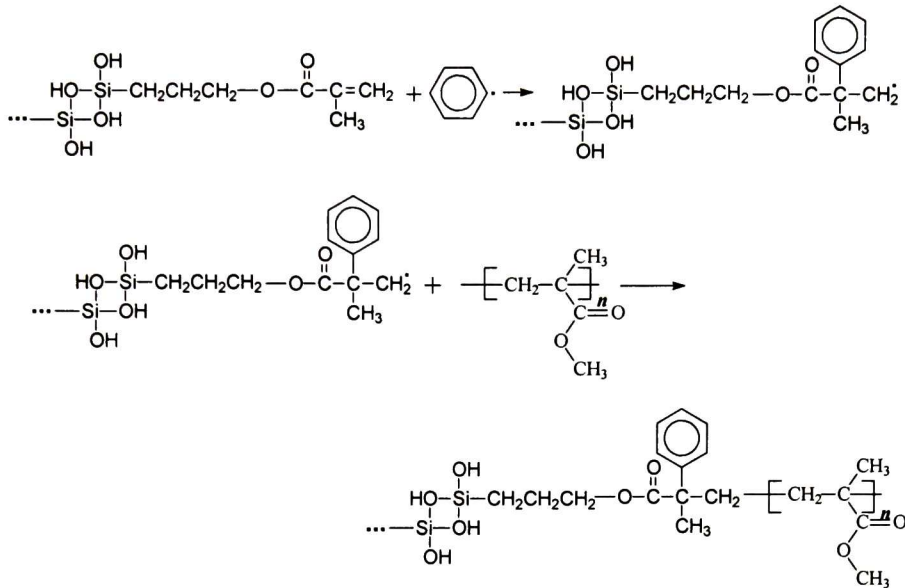


El acoplamiento de ambas de fases se da utilizando el TMSPM como agente acoplante a través de la hidrólisis de los grupos metoxi (CH<sub>3</sub>O), y su condensación con el TEOS hidrolizado. De esta forma se está modificando la red inorgánica para hacerla compatible con el PMMA. El grupo metacrilato que está unido al TMSPM reaccionara con los oligómeros previamente formados a partir del metil metacrilato como se explicó anteriormente.

Reacción de modificación de la red de sílice con el alcoxisilano TMSPM hidrolizado



## Reacción de acoplamiento con el PMMA



Uno de los aspectos más importantes del proceso sol-gel es que el sol justo antes de la gelación, puede utilizarse para la preparación de películas delgadas mediante técnicas de deposición como remoción-inmersión, centrifugado o rociado. Otra ventaja que presenta el procesamiento de películas por sol-gel es que el requerimiento de equipo es menor en comparación a otras técnicas como CVD, evaporación, erosión catódica, etc., y por lo tanto es potencialmente menos costosa [15]. Además, por las bajas temperaturas de procesamiento es posible recubrir sustratos plásticos que no pueden ser sometidos a tratamientos térmicos a alta temperatura.

### 1.7.1.1 Inmersión-remoción

En términos generales, esta técnica consiste en sumergir el sustrato a recubrir en la solución precursora y removerlo a velocidad constante. L. E. Scriven [44] dividió el proceso de inmersión en 5 etapas: inmersión, inicial, deposición, drenaje y evaporación como se observa en Fig. 12. Cuando se utilizan solventes como alcohol, la evaporación comienza en la etapa inicial y continua en las etapas de deposición y drenaje. En este proceso de deposición, el sustrato en movimiento hace entrar el líquido en una capa límite de flujo mecánico que acarrea algo de líquido hacia la zona de depositación donde la





capa límite se divide en dos (Fig. 12b). La capa interna se mueve hacia el sustrato, mientras que la capa exterior regresa hacia el baño. El espesor de la película depositada está relacionado con la posición de la línea de flujo que divide la capa interna y externa. Hay una competencia entre seis fuerzas en la región de la deposición de la película que rige el espesor de la película y la posición de la línea de flujo: (1) Arrastre ascendente viscoso en el líquido por el sustrato en movimiento, (2) fuerza de gravedad, (3) fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco cóncavamente curvado, (4) fuerza inercial de la capa límite de líquido que llega a la región de deposición, (5) gradiente de tensión superficial y (6) la presión de separación o conjunción (importante para películas de menos de 1  $\mu\text{m}$  de espesor). Lo anterior se resume en la ecuación de Landau-Levic [45], donde el espesor de la película,  $h$ , se estima por:

$$h = 0.94 \left( \frac{(\eta v)^{2\beta}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \right) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $\eta v$  y  $\rho$  son la viscosidad y la densidad de la solución, respectivamente;  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial líquido-vapor y  $g$  es la gravedad.

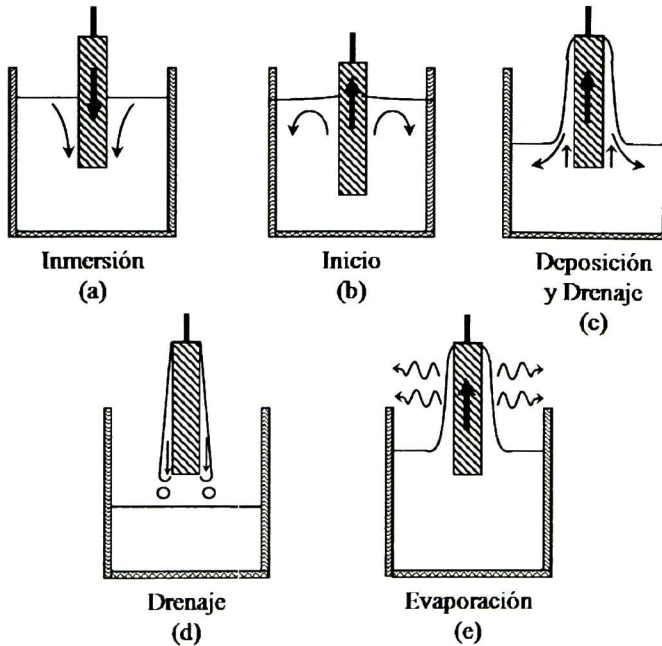
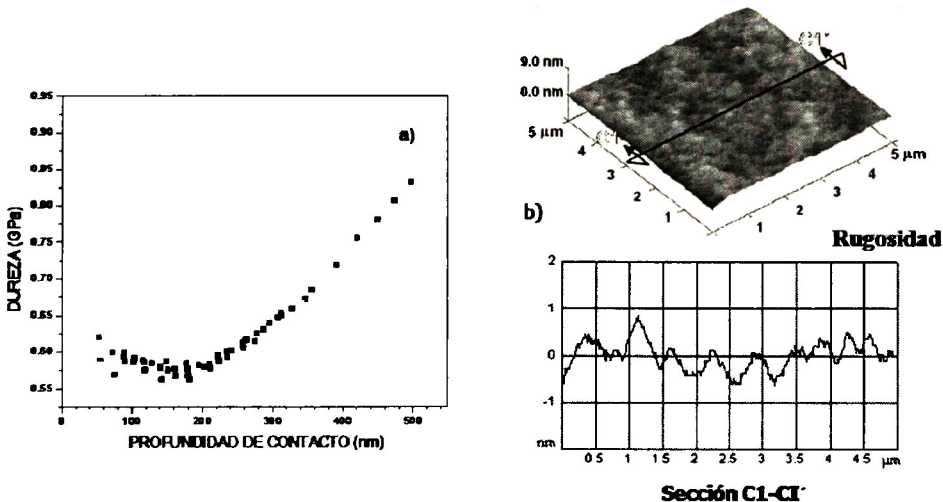


Fig. 12 Etapas del proceso de inmersión-extracción [44].

### 1.7.2 Propiedades mecánicas de recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA

F. Mammeri *et al.* [46] realizaron ensayos de nanoindentación en recubrimientos SiO<sub>2</sub>-PMMA obtenidos a partir de polimetil metacrilato funcionalizado con metacriloxi propil metoxisilano añadiendo diferentes cantidades de TEOS previamente hidrolizado. Observaron que la dureza y el módulo de elasticidad aumentan proporcionalmente con el incremento en el contenido del componente inorgánico, así como un incremento en la fragilidad de los recubrimientos al observarse la presencia de grietas en la interface sustrato recubrimiento.

J.L. Almaral [47] obtuvo recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA incoloros y coloreados con tintas inorgánicas sobre sustratos de vidrio por sol-gel y deposición por inmersión, encontrando que las propiedades de la superficie de sustrato se incrementaron. Se obtuvieron recubrimientos más transparentes que el vidrio, rugosidades menores a 1 nm de acuerdo al análisis por AFM, además de una buena adherencia al sustrato. En la Fig. 13 se muestran algunos de los resultados obtenidos por este autor. Además, los recubrimientos presentaron mayor dureza que el componente polimérico de la matriz híbrida. Lo que hace a este material excelente para utilizarlo como protección para materiales con poca resistencia al rayado.



**Fig. 13** a) Gráfica de dureza contra profundidad de contacto obtenido por medio del Hysitron Triboscope para un recubrimiento de composición 1:0.5:1.0 TEOS: TMSPM: PMMA; b) Gráfica de la rugosidad de la superficie del recubrimiento que es menor a 1 nm, de composición 1:1:0.5 de TEOS:MMA:TMSPM.



C. A. Ávila Herrera [48] observó el efecto del tiempo de secado en las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste, de recubrimientos híbridos con una composición de TEOS:MMA de 1:0.25 sobre sustratos de vidrio. Encontrando que a 70°C en un tiempo de 6 horas se obtienen los mejores valores de dureza de  $\sim 1.2$  GPa medido por nanoindentación. Este mismo recubrimiento presentó el mejor comportamiento al desgaste en los ensayos de pin-on-disc mostrando mayor durabilidad al tener mayor vida de deslizamiento fallando hasta después de las 100 vueltas, mostrando un coeficiente de fricción de 0.1 a 0.15. También se realizaron ensayos de nanorayado evaluando la resistencia al desgaste en función del volumen perdido tanto en los recubrimientos híbridos como en una muestra de acrílico; observándose que en general todos los recubrimientos híbridos tienen valores de volumen removido tres órdenes de magnitud menores al acrílico.

# **Capítulo 2**

## **Objetivos**

## 2.1 JUSTIFICACIÓN

Los híbridos orgánico-inorgánicos han demostrado ser materiales con un futuro prometedor en diferentes ámbitos, uno de ellos en la microelectrónica como recubrimientos alisadores de superficie y barreras para la fabricación de OLED's sobre sustratos flexibles. Donde para asegurar un mayor tiempo de vida útil de estos dispositivos se requiere una baja permeabilidad al oxígeno, además de baja rugosidad sin comprometer la flexibilidad y transparencia del sustrato. Los materiales híbridos ofrecen una amplia gama de ventajas como: son fáciles de obtener a partir del proceso sol-gel el cual ofrece la posibilidad de confeccionar el material con las propiedades necesarias, es relativamente económico no se requiere de grandes equipos o instalaciones para su aplicación y es posible recubrir sustratos poliméricos sin comprometer su integridad ya que el proceso no involucra altas temperaturas. A este respecto, el híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA ofrece propiedades atractivas para su aplicación como son su baja rugosidad, durezas mayores a 1 GPa que es al menos 5 veces mayor que la del PMMA, su bajo coeficiente de fricción y alta transparencia. Estas características hacen de los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA candidatos para su aplicación en sustratos flexibles que son utilizados en la fabricación de OLED's. Sin embargo, es necesario todavía un estudio más específico de las propiedades mecánicas de este material ya que en trabajos anteriores no se consideró el comportamiento viscoelástico del mismo y además del efecto del modificador de red 3-trimetoxisilil propil metacrilato que funcionaliza la red inorgánica para su acoplamiento con el polimetil metacrilato. Por lo cual este trabajo de tesis se enfoca en la evaluación de las propiedades mecánicas mediante técnicas basadas en la mecánica de contacto y además se exploró la posibilidad de añadir nanopartículas cerámicas y ver su efecto en las propiedades de resistencia al desgaste del híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA.

## 2.2 OBJETIVO

Obtener recubrimientos híbridos cerámico-polímero sobre diferentes sustratos plásticos con buena homogeneidad, transparencia y con una mejora apreciable en las propiedades mecánicas y ópticas, así como en la rugosidad y la resistencia al desgaste.



### 2.2.1.1 Objetivos particulares

- Estudiar el efecto de la variación del contenido de agente acoplante en la solución precursora, así como de las condiciones de secado, en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA.
- Encontrar una metodología para la evaluación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos híbridos por nanoindentación considerando el comportamiento viscoelástico del material híbrido.
- Mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA mediante la adición de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la solución precursora.
- Obtener recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA sobre Polietilen naftalato (PET) y Poliiltelen tereftalato (PEN) que mejoren las propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas de los sustratos.



# **Capítulo 3**

## **Aspectos teóricos**



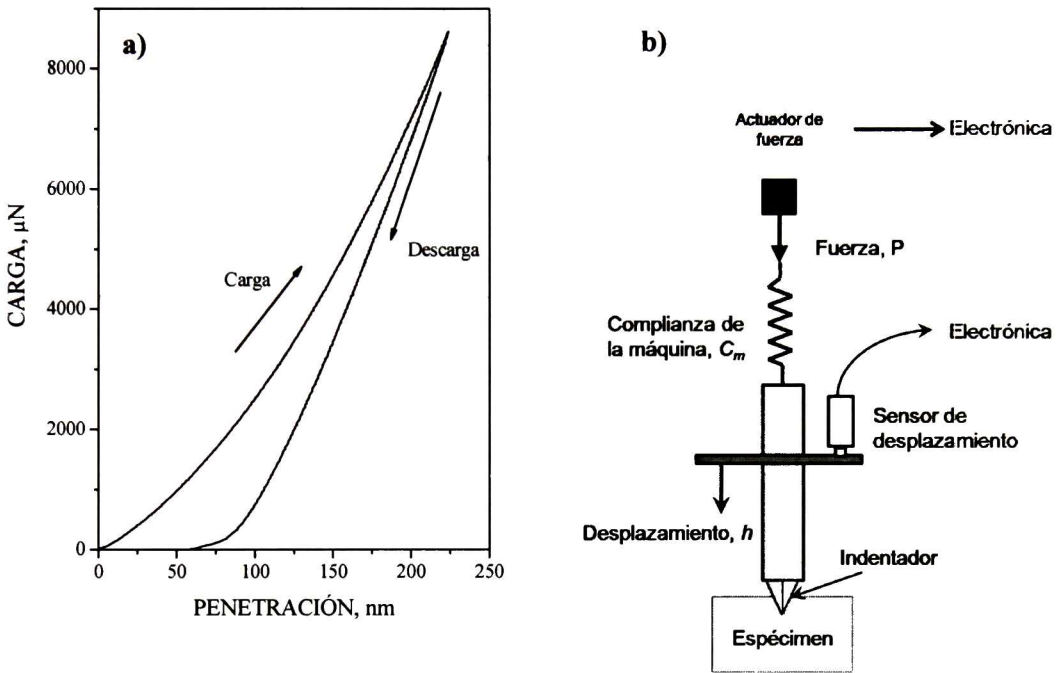


### 3.1 Indentación Instrumentada

La indentación instrumentada también conocida como indentación de monitoreo continuo, indentación a ultra bajas cargas y *nanoindentación*, es una técnica que consiste básicamente en tocar un material con propiedades desconocidas con otro material con propiedades conocidas de una forma precisa a altas resoluciones espaciales monitoreando continuamente las cargas aplicadas y el desplazamiento. Este tipo de ensayo permite desarrollar una nueva serie de experimentos micromecánicos para explorar y comprender el comportamiento de los sólidos [49,50,51]. A partir de los datos de carga-desplazamiento registrados durante la carga y descarga del ciclo de indentación (Fig. 14 a)), se extraen el módulo de elasticidad y la dureza del espécimen. Ya que estos datos de carga-desplazamiento contienen información sustancial del material, es posible extraer otras propiedades a partir de los mismos y se han desarrollado técnicas para ello, como son: endurecimiento por deformación, tenacidad a la fractura, esfuerzos residuales, límite elástico, esfuerzo de cadencia y análisis dinámico para materiales viscoelásticos [49,52,53]. En la Fig. 14 b) se muestra una representación esquemática de los componentes básicos de un equipo de indentación instrumentada. Estos equipos constan de tres componentes básicos (a) un indentador de geometría específica que está montado generalmente en una columna rígida y a través de ella se aplica la carga, (b) un actuador que aplica la fuerza, y (c) un sensor que mide los desplazamientos del indentador [49].

#### 3.1.1 Indentadores

Existen una variedad de geometrías de indentadores para sistemas de indentación instrumentada: piramidales, esféricos y cónicos. Los cuales están hechos de diamante que es el material más utilizado debido a su alta dureza y módulo elástico ya que minimiza su propia contribución en el desplazamiento medido.



**Fig. 14** a) Curva típica de un ciclo de carga-descarga de un ensayo de nanoindentación, b) representación esquemática de los componentes básicos de un sistema de indentación instrumentada.

*Indentadores piramidales:* La geometría Berkovich es probablemente la más utilizada para ensayos de nanoindentación, la cual es una pirámide de tres lados con la misma relación de profundidad-área que un indentador Vickers, la cual es una pirámide de cuatro lados. La geometría Berkovich se utiliza generalmente para indentación a pequeña escala ya que las esquinas de la pirámide pueden construirse de tal manera que se junten en un solo punto, lo cual no es posible con un indentador Vickers en la cual se forma una línea. El ángulo de las caras de un indentador Berkovich es de  $65.27^\circ$  que satisface la relación de profundidad-área proyectada del indentador Vickers y con un ángulo de cono equivalente de  $70.3^\circ$  [49,51]. En la Fig. 15 se muestran los esquemas de la vista superior y lateral del indentador Berkovich de donde se obtiene que el área proyectada del indentador es:

**Ec. 3**

$$A_{proyectada} = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 65.27 = 24.49h^2$$



## Indentador Berkovich

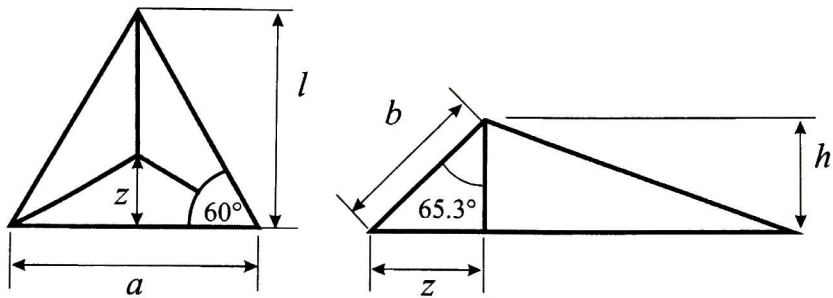


Fig. 15 Esquema de la geometría del indentador Berkovich.

*Indentadores esféricos:* Estos indentadores se diferencian de los piramidales en la manera en la que los esfuerzos son desarrollados durante la indentación. Inicialmente los esfuerzos son más pequeños y producen solo deformación elástica. Tanto más se introduce el indentador esférico en la superficie ocurre una transición de deformación elástica a plástica, la cual teóricamente se puede utilizar para determinar el esfuerzo de cedencia y el endurecimiento por deformación y hacer una recreación de la curva esfuerzo-deformación obtenida a partir de los datos de un solo ensayo [54]. Una de las desventajas de este tipo de indentadores es la dificultad en obtener esferas de alta calidad de materiales rígidos [49].

*Indentador esquina de un cubo (cube corner):* Este es un indentador piramidal de tres lados mutuamente perpendiculares como en la esquina de un cubo. El ángulo entre las caras y la línea central es de  $34.3^\circ$  este tipo de geometría produce mayor esfuerzo y deformación en la zona de contacto. Esta característica es útil para producir grietas pequeñas y bien definidas en materiales frágiles en los alrededores de la huella de indentación, las cuales se pueden utilizar para estimar la tenacidad a la fractura a relativamente pequeña escala [49,55].

*Indentadores cónicos:* al igual que el indentador Berkovich, los indentadores cónicos tienen una geometría aguda y presentan la ventaja de que tienen una geometría cilíndrica simple que los hace atractivos de cierta forma para modelación. Además, tampoco se presentan las complicaciones asociadas con la concentración de esfuerzos ocasionada por esquinas agudas. Sin embargo, al igual que las esferas reproducir esta geometría de forma



precisa para un indentador de diamante presenta varias dificultades para ensayos a escalas manométricas por ejemplo [49].

### 3.1.2 Conceptos generales de mecánica de contacto

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos de este tipo de ensayos es extraer la dureza y el módulo elástico del espécimen a analizar a partir de los datos experimentales de la carga aplicada y el desplazamiento del indentador. Estos datos dan una medida indirecta del área de contacto a carga máxima aplicada y a partir de estos pueden estimarse la presión media de contacto. Sin embargo, para extraer estos datos es necesario tomar en cuenta los principios básicos del contacto elástico y elástico-plástico entre el indentador y la superficie del espécimen.

De acuerdo a Hertz [56] el radio del círculo de contacto  $a$ , está relacionado con la carga del indentador  $P$ , el radio del indentador,  $R$  y las propiedades elásticas de los materiales en contacto y está dado por la Ec. 4 y esquematizado en la Fig. 16. Donde  $h_i$  es la profundidad máxima de indentación,  $h_a$  es la profundidad del círculo de contacto del espécimen hacia la superficie, y  $h_c$  es la distancia desde el inferior del contacto hasta el círculo de contacto.

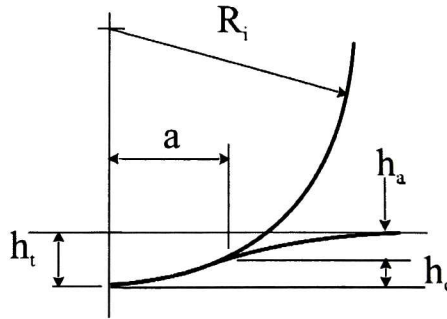
$$a = \sqrt[3]{\frac{3PR}{4E^*}} \quad \text{Ec. 4}$$

$E^*$  es el módulo elástico reducido, el cual combina los módulos elásticos y de Poisson del indentador y el espécimen de acuerdo a la Ec. 5, donde el subíndice  $i$  e  $s$  son las propiedades del indentador y la muestra, respectivamente [51].

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad \text{Ec. 5}$$

La presión media de contacto,  $P_m$ , es un parámetro de normalización y se estima a partir de la carga aplicada por el indentador dividida por el área de contacto:

$$P_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad \text{Ec. 6}$$



**Fig. 16** Esquema representativo del contacto entre un indentador rígido y un espécimen plano con módulo elástico  $E_s$  [51].

Combinando con la Ec. 4:

$$P_m = \left( \frac{4E^*}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad \text{Ec. 7}$$

La presión de contacto tiene un significado físico y se refiere a esta como “esfuerzo de indentación” y al parámetro  $a/R$  como la “deformación de indentación”. Esta relación entre ambas vislumbra la existencia de una respuesta esfuerzo-deformación similar en naturaleza a la obtenida a partir de ensayos convencionales de tensión o compresión uniaxial. En ambos casos condiciones puramente elásticas conducen a una respuesta lineal. Sin embargo, debido a la naturaleza localizada del campo de esfuerzos la relación de esfuerzo-deformación de indentación provee de valorable información de las propiedades elástico-plásticas del material [51].

Las ecuaciones anteriores pueden ser aplicadas de forma similar a un indentador cónico (Fig. 17), donde el círculo de contacto relacionado a la carga es:

$$P = \frac{\pi a}{2} E^* a \cot \alpha \quad \text{Ec. 8}$$

El perfil de indentación de la superficie deformada dentro del área de contacto es:

$$h = \left( \frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) a \cot \alpha \quad r \leq a \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $\alpha$  es el semi-ángulo del cono como se muestra en la Fig. 17, la profundidad de contacto  $h_c$ , medida en el círculo de contacto es  $\cot \alpha$ . Substituyendo la Ec. 8 en la Ec. 9 cuando  $r = 0$ , se obtiene:

$$P = \frac{2E^* \tan \alpha}{\pi} h_i^2 \quad \text{Ec. 10}$$

Y  $h_i$  es la profundidad de penetración del vértice del indentador debajo de la superficie original del espécimen.

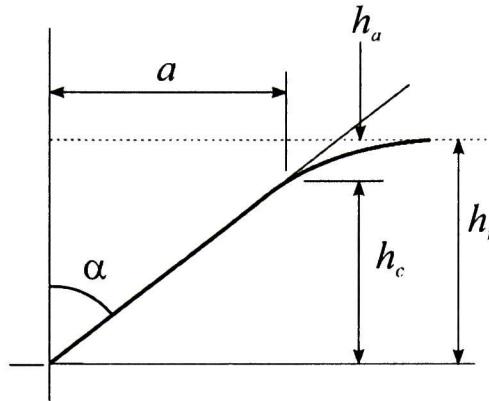


Fig. 17 Geometría del contacto con un indentador cónico [51].

En ensayos de indentación, los indentadores más utilizados son los esféricos y piramidales, en los primeros las ecuaciones de Hertz se aplican directamente. Sin embargo para la mayoría de los indentadores piramidales como el Berkovich, es necesario encontrar el radio del círculo de contacto a partir del perímetro de contacto. Para un indentador esférico, el radio del círculo de contacto está dado por:

$$a = \sqrt{2R_i h_c - h_c^2} \quad \text{Ec. 11}$$

$$a \approx \sqrt{2R_i h_c}$$

Donde  $h_c$  es la profundidad del círculo de contacto al igual que en la Fig. 16 y las ecuaciones Ec. 4 y Ec. 5 aplican a casos donde la deformación es pequeña, esto es  $h_c$  es menor en comparación a  $R_i$ . Generalmente, los indentadores cónicos se aproximan como indentadores cónico con un ángulo que provea las mismas relaciones de área-profundidad como el indentador utilizado [51].

### 3.1.3 Curva carga-desplazamiento

Al principio de esta sección se mencionó que durante un ensayo de indentación se van recolectando al mismo tiempo los datos de carga y desplazamiento del indentador,



generando así la curva de carga-desplazamiento. Para un ensayo típico, la curva carga desplazamiento consiste de dos partes: la primera parte de aplicación de la carga que contiene información de la resistencia a la deformación tanto plástica y elástica del material; la segunda parte corresponde a la descarga (Fig. 14 a)) [51,57].

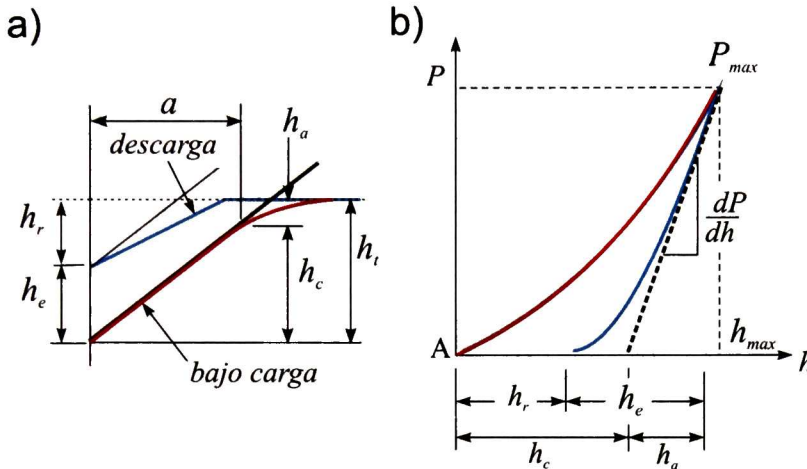
En la parte inicial de la carga, hay una transición de contacto puramente elástico a contacto plástico aun para indentadores agudos (Berkovich, esquina de un cubo). Para un contacto elástico inicial, la presión media de contacto aumenta con el incremento de carga tal cual se predice a partir de las ecuaciones de contacto de Hertz. En condiciones de contacto plástico completamente desarrollado, la presión media de contacto se nivela a un valor constante con el incremento de carga y este valor de  $P_m$  se le llama dureza. Una vez que la profundidad de penetración se vuelve mayor que el radio de contacto, la forma piramidal del indentador se convierte en la característica geométrica de la indentación. En este punto, el contacto involucra una cantidad apreciable de deformación plástica dentro del espécimen [57].

En la Fig.18 a) se muestra una representación esquemática del indentador y de la superficie del espécimen a la carga máxima y después de retirada la carga totalmente para un indentador cónico. A su vez se presenta, en la Fig.18 b) la curva carga-desplazamiento en la cual se relacionan las partes de dicha curva con lo que ocurre en el espécimen de acuerdo al esquema de la a). Donde  $h_f$  es la profundidad de la impresión residual,  $h_{max}$  es la profundidad desde la superficie original del espécimen a la carga máxima  $P_{max}$ ,  $h_e$  es el desplazamiento elástico que ocurre durante la descarga, y  $h_a$  es la distancia desde la orilla del contacto hasta la superficie a la carga máxima [51].

A diferencia de otros ensayos típicos de dureza (Vickers, Rockwell, etc.), en un ensayo de indentación el tamaño de la impresión remanente o huella es muy pequeño para ser medido por métodos ópticos. A este respecto, la profundidad de penetración en conjunto con la geometría conocida del indentador puede estimarse de manera indirecta el área de contacto proyectada a carga máxima. Cuando la carga es removida, el material intenta regresar a su forma original lo cual no llega a suceder debido a la deformación plástica que sufrió. Sin embargo, también es cierto que hay cierto grado de recuperación debido a la relajación de las deformaciones elásticas dentro del material. El análisis de la parte inicial de la respuesta elástica en la descarga da un estimado del módulo elástico del material. La



dureza de indentación se calcula dividiendo el valor de la carga aplicada entre el área de contacto. Ésta última se estima a partir del valor de  $h_c$  y la geometría del indentador como se explicará más adelante.



**Fig.18** a) Representación esquemática de la geometría del indentador y la superficie del espécimen b) Curva de carga-desplazamiento de un ensayo de indentación [58].

Hay una gran variedad de materiales que son analizados mediante ensayos de indentación instrumentada como son: polímeros, metales, cerámicos, etc. Dependiendo del tipo de material la curva carga-desplazamiento tendrá un comportamiento diferente. Además, a partir de estas curvas es posible estimar otras propiedades o eventos como son transformaciones de fase, agrietamiento y delaminación de películas. En la siguiente se muestran ejemplos de los diferentes fenómenos que pueden observarse. En algunos casos la deformación permanente no solo involucra deformación plástica sino que también es resultado del flujo plástico.

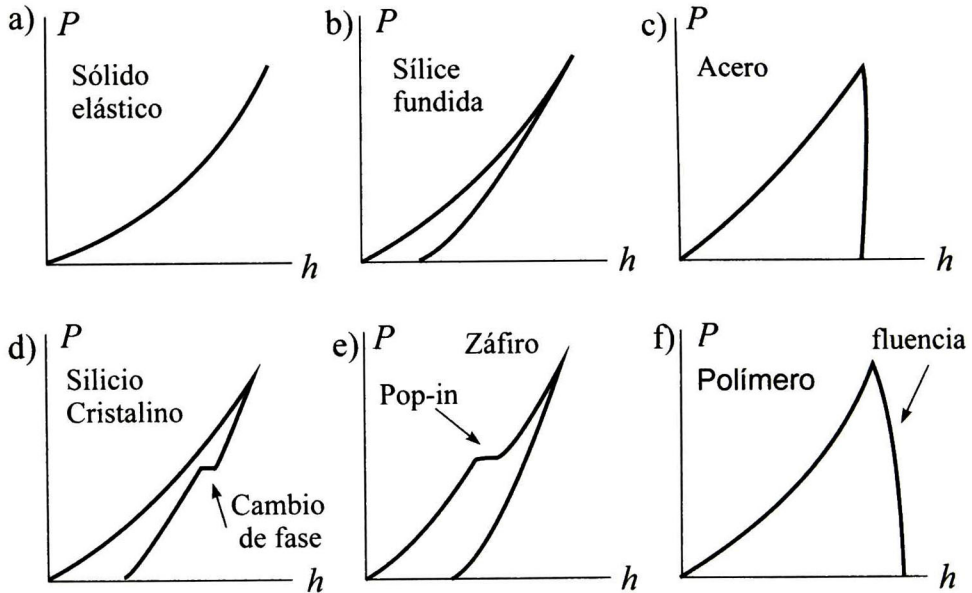
### 3.1.4 Análisis de las curvas carga-desplazamiento – Método de Oliver y Pharr [59]

En 1992 Oliver y Pharr [59] introdujeron un método para la evaluación del módulo elástico y la dureza directamente de las curvas de carga-penetración sin tener que tomar imagen de la huella residual, y a partir del análisis de la curva de descarga. Originalmente el método fue desarrollado para indentadores como el Berkovich que son agudos y



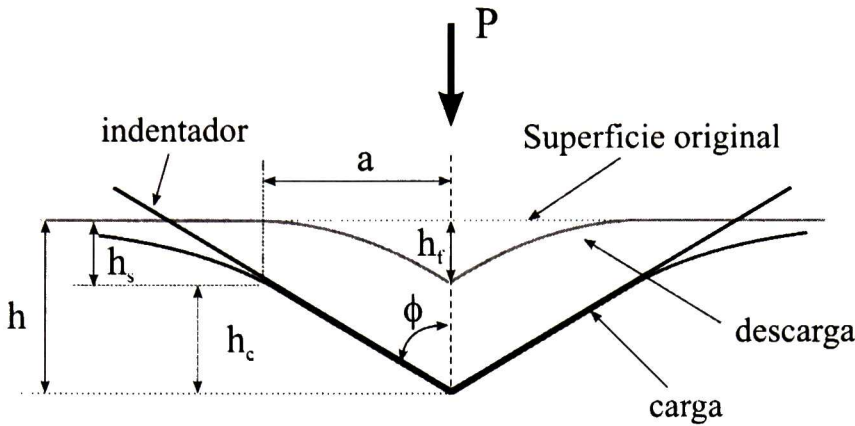


geométricamente similares, aunque ya se ha escalado a una gran variedad de geometrías de indentadores axisimétricos incluyendo la esférica [60].



**Fig. 19** Ejemplos esquemáticos de curvas  $P-h$  de materiales con diferente respuesta y propiedades: a) Sólido elástico, b) Sólido frágil, c) Sólido dúctil, d) Sólido cristalino, e) Sólido frágil con formación de grietas durante la carga y f) un polímero que presenta el fenómeno de fluencia.

A partir de la curva carga-desplazamiento,  $P-h$  (Fig. 18 b)) se extraen tres parámetros importantes,  $P_{max}$ ,  $h_{max}$ , y la rigidez,  $S = dP/dh$ , que se define como la pendiente de la parte superior de la curva de descarga a etapas iniciales y que está relacionada a la recuperación puramente elástica. También se le llama rigidez de contacto [60]. La exactitud en las mediciones de dureza y módulo elástico dependen de la precisión con la que los parámetros anteriores son medidos. También es importante estimar la profundidad final  $h_f$ , que es la profundidad de la penetración permanente después de retirar por completo la carga.



**Fig. 20** Esquema representativo del proceso de carga-descarga durante un ensayo de indentación.

Pharr *et al.* [61] encontraron que la curva de carga obtenida con indentadores Berkovich se puede describir con una relación de ley potencias de la forma:

$$P = Ah^2 \tag{Ec. 12}$$

Donde  $\beta$  es una constante relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material. Esta sencilla relación cuadrática es consecuencia de la autosimilaridad geométrica del indentador, ya que la carga se escala con el área de contacto y el área del indentador se escala con el cuadrado de la profundidad. Esta relación se cumple de forma satisfactoria a profundidades de penetración grandes, a menores profundidades ocurren desviaciones debido a que la punta del indentador está redondeada [61]. Sin embargo, la curva de descarga es diferente. Experimentos realizados por Oliver y Pharr [59,61] en diferentes materiales como, aluminio, zafiro, sílice fundida, tungsteno, sílice, vidrio sódico-cálcico muestran que la curva de descarga es descrita satisfactoriamente por la relación:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \tag{Ec. 13}$$

La curva de descarga y las ecuaciones de contacto elástico se utilizan para determinar el área de contacto bajo la carga y por lo tanto la dureza; y a partir del área de contacto y la rigidez de contacto se puede estimar el módulo elástico reducido. Si se trata el contacto como un cono axisimétrico (ver Fig. 20), el contacto entre un indentador cónico rígido y un semi-espacio está dado por la Ec. 8. Un indentador Berkovich puede ser modelado



como un indentador cónico con un semi-ángulo,  $\phi$ , que da la misma relación de profundidad-área  $\phi = 70.3^\circ$ . El valor de  $h_c$  esta dado por *acota*, la profundidad debajo de la superficie libre del espécimen dentro del círculo de contacto que se determina mediante la

Ec. 9. Estableciendo que  $r = 0$ , y substituyendo en la Ec. 8 se obtiene la Ec. 10, como se describió anteriormente.

Derivando  $P$  con respecto a  $h$ , que es la rigidez de contacto  $S$  y substituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$P = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} h \quad \text{Ec. 14}$$

Para estimar la dureza y módulo elástico es necesario determinar la profundidad de contacto,  $h_c$  a  $P_{max}$  y de la Fig. 15 se observa que  $h_c = h_{max} - h_s$ , Oliver y Pharr [59], basándose en cálculos previos de Sneddon [62]:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde  $\varepsilon$  es una constante que depende de la geometría del indentador y su valor es de  $\varepsilon = 0.75$  para un sólido de revolución (el cual se aproxima a una esfera a profundidades pequeñas) [57,60]. Lo anterior se basa en la posibilidad de describir la geometría del indentador mediando una función de área  $F(h)$ , que describa la variación del área proyectada del indentador a una distancia  $h$  de penetración desde el vértice a la punta. Suponiendo que el indentador no se deforma de manera apreciable, el área de contacto a  $P_{max}$  se calcula a partir de:

$$A = F(h_c) \quad [52,63,64] \quad \text{Ec. 16}$$

La forma de esta función se estima a partir de de ensayos experimentales en muestras de referencia con propiedades de módulo elástico y dureza conocidas. Para un indentador Berkovich ideal esta ecuación tiene la forma:

$$A(h_c) = 24.5h_c \quad \text{Ec. 17}$$

Cabe mencionar que deben tomarse en cuenta las desviaciones que existen debido a que la punta no tiene una forma perfecta, el desgaste, etc., y por lo tanto hay que corregir esta ecuación. Oliver y Pharr [60] propusieron una ecuación de la siguiente forma:

$$A = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + C_3 h^{1/4} + \dots + C_8 h^{1/128} \quad \text{Ec. 18}$$



Los coeficientes  $C_0...C_8$  se obtienen del proceso ajuste de la curva de datos experimentales. La primera constante está relacionada a la geometría del indentador [59]. Conociendo el valor del área de contacto, la dureza se calcula a partir de:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Ec. 19}$$

El módulo elástico se estima a partir de su relación con el área de contacto y la rigidez ( $S$ ) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A} \quad \text{Ec. 20}$$

Y como el indentador no es un sólido perfectamente rígido y también se deforma elásticamente durante el ensayo de indentación, el módulo elástico reducido o  $E^*$  está definido de acuerdo a la Ec. 5. La rigidez se calcula a partir de la pendiente del ajuste por mínimos cuadrados de la parte inicial de la curva de descarga a la función dada en la Ec. 13.

### 3.1.5 Nanoidentación en películas delgadas

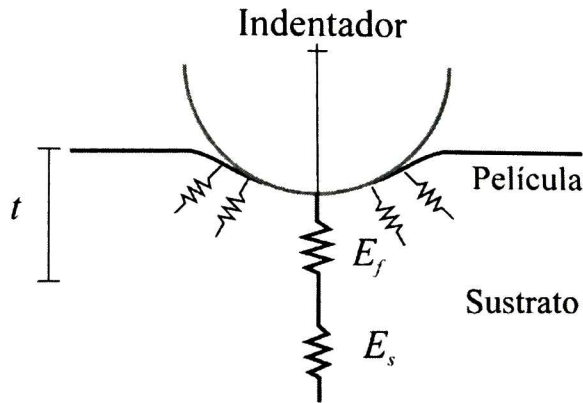
La caracterización de las propiedades mecánicas de películas delgadas es la principal aplicación de la nanoindentación. En este caso, es de vital importancia hacer las mediciones con precisión y tomar en cuenta la contribución del sustrato en las propiedades medidas experimentalmente. A continuación se presentarán los principales métodos existentes en la literatura para la estimación del módulo elástico y la dureza de una película delgada.

#### 3.1.5.1 Módulo elástico

Al realizar el ensayo de nanoindentación ésta estará influenciada por el sustrato, debido a que tanto el sustrato como la película sufren deflexión elástica bajo la carga aplicada por el indentador, como se observa en la Fig. 21. Sin embargo debido a la naturaleza localizada del campo de esfuerzos, el sustrato aporta más soporte que la película [51]. A este respecto diversos modelos han sido utilizados para describir los datos experimentales considerando ambas contribuciones en el valor del módulo elástico medido. Fischer-Cripps [51] propone realizar una serie de varias indentaciones y graficas el módulo reducido en función del factor de escalamiento  $a/t$ . Donde  $a$  es el radio de contacto y  $t$  es el



espesor de la película. El valor del módulo reducido de la película,  $E_f$ , se encuentra extrapolando la curva de mejor ajuste a valores de  $a/t = 0$ .

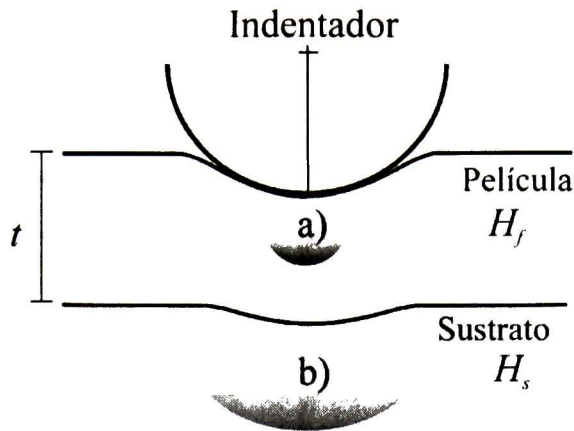


**Fig. 21** Esquema representativo de la contribución de ambos sustrato y película al valor de  $E^*$  medido experimentalmente.

Otros autores han propuesto una serie de modelos para extraer el valor del módulo elástico de la película del sistema sustrato/película [65,66,67]. Estas van desde relaciones volumétricas a aquellas derivadas de la solución analítica para el contacto de indentador rígido plano con un cuerpo elástico semi-infinito con una superficie de una capa de un material diferente. Para algunos de estos modelos es necesario conocer el módulo de Poisson del material del que está compuesta la película, esto representa una dificultad ya que en ocasiones este parámetro es desconocido.

### 3.1.5.2 Dureza

A diferencia del módulo elástico, para calcular la dureza es necesario obtener una zona plástica completamente desarrollada solo dentro de la película. Sin embargo, en ocasiones esto no es posible ya que depende de tres factores, las propiedades del sistema película/sustrato, el radio del indentador y el espesor de la película. Esto se ilustra de forma esquemática en la Fig. 22, el inciso a) representa cuando la zona plástica se desarrolla sólo dentro de la película, este comportamiento generalmente se presenta para recubrimientos sobre un sustrato duro. El inciso b) representa como sería la zona plástica desarrollada de un sistema recubrimiento/sustrato suave.



**Fig. 22** Zona plástica del sistema: a) película sobre sustrato duro, b) película sobre sustrato suave.

Varios autores han propuesto diversos modelos para extraer el valor de la dureza del recubrimiento de la dureza del compuesto película/sustrato [51,66-68,69]. Estos modelos van desde la aplicación de la regla de las mezclas de los volúmenes de deformación, las áreas de contacto y los esfuerzos de cedencia. En este trabajo se aplicó el modelo de trabajo efectivo de indentación propuesto por A. M. Korsunsky *et al.* [70], que describe el comportamiento del desempeño de la dureza en una gran variedad de escalas y que tiene la característica de poder ser aplicado a sistemas de comportamiento plástico o de fractura.

Tomando en cuenta que en un ensayo de indentación con un indentador agudo cónico o piramidal, la carga máxima aplicada  $P$ , es casi invariablemente encontrada relacionando la profundidad máxima de indentación,  $\delta$ , por la ecuación:

$$P = \frac{H\delta}{\kappa} \tag{Ec. 21}$$

Donde  $H$  es la dureza medida y  $\delta$  es el parámetro que describe la geometría del indentador. Entonces, la energía total requerida para producir la indentación a una profundidad  $\delta$  está dada por:

$$W_{TOT} = \int_0^{\delta} P dx = \frac{H\delta^3}{3\kappa} \tag{Ec. 22}$$

Esta expresión es el “trabajo de indentación” la cual define de forma efectiva el valor de  $H$ . Definiendo la dureza en términos de esta energía.



$$H = \frac{3\kappa W_{TOT}}{\delta^3} \quad \text{Ec. 23}$$

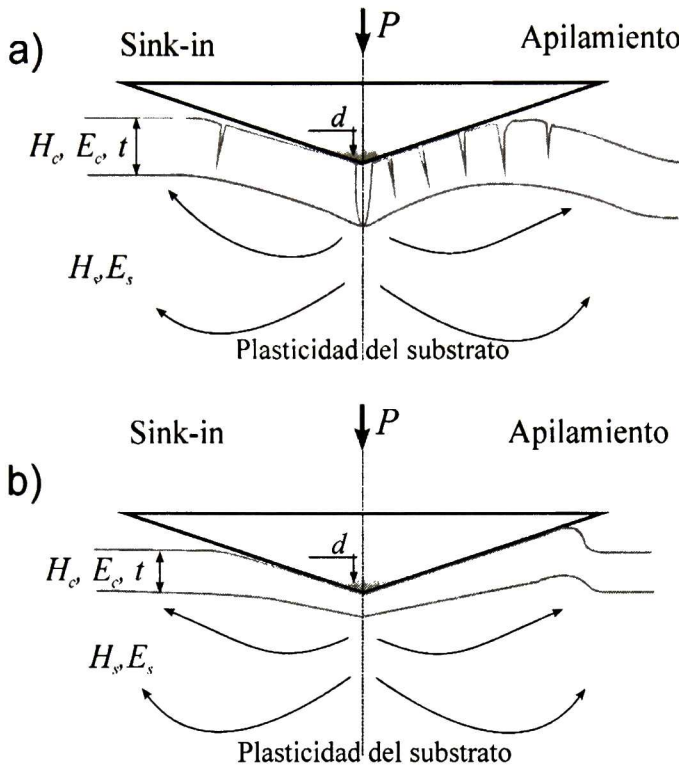
Esta expresión puede ser utilizada tanto en el sistema recubierto como en el sustrato solo. Tomando en cuenta que la energía disipada en la deformación del compuesto contiene contribuciones tanto del sustrato como del recubrimiento, al realizar la partición de la energía utilizada en la deformación del sustrato y la película dependerá de la escala de indentación. El trabajo total entonces estará compuesto de dos partes el trabajo plástico de deformación ( $W_s$ ), y la deformación y fractura de la película ( $W_f$ ) que se resumen en la expresión:

$$W_{TOT} = W_s + W_f \quad \text{Ec. 24}$$

A. M. Korsunsky *et al.* [70] revisaron una variedad de materiales que pueden ser utilizados tanto como sustrato o película en un rango amplio de espesores y técnicas de depositación. Además durante la indentación pueden ocurrir fenómenos como el sink-in o el apilamiento del material. Que son fenómenos que ocurren durante la indentación, en un material elástico el material es llevado hacia dentro y abajo del indentador lo que ocasiona que hunda. Cuando hay deformación plástica puede ocurrir sink-in o apilamiento esto es el material se apila alrededor del indentador aumentando el área de contacto. Como resultado de este análisis que además de la deformación plástica que ocurre usualmente tanto en el sustrato como en la película (este fenómeno está representado en la Fig. 23 b), también puede ocurrir la fractura de la película sobre todo a altas cargas y grandes desplazamientos del indentador. En sistemas de recubrimientos duros generalmente la deformación de la película está dominada por la fractura frágil, que ocurre en el vértice de la indentación y que forma grietas de forma circunferencial alrededor del perímetro de indentación, como se presenta en la Fig. 23 a). Bajo estas condiciones, la contribución a la energía total debido a la fractura del recubrimiento es:

$$\text{Ec. 25} \quad W_f = \lambda_1 G_c t \delta$$

Esta relación se toma en cuenta la tenacidad a la fractura de la fractura a través del espesor de la película,  $G_c$ , y  $\lambda_1$  es un parámetro que describe la dependencia de la longitud de la grieta para el sistema bajo análisis.



**Fig. 23** Esquema de los procesos ocurridos durante el ensayo de indentación en películas duras y suaves.

Para el otro caso donde la deformación tiene una respuesta predominantemente plástica, la energía utilizada se asume proporcional al volumen de deformación,  $W_f$  es:

$$W_f = \frac{\lambda_2 H_f t^2 \delta}{3\kappa} \quad \text{Ec. 26}$$

Tomando en cuenta estas consideraciones y expresando la dureza en términos de la dureza del compuesto empleando la Ec. 24 y substituyendo las Ec. 25 y Ec. 26: además considerando que el modelo sea válido tanto para valores pequeños y grandes de profundidad de indentación, obtuvieron la siguiente expresión:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad \text{Ec. 27}$$

Donde  $H_c$ ,  $H_s$ ,  $H_f$  son la dureza del compuesto (sistema película/sustrato), del sustrato y de la película, respectivamente;  $\beta$  es la profundidad relativa de indentación que es dada por  $\beta = h_c/t$  y es la variable independiente de la ecuación. El parámetro  $k = t/\alpha$  es





adimensional y está relacionado con la respuesta del material compuesto al modo de indentación. La cantidad  $\alpha$  tiene dimensiones de longitud y depende principalmente de la relación  $G_c/H_s$  para casos donde predomina la fractura y será proporcional al espesor de la película,  $t$ , para películas que se deforman plásticamente. Los valores de  $H_c$  medidos experimentalmente se grafican en función de  $\beta$  realizando el ajuste de los datos mediante la

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad \text{Ec. 27, para lo cual es necesario conocer el valor de } H_s \text{ y } k$$

será el parámetro de ajuste.

### 3.1.6 Evaluación de tenacidad a la fractura por nanoindentación

El ensayo de nanoindentación ha demostrado ser un método bien establecido para la determinación de la tenacidad a la fractura, ya que permite la medición precisa de la longitud de las grietas formadas en materiales frágiles incluso a nivel submicrométrico. [55,71,72,73,74,75,76,77,78]. Por lo tanto, el factor de intensidad de esfuerzos puede evaluarse usando los métodos clásicos de la mecánica de fractura lineal elástica (

$$K_{IC} = \kappa \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad \text{Ec. 28).$$

$$K_{IC} = \kappa \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad \text{Ec. 28}$$

Donde  $E$  y  $H$  son el módulo de elástico y la dureza del material, respectivamente;  $P$  es la carga máxima,  $c$  la longitud de la grieta y la constante  $\kappa$  es igual a 0.016 para un indentador Berkovich y 0.036 para un indentador esquina de un cubo [75, 55]. Este método fue desarrollado para ensayos de microdureza con indentadores de geometría Vickers y se le conoce como ICL, por sus siglas en inglés (indentation crack length) [79,80]. Ya que este método se basa en la medición directa de la longitud de la grieta. Sin embargo, después del ensayo de nanoindentación se producen grietas radiales de longitud micrométrica lo que ocasiona que se requiera el uso de métodos de microscopía de alta resolución, como AFM utilizando puntas ultra agudas. Debido a esto, el procedimiento para la medición de la grieta se vuelve difícil y tardado ya que el desplazamiento de apertura de grieta (COD) de las grietas creadas es menor a 10 nm.



### 3.1.6.1 Método pop-in para la medición indirecta de la grieta

J. S. Field *et al.* [74] desarrollaron un método para correlación el inicio de la formación de la grieta con la extrapenetración a carga constante asociado a este evento. El cual aparece durante la etapa de carga en la curva carga-penetración, esto sucede cuando se utilizan indentadores agudos (Berkovich y esquina de un cubo). Este fenómeno se ha utilizado como un método alternativo para la determinación de la tenacidad a la fractura de materiales frágiles ensayados mediante nanoindentación, sin necesidad de medir directamente la longitud de las grietas radiales en la superficie del material. Se ha reportado en la literatura que se han obtenido resultados exitosos en materiales frágiles e isotrópicos, (sílice fundida y carbono vítreo), donde se comparan ambos métodos pop-in y por medición directa de la grieta [76]. En el método pop-in, la longitud de la grieta ( $c$ ) se estima proporcionalmente al tamaño de los pop-ins ( $h_x$ ) mediante la Ec. 29. Ésta considera las propiedades mecánicas del material (dureza,  $H$  y módulo de elasticidad en esfuerzo plano,  $E'$ ), y la constante geométrica  $Q$ , que es independiente del material [74].

$$c = \sqrt{2}h_m + \left( Q \frac{E'}{H} - \sqrt{2} \right) h_x \quad \text{Ec. 29}$$

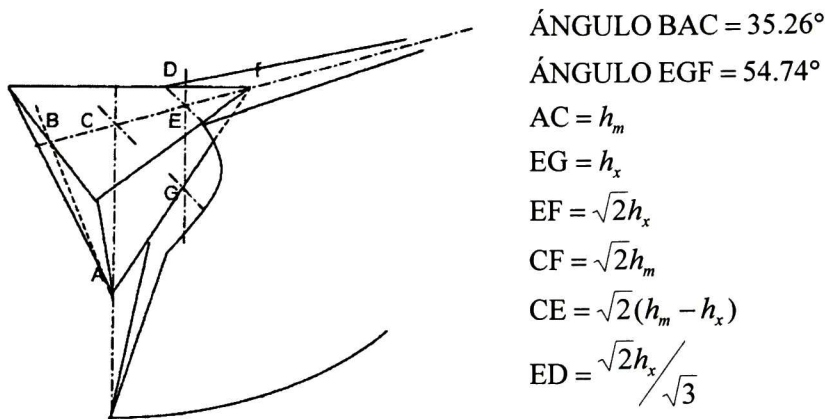
En la Fig. 24 se muestra un esquema de la geometría de la apertura de las grietas medias/radiales para un indentador piramidal, de este esquema se sustrae la cantidad  $h_x$ , que es la penetración adicional del indentador dentro de la grieta. La cual se estima a partir de la diferencia entre la profundidad máxima actual y la profundidad a la carga máxima que ocurriría si no se hubiera presentado el pop-in,  $h_m$ . Esto es  $h_x = h_{max} - h_m$ , J. S. Field *et al.* [74] estimaron el valor de  $h_x$  a partir del ajuste de la curva de carga justo antes del pop-in con una función polinomial y extrapolando hasta valores de  $P = P_{max}$ , el valor de  $h$  obtenido será  $h_m$ .

### 3.1.6.2 Métodos energéticos para estimación de la tenacidad a la fractura.

La tenacidad a la fractura de recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA ha sido además evaluada mediante métodos energéticos estimando la energía disipada durante el evento de fractura, la cual es extraída de las curvas carga descarga y se evidencia por la aparición de pop-ins [75,77-78,81-82]. Li *et al.* [83] desarrollaron un método para calcular la tenacidad a



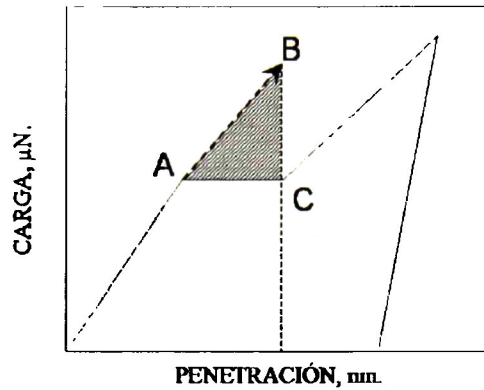
la fractura en películas delgadas basado en el análisis de la velocidad de la energía liberada mediante la siguiente ecuación:



**Fig. 24** Diagrama esquemático que muestra la apertura de las grietas radiales y medias por un indentador piramidal triangular en la superficie del material frágil.

$$K_{IC} = \left[ \left( \frac{E}{(1-\nu^2)2\pi C_R} \right) \left( \frac{U}{t} \right) \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 30}$$

Donde  $E$  es el módulo de elasticidad de la película,  $\nu$  es la relación de Poisson,  $U$  es la energía disipada en la fractura,  $2\pi C_R$  es la longitud de la grieta en el plano de la película y  $t$  es el espesor. La energía disipada en la fractura es calculada mediante la extrapolación de la curva de carga desde el punto inicial (A) del pop-in hasta su fin (B) a un mismo valor de penetración, como se muestra en la Fig. 25. Por lo tanto, el área entre la línea extrapolada y el pop-in es la energía disipada en la fractura así como la diferencia en energía de deformación antes y después del agrietamiento. Sin embargo, este método no considera el cambio en el comportamiento elástico y plástico del sistema recubierto cuando ocurre el evento de fractura [84].

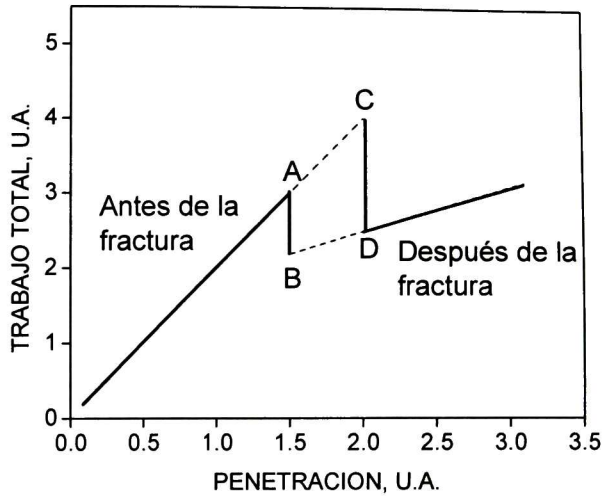


**Fig. 25** Representación esquemática de un ensayo de nanoindentación con evento de pop-in y su respectiva estimación de la energía liberada de acuerdo al método de Li *et al.* [83].

Chen *et al.* [85] propusieron un método similar que considera el cambio en el campo de esfuerzos alrededor del indentador, esto para calcular la tenacidad a la fractura de la película de una curva de trabajo total de indentación vs penetración ( $W_T-h$ ), esquemáticamente representado en la Fig. 25. El método consiste en la extrapolación de la curva  $W_T-h$ , desde el punto A hasta el punto del término del agrietamiento C, esta sección es la diferencia en trabajo CD después de la fractura. Posteriormente se extrapola la curva  $W_T-h$  a partir del punto de término del agrietamiento hacia el punto de inicio del agrietamiento para obtener la diferencia de trabajo AB, en el punto en el cual B tiene el mismo valor de penetración que el punto A. La energía disipada en la fractura,  $W_{df}$  será la diferencia entre CD y AB, este valor se sustituye en la Ec. 30:

$$K_{IC} = \left[ \frac{EW_{df}}{(1-\nu^2)A_{crack}} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 31}$$

AB representa la diferencia en trabajo causada por la presencia de la fractura debido al cambio en el comportamiento de deformación elástico-plástico entre el sistema con y sin grietas además de la energía disipada en la fractura. Mientras que CD corresponde al trabajo ocasionado por la diferencia en el comportamiento elástico-plástico antes y después de la fractura.



**Fig. 26** Representación esquemática del modelo de Chen *et al.* [85] para la estimación de la energía disipada en la fractura.

## 3.2 Materiales viscoelásticos

Los materiales viscoelásticos son aquellos que bajo la aplicación de un esfuerzo tienen un comportamiento combinado de sólido elástico y de fluido viscoso. Este comportamiento está ligado a materiales que poseen una temperatura de transición vítrea como son los termopolímeros como el PMMA, policarbonato, PET, etc. A continuación se describe los conceptos básicos que describen este tipo de comportamiento y los diferentes ensayos mecánicos existentes para evaluación.

### 3.2.1 Mecanismos moleculares

Los polímeros cuando están sujetos a un esfuerzo aplicado, estos pueden deformarse mediante dos mecanismos atómicos fundamentales diferentes entre sí. El primero de ellos obedece a la distorsión de las longitudes y ángulos de los enlaces químicos que conectan los átomos, los cuales se mueven a nuevas posiciones de mayor energía interna. Este movimiento es pequeño y ocurre muy rápido en un lapso de solo unos picosegundos [86].

Dependiendo de la movilidad molecular del polímero pueden ocurrir reordenamiento de los átomos ocasionando cambios en la conformación de la molécula. Además, la molécula polimérica puede extenderse por sí misma en la dirección del esfuerzo aplicado, disminuyendo su entropía de conformación. Los elastómeros y hules responden casi por completo mediante este mecanismo entrópico, con un poco de distorsión de sus enlaces covalentes o cambio en su energía interna [86]. Este comportamiento se describe mediante la primera y segunda ley de la termodinámica como un incremento en el trabajo mecánico:

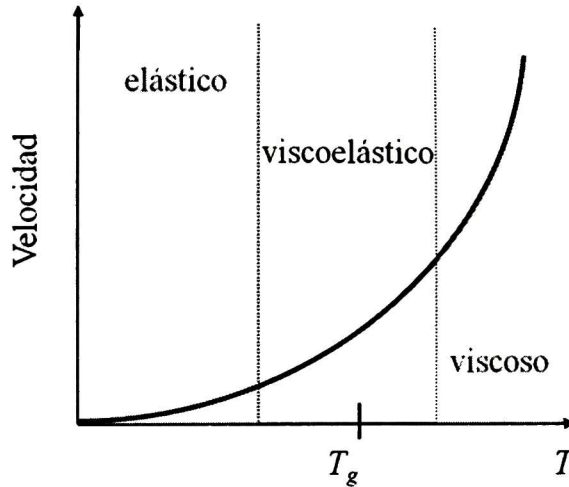
$$f dx = dU - T dS \quad \text{Ec. 32}$$

La contribución entrópica al trabajo mecánico incrementa con la temperatura,  $T$ . Esto es, la fuerza de retracción necesaria para mantener una banda de hule a cierta elongación incrementará con el aumento en la temperatura, así como la agitación térmica incrementada hará la estructura interna más vigorosa en sus esfuerzos naturales por restaurar la aleatoriedad. Al aumentar la temperatura la expansión térmica actuará como un liberador de esfuerzos internos disminuyendo la fuerza de retracción de un espécimen en tensión.

Las velocidades de los cambios entrópicos o en la conformación de la molécula están estrechamente ligados a la movilidad molecular local. La cual, está influenciada por una variedad de factores físicos y químicos, tales como la arquitectura molecular, temperatura o fluidos absorbidos. Estas velocidades de cambio en la conformación se pueden describir con una ecuación tipo Arrhenius:

$$\text{velocidad} \propto \exp \frac{-E}{RT} \quad \text{Ec. 33}$$

Donde  $E$  es una energía de activación aparente del proceso y  $R$  la constante de los gases. A temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea,  $T > T_g$ , las velocidades son tan rápidas que será esencialmente instantáneo, y el polímero actuará como un hule que exhibe deformaciones grandes, instantáneas y completamente reversibles en respuesta a un esfuerzo aplicado (Fig. 27). En cambio a  $T < T_g$ , las velocidades son tan pequeñas que pueden ser descartadas, por lo tanto el polímero es capaz de responder mediante el estiramiento de los enlaces. De esta manera en las regiones cercanas a  $T_g$  el material se comporta de forma combinada llamándosele a esta región viscoelástica.



**Fig. 27** Variación de la velocidades de cambio de conformación en función de la temperatura para los tres regímenes elástico, viscoelástico y viscoso [86].

A temperaturas debajo de  $T_g$  los polímeros exhiben módulos elásticos relativamente altos al cual se le llama “glassy modulus”,  $E_g$ . Cuando la temperatura aumenta los valores de rigidez disminuyen a valores llamados “rubbery modulus”,  $E_r$ . A este último no debe confundírsele con el módulo elástico reducido que es obtenido de los ensayos de nanoindentación.

Por todo lo anterior, los polímeros tienen una relación entre esfuerzo y deformación que depende del tiempo o de una frecuencia, a este comportamiento se le denomina viscoelástico. Al subconjunto de materiales viscoelásticos que presentan un equilibrio único en su configuración y que se recuperan totalmente después de remover una carga aplicada se conocen como sólidos *inelásticos* [87]. La *fricción interna* se refiere a la respuesta disipativa de un material sujeto a una deformación sinusoidal. En general todos los materiales tienen respuesta viscoelástica, el comportamiento elástico o similar a un resorte no existe en los materiales reales pero es una descripción aproximada de los materiales para los cuales los efectos viscoelásticos son suficientemente pequeños para ser ignorados [87].



### 3.2.2 Propiedades transitorias

Las propiedades transitorias se definen en términos de una respuesta en cierto lapso de tiempo. En el caso de los materiales viscoelásticos se encuentra la fluencia, complianza de fluencia y relajación de esfuerzos.

#### 3.2.2.1 Fluencia (Creep)

La fluencia o creep es la respuesta de deformación dependiente del tiempo a la aplicación de un esfuerzo constante, esto es,  $\varepsilon(t) = \delta(t)/L_0$  [86-87]. Si la relación esfuerzo-deformación es lineal, la deformación resultante de un estrés  $a\sigma$ , donde  $a$  es una constante es:

$$\varepsilon(a\sigma) = a\varepsilon(\sigma) \quad \text{Ec. 34}$$

Si se divide la deformación obtenida a cierto tiempo entre el esfuerzo aplicado se obtiene la complianza de fluencia o complianza de creep:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad \text{Ec. 35}$$

La complianza de fluencia puede denotarse de la siguientes formas:  $J_B(t)$  para un material en bulto, un experimento volumétrico;  $J_G(t)$  para un experimento de cizalla y  $J_E(t)$  para un experimento en tensión/compresión [87].

#### 3.2.2.2 Relajación de esfuerzos

En un ensayo de relajación de esfuerzos se monitorea el cambio en el esfuerzo a una deformación aplicada de forma constante. Al igual que la complianza de fluencia, las curvas de relajación pueden superimponerse dividiendo el esfuerzo medido entre la deformación aplicada, esto se conoce como “módulo de relajación”, y se describe matemáticamente por:

$$E_{rel}(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad \text{Ec. 36}$$

Donde  $E_{rel}$ , se substituye por  $G(t)$  para el módulo de relajación en corte,  $E(t)$  para tensión/compresión, y  $B(t)$  en deformación volumétrica o del bulto [87].





### 3.2.2.3 Ensayos dinámicos

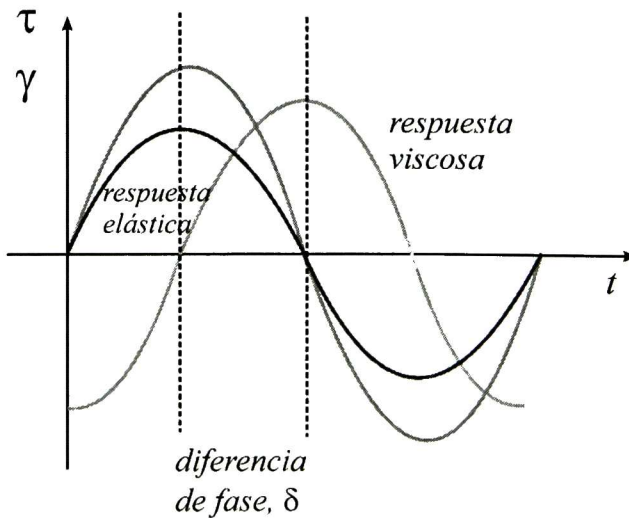
En este tipo de ensayos se mide la respuesta de estado estable a un esfuerzo sinusoidal aplicado para estudios a medias y altas frecuencias [88]. La deformación resultante de este esfuerzo será sinusoidal a su vez, y tendrá la misma frecuencia angular pero retardada en fase por el ángulo  $\delta$  (Fig. 28). Si a lo largo del eje del tiempo se selecciona el origen que coincida con el tiempo en el cual la deformación pasa en un máximo, las funciones de deformación y el esfuerzo se pueden escribir como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t \quad \text{Ec. 37}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad \text{Ec. 38}$$

Reescribiendo las funciones, donde el esfuerzo se toma como cantidad compleja  $\sigma^*$  de la cual su parte real está en fase con la deformación y su parte imaginaria esta  $90^\circ$  fuera de fase con la siguiente ecuación:

$$\sigma^* = \sigma_0' \cos \omega t + i \sigma_0'' \sin \omega t \quad \text{Ec. 39}$$



**Fig. 28** Representación esquemática de la respuesta de un material viscoelástico a un esfuerzo sinusoidal.

A partir de la expresión compleja de la función de esfuerzo se pueden definir dos diferentes módulos dinámicos, el módulo de almacenamiento,  $G'$ ; y el módulo de pérdida,  $G''$ . Donde el ángulo de pérdida  $\delta$ , es el ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación



durante una deformación sinusoidal en tiempo [87]. La tangente de  $\delta$  es la relación de la parte imaginaria  $G''$  con la parte real  $G'$  del modulo complejo  $G^*$ , el cual se describe como:

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Ec. 40}$$

### 3.2.3 Modelos constitutivos para sólidos viscoelásticos lineares

*Modelo de Maxwell.*- La dependencia del tiempo de la respuesta viscoelástico puede representarse como una combinación de un amortiguador puramente viscoso y un resorte puramente elástico conectados en serie, así como se muestra en la Fig. 29 a), y se representa con la siguiente ecuación:

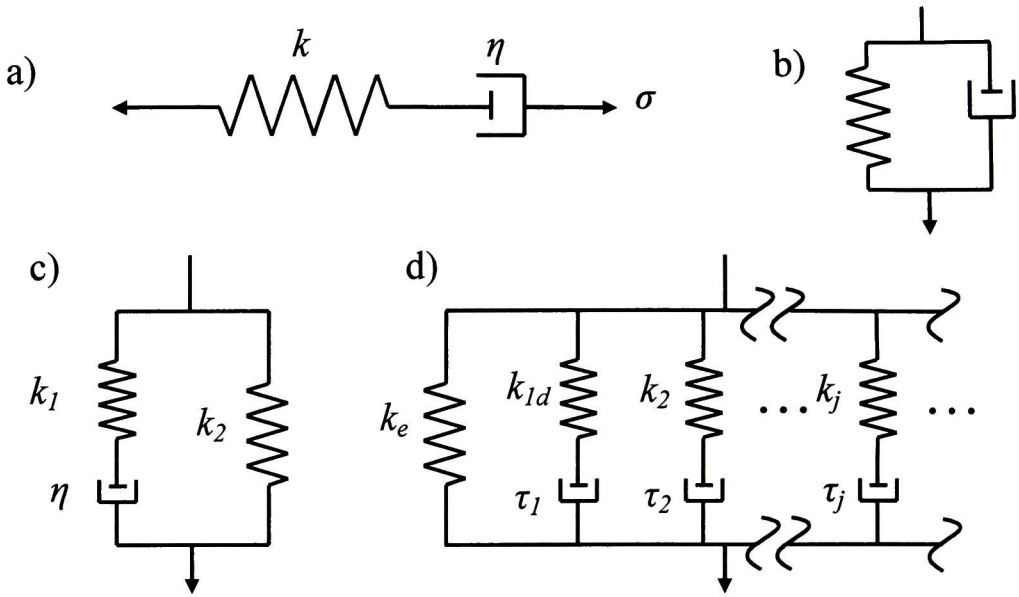
$$\frac{d\varepsilon_{Total}}{dt} = \frac{d\varepsilon_D}{dt} + \frac{d\varepsilon_S}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{Ec. 41}$$

De acuerdo a éste modelo, el material bajo la acción de una deformación constante, se relajará gradualmente y cuando es sometido a un esfuerzo constante se deformará gradualmente. El resorte representa la deformación instantánea de los enlaces del material y su magnitud representa la fracción de energía mecánica almacenada reversiblemente como energía de deformación. En tanto, el amortiguador representa el componente entrópico, es decir, el “desenroscado” de la cadena polimérica se comporta como un fluido en la naturaleza.

*Modelo de Kelvin-Voigt.*- En este modelo el resorte y el amortiguador se encuentran conectados en paralelo como se muestra en la Fig. 29 b), la relación constitutiva es:

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) + \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad \text{Ec. 42}$$

El material que representa este modelo es un sólido que está sometido a una deformación viscoelástica reversible. El material se deforma a una tasa constante cuando está bajo la aplicación de un esfuerzo constante y asintóticamente se aproxima a un estado estable de deformación. Cuando se libera el esfuerzo, el material se relaja gradualmente a su estado sin deformaciones.



**Fig. 29** a) Modelo de Maxwell, b) Modelo de Kelvin-Voigt, c) Modelo de un sólido viscoelástico lineal y d) Modelo de Wiechert.

*Modelo de sólido lineal estándar.*- Este combina ambos modelos de Maxwell y un resorte elástico conectados en paralelo. El material viscoso es modelado como un resorte y un amortiguador en serie uno con otro, y ambos están en paralelo con un resorte como se observa en la Fig. 29 c). La ecuación que representa a este modelo es:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{E_2 \left( \frac{\eta}{E_2} \frac{d\sigma}{dt} + \sigma - E_1 \varepsilon \right)}{E_1 + E_2} \quad \text{Ec. 43}$$

Si se aplica un esfuerzo constante, el material representado por este modelo se deformará instantáneamente a cierta deformación, la cual es la porción elástica de la misma, después se continuará deformando y se aproximará asintóticamente a un estado estable de deformación. Esta última porción corresponde a la parte viscosa de la deformación.

*Modelo de Wiechert.*- Un polímero real no se relaja en un solo tiempo como es predicho por lo modelos anteriores. Segmentos moleculares de longitud variable contribuyen a la relajación, segmentos más cortos se relajan mucho más rápidamente que



aquellos de mayor longitud. Esto conduce a una contribución mayor en los tiempos de relajación, provocando que la relajación se amplíe a tiempos mayores que aquellos que puedan ser modelados con precisión con un solo tiempo de relajación. El modelo de Wiechert de acuerdo a la Fig. 29 d) puede tener tantos elementos de Maxwell como sean necesarios para aproximar la distribución satisfactoriamente. El esfuerzo total transmitido por el modelo es el esfuerzo del resorte aislado (rigidez  $k_e$ ) más la de cada uno de los elementos de Maxwell:

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_e + \sum_j \bar{\sigma}_j = \left\{ k_e + \sum_j \frac{k_j \delta}{\left( \delta + \frac{1}{\tau_j} \right)} \right\} \bar{\epsilon} \quad \text{Ec. 44}$$

### 3.2.4 Estándar ISO 14577 “Materiales metálicos – Ensayos de indentación instrumentada para la dureza y parámetros de los materiales”

Esta norma incluye varios aspectos para los ensayos de indentación instrumentada en los rangos de profundidad de penetración a escala macro, micro y nanométrica, además incluye el análisis de sistemas recubiertos. Además contiene un apartado para la evaluación de materiales con respuesta a la deformación dependiente del tiempo [51]. A continuación se presenta la sección que corresponde al análisis de la fluencia y relajación de esfuerzos por nanoindentación.

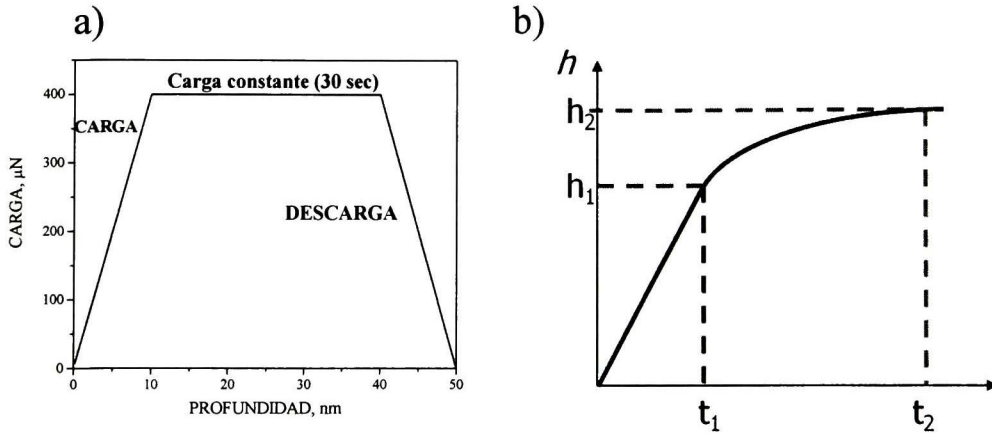
#### 3.2.4.1 Fluencia

La fluencia dentro de un espécimen puede ocurrir bajo la carga de indentación y manifestarse como un cambio en la profundidad con una carga aplicada constante. El cambio relativo en la profundidad de indentación se refiere como la fluencia del material del espécimen. En la se muestra un esquema de los datos obtenidos de un ensayo de fluencia. Donde el valor de fluencia  $C_{IT}$  se expresa como:

$$\text{Ec. 45} \quad C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} 100$$



Donde  $h_1$  es la profundidad a la cual la fuerza aplicada comienza a mantenerse constante, y  $h_2$  es la profundidad alcanza al  $t_2$  cuando la carga comienza a ser retirada. El valor de fluencia se reporta como el cambio relativo en la profundidad de penetración  $C_{IT}$  (en %) junto con las condiciones del ensayo. Por ejemplo  $C_{IT}0.5/10/50 = 2.5$  indica que una fluencia de 2.5% se determinó con una fuerza de ensayo de 0.5 N, la cual fue aplicada en 10 segundos y mantenida constante por 50 segundos.



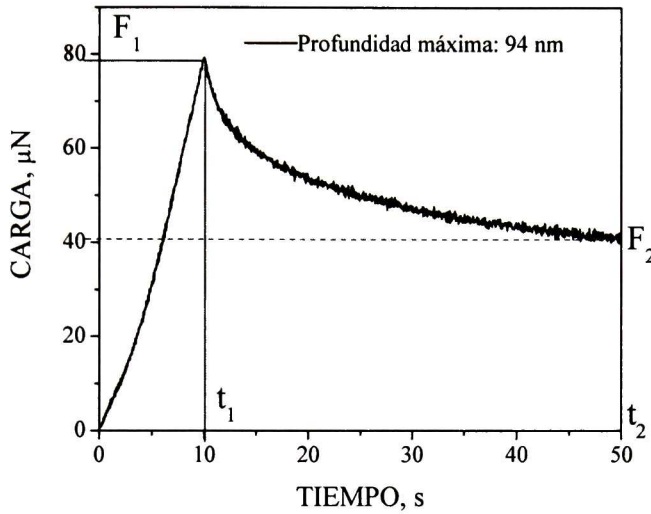
**Fig. 30** a) Ejemplo de un ciclo de carga utilizado para un ensayo de fluencia, b) esquema de la curva de profundidad en función del tiempo del ensayo de nanoindentación.

### 3.2.4.2 Relajación de esfuerzos

La relajación  $R_{IT}$  es el cambio relativo de la fuerza a una profundidad constante. Para medir la relajación, la profundidad de indentación se mantiene constante y se mide el cambio relativo en la fuerza. En la Fig. 31 se presentan la curva característica de la fuerza en función del tiempo, para un ensayo de relajación. El valor de relajación esta dado por:

$$R_{IT} = \frac{F_1 - F_2}{F_1} 100 \quad \text{Ec. 46}$$

Y se expresa como porcentaje. En esta ecuación  $F_1$  es la fuerza a la profundidad de penetración al alcanzar la profundidad máxima,  $F_2$  es la fuerza después de terminado el tiempo que se mantuvo la profundidad de indentación constante. La relajación se presenta entonces como el cambio en porcentaje en fuerza junto con las condiciones del ensayo.



**Fig. 31** Curva típica de la variación de la fuerza aplicada en función del tiempo para un ensayo de relajación de esfuerzos.

### 3.2.5 Nanoindentación en materiales viscoelásticos

La nanoindentación es una herramienta poderosa en el análisis de las propiedades mecánicas de películas delgadas. Sin embargo, cuando se trata del análisis de películas poliméricas se sobrevienen ciertas dificultades en la estimación de las propiedades debido a que se presenta viscoelasticidad y viscoplasticidad.

Varios autores han realizado ensayos en películas y en bulto de diversos polímeros y han obtenido soluciones analíticas basándose en el modelo de sólido lineal estándar de tres componentes, o el modelo de Wiechert [89, 90, 91, 92]. Sin embargo, la condición de comportamiento viscoelástico lineal no siempre se mantiene constante bajo las condiciones del ensayo en polímeros, lo que puede conducir a errores en el análisis de la deformación del polímero [93]. A este respecto, C. a. Tweedie *et al.* [93] proponen un método de análisis para evaluar si bajo las condiciones del ensayo de nanoindentación se logra mantener la condición de comportamiento lineal. Este análisis toma en cuenta la geometría y por ende el radio de curvatura del indentador, en ensayo quasi-step donde la carga máxima es alcanzada en pocos segundos. Al igual que en un ensayo en tensión, el carácter lineal del material a las condiciones del ensayo es evaluado a partir de la complianza de fluencia en contacto.

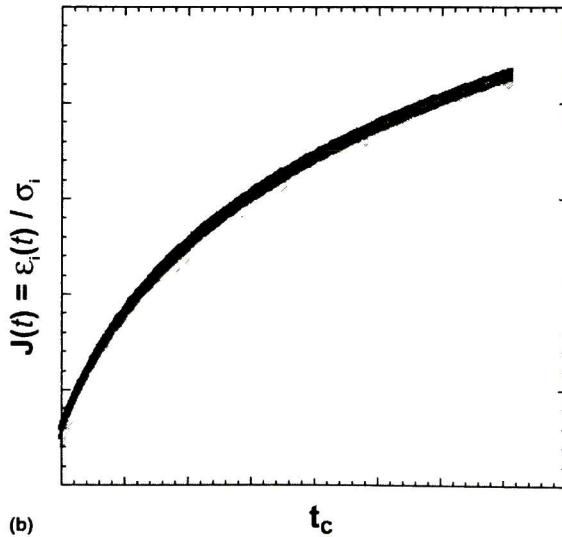


### 3.2.5.1 Complianza de fluencia en contacto ( $J_c$ )

En pruebas nanomecánicas de fluencia la respuesta de la deformación en función del tiempo se evalúa mediante la Complianza de fluencia en corte  $J(t)$ . Se define como el cambio en deformación en función del tiempo bajo la aplicación de un esfuerzo constante [93].

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \tag{Ec. 47}$$

Permite cuantificar la capacidad de un material para fluir en respuesta a un esfuerzo aplicado. Cuando  $J(t)$  permanece invariante al aplicar diferentes esfuerzos el material se comporta como un sólido viscoelástico lineal, como se muestra en la Fig. 32.



**Fig. 32** Gráfica de la complianza de fluencia en función del tiempo de un material viscoelástico con respuesta lineal [93].

#### Soluciones para la Complianza de fluencia en contacto

##### 1. Indentadores esféricos.

La complianza de fluencia en corte en indentación esférica donde  $a \ll R$  bajo una carga aplicada constante  $P_0$  (Lee y Radok, 1960) se puede establecer como:



$$J_c(t) = (1 - \nu)J(t) = \frac{8\sqrt{R}}{3P_0} [h(t)^{3/2}] \quad \text{Ec. 48}$$

## 2. Indentadores cónicos

Lee y Radok no consideraron las geometrías de indentadores cónicos, probablemente por la restricción de “pequeñas deformaciones” impuestas por los operadores viscoelásticos lineales. Sin embargo, Ting (1966) presentó una solución general para cualquier indentador de perfil asimétrico y una solución específica para la presión de contacto total para geometrías, cónica, esférica y paraboloides (esfera clásica  $a \ll R$ ). Para un indentador cónico de semi-ángulo  $\alpha = \pi/2 - \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre la superficie libre del material y la superficie inclinada del indentador, la complianza de creep en contacto es:

$$J_c = \frac{2\pi\alpha^2(t=0)\tan\theta}{P(t)} \quad \text{Ec. 49}$$

Para indentación instrumentada:

$$J_c(t) = \frac{2\pi\alpha^2(t)\tan\theta}{P_0} = \frac{8\tan(\alpha)h^2(t)}{\pi P_0} \quad \text{Ec. 50}$$

Estas ecuaciones asumen viscoelasticidad lineal pero no asumen ninguna forma particular de relación constitutiva en términos de la naturaleza de operadores viscoelásticos lineales. Es decir, no se asumen arreglos de elementos de resortes y amortiguadores que describan fenomenológicamente los esfuerzos y deformaciones de un polímero real a tiempos cortos y largos.

## 3.3 Microscopía de Fuerza Atómica AFM

Esta técnica en la medición de las fuerzas de repulsión entre una punta aguda fijada a un cantiléver y la muestra bajo análisis, que utiliza para realizar la imagen. Donde un actuador piezoeléctrico ajusta la distancia sonda-muestra para mantener constante la fuerza entre la punta y la muestra durante el barrido. Los cambios en el voltaje aplicado al piezoactuador, que son necesarios para mantener la fuerza constante se presentan en la





imagen de altura, la cual revela la topografía de la muestra [94]. En general, en esta técnica se utilizan dos modos de barrido, que son:

*Contacto.*- En este modo, la deflexión del cantiléver causada por la fuerza entre la muestra y la punta son medidas mediante la deflexión de un rayo láser que está enfocado en la parte superior del cantiléver. El contacto se mantiene durante todo el periodo que dure el barrido [94].

*Oscilatorio.*- También se le conoce como de contacto intermitente o por su nombre en inglés tapping mode. La sonda oscila verticalmente teniendo contacto intermitente con la superficie de la muestra previniendo esfuerzos de corte. Para control de retroalimentación durante la toma de imágenes en el modo intermitente se amortigua la amplitud de oscilación del cantiléver a un nivel previamente seleccionado [94].

Sin embargo, los alcances de la microscopía de fuerza atómica van más allá que la toma de imágenes para examinar la topografía de una superficie. Es posible medir propiedades mecánicas (nanoindentación), eléctricas, mediante microscopía de fuerza eléctrica y de potencial de superficie, así como también propiedades piezoeléctricas (PFM).

### 3.4 Microscopía acústica de fuerza atómica (AFAM)

Desde hace varias décadas se ha utilizado la microscopía acústica para la toma de imágenes para mediciones de elasticidad y detección de defectos en diversas áreas como la física, pruebas no destructivas y medicina. Esta técnica se basa en la transmisión y reflexión de ondas ultrasónicas [95]. El microscopio acústico es un sistema confocal, esto es que el enfoque ocurre cuando ambas ondas acústicas viajan a través del espécimen y cuando son detectadas de nuevo por el lente. El contraste de imagen depende de la impedancia acústica  $\rho v$  ( $\rho$  es la densidad de masa y  $v$  la velocidad del sonido) y consecuentemente en las constantes elásticas de la muestra. Esta técnica tiene una resolución lateral restringida de cerca de la mitad de una longitud de onda [96].

Con la invención del AFM, poco tiempo después se empezaron a desarrollar técnicas que combinan la microscopía de fuerza atómica con técnicas de imagen ultrasónica. Tales como, microscopía de fuerza ultrasónica, UFM; microscopía de barrido de fuerza atómica,



SAFM, Microscopía ultrasónica de fuerza atómica, UAFM y microscopía acústica de fuerza atómica, AFAM. Todas ellas consideradas tipos especiales de microscopía dinámica de fuerza o como técnicas de campo cercano desde el punto de vista de imagen ultrasónica [95]. La ventaja principal de utilizar el AFM combinado con técnicas ultrasónicas es que la punta del sensor tiene un radio de solo algunos nanómetros hasta 100 nm, por lo tanto se tiene una alta resolución. Esto es, el radio de contacto es varios órdenes de magnitud menor que la longitud de onda acústica, lo que define la resolución local [95].

En AFAM un transductor debajo de la muestra envía ondas longitudinales a través de la muestra que causan vibraciones ultrasónicas fuera del plano de la superficie en análisis con modulación de la amplitud a baja frecuencia. Estas vibraciones se acoplan mediante la punta del cantiléver del AFM excitándolo en vibraciones de flexión. Las vibraciones de alta frecuencia del cantiléver pueden ser detectadas con el foto-detector usado para las mediciones de topografía.[97] Además, esta técnica puede ser utilizada para realizar imágenes donde se mapea la amplitud de la vibración sobre la superficie de la muestra, En ese caso el cantiléver se excita a una frecuencia fija cercana a su frecuencia de resonancia. Dependiendo de la rigidez de contacto local la frecuencia de resonancia cambiará conduciendo a cambios en la vibración de la amplitud de la frecuencia de trabajo, que se reflejaran en cambios de contraste en las imágenes de amplitud. Estas proveen de información cualitativa acerca de la superficie de la muestra. [95,97]

### 3.4.1 AFAM modo espectroscópico

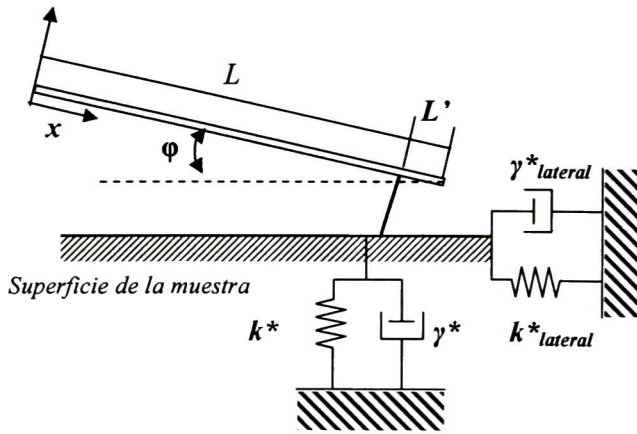
Durante las mediciones en AFAM se recolecta la información del espectro de resonancia de contacto mediante dos formas, paso-a-paso o barrido. En la primera, el generador de ondas cambia incrementando su frecuencia de salida desde un valor inicial a un final, este tipo de medición se realiza en un solo punto. En el modo de barrido o “sweep”, la frecuencia se barre en 0.5segundos sobre un rango de frecuencia determinado, lo que permite obtener un gran número de espectros. Las frecuencias de resonancia de contacto son medidas en función de la deflexión estática del cantiléver. Si la punta tiene una geometría diferente a un indentador plano, entonces el incremento en la carga estática conducirá a un incremento en el área de contacto entre la punta y la muestra; y por lo tanto



en la rigidez de contacto. Esto ocasiona que la frecuencia de resonancia de contacto cambie a valores más grandes [97].

### 3.4.2 Procedimiento de calibración.

La relación de la rigidez de contacto  $k^*$ , y la rigidez del cantiléver es un factor de gran importancia para observar cambios distintivos en las frecuencias de resonancia del área de la muestra con rigidez variable. Para determinar cuantitativamente las propiedades elásticas de un material mediante AFAM se tiene que conocer la relación entre las frecuencias de resonancia de contacto y la rigidez de contacto. En la Fig. 33 se muestra un esquema de dichas interacciones.



**Fig. 33** Esquema de las fuerzas de interacción entre el cantiléver, la punta y la superficie de la muestra.

Ya que la punta de la viga del cantiléver está en contacto con la superficie del espécimen aplicando cierta fuerza solo un volumen pequeño de la muestra se utiliza para determinar las fuerzas elásticas en contacto. De acuerdo al modelo de Hertz [56] el área de contacto con un radio  $a$ , está dado por

$$a = \sqrt[3]{\frac{3PR}{4E^*}} \tag{Ec. 3}$$

Y el módulo reducido  $E^*$ , está descrito por la Ec. 5. A valores amplitudes de vibración pequeñas las fuerzas punta-muestra pueden comportarse linealmente y ser representadas por la rigidez de contacto,  $k^*$ , de acuerdo a la siguiente ecuación:



$$k^* = \sqrt[3]{6E^*RF_c} \quad \text{Ec. 51}$$

Sin embargo, la forma de la punta a menudo se desvía de la forma ideal de una esfera. [97] Para el caso de un indentador plano, el radio del indentador  $R_p$  es igual al radio de contacto  $a_c$  y la rigidez de contacto  $k^*$  y no dependiendo ya de la carga aplicada de acuerdo a:

$$k^* = 2R_p E^* \quad \text{Ec. 52}$$

Para sólidos anisotrópicos se aplica el parámetro del módulo de indentación,  $M$ , y éste se calcula a partir de constantes elásticas de un monocristal. Por lo tanto la ecuación del módulo elástico reducido puede ser remplazada por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{M_S} + \frac{1}{M_T} \quad \text{Ec. 53}$$

Donde  $M_S$  y  $M_T$  son los módulos de indentación de la muestra y de la punta, respectivamente. La forma de la punta puede ser caracterizada mediante la evaluación de las resonancias de contacto de muestras de referencia con módulos de indentación conocidos. Las propiedades elásticas pueden ser evaluadas usando la siguiente ecuación mediante mediciones comparativas:

$$E_S^* = E_r^* \left( k_r^* / k_s^* \right)^m \quad \text{Ec. 54}$$

Aquí,  $r$  y  $s$  se refieren a las muestras de referencia y la no conocida, respectivamente;  $m$  describe la geometría de la punta. Para un indentador plano  $m = 1$  y para una punta esférica  $m = 3/2$ .

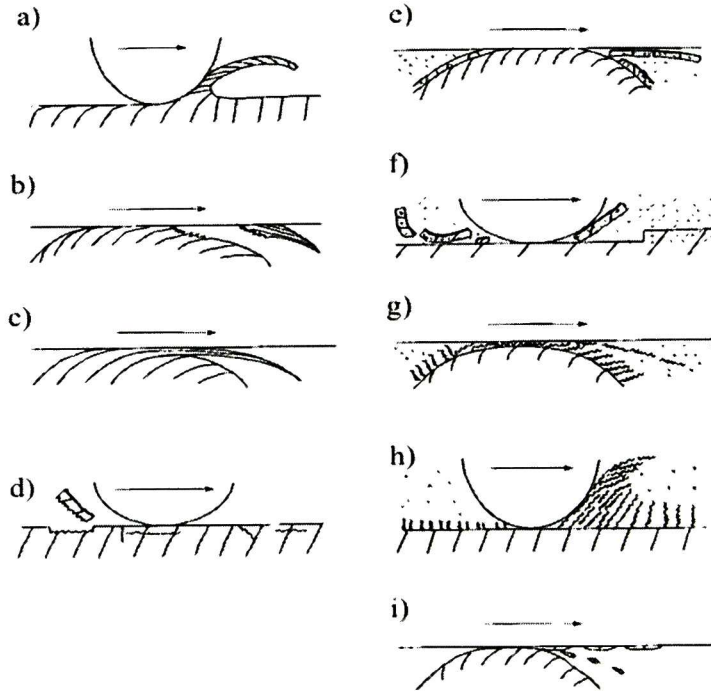
## 3.5 Desgaste

### 3.5.1 Definición de desgaste

La definición de desgaste más amplia incluye la pérdida de un material de una superficie, la transferencia de un material de una superficie a otra o el movimiento de un material dentro de una superficie singular [98]. Una definición más amplia que abarca el amplio rango de aplicaciones en la ingeniería es: el desgaste es el daño a la superficie de un



sólido que generalmente involucra la pérdida progresiva del material debido al movimiento relativo entre la superficie y la o las sustancias en contacto [98]. Cabe mencionar que el desgaste no es una propiedad del material sino una respuesta del sistema [99].



**Fig. 34** Esquemas de los modos de desgaste: a) desgaste abrasivo, b) desgaste adhesivo; c) desgaste de flujo; d) desgaste por fatiga; e) desgaste corrosivo; f) desgaste corrosivo por delaminación; g) desgaste corrosivo; h) desgaste corrosivo; e i) desgaste de fundido [99].

En la Fig. 34 se ilustran esquemáticamente los procesos de desgaste de los diferentes tipos de desgaste. Donde para el desgaste abrasivo se presentan varios tipos, a) por el microcorte de una superficie dúctil, b) por el esfuerzo cortante adhesivo y transferencia de material. Para desgaste por flujo, inciso c) que ocurre por el flujo plástico cortante acumulado; el desgaste por fatiga debido al inicio y crecimiento de grietas Fig. 34 d). También se presentan en la Fig. 34 varios tipo de desgaste corrosivo, e) por fractura cortante de una tribo película dúctil, f) por delaminación de una tribo película frágil; g) por el flujo plástico cortante acumulado de una tribo película suave; h) por el rasurado de una tribo película suave. Finalmente el desgaste debido a la fusión local y transferencia o dispersión del material [99].



Tomando en cuenta que existen diversas técnicas para evaluar la resistencia al desgaste de una superficie, para este trabajo de tesis se utilizó realizar ensayos de deslizamiento. Este tipo de ensayo nos permite evaluar la resistencia de la película y su coeficiente de fricción. Además, también se realizaron ensayos de nanorayado los cuales son más localizados y se evalúa solo la superficie del material sin tener en cuenta la contribución del sustrato a la respuesta de la película.

### 3.5.2 Ensayos de deslizamiento

El daño a la superficie ocasionado por un ensayo de contacto deslizante está relacionado con la adhesión de las superficies en contacto. La adhesión tiene la mayor contribución a la resistencia al deslizamiento (fricción) y puede causar pérdida de material de la superficie (desgaste) o daño sin pérdida de material (desgaste por rozamiento o frotamiento) [100].

El desgaste adhesivo ocurre generalmente debido a un contacto con deslizamiento y es a menudo manifestado por la transferencia de material entre las superficies en contacto. La transferencia de material puede ser diminuta y solo visible en el microscopio. El desgaste por deformación, o deformación plástica de una superficie delgada durante un contacto con deslizamiento, cabe también dentro de la definición de desgaste adhesivo [100].

El desgaste adhesivo puede ser ensayado mediante una variedad de sistemas de contacto deslizante. Tales como, four-ball, block-on-ring, pin-on-disk, cilindros cruzados, flat-on-flat, y máquinas de discos. Los cuales permiten evaluar la resistencia del material al desgaste excesivo y la transferencia del material para cierta aplicación dada.

#### 3.5.2.1 Términos en desgaste adhesivo

*Aspereza.*- Se refiere a un punto alto aislado en cualquier perfil de superficie- rugosidad o una protuberancia en escalas pequeñas de la topografía de las irregularidades de una superficie sólida.

*Soldado en frío.*- Es la unión de los puntos de contacto después de una fusión o suavizado localizado causado por el calor de fricción generado por las asperezas en contacto durante el deslizamiento.



*Galling (rozamiento).*- Es una forma severa de frotamiento (scuffing) y generalmente se asocia al daño masivo de una superficie o a la falla. El galling se considera como una forma de desgaste adhesivo severa, donde el soldado en frío de las asperezas ocasiona una gran transferencia de la superficie del material.

*Seizure (agarrotamiento).*- se refiere al detenimiento del movimiento como resultado de la fricción interfacial o debido al soldado masivo de la superficie. El agarrotamiento es una condición del desgaste adhesivo, donde el soldado en frío y la transferencia de material que resulta en un desprendimiento total entre ambas superficies en contacto.

*Coefficiente de desgaste.*- Es un número adimensional que se define como el factor de proporcionalidad,  $k$ , en la fórmula de desgaste de Archard [100]:

$$W = k \frac{LD}{H} \quad \text{Ec. 55}$$

Donde  $W$  es el volumen de desgaste,  $L$  es la carga normal o fuerza,  $D$  es la distancia de deslizamiento,  $H$  es la dureza y  $k$  es el coeficiente de desgaste.

Esta cantidad  $k$ , no debe confundirse con el coeficiente de fricción,  $\mu$ , el cual es el cociente entre la fuerza de fricción y la fuerza normal aplicada. La fricción se define como la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro cuerpo. Este movimiento puede ser de deslizamiento o por rodamiento. Existen dos tipos de fricción la dinámica y estática. La primera se refiere a una fuerza de magnitud considerada constante que se opone al movimiento una vez comenzado. La segunda se refiere a la fuerza de oposición que ofrece un cuerpo para iniciar el movimiento con otro cuerpo en contacto. La fuerza de fricción está definida como la fuerza tangencial que tiene que ser superada para que un sólido en contacto se deslice sobre otro [101]. Ésta actúa en el plano de las superficies y es proporcional a la fuerza normal:

$$F = \mu N \quad \text{Ec. 56}$$

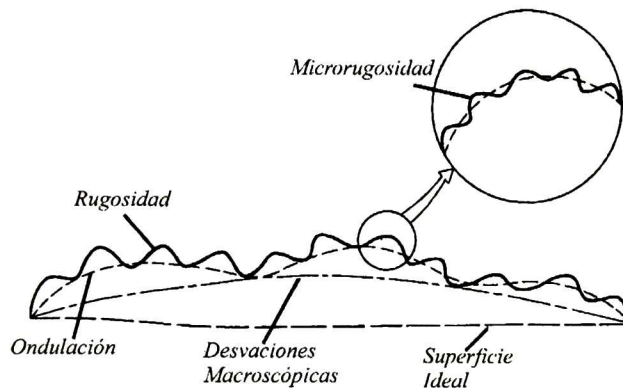
Donde  $N$  es la fuerza normal aplicada y  $\mu$  el coeficiente de fricción. El valor de  $\mu$  es característico del par de superficies en contacto, no es una propiedad intrínseca del material sino una respuesta del sistema.

La fricción es causada por las fuerzas entre los cuerpos en contacto y que actúan en sus superficies. Estas fuerzas están determinadas por las propiedades de los materiales en contacto y el área de contacto. La topografía, macrodesviaciones, ondulación, rugosidad y



microrugosidad son las propiedades de la superficie que determinaran las fuerzas que causarán la fricción (Fig. 35) [101]. Los mecanismos microscópicos que están involucrados en la generación de fricción son:

- a) Adhesión.
- b) Interacción mecánica de las asperezas de las superficies.
- c) Formación de ranuras en una superficie por las asperezas en la otra.
- d) Deformación y/o fractura de capas en la superficie, como óxidos
- e) Interferencia y deformación plástica causada por terceros cuerpos, en principio partículas de desgaste aglomeradas, atrapadas entre las superficies en movimiento.



**Fig. 35** Esquema que presenta las desviaciones relativas a una superficie ideal [101].

### 3.5.3 Desgaste y Fricción en sistemas de recubrimientos.

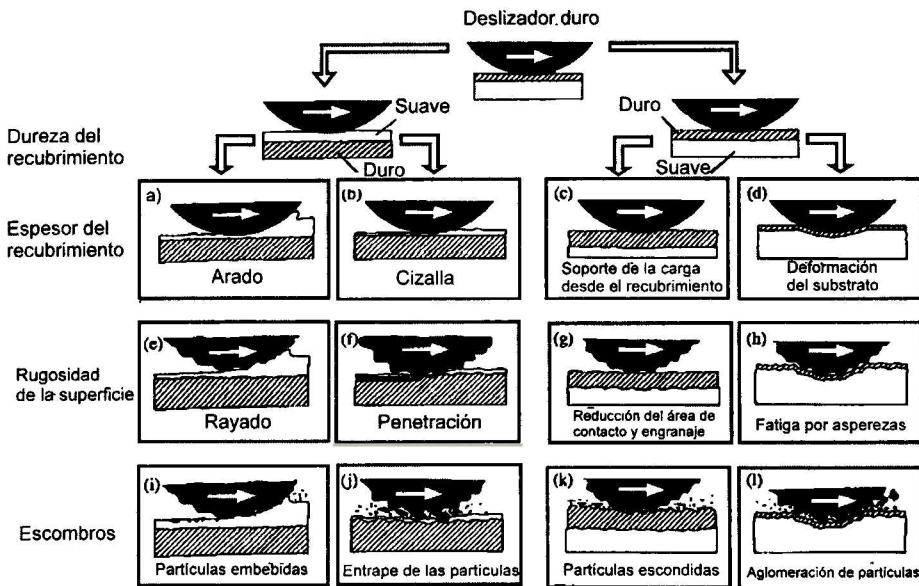
Los mecanismos tribológicos macromecánicos describen los fenómenos de desgaste y fricción considerando que la distribución de esfuerzos y deformaciones en todo el contacto, las deformación total plástica y elástica resultante y el proceso total de formación de partículas de desgaste y su dinámica [102]. Hay cuatro parámetros que controlan los procesos tribológicos de una o dos superficies recubiertas, que son: la deformación del sistema y del recubrimiento (elasticidad y dureza), el espesor de la película, rugosidad de la superficie y los escombros. Estos variaran dependiendo del sistema, es decir si es un recubrimiento suave sobre un sustrato duro o viceversa.



### 3.5.3.1 Películas suaves en sustratos duros

*Disminución de la fricción por el esfuerzo cortante en la capa superior suave:*

Cuando la película es lo suficientemente delgada el efecto de acanalado sobre la película es pequeño, Fig. 36 (a). La fricción está determinada por la resistencia al corte de la película y el área de contacto, la cual está relacionada con las propiedades de deformación del sustrato. El principal efecto de desgaste es la formación de estrías por la deformación plástica, (Fig. 37 (a)), pero en películas continuas más delgadas puede resultar en la compactación de la misma, así como desgaste adhesivo y por fatiga (Fig. 37(b)).



**Fig. 36** Condiciones del contacto macromecánico para diferentes mecanismos que afectan la fricción entre una esfera rígida que se desliza sobre una superficie plana recubierta [102].

*Fricción por acanalado:* La fricción generalmente se incrementa con la el espesor de la película para películas suaves debido a la deformación plástica o elástica de la película y debido al incremento del área de contacto en la interface entre la parte deslizante y el recubrimiento donde se da el esfuerzo cortante (Fig. 36 (a)).

*Influencia de la rugosidad de la superficie:* La rugosidad de la superficie del sustrato tiene una influencia casi despreciable sobre la fricción si la rugosidad es considerablemente menor que el espesor de la película suave y el recubrimiento es suficientemente rígido para



soportar la carga, como se muestra en la Fig. 36 (e). Cuando la rugosidad del deslizador es mayor que el espesor del sustrato, éste penetrará la película (Fig. 36 (f)) y la fricción aumentará debido al rayado del material del sustrato.

*Incrustación de las partículas:* En la situación presentada en la Fig. 36 (i) partículas duras están presentes en el contacto, las partículas tienen un diámetro menor que el espesor de la película. Estas partículas son presionadas dentro de la película suave, e incrustadas dentro de ésta sin volver a tener contacto con el deslizador mientras que la película permanezca más gruesa que el diámetro de la partícula.

*Partículas atrapadas:* Para superficies de películas delgadas donde las dimensiones de las partículas son del mismo orden de magnitud o más grandes que el espesor del recubrimiento y la rugosidad de la superficie (Fig. 36 (j)), pueden tener influencia considerable en la fricción. Si las partículas son más duras que el recubrimiento pero más suaves que el sustrato, éstas serán fácilmente atrapadas por la rugosidad del deslizador en contacto o parcialmente hundidas dentro de las hendiduras de rayado en la película. Como en el caso de penetración de asperezas. La fricción aumenta ya que las partículas acanalan la película. Si las partículas en contacto son suaves, entonces el efecto tribológico será diferente. Partículas suaves con baja resistencia a la cizalla atrapadas dentro del contacto pueden soportar parte de la carga e inhibir el contacto directo sustrato-deslizador-superficie, reduciendo la fricción y el desgaste.

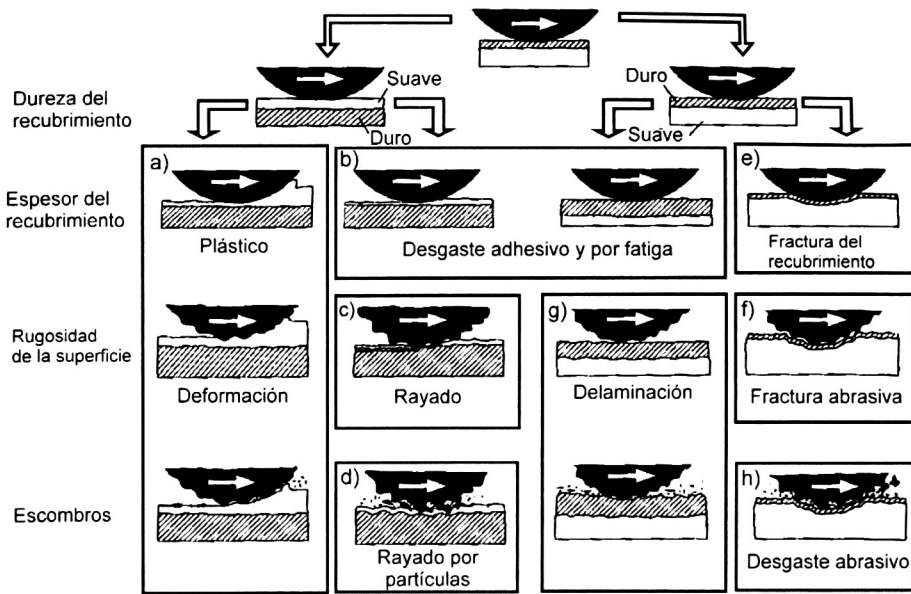
### 3.5.3.2 Recubrimientos duros sobre sustratos más suaves.

*Los recubrimientos duros pueden reducir el desgaste:* Un recubrimiento duro muy delgado sobre la superficie de un sustrato suave, Fig. 37 (e), puede ser que ni el sustrato o la película sean capaces de soportar la carga. Sin embargo, la función del recubrimiento es separar el sustrato de la superficie de la contraparte y prevenir el acanalado mediante el incremento de la dureza de la capa superior de la superficie. Incrementar la dureza de la superficie resulta en una disminución del área de contacto, donde el esfuerzo cortante tiene lugar, disminuyendo la fricción.

*Los recubrimientos duros pueden tener mayor fricción:* Prevenir el acanalado puede reducir la fricción y el desgaste; pero introducir un esfuerzo cortante mayor en la interface de contacto, puede tener un efecto incrementando la fricción en el deslizador si no se



forman micropelículas, como en la Fig. 36 (c). Esta es la razón por la cual generalmente se tienen coeficientes de fricción muy altos en contactos deslizantes con recubrimientos duros.



**Fig. 37** Condiciones del contacto macromecánico para diferentes mecanismos que influyen el desgaste cuando un deslizador esférico duro se mueve sobre una superficie plana recubierta.

*Películas duras y gruesas son mejores para sostener la carga:* Los recubrimientos duros de espesores grandes pueden resistir cargas mayores debido a su capacidad de soportar las cargas la cual reduce la deflexión (Fig. 37 (c)). Burnett y Rickerby [103] mostraron que un recubrimiento duro delgado tendrá un efecto modificador en el tamaño y la forma de la zona de esfuerzos debajo del recubrimiento.

*Influencia de la deflexión en los esfuerzos y grietas:* Para sustratos muy suaves, la deformación de indentación será considerable y esto añadirá a la fricción efectos de acanalado o histéresis (Fig. 36 (d)). La deflexión incrementa los esfuerzos en el recubrimiento y también en la interface entre el recubrimiento y el sustrato, lo que resulta en la posible formación de grietas por fractura o fatiga que pueden dañar el recubrimiento o el sustrato. En un sustrato suave, las grietas pueden ocurrir tanto en el recubrimiento o dentro del área de contacto y fuera en el área de apilamiento del material del sustrato.



*Partículas ocultas:* Las partículas pequeñas introducidas dentro del contacto en deslizamiento de una superficie dura y rugosa, como se observa en la Fig. 36 (k), no necesariamente ocasiona que el contacto tribológico sea más severo. Las partículas pueden esconderse dentro de los valles formados por las asperezas mientras que el deslizamiento ocurre en la parte superior de las mismas. Por lo tanto, las partículas no tendrán mayor efecto en la fricción o el desgaste.

*Trituración de partículas:* Cuando las partículas son más grandes en relación con las rugosidades de la superficie, estas son introducidas dentro de dos superficies duras el resultado puede resultar en la trituración, rayado o rodamiento de la partícula, como se representa en la Fig. 36 (l). Si las partículas tienen dureza menor que las superficies, entonces serán trituradas y destruidas bajo la carga de contacto, como resultado se tendrá la formación de escombros más pequeños y un incremento en la fricción. Si las partículas tienen mayor dureza que las superficies, entonces serán atrapadas por la rugosidad de ambas superficies ocasionando acanalado y rayado. Las partículas de rayado soportan parte de la carga lo que resulta en picos de presión concentrada en ambas superficies a la vez que tratan de penetrar en ellas. Los picos de alta presión pueden dar origen a puntos de nucleación de grietas en el recubrimiento.

### 3.5.3.3 Vida de deslizamiento

Una de las pruebas características realizadas en sistemas recubiertos utilizando un tribómetro pin-on-disk es la vida de deslizamiento. El ensayo consiste principalmente hacer deslizar un pin, generalmente una bola de acero de diámetro conocido, sobre la superficie a analizar aplicando una velocidad de deslizamiento y fuerza normal constantes. Donde la vida de deslizamiento es el número de vueltas o distancia recorrida por el pin sobre la muestra justo antes de que ocurra el rompimiento o falla del recubrimiento.

En la Fig. 38 se muestra una gráfica correspondiente a un ensayo típico de vida de deslizamiento. Este ensayo está conformado de 4 etapas que se describen a continuación:

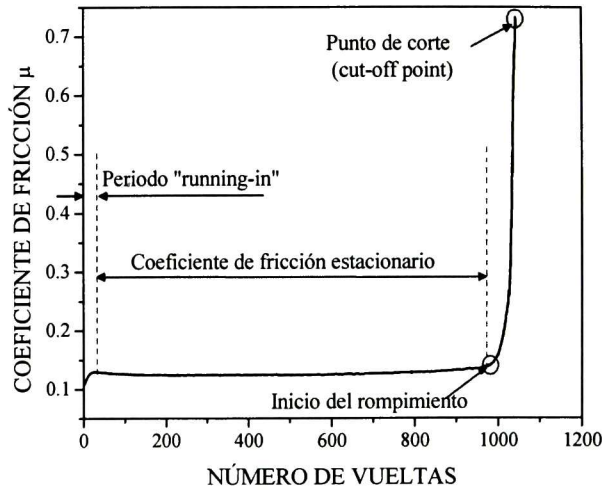
*Inicial (running-in).*- En el inicio del ensayo el coeficiente de fricción muestra un incremento ya que el equipo se estabiliza y también ocurre que se remueven contaminantes como partículas, capas de óxido, etc., que se encuentran en la superficie de la muestra.

*Coficiente de fricción estacionario.*- Ya estabilizado el equipo el valor de coeficiente de fricción permanece estacionario.



*Inicio del rompimiento.*- Después de un número finito de vueltas el recubrimiento comienza a romperse, es decir, ocurre la falla.

*Punto de corte.*- El coeficiente fricción aumenta drásticamente debido a la ruptura total del recubrimiento.



**Fig. 38** Curva experimental de un ensayo típico de vida de deslizamiento que muestra las diferentes etapas del mismo.

# **Capítulo 4**

## **Metodología**



## 4.1 Materiales

Para el procesamiento de los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA por sol-gel se utilizaron los siguientes compuestos precursores:

- Tetraetil-ortosilicato (TEOS), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, precursor de sílice (SiO<sub>2</sub>).
- Metilmetacrilato (MMA), (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>), precursor del polimetilmetacrilato (PMMA).
- 3-(Trimetoxisilil)propil metacrilato, (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), como agente acoplante.

Además, se utilizó agua desionizada y etanol (EtOH) como solvente, ácido clorhídrico (HCl) y Peróxido de benzoilo (PBO) como catalizadores de las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS y de la polimerización por radicales libres del MMA, respectivamente. Las nanopartículas utilizadas fueron: nanopulvos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanowhiskers, de diámetro 2-4 nm con una longitud de 2800 nm. Nanopulvos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanopartículas con un tamaño promedio de 50 nm y con un área superficial de 33 m<sup>2</sup>/g (datos proporcionados por el proveedor Sigma-Aldrich).

Como sustratos se emplearon:

- Portaobjetos de vidrio marca Corning
- Acrílico comercial que fue cortado en pequeños rectángulos de 78 x 25 mm.
- Polietilen tereftalato
- Polietilen naftalato
- Obleas de Silicio [100] dopado con fósforo

## 4.2 Procedimiento experimental

Para este trabajo de tesis se hicieron 4 series de recubrimientos con distintas condiciones y sustratos, en la siguiente tabla se enumeran y nombran las diferentes series de muestras:

**Tabla III.** Series de recubrimientos SiO<sub>2</sub>-PMMA procesados y parámetros de procesamiento

Nombre serie	Sustratos	Composición de la solución híbrida	Condiciones de secado
<b>Agente acoplante Método A</b>	Referencias:	1:0.25 (TEOS:MMA) fija	80° y 90°C
	Silicio, Vidrio,	1:X (TEOS:TMSPM)	3 y 6 horas
	Acrílico	X = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2,	
<b>Agente acoplante Método B</b>	Referencias:	1:0.25 (TEOS:MMA) fija	80° y 90°C
	Silicio, Vidrio,	1:X (TEOS:TMSPM)	3 y 6 horas
		X = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2,	
<b>Híbrido reforzado</b>	Referencias:	1:0.25:0.25	70°C por 6 horas
	Vidrio, Acrílico	(TEOS:MMA:TMSPM)	
<b>MMA</b>	Referencias:	1:0.25 (TEOS:TMSPM) fija	70°C por 24 horas
	Vidrio, silicio	1:X (TEOS:MMA)	
		X = 0.5, 0.75:0.1, 1.5, 0.2	
<b>PET - PEN</b>	PET, PEN, silicio	1:0.25:0.25 (TEOS:TMSPM)	PET – 50°C – 5 horas
			PEN – 90°C – 5 horas

### 4.2.1 Preparación de los recubrimientos híbridos.

En la Fig. 39 se presenta un diagrama de bloques general del procesamiento de los recubrimientos híbridos. El primer paso es la preparación de las soluciones precursoras de SiO<sub>2</sub>, MMA y el agente acoplante, posteriormente se mezclan y se dejan agitando por 30 minutos. A partir de este momento se tiene la solución híbrida que será utilizada para recubrir los sustratos por inmersión-remoción. En general, para todas las series la solución híbrida se dejó envejecer un día a temperatura ambiente propiciando que las reacciones de condensación y polimerización continuaran y se formaran moléculas de mayor tamaño,





aumentando la viscosidad de la solución y propiciar la formación de películas de mayor espesor al momento de hacer los depósitos. En este paso los sustratos se sumergen en la solución híbrida y son removidos a velocidad constante obteniendo así una película húmeda. Posteriormente el sustrato recubierto se somete al proceso de secado, donde se dará la evaporación de solventes (etanol y agua). Finalizado el paso anterior, las muestras se dejan enfriar teniendo ya como producto final el recubrimiento híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA. A continuación se describe a detalle la preparación de cada una de las soluciones.

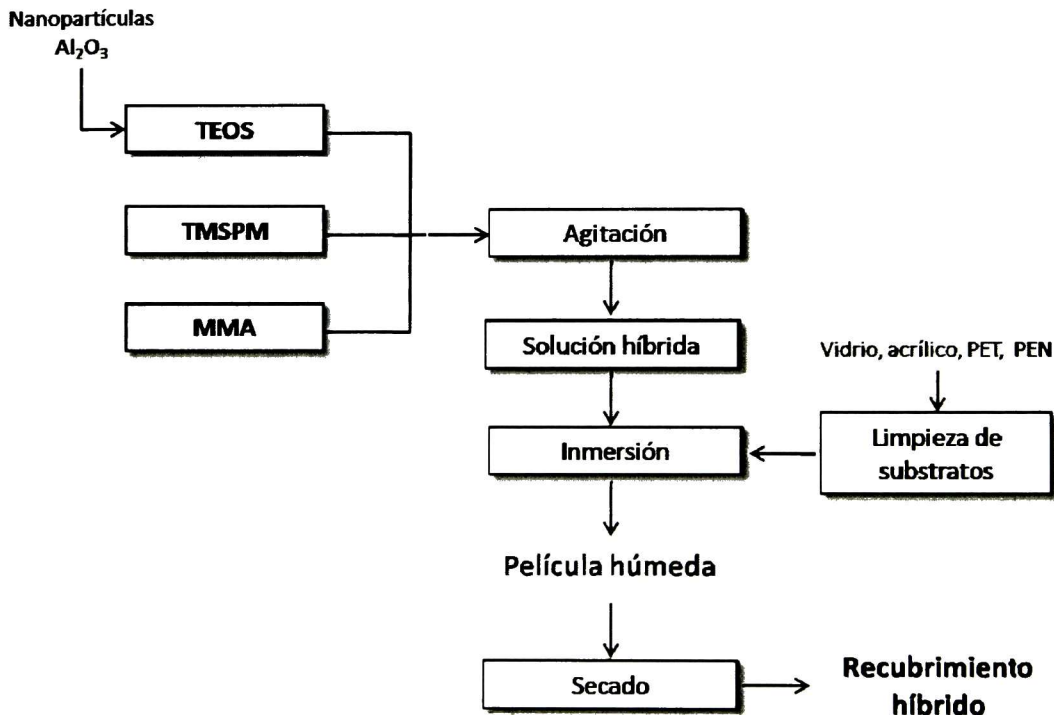


Fig. 39 Esquema del procesamiento de los recubrimientos híbridos por sol-gel.

#### 4.2.2 Preparación de la solución híbrida - Método A.

Este método se utilizó para preparar las 4 series de recubrimientos. En el caso de la serie Agente acoplante se hizo un segundo set de muestras que fue preparado con el Método B.

##### 4.2.2.1 Solución precursora de SiO<sub>2</sub>.

Se prepara la solución con las siguientes relaciones molares de agua desionizada y etanol como solvente, 1:6:2.5 (TEOS:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Se mezclan los tres componentes y se



ponen junto con ácido clorhídrico (HCl) como catalizador en una proporción de 0.1 ml/60 ml de TEOS. Se deja en agitación durante 30 minutos.

#### 4.2.2.2 Solución precursora de MMA

La cantidad de MMA a preparar dependerá de la relación molar que se desee obtener y en base al volumen de TEOS a utilizar de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$\frac{ml_{TEOS}}{ml_{MMA}} = \frac{218.59ml/mol_{TEOS}}{n_{molesMMA} \cdot 105.1ml/mol_{MMA}} \cdot \frac{ml_{TEOS}}{ml_{MMA}}$$

$$V_{MMA} = \frac{V_{TEOS}}{0.99} \left( \frac{ml_{TEOS}}{ml_{MMA}} \right)$$

Como primer paso se añade NaOH grado reactivo como deshinibidor del MMA, el monómero tiene que ser pasivado ya que con la temperatura iniciaría la reacción de polimerización, se agita durante 20 minutos. Posteriormente, se filtra el MMA y se añade el iniciador, peróxido de benzoilo, como se mostró en la sección 1.7.1 (pag. 26). El monómero y el iniciador se agitan por 30 minutos a temperatura ambiente.

#### 4.2.2.3 Hidrólisis del agente acoplante

Al igual que el MMA la cantidad de agente acoplante a utilizar se estima de acuerdo a la relación molar que se requiere de acuerdo a la siguiente relación:

$$V_{TMSPM} = \left( \left( V_{TEOS} / \frac{218.59ml_{TEOS}}{mol_{TEOS}} \right) n_{TMSPM} \cdot 232.9ml_{TMSPM} / mol_{TMSPM} \right) / 0.98$$

El TMSPM tiene 3 grupos metoxi (OCH<sub>3</sub>) hidrolizables, que ya hidrolizados se unirán a la red inorgánica mediante reacciones de condensación. El TMSPM se mezcla con agua desionizada y etanol y se agita durante 1 hora. Los volúmenes de agua y etanol se calculan como sigue:

$$V_{H_2O} = \frac{1}{2} V_{TMSPM}$$

$$V_{EtOH} = \frac{1}{4} V_{TMSPM}$$



Con las tres soluciones ya preparadas se procede a mezclar la solución del agente acoplante con la solución precursora de sílice, se deja agitar 15 minutos. Finalizado el tiempo se añade la solución del MMA prepolimerizado y se agita durante 15 minutos.

#### **4.2.3 Preparación de la solución híbrida – Método B**

##### **4.2.3.1 Hidrólisis del precursor de sílice y el agente acoplante**

El TEOS y el TMSPM se mezclan con etanol poniéndose en agitación a continuación se agrega lentamente una solución acuosa de HCl al 0.2% en volumen hasta completar la cantidad de agua requerida para la hidrólisis de ambos componentes y se deja agitar por 30 minutos.

##### **4.2.3.2 Polimerización del metilmetacrilato.**

Se sigue el mismo procedimiento que con el método A, después de agregar el peróxido de benzoilo se agita la solución manteniendo una temperatura constante de 40°C por 30 minutos. Finalizado este paso se agrega el MMA prepolimerizado a la solución de TEOS y TMSPM hidrolizado.

#### **4.2.4 Solución híbrida con nanopartículas y whiskers de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Se prepara la solución híbrida de acuerdo al método A con una modificación en la obtención de la solución precursora de sílice. Las nanopartículas y whiskers de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se dispersan en el agua que se agregará al TEOS, esta mezcla se deja 20 minutos en baño ultrasónico y se continúa con la preparación de la solución como se describe en dicho método, para obtener una composición resultante de 1:0.25:0.25 TEOS:MMA:TMSPM.



### **4.3 Caracterización de los recubrimientos híbridos.**

A continuación se enumeran las técnicas de caracterización y los equipos utilizados para este trabajo de tesis.

#### **4.3.1 Formación de la red híbrida.**

Se hicieron ensayos de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para corroborar la formación de ambas fases, orgánica e inorgánica. Para este análisis se hicieron recubrimientos sobre fragmentos de oblea de silicio y se analizaron en el espectrómetro Spectrum GX, Pelkin-Elmer, en el modo de transmisión.

#### **4.3.2 Transmitancia y Reflectancia óptica.**

Se prepararon muestras con recubrimientos de un solo lado para ser evaluados mediante esta técnica, los ensayos se realizaron en el equipo FilmTek 3000 en el intervalo de 240 a 850 nm de longitud de onda.

#### **4.3.3 Rugosidad**

La morfología y rugosidad de la superficie fueron medidas con el microscopio de fuerza atómica Nanoscope IV Dimension 3000.

#### **4.3.4 Nanoindentación**

Todos los ensayos de nanoindentación se llevaron a cabo en un Nanoindentador Hysitron Ubi-1 utilizando puntas de diamante de geometría Berkovich y cónica. En la Fig. 40 se presenta un esquema del equipo y de su funcionamiento. El equipo consta principalmente de un actuador piezoeléctrico el cual mueve finamente la punta antes y después de realizar los ensayos. Además, se utiliza para obtener imágenes de la superficie antes y después de indentar o realizar ensayos de rayado utilizando la misma punta de diamante que se usa para las indentaciones, de forma similar a un microscopio de fuerza atómica en modo contacto. En la Fig. 40 se observa el esquema del transductor de fuerza/desplazamiento con un arreglo de tres placas capacitivas (patentado por Hysitron).



La punta se encuentra unida a una sonda que está unida a la placa central, para aplicar la fuerza se aplica un voltaje a la placa inferior del capacitor. Esto crea una atracción electrostática entre la placa central y la inferior que empujará la placa central hacia la inferior. La magnitud de la fuerza se calcula a partir del voltaje aplicado.

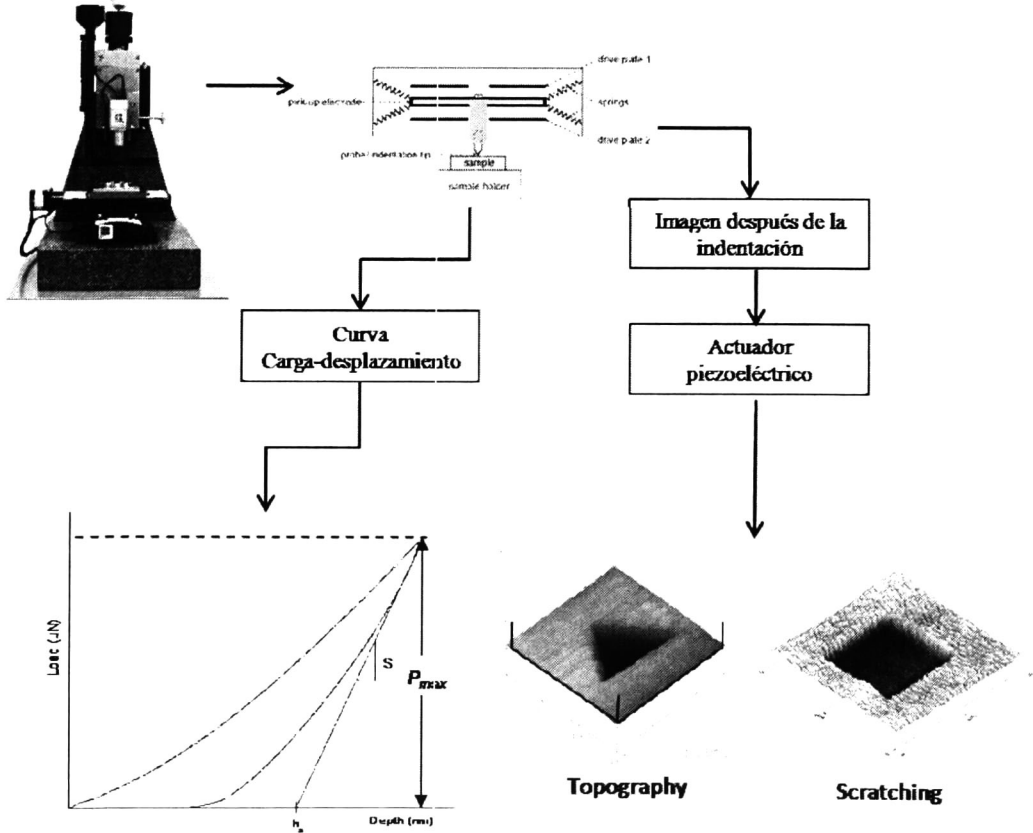


Fig. 40 Esquema del sistema de nanoindentación Hysitron Ubi1.

#### 4.3.4.1 Calibración de la función de área

Es necesario conocer la forma de la punta de diamante para el cálculo de la profundidad de contacto y así conocer el módulo reducido y la dureza de la muestra a evaluar. La función de área relaciona el área de contacto proyectada ( $A$ ) con la profundidad de contacto ( $h_c$ ). Para obtener esta función se utiliza una muestra de referencia con propiedades conocidas como la sílice fundida que tiene un módulo de elasticidad de 72

GPa. También hay que tomar en cuenta la geometría de la punta, para una punta piramidal Berkovich de geometría ideal la función de área está dada por:

$$A = 24.5h_c^2 \quad \text{Ec. 57}$$

Se realizan una serie de indentaciones a diferentes cargas para obtener diferentes profundidades de contacto sobre la muestra de referencia. El área de contacto se calcula de la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\pi}{4} \left( \frac{S}{E_r} \right)^2 \quad \text{Ec. 58}$$

Donde  $S$  es la rigidez de contacto ( $S = dP/dh$ ), que es la pendiente de la parte inicial de la curva de descarga y  $E_r$  es el módulo reducido de la muestra de referencia (69.6 GPa para la sílice fundida). Los valores de la función de área calculados se grafican en función de la profundidad de contacto  $h_c$ , y estos datos se ajustan a un polinomio de sexto grado de la forma:

$$A = C_0h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + C_4h_c^{1/8} + C_5h_c^{1/16} \quad \text{Ec. 59}$$

Donde  $C_0$  es la constante que define la geometría de la punta utilizada, para Berkovich como se mencionó es 24.5, para la esquina de un cubo (cube corner) es 2.598 y para la cónica es 3.1416.

#### 4.3.4.2 Calibración de la complianza del indentador

En el sistema de nanoindentación se monitorea durante la indentación la distancia relativa del indentador a la superficie de la muestra. Las distancias medidas son la suma de la profundidad de indentación en la muestra y el desplazamiento del instrumento de medición, y se conoce como la complianza del marco de carga. Por lo que es necesario conocer este valor para obtener resultados confiables de los ensayos de nanoindentación. Este procedimiento se lleva a cabo cada vez que la punta es cambiada.

La relación de la complianza, que es el inverso de la rigidez, del contacto entre cualquier indentador axisimétrico y un medio elásticamente isotrópico está dado por:

$$C_c = \frac{dh}{dP} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}} \frac{1}{E_r} \quad \text{Ec. 60}$$



Donde  $E_r$  es el modulo de elasticidad reducido,  $A$  es el área de contacto y  $h$  es el desplazamiento del indentador en relación a la muestra. Debido a que el marco de carga también se desplaza elásticamente se añade la complianza de la máquina,  $C_m$ , a la complianza de contacto. La complianza total del sistema de indentación es:

$$C_{total} = C_m + C_c = C_m + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad \text{Ec. 61}$$

Si se considera que la dureza de la muestra es  $H = P_{max} / A$  y combinando las Ec. 60 y Ec. 61 obtenemos:

$$C_{total} = C_m + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{H}}{E_r} \frac{1}{\sqrt{P_{max}}} \quad \text{Ec. 62}$$

Esta ecuación tiene la forma de una recta

Para la sílice fundida, se asume que la dureza y el módulo reducido son constantes a grandes valores de profundidad de indentación ( $h_c > 1/3$  radio de curvatura de la punta) para un indentador Berkovich y no hay formación de grietas.

Para calcular  $C_m$  se realiza el siguiente procedimiento:

1. En el software de operación del equipo se introduce un valor de 0.0 para la complianza de la máquina.
2. Se hace una serie de indentaciones en la muestra de sílice fundida a altas cargas en un rango de 9000 a 4000  $\mu\text{N}$ .
3. Se realiza el análisis de las curvas directamente en el software para obtener los valores de rigidez y dureza.
4. Con dichos valores se hace gráfica  $1/S$  en función de  $1/\sqrt{P_{max}}$  y se ajustan los datos a una línea recta, donde la intercepción con eje de las ordenas será el valor de  $C_m$ .

### 4.3.5 Microscopía acústica de fuerza atómica

#### 4.3.5.1 Espectroscopia acústica de fuerza atómica.

Estas mediciones se realizaron en el Fraunhofer Institut for Non-destructive testing en Saarbruecken, Alemania en un microscopio de fuerza atómica Nanoscope III Dimension 3000 modificado para hacer análisis de microscopía acústica de fuerza atómica. Este

arreglo (Fig. 41) es usado para excitar y detectar las frecuencias de resonancia de contacto para medir las constantes elásticas locales del material. La muestra es colocada en un transductor ultrasónico que emite ondas longitudinales que ocasionan vibraciones fuera del plano y que son detectadas por la viga del cantiléver cuando esa es en contacto con la superficie de la muestra. Estas vibraciones ocurren a ciertas frecuencias que son conocidas como las frecuencias de resonancia de contacto y son consecuencia de las interacciones punta-muestra que modifican las condiciones de frontera para un cantiléver en vibración. Dichas interacciones dependen de la fuerza estática aplicada ( ) a la punta mediante la deflexión del cantiléver y de las fuerzas de atracción entre la punta y la muestra, tales como fuerzas electrostáticas y de adhesión.

$$F_c = k_c \Delta z \quad \text{Ec. 63}$$

Donde  $F_c$  es la fuerza aplicada,  $k_c$  y  $\Delta z$  son la constante de resorte y la deflexión estática del cantiléver, respectivamente. En este arreglo las frecuencias de resonancia de contacto son medidas en función de la deflexión estática del cantiléver.

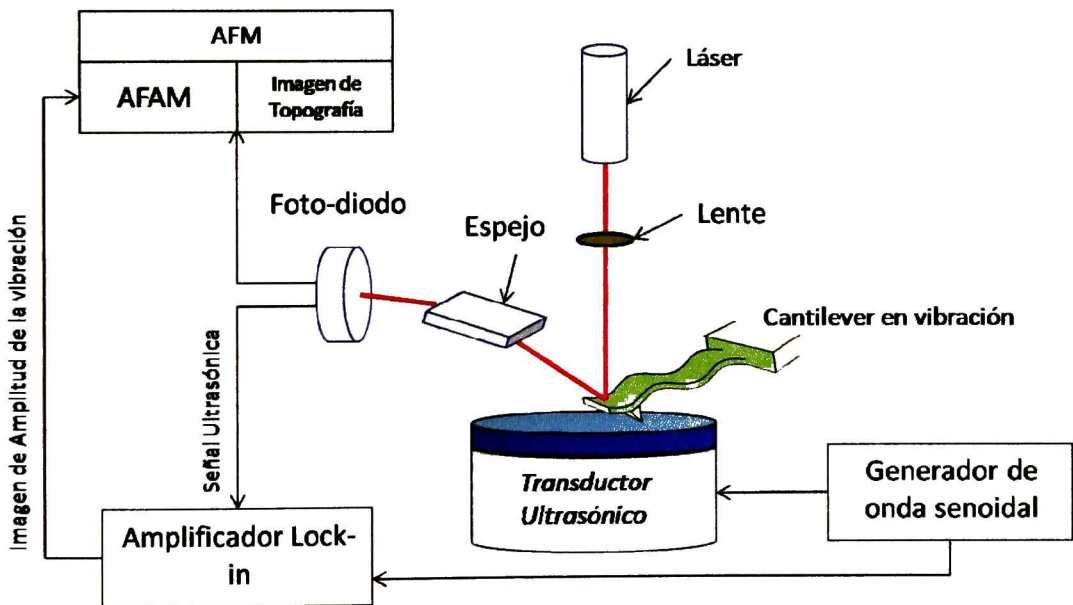


Fig. 41 Arreglo experimental del microscopio de fuerza atómica para el modo acústico.

Para estos ensayos se utilizaron dos cantiléver de silicio NCL (Nanosensors) con punta redondeada y una constante de resorte,  $k_c$  con valores de 33 a 34 N/m. Además, se





usaron muestras estándar de PMMA y sílice fundida con módulos de elasticidad conocidos Para la estimación de la forma y el modulo de elasticidad de la punta del cantiléver. Para el análisis de resultados se utilizaron dos programas de LabView, que permiten evaluar la posición de la punta en la viga de silicio y calcular la rigidez de contacto de la muestra desconocida, a partir de las muestras de referencia.

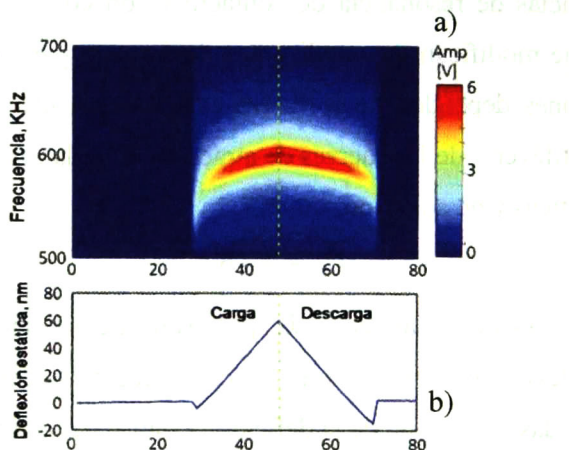


Fig. 42 a) Valores de amplitud y la frecuencia aplicada durante el ciclo de carga y descarga y b) ciclo de carga y descarga del cantiléver sobre la muestra.

Los recubrimientos analizados fueron los obtenidos por el método B de síntesis en la serie agente acoplante, las muestras analizadas se presentan en la Tabla IV, y se cortaron en cuadrados de 1 cm<sup>2</sup> para poder ser colocados sobre el transductor ultrasónico. Se realizaron dos sets de mediciones sobre las muestras las cuales se explican a continuación. En el primer set.

Tabla IV. Relación de las muestras analizadas por espectroscopia acústica de fuerza atómica

Muestra	Composición (TEOS:TMSPM) Relación molar	Temperatura de secado °C	Tiempo de secado horas
5806	1:0.05	80	6
20806	1:0.2	80	6
5906	1:0.05	90	6
20906	1:0.2	90	6



#### 4.3.5.2 AFAM modo imagen

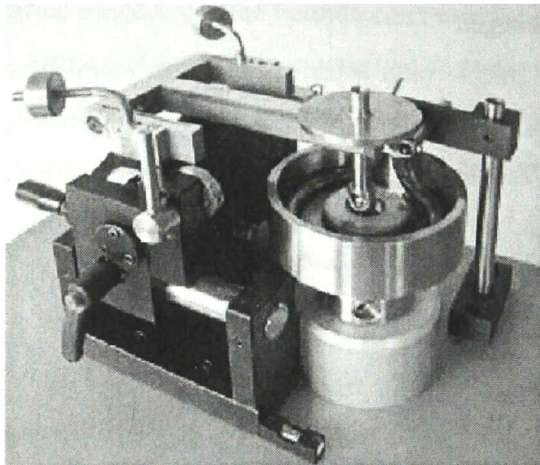
Las imágenes de microscopía acústica de fuerza atómica sobre los recubrimientos fueron realizados en un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IV Dimension 3000 modificado para el análisis de imagen en modo acústico. Se utilizó un cantiléver de silicio recubierto con Cr/Pt (Budget sensors) con una constante de resorte de 3 N/m y un radio de curvatura aproximado de 20-25 nm.

#### 4.3.6 Resistencia al desgaste

Para la caracterización de esta propiedad de los recubrimientos se realizaron dos tipos de ensayo, uno a escala macrométrica y otro a escala nanométrica. El primer tipo de ensayo nos permite evaluar el coeficiente de fricción de los recubrimientos híbridos y la resistencia al desgaste en función de la vida de deslizamiento. El segundo ensayo nos permite evaluar la resistencia al desgaste a nivel superficial, evaluando solo el material y no el compuesto sustrato/película como en el primer tipo de ensayo.

##### 4.3.6.1 Coeficiente de fricción y vida de deslizamiento.

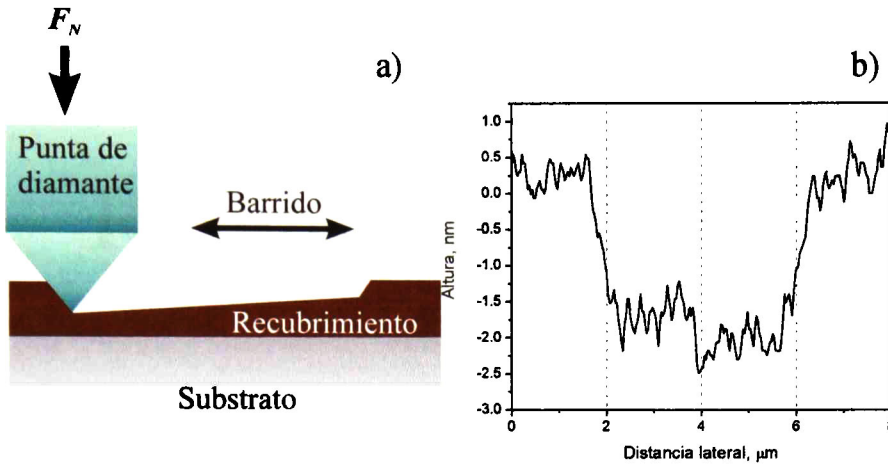
Se utilizó un tribómetro pin-on-disc (CSM instruments, en la Fig. 43 se presenta una fotografía del equipo utilizado) para medir el coeficiente de fricción y la vida de deslizamiento de los recubrimientos híbridos. En estos ensayos una bola de acero se desliza sobre el recubrimiento a una velocidad constante monitoreándose la variación del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida por la bola de acero. En estas pruebas se utilizó una bola de acero de 10 mm de diámetro y una velocidad de deslizamiento de 1 cm/s aplicando una fuerza normal de 1 N. No se utilizó lubricante para los ensayos.



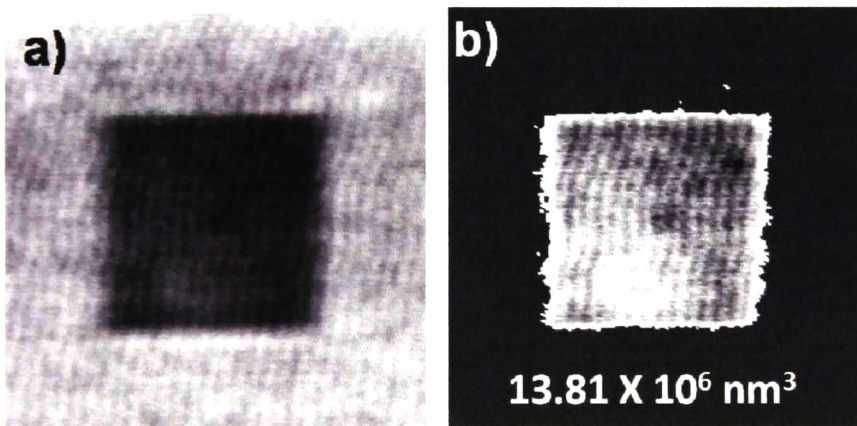
**Fig. 43** Tribómetro pin-on-disc utilizado en las mediciones de vida de deslizamiento y coeficiente de fricción.

#### 4.3.6.2 Nanorrayado

Se conformaron cavidades nanométricas sobre la superficie de las películas haciendo 10 barridos con la punta de diamante del nanoindentador en un área de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  aplicando una fuerza normal de desgaste de  $70 \mu\text{N}$  a una frecuencia de 1 Hz. En la Fig. 44 a) se muestra un esquema de cómo la punta de diamante del nanoindentador va rayando la superficie de la muestra. Terminado el ensayo de desgaste se tomaron imágenes de AFM de la superficie las cuales fueron analizadas con el software WSxM [104] para determinar el volumen removido de material. Esto debido a que los bordes de la cavidad no son perfectos como se muestra en la Fig. 44 b), debido a la geometría de la punta, estimar el volumen removido multiplicando el área de barrido por la profundidad de la cavidad no sería preciso. Por lo tanto se procedió a hacer el análisis de la imagen de la huella de desgaste mediante el software antes mencionado. Se procedió primero a aislar el área desgastada mediante el comando “flooding” del programa así como se presenta en la Fig. 45 a) y automáticamente se obtiene el volumen de la zona aislada.



**Fig. 44** a) Esquema del ensayo de nanorayado sobre la superficie del recubrimiento; b) Irregularidades de un perfil de la cavidad formada en uno de los recubrimientos de los ensayos de nanorayado.



**Fig. 45** a) Imagen de AFM de una de las cavidades maquinadas en la superficie del recubrimiento, b) Análisis de la imagen aislando la zona desgastada para calcular su volumen utilizando el programa WSxM [104].

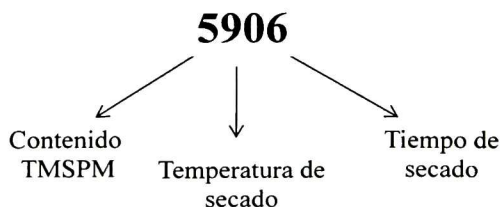
# **Capítulo 5**

## **Resultados y Discusión**

## 5.1 Serie Agente acoplante – Recubrimientos híbridos preparados con el Método A.

En esta serie se utilizó una composición fija del TEOS y MMA de 1:0.25 en relación molar y se varió la cantidad de agente acoplante en 1:X relación molar de TEOS:TMSPM, donde X puede tener valores de 0.05, 0.1, 0.15, 0.2. Otra de las variables de procesamiento fueron las condiciones de secado de las películas húmedas, se usaron dos temperaturas, 80 y 90°C; y dos tiempos de 3 y 6 horas. Los recubrimientos fueron depositados en sustratos de vidrio Corning, acrílico y silicio. Los dos primeros se usaron como referencia en la caracterización de propiedades mecánicas, ya que corresponden a los componentes del híbrido por separado. El silicio, como se mencionó en el capítulo anterior, se utilizó para hacer las mediciones de espectroscopia de infrarrojo.

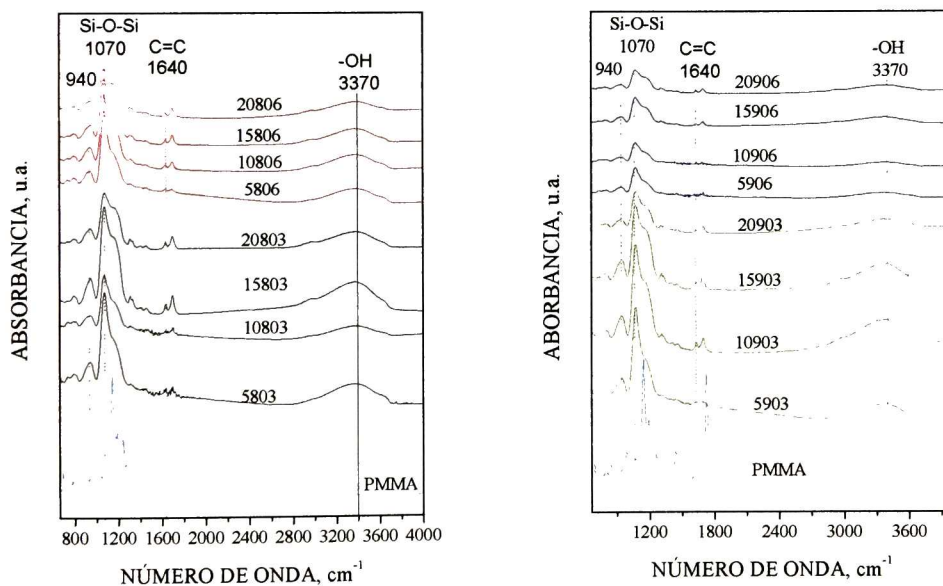
Se utilizó el siguiente sistema para nombrar cada muestra indicando las condiciones de procesamiento, con el fin de facilitar su identificación. La nomenclatura es la siguiente:



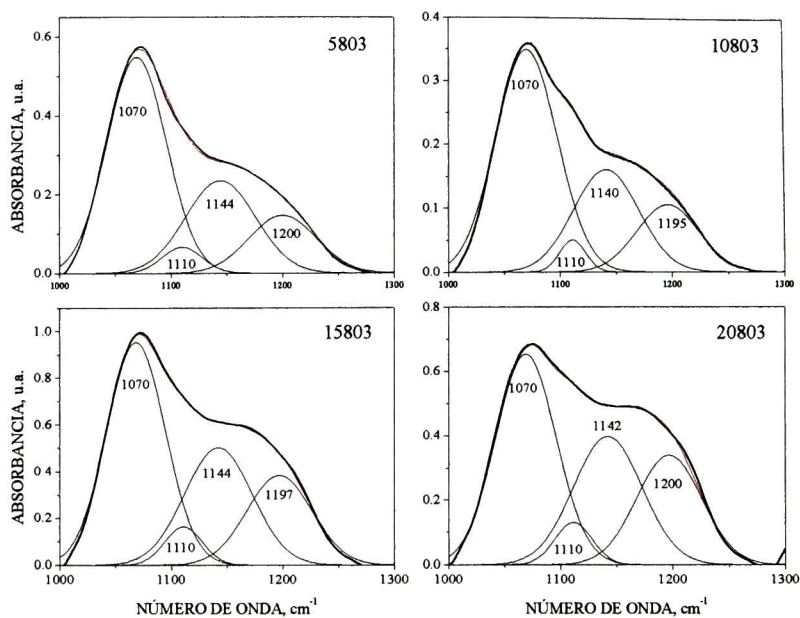
### 5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo

En la Fig. 46 se muestran los espectros de FTIR de los recubrimientos obtenidos a todas las condiciones de secado y además se presenta el espectro del PMMA para su comparación. La banda más intensa en los espectros es la que se encuentra en el intervalo de 1000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , que incluye la componente óptica transversal (TO) del estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si a  $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ , y a  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la componente óptica longitudinal (LO) de la misma vibración. Además, el estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si se presenta a  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  que también está presente en los espectros de los recubrimientos híbridos. También se encuentra la presencia de grupos OH a  $3370 \text{ cm}^{-1}$  asociada al grupo -OH, que como muestra la presencia de la banda a  $940 \text{ cm}^{-1}$  pertenece a

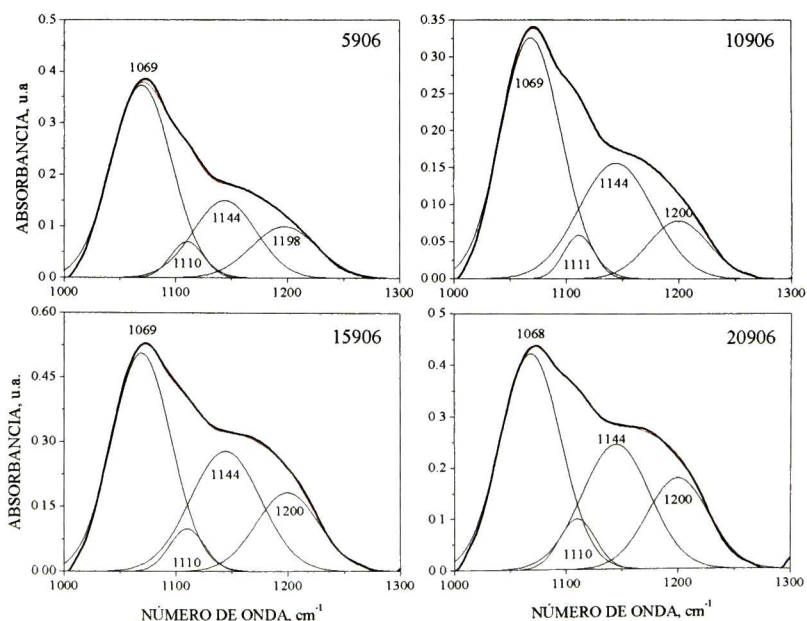
grupos silanol (Si-OH) debido a una reacción de condensación incompleta. Los recubrimientos que fueron secados a 90°C por 6 horas muestran una menor intensidad de dicha banda que indica una mayor condensación de grupos Si-OH en la formación del enlace Si-O-Si. En el rango de 1144 a 1700 cm<sup>-1</sup> se encuentran las bandas correspondientes a la formación del PMMA. A 1640 cm<sup>-1</sup> se tiene la banda correspondiente al enlace C=C de los grupos acetato, cercana a ésta se encuentra una banda a ~1700 cm<sup>-1</sup> que se asocia al enlace C=O, normalmente éste en el PMMA presenta bandas de absorción a 1724 y 1144 cm<sup>-1</sup>. Se realizó el análisis por deconvolución Gaussiana de cada uno de los espectros en el intervalo de 1000 a 1300 cm<sup>-1</sup>, algunos de ellos se presentan en las Fig. 47 y Fig. 48. Los resultados muestran que en esta región se tiene la presencia de la componente TO del enlace Si-O-Si mencionado anteriormente, además de una banda a 1110 cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-C y otra a 1144 cm<sup>-1</sup> asignada al enlace C-O-C del PMMA. Esta última banda aumenta en intensidad de absorción conforme aumenta la concentración de agente acoplante y ocasiona el ensanchamiento del hombro a ~1170 cm<sup>-1</sup>, favoreciéndose la formación de la fase orgánica en el material híbrido.



**Fig. 46** Espectros de infrarrojo de los recubrimientos obtenidos mediante el método A en la serie de variación de agente acoplante.



**Fig. 47** Gráficos de las deconvoluciones del espectro de FTIR en la región de 1300 a 1000 cm<sup>-1</sup> para los recubrimientos a todas las composiciones secados a 80°C por 3 horas.

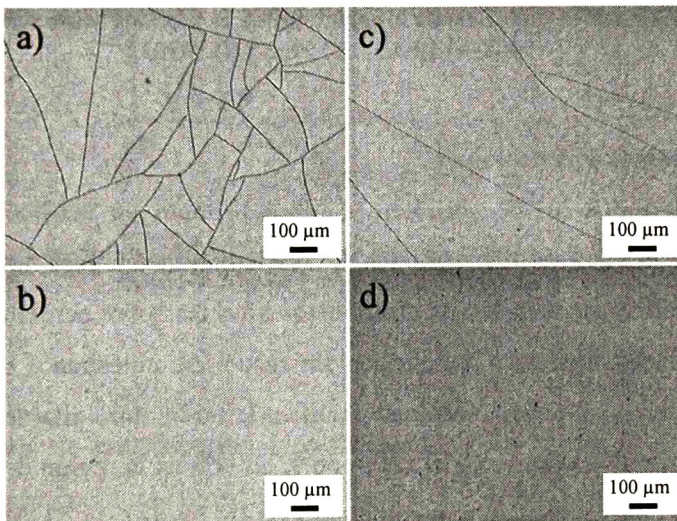


**Fig. 48** Gráficas las deconvoluciones del espectro de FTIR en el intervalo de 1300 a 1000 cm<sup>-1</sup> para los recubrimientos a todas las composiciones secados a 90°C por 6 horas.

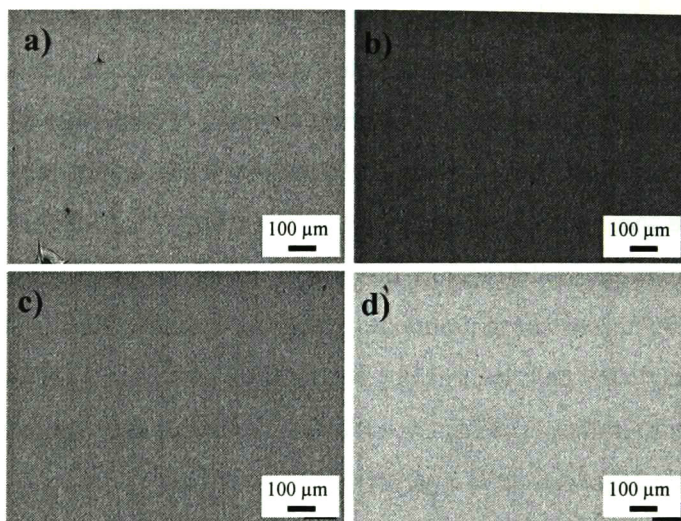


### 5.1.2 Aspecto visual – Microscopia óptica

En caso de los recubrimientos híbridos sobre sustratos de acrílico se observó un comportamiento frágil que disminuye conforme aumenta el contenido de agente acoplante. En la Fig. 49 se presentan las micrografías correspondientes a la superficie de la serie de recubrimientos de todas las composiciones secados a 90°C por 3 horas. A contenidos de 0.05 y 0.1 se presenta la formación de grietas en la superficie, que al aumentar la concentración a 0.15 este comportamiento frágil desaparece. No siendo el caso de los recubrimientos obtenidos bajo las mismas condiciones en sustratos de vidrio que como se muestra en las micrografías de la Fig. 50, todos los recubrimientos son homogéneos y no se detecta la presencia de grietas en la superficie.



**Fig. 49** Micrografías de los recubrimientos híbridos sobre sustratos de acrílico a) 5903, b) 10903, c) 15903 y d) 20903.

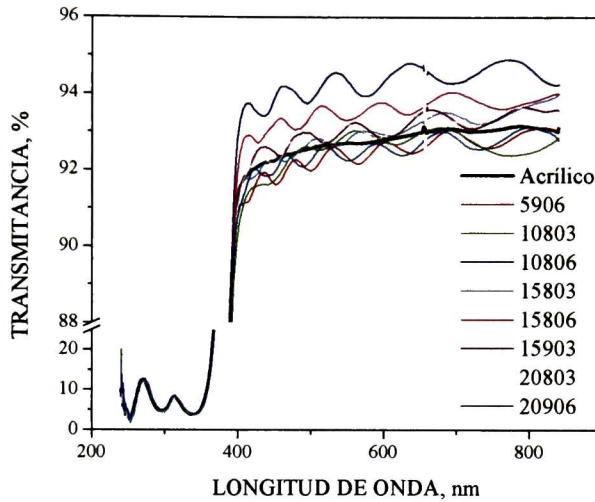


**Fig. 50** Micrografías de la superficie de los recubrimientos híbridos sobre sustrato de vidrio a) 5903, b) 10903, c) 15903 y d) 20903.

### 5.1.3 Transmitancia y reflectancia

En general, todos los recubrimientos híbridos tanto en acrílico como en vidrio mostraron a primera vista ser transparentes. Se realizaron mediciones de espectroscopia de transmitancia y reflectancia en los recubrimientos híbridos sobre acrílico, los espectros de algunos de los recubrimientos y del acrílico sin recubrirse muestran a continuación en la Fig. 51. Se observa que los sistemas Acrílico/Híbrido son altamente transparentes mostrando una transmisión óptica en el rango de 91 a 94% en la región del espectro visible. Los sistemas con recubrimientos con contenidos de 0.15 y 0.2 de TMSPM mostraron ser más transparentes que el sustrato. Tomando en cuenta que a contenidos de 0.5 y 0.1 de agente acoplante hay la presencia de grietas en la superficie de los mismos (Fig. 49), los sistemas con estos recubrimientos mostraron ser ligeramente menos transparentes que el sustrato. Lo anterior, probablemente sea debido a la dispersión de luz generada por la superficie irregular que forman las grietas. Sin embargo, todos los sistemas muestran una mejora en la calidad óptica en comparación con el sustrato como se observa de las oscilaciones de interferencia en sus respectivos espectros de transmisión. La alta transparencia de los recubrimientos híbridos puede tomarse como evidencia de la formación de un material compósito homogéneo formado a partir del entrecruzamiento de

las fases orgánica e inorgánica por la acción del agente acoplante, formando dominios de dimensiones nanométricas. Cabe mencionar que los espectros de transmisión muestran la presencia de ondas debido a la interferencia ocasionada por la presencia de la película, esto es indicio de una mejora en la calidad óptica.



**Fig. 51** Espectros de transmisión óptica en la región de UV-Vis de algunos de los recubrimientos híbridos sobre acrílico.

#### 5.1.4 Espesores

Los espesores de los recubrimientos fueron medidos mediante perfilometría y los resultados se presentan a continuación en la Tabla V. Estos resultados muestran un incremento en el espesor de las películas con el aumento en la concentración de TMSPM. Este efecto está relacionado con el aumento en la viscosidad de la solución que aumenta con el contenido de agente acoplante.



**Tabla V.** Espesores de los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de acrílico y vidrio.

Composición, TEOS:TMSPM Relación molar	Secado Temperatura (°C)- Tiempo (horas)	Espesor (nm)	
		Acrílico	Vidrio
1:0.05	80-3	1107	713.4
	80-6	630	560.8
	90-3	851	1373.7
	90-6	799	580.1
1:0.1	80-3	1343	916.1
	80-6	964	1349.2
	90-3	908	891.5
	90-6	800	753.2
1:0.15	80-3	2161	1160
	80-6	1580	767.8
	90-3	1284	1154.8
	90-6	1392	968.8
1:0.2	80-3	1734	837
	80-6	1568	1037.1
	90-3	1506	927.1
	90-6	2456	1224.2

### 5.1.5 Propiedades mecánicas medidas por nanoindentación

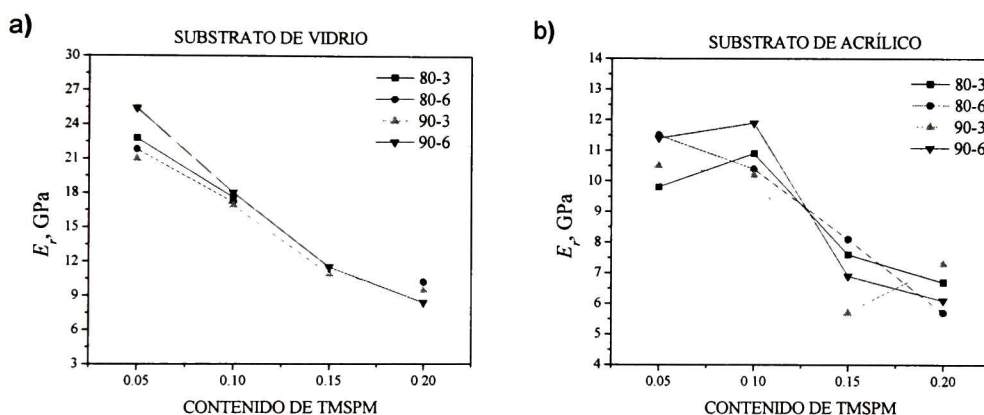
Para evaluar las propiedades mecánicas se llevaron a cabo ensayos de nanoindentación con una punta de diamante de geometría Berkovich utilizando un rango de carga de 100  $\mu\text{N}$  a 6000  $\mu\text{N}$  en un ciclo sencillo de carga descarga. Se utilizó el modelo de Oliver y Pharr [59] para determinar la dureza y el módulo reducido para cada indentación a partir del ajuste de etapa de descarga de la curva carga-penetración.

#### 5.1.5.1 Módulo reducido

El modulo elástico reducido de los recubrimientos,  $E_r$ , fue determinado utilizando el método Fischer-Cripps [51] buscando el mejor ajuste de los datos experimentales de  $E^*_c$  en función de la relación  $h/t$  y extrapolando a valores de cero de  $h/t$ . Este procedimiento se siguió para todos los recubrimientos. En la Fig. 52 se presentan los resultados de los recubrimientos en ambos tipos de sustratos. Se observa que para ambos casos los valores estimados de  $E^*$  disminuyen con el contenido de agente acoplante, aunque para el caso en sustrato de vidrio los valores obtenidos no varían significativamente con respecto a las



condiciones de secado. Sin embargo, en algunos casos como se observa en la Fig. 52 a) no se pudo estimar los valores de módulo reducido de los recubrimientos 15803, 15806 y 20803, debido a que las curvas de  $E_r$  en función de  $h/t$  se presentan un comportamiento correspondiente al de una película compuesta de dos capas con diferentes propiedades. Para ilustrar este comportamiento en la Fig. 53, donde para el caso de la muestra 5803 los valores  $E^*$  disminuyen de  $\sim 20$  a 15 GPa evidenciando que la parte exterior de la película es más rígida que la capa interna. Tomando en cuenta que el módulo elástico de la sílice Si se siguieran realizando ensayos a mayores cargas penetrando más hacia el interior del sustrato en un momento dado la pendiente cambiará debido a que el sustrato de vidrio es más rígido que el recubrimiento  $\text{SiO}_2$ -PMMA.



**Fig. 52** Módulo de elasticidad reducido,  $E_r$  de los recubrimientos sobre a) sustrato de vidrio y b) sustrato de acrílico en función del contenido de agente acoplante.

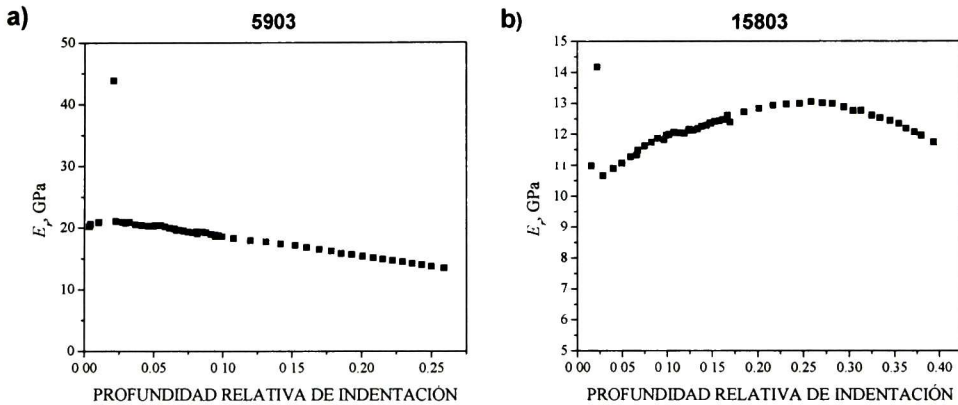
En cambio, para las películas sobre acrílico no se observó este comportamiento y los valores de  $E_r$  disminuyen con la concentración de TMSPM mostrando la misma tendencia que los recubrimientos sobre vidrio. Cabe mencionar, que el acrílico presenta valores de  $E_r$  de  $1.92 \text{ GPa} \pm 0.62 \text{ GPa}$ .

Para todos los casos se observa que al aumentar la concentración de agente acoplante el valor del módulo elástico disminuye llegando a valores cercanos a los del PMMA de 3.3 GPa [105]. Sin embargo, para algunos recubrimientos sobre sustrato de vidrio no se pudo hacer estimación del módulo reducido de la película ya que al parecer la película presenta un gradiente de módulo reducido correspondiente a dos capas con diferente valor de  $E_r$ .



Esta capa interna más suave puede deberse a que durante el proceso de secado no se efectuó la completa evaporación de solventes de la parte interna de la película debido a que la capa externa, que está en contacto más directo con el calor, condensa más rápidamente cerrando los poros.

En el caso del módulo elástico las contribuciones del sustrato en el valor medido para el compuesto están siempre presentes, así como se esquematizó en la Fig. 20 como un sistema de resortes. Por lo tanto, los valores obtenidos de los recubrimientos híbridos sobre sustrato de vidrio presentan valores mayores que aquellos obtenidos de los recubrimientos sobre sustrato de acrílico.



**Fig. 53** Gráficas de módulo reducido en función de la profundidad relativa de indentación de las muestras 5903 y 15803 sobre vidrio en las que se observa la existencia de una capa interna de menor valor en módulo elástico.

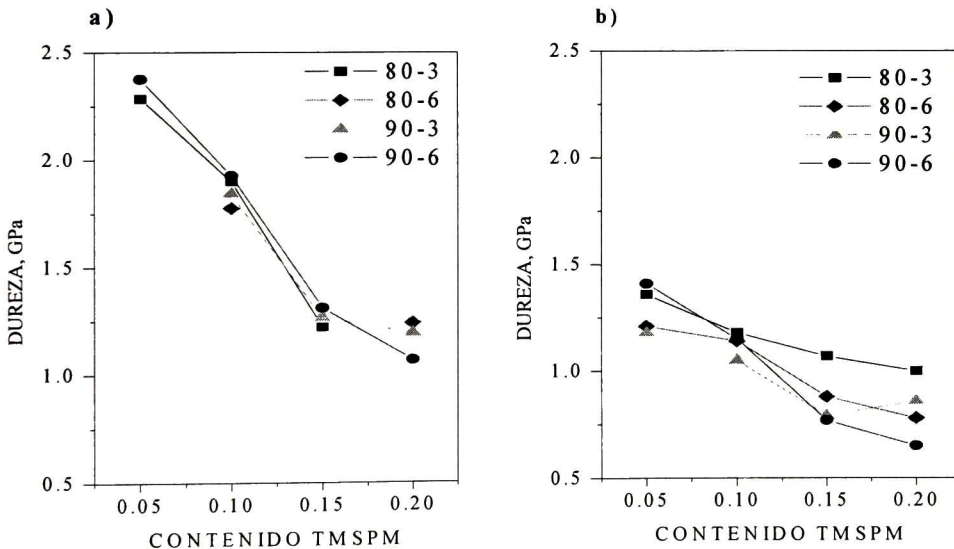
### 5.1.5.2 Dureza

La dureza de las películas  $H_f$  fue determinada utilizando el modelo efectivo de trabajo de indentación [70] a partir de la Ec. 27. Donde  $H_c$  es la dureza del compuesto,  $H_s$  la dureza del sustrato;  $\beta$  es la relación de la profundidad de contacto/espesor de la película,  $h_c/t$ , y  $k$  es una constante determinada a partir del ajuste de los datos experimentales de  $H_c$ .

Es importante hacer notar que en general la dureza de los recubrimientos sobre sustrato de acrílico fue menor a aquellos sobre sustrato de vidrio, como se observa en la Fig.



54. En ambos casos los valores de dureza tienden a disminuir conforme aumenta el contenido de TMSPM. Durante el ensayo de nanoindentación debido al volumen de deformación debajo del indentador las propiedades elásticas del sustrato contribuyen en el resultado final de la medición. El acrílico posee un módulo de elasticidad de 3.3 GPa y una dureza de  $\sim 260$  MPa, mientras que el vidrio tiene una dureza mayor a 4 GPa y un módulo elástico de 37 GPa. Estos resultados se obtuvieron por nanoindentación al igual que los recubrimientos. Hablando del sistema híbrido/vidrio tenemos una situación similar con la esquematizada en la Fig. 22 para un sistema película suave/sustrato duro. La carga máxima aplicada ocasiona una deformación plástica de la película que es contenida dentro de los límites de la misma sin ocasionar una deformación plástica en el sustrato. Sin embargo, para el sistema híbrido/acrílico tenemos el caso b) de la Fig. 22. A la carga máxima aplicada, ambos sustrato y película se deforman plásticamente permitiendo que el indentador llegue a mayores profundidades de penetración que aumenta los valores de áreas de contacto. De esta forma los valores de dureza disminuirán en comparación a aquellos valores estimados a partir del acrílico



**Fig. 54** Dureza de los recubrimientos sobre los sustratos de referencia A) vidrio y B) acrílico.

Al utilizar el modelo efectivo de trabajo de indentación se trata de sustraer la contribución de la dureza del sustrato y obtener la de la película. Sin embargo, como se



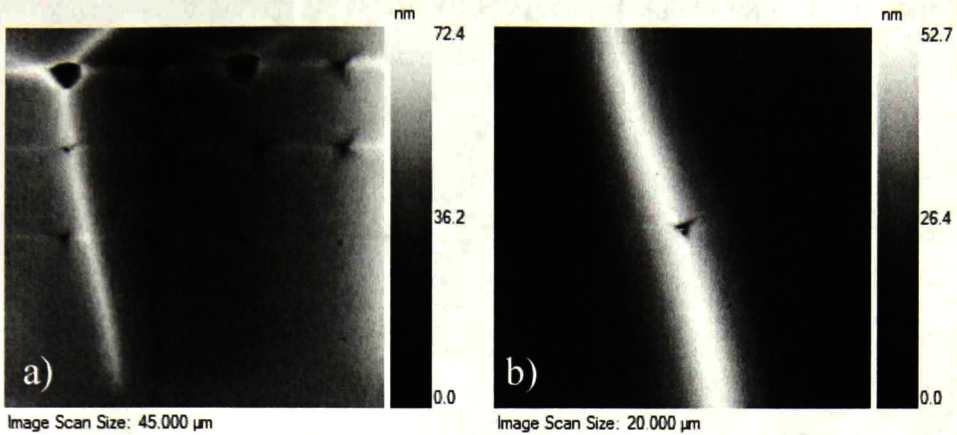
observa de la Fig. 54 los valores de  $H_f$  de los recubrimientos sobre acrílico presentan valores aproximadamente 1 GPa menores que los recubrimientos sobre vidrio.

### **5.1.6 Tenacidad a la fractura de los recubrimientos híbridos sobre sustratos de acrílico**

En la Fig. 49 mostrada anteriormente se comparan micrografías de la superficie de un conjunto de recubrimientos híbridos de todos los contenidos de agente acoplante secados a 90°C por 3 horas. Como se ha venido mencionando, los recubrimientos mostraron un comportamiento frágil que disminuye a medida que aumenta la concentración de TMSPM en el híbrido (0.15 y 0.2) no mostraron este tipo de comportamiento. Este es uno de los efectos más importantes del agente acoplante en los recubrimientos híbridos sobre sustratos de acrílico, aumentar la tenacidad de los mismos. Para evaluar este efecto del TMSPM cuantitativamente en los recubrimientos sobre acrílico, se realizaron ensayos de nanoindentación para evaluar la tenacidad a la fractura de los mismos.

En los ensayos de nanoindentación realizados para estimar la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos con comportamiento frágil, se observó la formación de grietas radiales a altas cargas (Fig. 55 a), imágenes de la superficie tomadas justo después de los ensayos utilizando el sistema de nanoindentación como un microscopio de barrido con sonda). Sin embargo, en algunos de los casos la longitud de las grietas es tal que se cruza con otras indentaciones. Por lo tanto, para evaluar la tenacidad a la fractura de manera precisa mediante los métodos ICL, pop-in y el energético se diseñó una serie de ensayos para generar grietas medibles. Estos ensayos se realizaron en un rango de carga de 2000 a 3500  $\mu\text{N}$  con un ciclo sencillo de carga-descarga. Posteriormente, se tomaron imágenes de las huellas residuales y las grietas con AFM en modo oscilante (tapping) para evitar cualquier daño adicional a la superficie y generar un crecimiento exagerado de grieta. Se utilizaron puntas de silicio recubiertas con Cr/Pt (Budget Sensors). Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el software WSxM [104] para obtener perfiles de la superficie de la grieta.

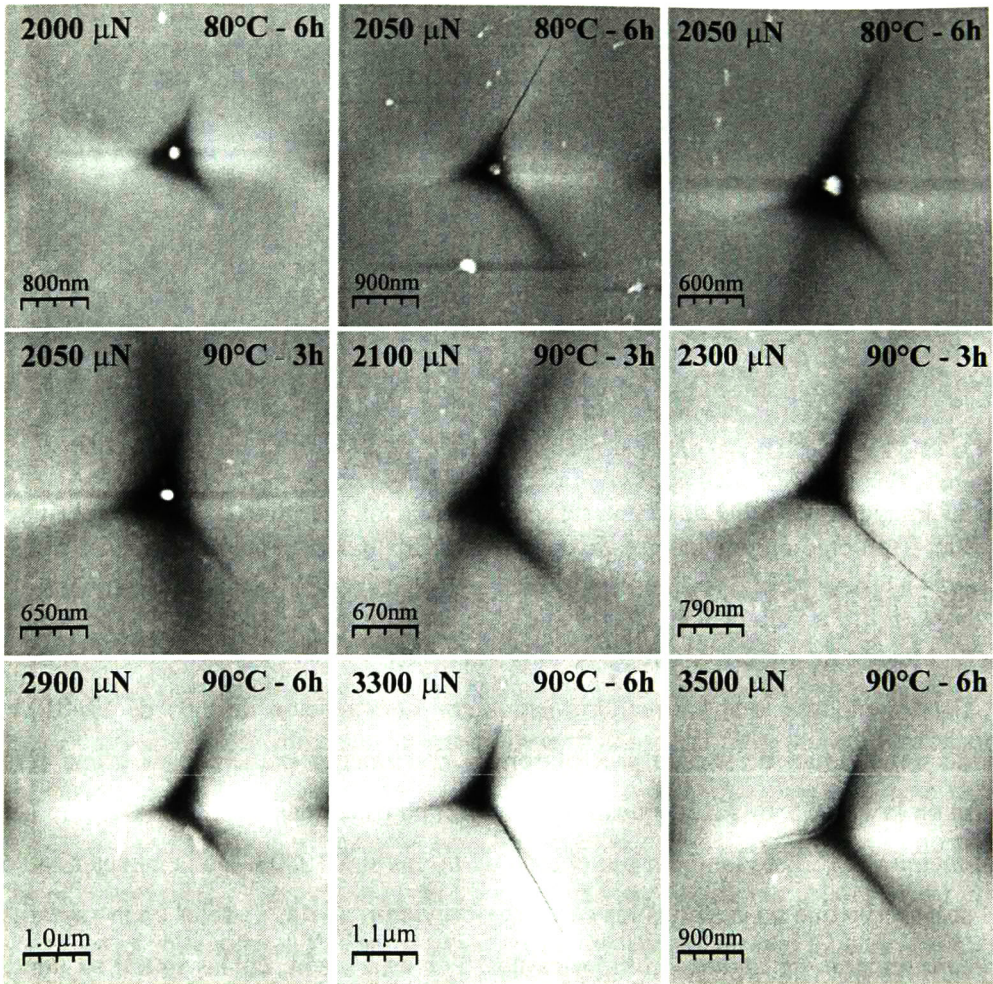




**Fig. 55** Imágenes de SPM de a) una serie de indentaciones realizadas en el recubrimiento 5806; b) El crecimiento exagerado de grieta en una indentación en la muestra 5903.

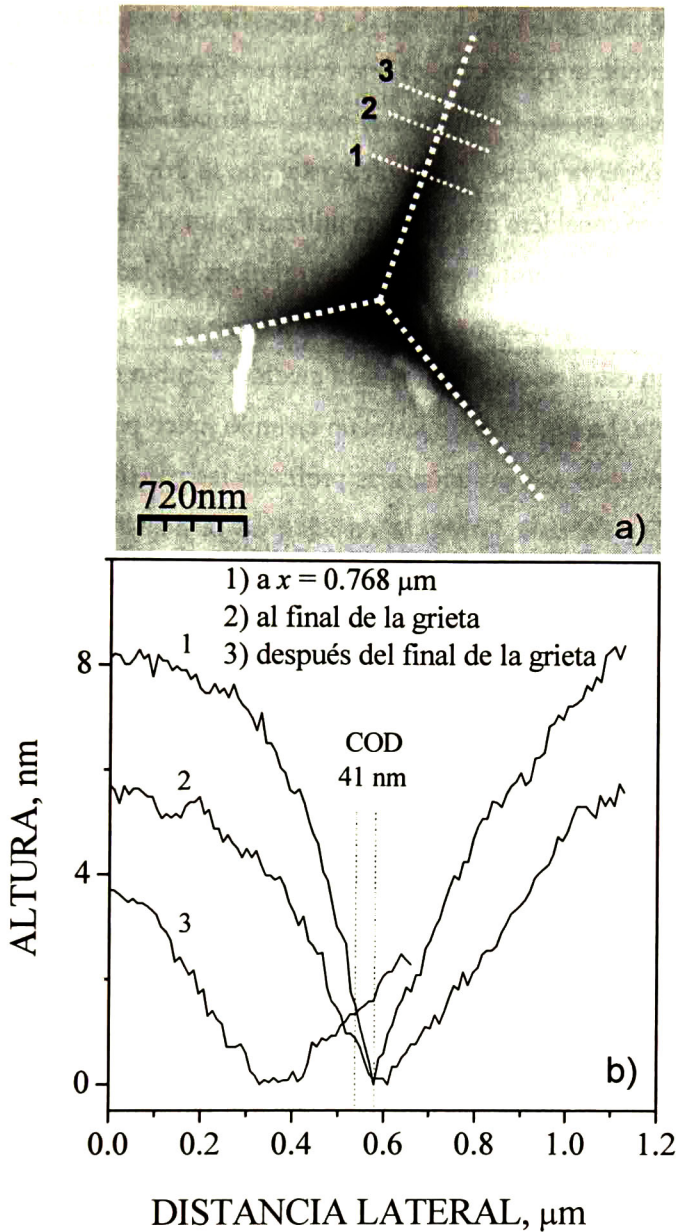
#### 5.1.6.1 Método de medición directa de la grieta (ICL).

Cabe mencionar que los recubrimientos con composición de 0.05 de TMSPM para todas las condiciones de secado presentaron un crecimiento exagerado de grieta como se muestra en la Fig. 55 B. Estas muestras no fueron consideradas para la evaluación de KIC por el método ICL. Este también fue el caso de la muestra 10803. De la caracterización de AFM se observó que no en todos los casos se obtuvieron grietas visibles en la superficie de los recubrimientos de algunas composiciones. Por esta razón, en las muestras donde las grietas no son observables, el método ICL no puede ser aplicado. En la Fig. 56 se presentan las imágenes de AFM de las indentaciones que muestran la formación de grietas obtenidas a diferentes cargas máximas en las muestras 10806, 10903 y 10906. Estos recubrimientos presentaron en general un comportamiento de formación de grietas radiales que se manifiesta en la formación de grietas que inician en las esquinas y las bases (formación de grietas secundarias) de la huella residual de indentación. En algunas indentaciones una de las grietas no inicia en las esquinas o tiene mayor longitud. En estas condiciones, esta geometría de fractura no es considerada para la estimación de  $c$  y no permite el cálculo de  $K_{IC}$ . [84]



**Fig. 56** Imágenes de AFM de las indentaciones realizadas para la medición de la longitud de la grieta para la estimación de la tenacidad a la fractura de los recubrimientos.

La identificación de la punta de grieta no fue trivial por lo que se usó un método para su estimación basado en la medición del COD a partir del perfil de la superficie a lo largo de la grieta como se presenta en la Fig. 57. El método se describe a continuación. El primer paso es localizar el centro de la indentación dibujando líneas desde las esquinas a las caras opuestas de la huella de indentación, la intersección de estas líneas es el centro de la huella. (Fig. 57 A). Estas tres líneas son dibujadas sobre la trayectoria de la grieta. Posteriormente, se extraen perfiles de altura perpendiculares a través de cada una de las trayectorias de grieta para medir el COD en función de la distancia para determinar sin ambigüedad la longitud de la grieta.



**Fig. 57** Método de análisis de las huellas de indentación para medir la longitud de la grieta basado en el análisis de los perfiles de la superficie para la identificación de la apertura de la grieta (COD), a) Imagen de AFM de una huella de indentación y los perfiles de grieta trazados, b) perfiles de la superficie a la mitad, al final y después de la punta de la grieta.

Sin embargo, durante la medición de los perfiles se presentaron algunas dificultades. Debido a que los recubrimientos híbridos presentan comportamiento viscoelástico, el material formó pile-ups alrededor de la huella de indentación como se observa en la Fig 57



Fig. 57 b). En dicha figura se muestra el perfil de la superficie a una distancia  $x = 0.768$  nm, considerando la longitud de la grieta como el eje  $x$ . El perfil 2 de la Fig. 57 b) corresponde al perfil en la punta de la grieta. Por último el perfil 3 tomado después de la punta de la grieta donde ya no se observa la apertura característica de la grieta. Para la determinación de la punta de la grieta se consideró que la punta utilizada para el AFM tiene un radio de 20 nm. Meschke *et al.* [106] reportaron que en zonas profundas los lados de la punta están en contacto con los bordes de la grieta revelando la forma de la punta en los perfiles de altura. Este efecto fue usado en estos recubrimientos para medir el cambio en el COD a lo largo de la trayectoria de la grieta. La Fig. 57 b) muestra un ejemplo típico para la determinación del COD, en esta se observa que a la posición más profunda las paredes de la grieta presenta una inclinación de  $\sim 72^\circ$ . De esta forma, la posición de la punta de la grieta se estima cuando esta inclinación ya no es visible permitiendo así determinar el valor de la longitud de la grieta. En este punto en lugar de las paredes inclinadas se observa una zona plana como se muestra en el perfil 2 de la Fig. 57 b).

Los valores de  $c$  y  $K_{IC}$  calculados mediante la medición directa de la grieta se presentan en la Tabla VI. En ella se observa que los valores promedio de longitud de las tres grietas son de 1 a 1.5  $\mu\text{m}$  lo que resulta en valores de  $K_{IC}$  de 0.06 a 0.1  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Estos valores de tenacidad corresponden a los de un material altamente frágil si los comparamos con los valores de tenacidad del vidrio ( $K_{IC}$  de 0.9 a 1.2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) o de recubrimientos híbridos similares reportados en la literatura ( $K_{IC} = 0.18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), los híbridos bajo estudio. [75,107] Sin embargo, los recubrimientos con contenidos de agente acoplante mayores a 0.15 no mostraron la formación de grietas lo que indica que estos tienen valores de  $K_{IC}$  del orden del vidrio. Cabe mencionar que los valores de longitud de grieta estimada en la mayoría de los casos son mayores al espesor de las películas que son del orden de 800 a 960 nm. Por lo tanto, los valores de tenacidad a la fractura estimados mediante el método ICL pueden estar sobreestimados.

**Tabla VI.** Valores de  $K_{IC}$  y  $c$  obtenidos mediante la medición directa de la grieta.

1:0.1, 80°C – 6 h			1:0.1, 90°C – 3 h			1:0.1, 90°C – 6 h		
Carga $\mu\text{N}$	$c$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Carga $\mu\text{N}$	$c$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Carga $\mu\text{N}$	$c$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
2000	0.701	0.132	2050	0.759	0.128	2900	1.065	0.112
2050	0.907	0.095	2200	0.885	0.111	3300	1.267	0.096
2100	1.056	0.078	2300	1.437	0.057	3500	1.235	0.107

### 5.1.6.2 Método Pop-in

Para explicar este comportamiento se realizó el análisis de las curvas carga-penetración. El cual mostró que en algunas de las curvas de carga ocurre un evento de múltiples pop-ins, particularmente en aquellas películas que mostraron la formación de grietas de gran longitud. En la Fig. 58 se muestra una curva carga-penetración donde ocurre el evento pop-ins múltiples a una carga máxima de 2050  $\mu\text{N}$  para la muestra 10903. En la cual se observan dos pop-ins a 1520 y 1870  $\mu\text{N}$  aproximadamente. El evento de pop-in esta correlacionado con la creación de grietas radiales durante la etapa de carga del experimento y calculado siguiendo el método reportado en la literatura, tomando en cuenta la geometría del indentador utilizando la Ec. 29 [74].

Para este trabajo, se utilizó una función de ley de potencias de la forma  $P=Ah^m$  ( $A$  y  $m$  son constantes relacionadas con la geometría del indentador) para extrapolar y ajustar la parte elástica de la curva, en lugar de un polinomio. Se hace la extrapolación de la curva de carga justo antes del inicio del pop-in hasta la carga máxima aplicada para determinar  $h_x$  y de esta forma la longitud de la grieta. Este procedimiento se realizó con cada una de las curvas de carga donde ocurrieron pop-ins.

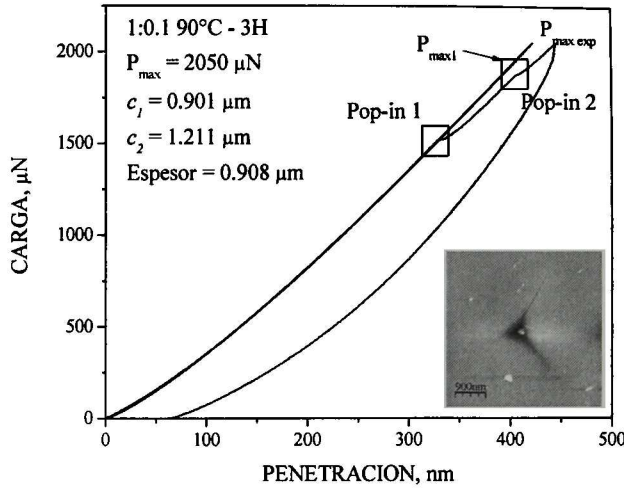


Fig. 58 Curva carga-penetración de una indentación donde se presenta el evento de doble pop-in.

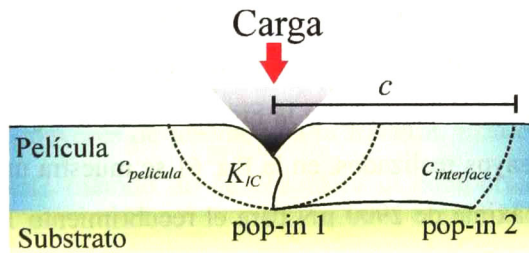
Los valores de  $c$  se determinaron aplicando la Ec. 29 y utilizando los valores experimentales estimados de  $h_x$ , los resultados se muestran en la Tabla VII. Donde se muestran dos valores de longitud de grieta  $c_1$  y  $c_2$  que corresponden al primer y segundo eventos de pop-in. Los valores de  $c_2$  fueron claramente mayores al espesor de los recubrimientos. Por lo tanto, un mecanismo diferente a la formación y crecimiento de grietas en la película puede estar ocurriendo y que está asociado a la presencia del segundo pop-in. Se propone que el mecanismo que genera el Segundo evento de pop-in es el proceso de delaminación de la película. En la Fig. 59 se muestra una representación esquemática de este proceso de delaminación propuesto que puede describirse como sigue. El indentador de geometría Berkovich puede considerarse como un indentador agudo que produce dos tipos básicos de patrón de grietas, radial-medio y lateral. La formación de grietas implica una singularidad en el esfuerzo, que es evitada mediante la deformación plástica irreversible inelástica en el punto debajo del indentador hasta que el contacto es suficientemente grande para soportar la carga.

**Tabla VII.** Valores de  $K_{IC}$  y longitud de grieta estimados por el método de pop-in.

1:0.1, 80°C – 6 h				1:0.1, 90°C – 3 h				1:0.1, 90°C – 6 h			
Carga $\mu\text{N}$	$c_1$ $\mu\text{m}$	$c_2$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Carga $\mu\text{N}$	$c_1$ $\mu\text{m}$	$c_2$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Carga $\mu\text{N}$	$c_1$ $\mu\text{m}$	$c_2$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
2000	*	*	*	2050	0.901	1.212	0.090	2900	1.18	1.853	0.079
2050	0.806	0.158	0.103	2200	--	0.727	0.149	3300	--	1.830	0.055
2100	0.876	1.3	0.096	2300	0.893	1.597	0.100	3500	0.810	2.161	0.100

\* No fue considerado ya que el pop-in apareció durante la descarga.

Durante la indentación ocurrió un pop-in inesperado en la curva de descarga desde una carga máxima de 2000  $\mu\text{N}$  en el recubrimiento 10806. Por esta razón este ensayo no fue tomado en cuenta en los valores promedio de la tenacidad a la fractura determinados por el método pop-in. En la Fig. 60 se muestra la curva carga-penetración donde ocurre el evento de pop-in en la descarga. Este fenómeno de pop-in en la descarga aunque interesante no es claro aún. El comportamiento viscoelástico del recubrimiento híbrido podría estar relacionado con este evento. Cuando inicia la descarga, el material continúa fluyendo y puede esperarse que las condiciones para la formación de grietas sean alcanzadas en cierto punto durante la descarga, y de esta manera la energía es disipada en la formación de una grieta.

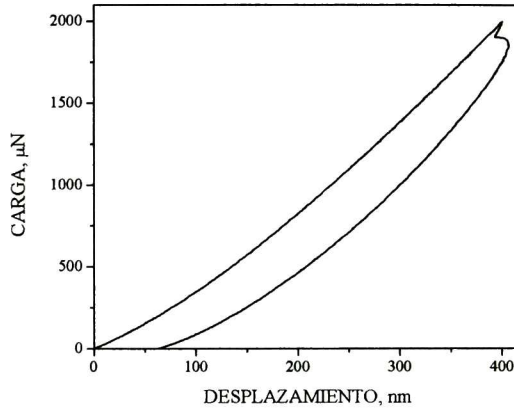


**Fig. 59** Representación esquemática del evento de doble pop-in durante el ensayo de nanoindentación.

Comparando los resultados obtenidos de tenacidad a la fractura mediante ambos métodos de medición directa y pop-in se observa que se obtienen valores similares. Sin embargo, se pueden observar algunas diferencias en casos específicos. Por ejemplo en la muestra 10903 el valor obtenido por el método pop-in es 40% más alto que el obtenido por



el método de medición directa. Sin embargo, la identificación de la formación de la grieta y la cuantificación de su longitud se espera que sea determinada con mayor precisión por el método pop-in.



**Fig. 60** Curva carga-desplazamiento donde se observa la presencia de un pop-in en la descarga del ensayo realizado a una carga máxima de 2000  $\mu\text{N}$  de la muestra 10806.

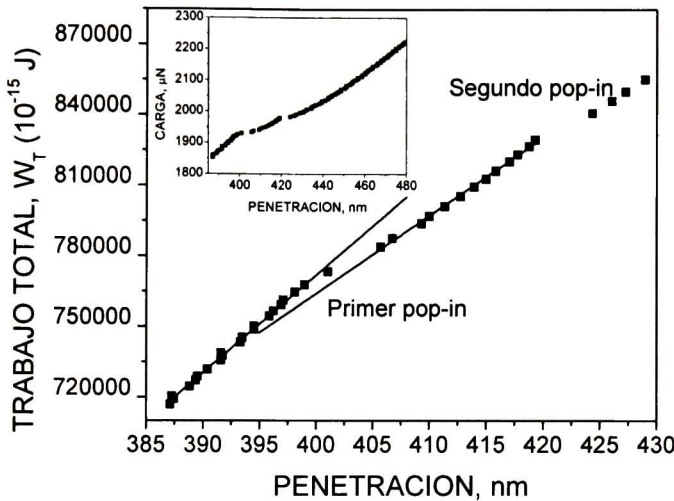
### 5.1.6.3 Método energético

Se utilizó el método de energético propuesto por Chen *et al.* [85] para la estimación de  $K_{IC}$  de los recubrimientos híbridos explicado en la sección 3.1.3.2 (pág. 57). Este método considera los cambios en el campo de esfuerzos alrededor del indentador para calcular la tenacidad de la película a partir de una gráfica de trabajo total de indentación en función del desplazamiento,  $W_T-h$ , como se presentó en la Fig. 26. Se construyeron este tipo de gráficas para cada uno de los ensayos realizados, en la Fig. 61 se muestra un ejemplo de un ensayo realizado a una carga máxima de 2900  $\mu\text{N}$  para el recubrimiento 10906, en la cual puede observarse el fenómeno de doble pop-in. De acuerdo al método de estas gráficas se extrae el trabajo disipado,  $W_{df}$ , en este caso se estimó este valor solo para el primer pop-in.

Chen *et al.* [84] determinaron el área de la grieta asumiendo que la dimensión horizontal de la grieta es igual al radio de indentación y la dimensión vertical es igual al espesor de la película. Esto es para el caso de películas que no presentan grietas medibles y las grietas están confinadas dentro de la huella de indentación. Para las películas híbridas analizada, todas las huellas de indentación muestran grietas medibles, por lo tanto se decidió utilizar la ecuación ( Ec. 30) propuesta por Li *et al.* [83]. A este respecto, con este



método es posible calcular  $K_{IC}$  a partir de los valores de longitud de grieta del primer pop-in determinados con la Ec. 29. Se utilizó un valor promedio de 0.24 del módulo de Poisson, tomando en cuenta que el valor de los componentes individuales es de 0.17 y 0.34 para el cuarzo y el polimetilmetacrilato, respectivamente.



**Fig. 61** Curva  $W_T$ -penetración de la indentación realizada a 2900 N para el recubrimiento 10906. La gráfica insertada muestra la curva carga-penetración correspondiente.

Los resultados se presentan en la Tabla VIII. Se puede observar que los valores son mucho menores en magnitud que los obtenidos por los métodos de medición directa ICL y pop-in. Sin embargo, los resultados muestran la misma tendencia siendo la muestra 10903 aquella con los valores mayores de tenacidad a la fractura. Esta discrepancia en magnitud puede deberse a que este método no se considera el comportamiento viscoelástico del material y puede incurrir en la subestimación de  $K_{IC}$ .



**Tabla VIII.** Valores de  $K_{IC}$  obtenidos mediante el método  $W_t$ -dp.

1:0.1 80°C – 6 h		1:0.1 90°C – 3 h		1:0.1 90°C – 6 h	
Load ( $\mu\text{N}$ )	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Load ( $\mu\text{N}$ )	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Load ( $\mu\text{N}$ )	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
2000	-	2050	0.029	2900	0.034
2050	0.025	2200	0.055	3300	0.032
2100	0.039	2300	0.067	3500	0.011

**5.1.7 Estimación de  $K_{IC}$  por el método pop-in de recubrimientos con comportamiento de crecimiento exagerado de grieta.**

De acuerdo al análisis anterior el método pop-in es un método adecuado para la estimación de la tenacidad a la fractura de los recubrimientos híbridos. Por lo tanto, se utilizó este método para evaluar el comportamiento a la fractura de aquellos recubrimientos que no pudieron ser analizados mediante el método de medición directa de la longitud de grieta a partir de imágenes de AFM. Siguiendo los pasos antes mostrados se calcularon los valores de  $K_{IC}$  a partir del valor de longitud de grieta calculado con la Ec. 29 del primer pop-in según sea el caso. Los resultados de tenacidad a la fractura se muestran a continuación en la Tabla IX, en los ensayos que hubo dos pop-ins el valor de  $c$  estimado del primero se utilizó para calcular  $K_{IC}$ .



**Tabla IX.** Valores de  $K_{IC}$  y  $c$  determinados con el método pop-in para los recubrimientos con comportamiento de crecimiento exagerado de grieta.

		5903				5906				10803					
Carga $\mu\text{N}$	$c_1$ $\mu\text{m}$	$c_2$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Carga $\mu\text{N}$	$c_1$ $\mu\text{m}$	$c_2$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Carga $\mu\text{N}$	$c_1$ $\mu\text{m}$	$c_2$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Carga $\mu\text{N}$	$c_1$ $\mu\text{m}$	$c_2$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
1650	1209	1919	0.059	3500	1129	2656	0.072	2700	1181	1582	0.073	2500	1041	1801	0.09
1850	1041	1041	0.067	2200	1031	1031	0.084	2700	1092	1476	0.08	2400	1563	1563	0.054
2000	1021	1021	0.071	2500	1233	1833	0.061	2700	1075	1420	0.079	2400	1372	1372	0.065
2500	1209	1919	0.059	3500	1129	2656	0.072	2700	1181	1582	0.073	2500	1041	1801	0.09
				2700				2700		1206	0.071				
				3500	1043	2224	0.085								

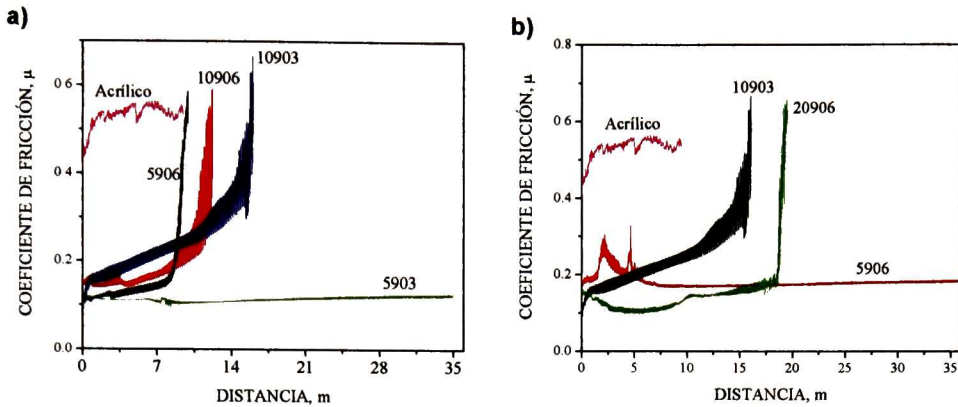


Se observa que los valores de tenacidad a la fractura de los recubrimientos con contenidos de 0.05 de TMSPM son menores a los de 0.1 de TMSPM. Cabe mencionar que los valores de longitud de grieta obtenidos para el segundo pop-in para todos los recubrimientos son de 1.2 a 2.5  $\mu\text{m}$ . Sin embargo como se observa de la Fig. 55 B, que la grieta sobrepasa las 20  $\mu\text{m}$  del área de barrido. Esto se debe a que durante el barrido para la toma de la imagen de la huella residual, la fuerza de contacto de 2  $\mu\text{N}$  utilizada para el barrido fue suficiente para ocasionar que la grieta siguiera creciendo. Para esto se disminuyó esta fuerza a un valor de 1  $\mu\text{N}$  aunque continuó presentándose este fenómeno. Esto sucedió en todas las indentaciones realizadas en para estos recubrimientos. Por lo tanto, a contenidos de 0.05 TMSPM los recubrimientos obtenidos son altamente frágiles, y sólo fue posible aplicar el método indirecto de medición de la grieta para estimar la tenacidad a la fractura.

### 5.1.8 Vida de deslizamiento y coeficiente de fricción

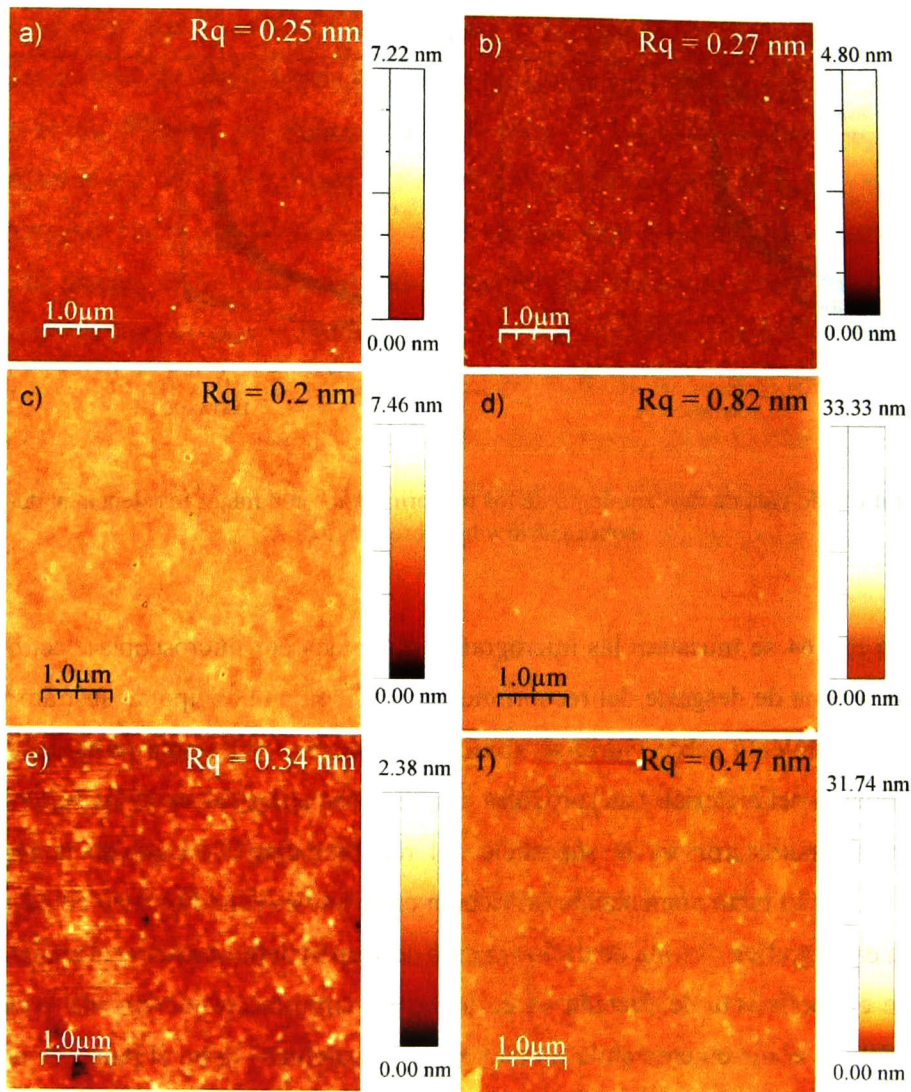
En la Fig. 62 A y B se presentan los ensayos de vida de deslizamiento de los recubrimientos con mayor resistencia a la abrasión sobre sustratos de vidrio y acrílico, que fueron aquellos secados a 90°C. En ambas graficas se muestra el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) entre la bola de acero instantáneamente medido en función de la distancia. Los ensayos de desgaste se siguieron hasta el punto de fractura de las películas el cual se manifiesta por un cambio abrupto en el valor del coeficiente de fricción debido al daño de la superficie. El mismo tipo de ensayo se realizó en el sustrato de acrílico sin recubrir el cual presenta un coeficiente de fricción de 0.53. Mientras, que los recubrimientos híbridos en ambos tipos de sustratos muestran valores entre 0.1 y 0.15 reduciendo significativamente  $\mu$  con respecto al del acrílico.

Esta reducción en los valores del coeficiente de fricción se debe a la baja rugosidad de los recubrimientos. En la Fig. 63 se presentan imágenes de AFM de la superficie de algunos de los recubrimientos sobre acrílico y sus respectivos valores de rugosidad, los cuales son menores a 1 nm. Estas imágenes fueron obtenidas de las zonas entre las grietas que presentaron estos recubrimientos a nivel macroscópico como se mostró en las imágenes de microscopio óptico de la Fig. 49 para el caso de los recubrimientos sobre acrílico.



**Fig. 62** Gráficas de vida de deslizamiento de los recubrimientos con mejor resistencia al desgaste a) sobre vidrio y b) sobre acrílico.

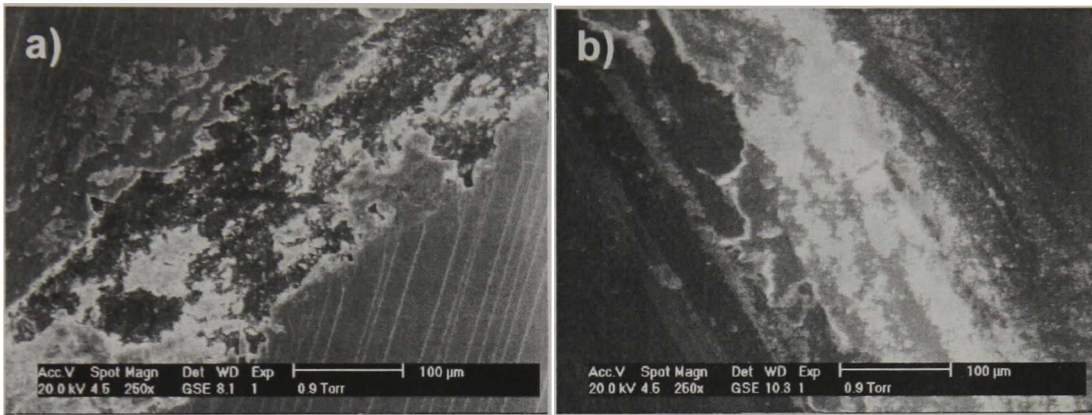
En la Fig. 64 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la zona de desgaste del recubrimiento 10903 en ambos tipo de sustrato. Para el caso del recubrimiento sobre vidrio se observa que ocurrió la fractura de la superficie y desprendimiento del material. Las partículas desprendidas atrapadas entre las superficies en contacto y se incrustaron en la superficie del recubrimiento aumentando la rugosidad superficial y por lo tanto aumentando la fricción entre ambas superficies en contacto. Esto se observa en la grafica de vida de deslizamiento correspondiente a este recubrimiento (Fig. 62), donde el coeficiente de fricción va en aumento conforme se incrementa la distancia recorrida debido al incremento en la formación de “escombros” hasta el punto en el cual la película llega a su rompimiento.



**Fig. 63** Imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos a) 5806, b) 5906, c) 10803, d) 10806, e) 10903 y f) 10906 sobre acrílico.

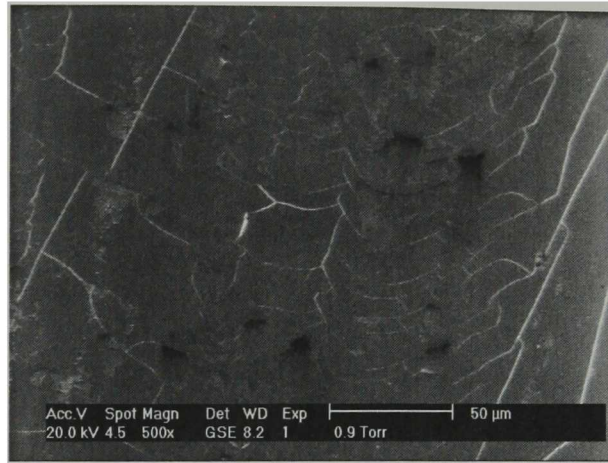
Cabe mencionar que ya que el recubrimiento híbrido es de naturaleza más suave que el sustrato, también estará presente el mecanismo de deformación plástica durante el desgaste. Como se observa en la curva de vida deslizamiento de este recubrimiento, el coeficiente de fricción fue aumentando paulatinamente hasta el rompimiento del mismo por fatiga. En cambio para el mismo recubrimiento sobre acrílico puede decirse que el mecanismo predominante es fatiga por fractura en la Fig. 64 a) se observa que la película se ha desprendido y se formaron grietas de gran longitud que salen de los perímetros de la

región de contacto pin-película y el desprendimiento del material de la superficie. En el recubrimiento 10906 sobre acrílico presentado en la Fig. 65 se observa las grietas formadas en la zona del contacto y como las partículas que se desprenden se incrustan sobre la superficie pero al mismo tiempo se deforman plásticamente adhiriéndose a la superficie del recubrimiento.



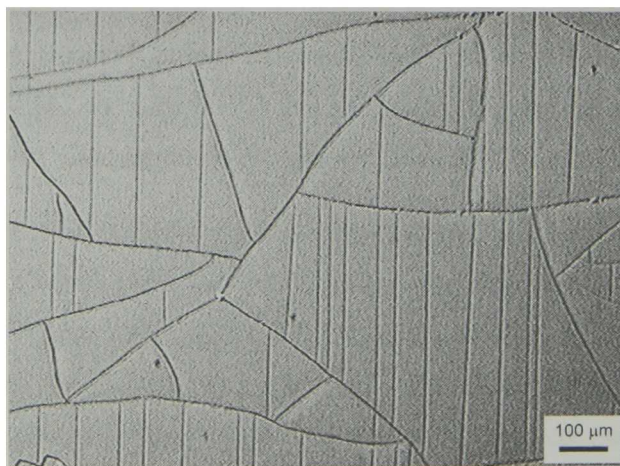
**Fig. 64** Micrografías de la zona de desgaste de la superficie del recubrimiento 10903 sobre A) acrílico y B) vidrio.

Cabe hacer notar que en el caso de los recubrimientos sobre acrílico, este último es un material suave que presenta dureza y módulo elástico menores al híbrido, que bajo la aplicada por el pin de acero se deforma y por esta flexión se promueven la formación de grietas en la interface sustrato/película. A esto se suma el hecho de que los recubrimientos con contenidos de TMSPM de 0.05 y 0.1 presentan valores de tenacidad a la fractura bajos. Sin embargo, aunque los recubrimientos con mayor contenido de TMSPM son más tenaces, estos también no resistieron la prueba, excepto el recubrimiento 20906. El cual tuvo su punto de fractura cercano a los 20 m.



**Fig. 65** Micrografía de la superficie de la zona de desgaste del recubrimiento 10906 sobre acrílico.

A este respecto, el recubrimiento sobre acrílico con el mejor comportamiento fue aquel con un contenido de agente acoplante de 0.05 secado a 90°C por 6 horas. En la Fig. 66 se presenta la micrografía de la zona de la superficie expuesta al desgaste después de terminado el ensayo, donde se observa que solo se formaron grietas entre las grietas ya existentes en el recubrimiento. En particular esta muestra tiene valores de dureza y módulo elástico más altos de 1.4 GPa y 12 GPa, respectivamente; y una tenacidad a la fractura de aproximadamente 0.8 MPam<sup>1/2</sup>. Aunque es un recubrimiento altamente frágil, es suficientemente tenaz y dura que resistió la acción del desgaste del pin por 35 m.



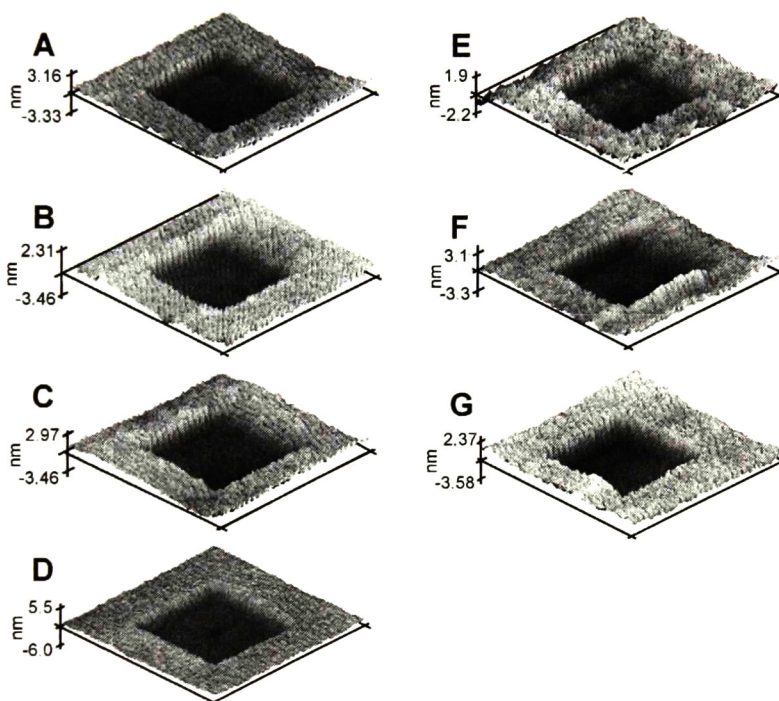
**Fig. 66** Micrografía de la superficie de la zona de contacto terminado el ensayo de vida de deslizamiento de la muestra 5906.





### 5.1.9 Nanorayado

En estos ensayos se aplicó una fuerza normal de  $70 \mu\text{N}$ , suficiente para ocasionar daño. Sin embargo, no fue posible realizar este ensayo sobre la muestra 20906 ya que se presentaron dificultades para obtener un contacto entre la punta de diamante y la superficie debido a la interacción de fuerzas entre ambas superficies en contacto. Las imágenes obtenidas después de realizado el rayado de la superficie se presentan a continuación en la Fig. 67. A partir de éstas imágenes y utilizando el software WSxM se obtuvieron los valores de volumen removido los cuales se presentan en la Tabla X.



**Fig. 67** Imágenes de SPM de las superficies de desgaste de los recubrimientos sobre acrílico: a) 15803, b) 15806, c) 15903, d) 15906, e) 20803, f) 20806 y g) 20903.

Estos resultados muestran que el recubrimiento con mayor resistencia al desgaste es el 15806 (Relación molar TEOS:TMSPM de 1:0.15 y secado a  $80^\circ\text{C}$  por 6 horas). En general todos los recubrimientos mejoraron el comportamiento al desgaste del sustrato de acrílico en dos órdenes de magnitud, que es de  $26 \times 10^8 \text{ nm}^3$ . Ya que la rugosidad de la superficie de los recubrimientos ensayados es menor a  $2 \text{ nm}$ , y de acuerdo a los resultados del los ensayos de vida de deslizamiento es de esperarse que el coeficiente de fricción entre

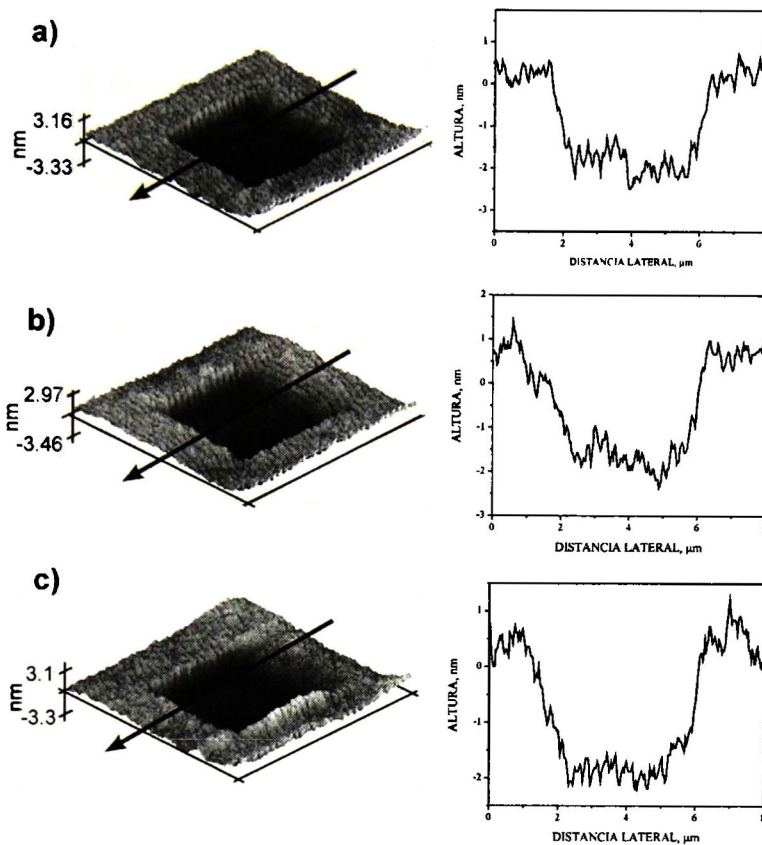


la punta de diamante y el híbrido será bajo. Por lo tanto, habrá menor desgaste de la superficie.

**Tabla X.** Valores de volumen removido para los recubrimientos híbridos sobre acrílico.

Secado	Volumen Removido (1 x 10 <sup>6</sup> nm <sup>3</sup> )	
	1:0.15	1:0.2
80°C – 3Hr	13.81	13.78
80°C – 6Hr	12.34	15.47
90°C – 3Hr	15.71	27.38
90°C – 6Hr	15.29	--

En las imágenes de las cavidades se puede observar que de acuerdo a las escalas del eje z, la profundidad de las mismas es de escala nanométrica. Para observar con mayor detalle en la Fig. 68 se muestran algunas imágenes y los respectivos perfiles tomados a la mitad de la cavidad. Estos perfiles muestran que la punta de diamante solo penetró en un rango de 2 a 3 nm en los recubrimientos. También se observa que los en algunas imágenes los bordes presentan apilamiento de material (pile-up), este fenómeno indica que el recubrimiento híbrido fluyó viscosamente durante el rayado. Esta es una característica propia de los polímeros termoplásticos como el PMMA.



**Fig. 68** Imágenes de SPM de algunas cavidades y los respectivos perfiles de superficie de los recubrimientos: a) 15803, b) 15903 y d) 20803.

### 5.1.9.1 Comportamiento viscoso

Se evaluó el comportamiento viscoso de los recubrimientos híbridos sobre ambos tipo de sustrato empleando la norma ISO 14577 “Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters” [51]. Para ambos tipos de muestras se utilizó una carga de 500  $\mu\text{N}$  y un tiempo de mantenimiento de la carga de 40 segundos. Se ensayaron las muestras que presentaron un efecto más visible de comportamiento viscoelástico en las curvas de nanoindentación. En el caso de las películas sobre sustrato de vidrio se ensayaron aquellas con contenidos de 0.15 y 0.2 de TMSPM. En la Tabla XI se presentan los resultados obtenidos para los recubrimientos sobre vidrio y en la Fig. 69 se muestra una gráfica de la variación del  $C_{IT}$  en función de el contenido de agente acoplante para los recubrimientos sobre acrílico. Además también se evaluó la fluencia del sustrato de

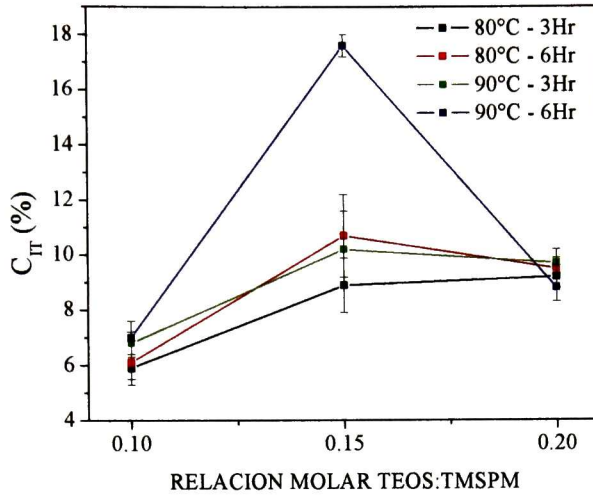


acrílico a las mismas condiciones de carga, mostrando un  $C_{IT0.005/10/40} = 37\%$ . En comparación los recubrimientos híbridos presentan valores 70% menores al del acrílico. Aunque se espera obtener recubrimientos con valores altos dureza y módulo elástico también se espera conservar la flexibilidad que le proporciona la fase orgánica. Esta característica hace que sea posible su aplicación en láminas de plásticos flexibles como el PET y PEN.

**Tabla XI.** Valores de porcentaje de fluencia para los recubrimientos híbridos sobre vidrio.

Contenido de TMSPM	$C_{IT0.0005/10/40}$ (%)			
	80°C-3H	80°C-6H	90°C-3H	90°C-6H
0.15	6.8	7	6.1	7.2
0.2	5.8	17.6	7.7	5.5

También se observa que los valores de fluencia en los recubrimientos son mayores en aquellos sobre sustratos de plástico que en sus similares sobre sustrato de vidrio. Considerando que el acrílico es un material viscoelástico y que su rigidez y dureza son menores a las del híbrido, al momento de realizar el ensayo de nanoindentación tanto el sustrato como la película sufren la deformación plástica acompañada del flujo viscoso. Esto podría ser la explicación a la diferencia en valores, ya que el sustrato de vidrio es un material rígido que no presenta este tipo de comportamiento y por lo tanto los porcentajes de fluencia obedecen solamente a la respuesta del recubrimiento híbrido.



**Fig. 69** Gráfica de porcentaje de fluencia ( $\%C_{IT}$ ) en función del contenido de agente acoplante para los recubrimientos híbridos sobre sustrato de acrílico

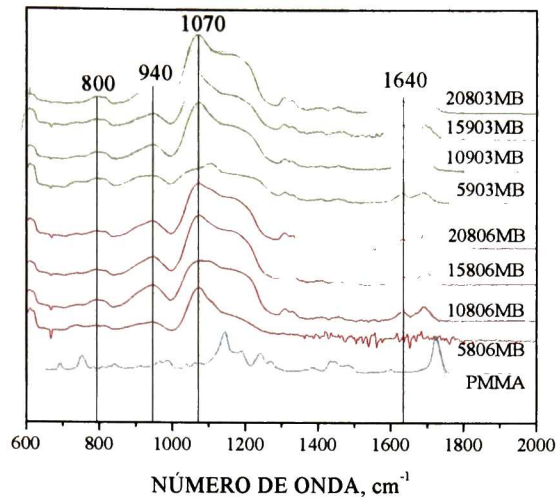


## 5.2 Serie agente acoplante - Recubrimientos híbridos preparados por el Método B.

En este segundo set de recubrimientos se prepararon con el Método B descrito en la en el capítulo anterior (pag. 90), y se depositaron sobre sustratos de vidrio. Estas muestras fueron preparadas para realizar las mediciones de Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM) en el Fraunhofer Institut for Non-Destructive testing en Saarbruecken, Alemania. Además, se evaluaron sus propiedades mecánicas por nanoindentación, así como del comportamiento viscoelástico y AFAM en modo imagen. A continuación se presentan los resultados como siguen: propiedades mecánicas medidas por nanoindentación, comportamiento viscoelástico, estimación de las resonancias de contacto por AFAM, y por último AFAM en modo imagen. Para diferenciar estos recubrimientos de los obtenidos mediante el método A, al acrónimo que se ha venido utilizando se le agregara la abreviatura MB. Esto es, el recubrimiento 5906, para esta serie será nombrado 5906MB.

### 5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

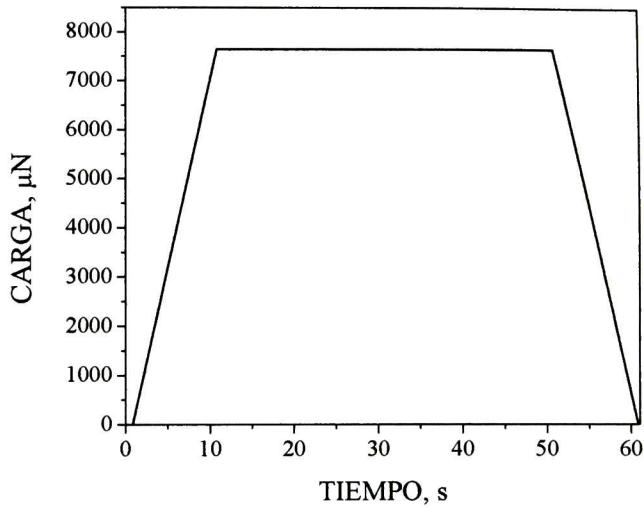
En los espectros de FT-IR de los recubrimientos mostrados en la Fig. 70 se muestra la región de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , que es donde se encuentran las bandas de absorción más importantes. Se observa la presencia de la banda característica del enlace Si-O-Si a  $\sim 1070\text{cm}^{-1}$ , así como de la banda a  $940\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a enlaces silanol que no condensaron. También se observa el hombro a  $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$  que se forma por la presencia de las bandas a  $1144$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces C=O y C-O-C presentes en el PMMA, respectivamente. Excepto por el recubrimiento 5903MB que presenta una forma diferente de la banda ancha de  $1000$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , las demás muestras concuerdan en comportamiento con los recubrimientos preparados por el método A. Asimismo, se observa que con el incremento en el contenido de TMSPM se promueve la mayor formación de PMMA que se muestra en el ensanchamiento y aumento en la intensidad del hombro a  $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ , como se explicó en la sección anterior para los otros recubrimientos. Este efecto también se ve reflejado en el aumento de la intensidad de absorción de las bandas en la región de  $1600$  a  $1710\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al MMA.



**Fig. 70** Espectros de FT-IR de los recubrimientos híbridos más representativos preparados por el método B.

### 5.2.2 Propiedades mecánicas: Dureza y Módulo de elasticidad.

Los ensayos de nanoindentación se realizaron solo en las muestras con el menor y mayor contenido de TMSPM, 0.05 y 0.2, respectivamente. De acuerdo a los resultados de CIT mostrados en la sección anterior, para estos recubrimientos se utilizó un ciclo de carga manteniendo a la carga máxima constante por un tiempo de 40 segundos. Esto con el fin de evitar en gran medida el error en la estimación de la dureza y el módulo reducido de los recubrimientos mediante el método de Oliver y Pharr [59], que se genera de la extrapenetración durante la descarga ocasionada por el flujo viscoso. Se aplicaron cargas en un rango de 40 a 9000  $\mu\text{N}$  manteniendo por un tiempo de 40 segundos a la carga máxima. En la Fig. 71 se muestra el ciclo de carga-descarga utilizado para estos ensayos. Posteriormente aplicando el método de Oliver y Pharr [59] se estimaron la dureza del compuesto,  $H_c$  y el módulo reducido,  $E_r$ .



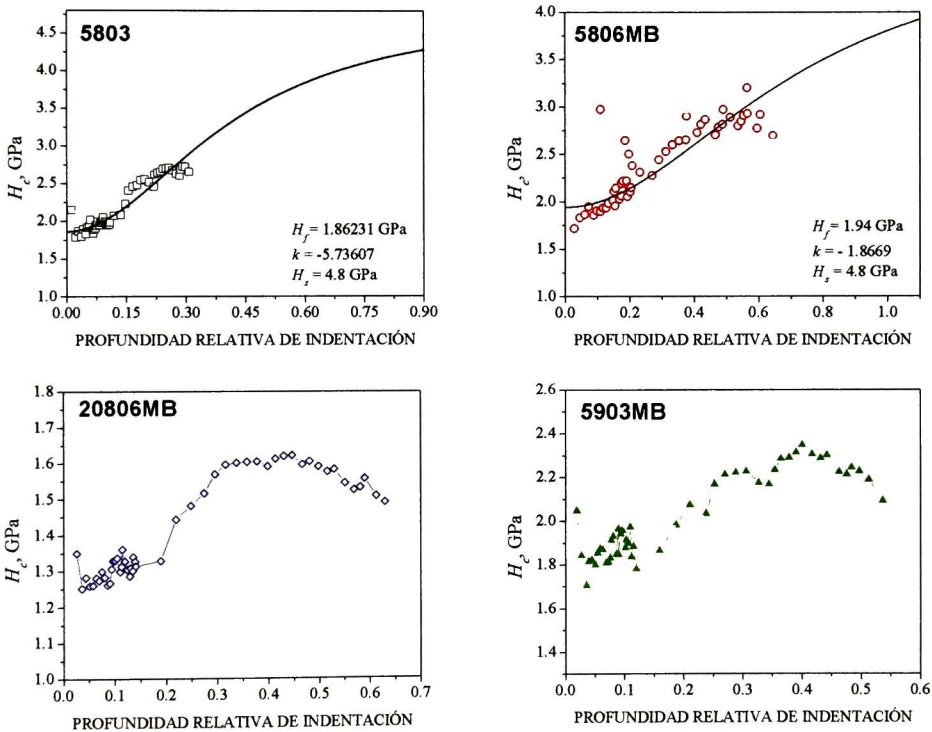
**Fig. 71** Ciclo de carga-descarga utilizado para los ensayos de nanoindentación en los recubrimientos híbridos MB.

Los valores de dureza se estimaron a partir del modelo efectivo de trabajo de indentación [70]. Los resultados se muestran en la Tabla XII. En la Fig. 72 se presentan algunas de las curvas  $H_c$ -Profundidad relativa de y sus correspondientes curvas de ajuste con modelo efectivo de trabajo de indentación. En el caso de los recubrimientos 20806MB y 5903MB se observa por el comportamiento de los datos, un gradiente de en el valor de dureza del sistema sustrato/película. Esto puede deberse a la presencia de una o más capas internas con diferente dureza en la película. En este caso el comportamiento de los datos sugiere la presencia de una capa externa seguida de una primera capa interna de mayor dureza, que genera el aumento en los valores de  $H_c$ . A esta primera capa le sigue una segunda capa interna de menor dureza que ocasiona una disminución en los valores de  $H_c$ . Además, tomando en cuenta que el sustrato tiene una dureza mayor al recubrimiento híbrido, 4.8 GPa, el valor de  $H_c$  se volvería a incrementarse hasta este valor cuando  $\beta = 1$ .



**Tabla XII.** Valores de  $H_f$  de los recubrimientos híbridos de la serie MB

Recubrimiento	Dureza, GPa
5803MB	1.86
20803MB	1.3
5806MB	1.94
20806MB	--
5903MB	--
20903MB	1.27
5906MB	1.96
20906MB	1.4

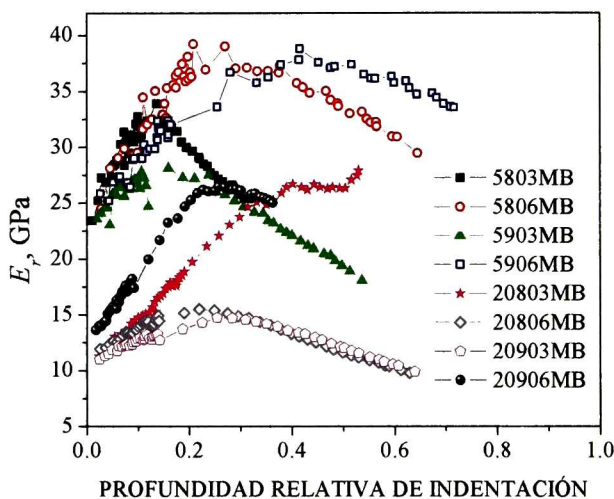


**Fig. 72** Curvas de dureza del compuesto en función de la profundidad relativa de indentación y el ajuste al modelo efectivo de trabajo de indentación para estimar la dureza de la película.

En el caso del módulo reducido del compuesto sustrato/película el valor de  $E_r$  varía con la misma tendencia que  $H_c$  en función de la profundidad relativa de indentación, como se observa en la Fig. 73. Esta gráfica muestra que los recubrimientos con menor contenido de agente acoplante presentan los valores más altos de módulo reducido en comparación



con los recubrimientos con menor contenido dicho componente. También se observa que en general los valores de módulo reducido de estos recubrimientos son varias veces mayores al módulo elástico del PMMA, de 3.6 GPa [107]. A su vez, para todos los recubrimientos, excepto el 20803MB, se observa que hay un gradiente de módulo elástico a través del espesor de la película similar al caso de la dureza de las muestras 20806MB y 5903MB. En este caso no se aplicó el método de Fischer-Cripps para estimar el valor del módulo reducido de la película ya que en este caso el recubrimiento está formado de varias capas con diferentes valores de módulo elástico.



**Fig. 73** Gráfica de  $E_r$  en función de la profundidad relativa de indentación de los recubrimientos ensayados.

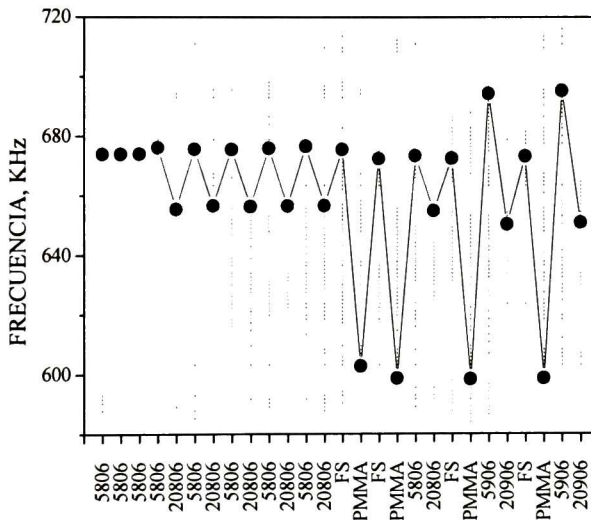
### 5.2.3 Estimación de las propiedades elásticas mediante microscopía acústica de fuerza atómica.

#### 5.2.3.1 Determinación de las frecuencias de resonancia de contacto.

Las mediciones de las muestras 5806MB y 20806MB se utilizó un cantiléver NCL con una constante de resorte de 34 N/m, y con frecuencias de resonancia de 158 KHz, 982 KHz y 2710 KHz, para el primer, segundo y tercer modo en flexión, respectivamente. Las resonancias de contacto fueron tomadas a una deflexión estática del cantiléver de  $pf = 40$  nm, esto significa que la fuerza estática aplicada a la superficie de los recubrimientos híbridos fue de 1360 nN. Ambas muestras fueron analizadas en conjunto con las muestras



de referencia (sílice fundida y PMMA), los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 74. Estos resultados muestran que los valores obtenidos de las frecuencias de resonancia de contacto del primer modo de flexión, para ambas muestras, son bastante reproducibles. Las diferencias entre estos valores son menores a 2 KHz aún cuando estas medidas fueron tomadas en diferentes regiones de la superficie de la muestra. Esto es un indicio de que el material es bastante homogéneo. Además, es posible observar que la muestra 5806 presenta un valor de resonancia de contacto muy cercano al obtenido para la sílice fundida de 675.52 KHz, mientras que la muestra 20806 presenta valores entre los de la FS y el PMMA. Cabe mencionar que también se evaluaron las muestras 5906MB y 20906MB y como muestra la gráfica de la Fig. 74 la muestra 5906 presenta un valor de frecuencia de resonancia de contacto de 694.68 KHz que es superior al de la sílice fundida.



**Fig. 74** Resonancias de contacto del primer modo de flexión de las muestras analizadas.

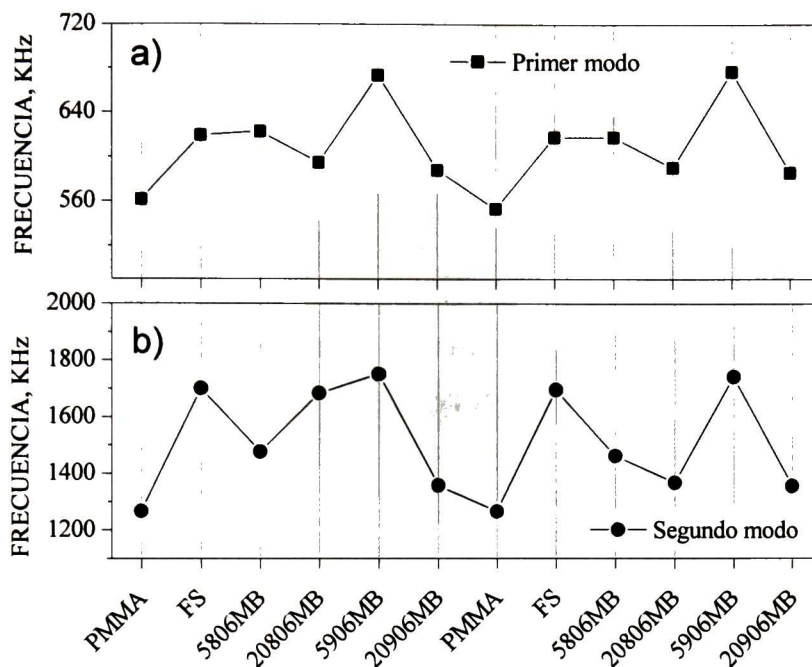
Para corroborar este comportamiento se realizó una segunda serie de mediciones, en esta ocasión se midieron el primer y segundo modo en flexión de las frecuencias de resonancia de contacto. Se utilizó un cantiléver NCL de Nanosensors con punta redondeada con una constante de resorte de 33 N/m. Las frecuencias de resonancia libre del cantiléver fueron de 159.2 KHz, 989 KHz y 2710.5 KHz para el primer, segundo y tercer modo en flexión, respectivamente. Las muestras se midieron en la siguiente secuencia 5806MB,



20806MB, 5906MB y 20906MB seguidas por las mediciones en las muestras de referencia de PMMA y sílice fundida. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 75.

En este segundo experimento se analizaron las muestras medidas en el primer experimento y los recubrimientos 5906MB y 20906MB. De nuevo se utilizó un cantiléver de silicio de punta redondeada con una constante de resorte de 33 N/m. Las frecuencias de resonancia libre del cantiléver son 159.2 KHz, 989 KHz y 2710.5 KHz, para el primer, segundo y tercer modo de flexión, respectivamente. La secuencia de medición fue la siguiente: sílice fundida, PMMA, 5806MB, 20806MB, 5906MB, 20906MB, sílice fundida, PMMA. Los resultados de las frecuencias de resonancia de contacto para el primer y segundo modo de flexión se muestran a continuación en la Fig. 75 b) y b) para cada muestra. La muestra 5906MB presenta valores de frecuencia de resonancia de contacto mayores a la los correspondientes de la sílice fundida. Y como se observa en esta gráfica este resultado se repite. También se observa que los valores de la segunda frecuencia de resonancia de contacto para la muestra 20806 varían considerablemente uno de otro y para esta muestra se calculó la rigidez de contacto a partir del valor de frecuencia del primer modo. A este respecto, se evaluó por segunda vez las frecuencias de resonancia de contacto del primer modo de flexión.

Se determinó la posición de la punta en el cantiléver a partir de los datos obtenidos de las muestras de referencia (PMMA y FS) resultando  $L_1/L = 0.949$ . Posteriormente, con los valores de frecuencia de resonancia de contacto medidas, se estimó la rigidez de contacto de la superficie de las muestras ensayadas. Los valores de rigidez de contacto se muestran en la Tabla XIII, la muestra 5906MB presenta el valor más alto, el cual es cercano a la rigidez de contacto de la sílice fundida de  $k^* = 2639$  N/m. Esto indica, que en la superficie se tiene una capa altamente densa y compacta del material híbrido que presumiblemente sea en su mayor parte sílice, la cual es bastante delgada y que no fue detectada mediante nanoindentación. El valor de rigidez de la muestra 20806MB evaluado con el valor de la frecuencia de resonancia de contacto del primer modo en flexión que es de 949.6 N/m. Este valor es similar a la muestra 20906MB.



**Fig. 75** Variación de las frecuencias de resonancia de contacto para a) el primer y b) segundo modos de flexión en función del orden de medición de las muestras.

**Tabla XIII.** Valores de rigidez de contacto de las muestras analizadas.

Muestra	Rigidez de contacto, $k^*$ N/m
5806	1328
20806	--
5906	2593.5
20906	964

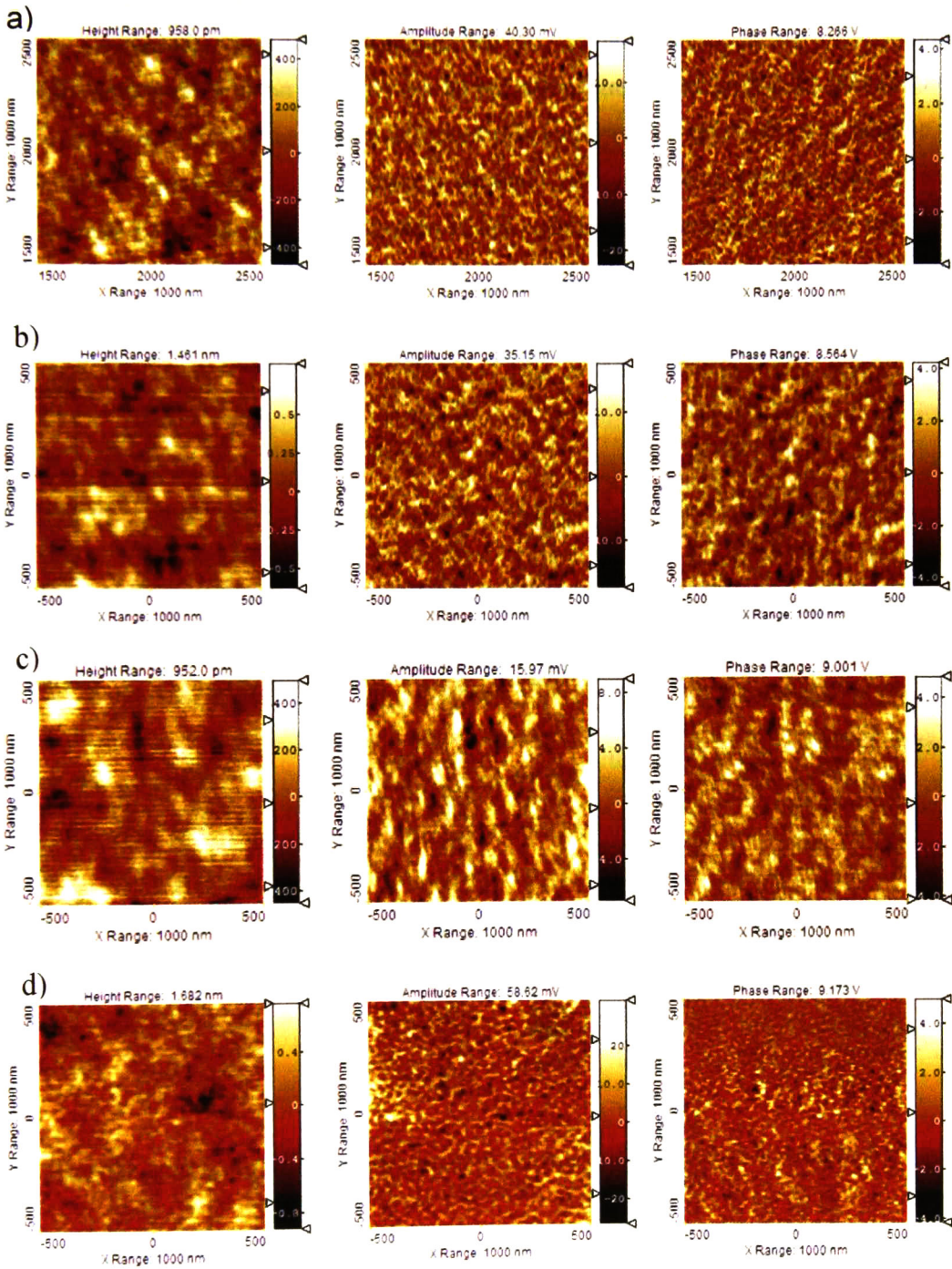
### 5.2.3.2 AFAM modo imagen.

Se tomaron imágenes de un área de  $1 \times 1 \mu\text{m}$  utilizando microscopía acústica de fuerza atómica de las muestras que fueron analizadas a por AFAM en modo espectroscópico. En la Fig. 76 se presentan las imágenes de altura, amplitud y fase de los recubrimientos 5806MB, 20806MB, 5906MB y 20906MB. Este análisis es complementario al de espectroscopia aunque es cualitativo es útil en la observación de diferencia en rigidez en la superficie del recubrimiento. Estas diferencias se presentan en forma de contrastes



entre zonas oscuras y claras en las imágenes de amplitud y fase. La imagen de amplitud nos muestra detalles que no son perceptibles en la imagen de topografía. Mientras que la imagen de fase nos muestra los diferentes componentes, que en el caso del recubrimiento híbrido son el PMMA y la sílice, este tipo de imagen muestra detalles estructurales que en AFAM se refiere a la rigidez local de zona analizada.

Empezando con la muestra 5806MB se puede observar que los contrastes en ambas imágenes de amplitud y fase no son muy marcados aunque si se observa cierta distribución en zonas claras y oscuras. Este mismo efecto se presenta en la muestra 20806MB (Fig. 76 b)) donde también se observan regiones de contraste muy pequeñas. Las imágenes de la muestra 5906MB (Fig. 76 c)) se presentan más homogéneas que las anteriores, que en contraste con el recubrimiento 20906 (Fig. 76 d)) donde si se diferencian regiones de más contraste e incluso de una morfología característica presentando tamaños de 30 a 80 nm.



**Fig. 76** Imágenes de altura, amplitud y fase de los recubrimientos a) 5806, b) 20806, c) 5906 y d) 20906.



Estas imágenes muestran que se tiene una combinación de ambas fases a escala nanométrica, característica principal de los materiales híbridos. También se tomaron imágenes de AFAM en un área mayor de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , sin embargo no se observa gran diferencia de contrastes en las imágenes de fase y amplitud. Las imágenes de altura se utilizaron para calcular la rugosidad de la superficie, éstas se muestran a continuación en la Fig. 77. Al igual que los recubrimientos preparados con el método A la rugosidad ( $R_q$ ) es menor a 1 nm.

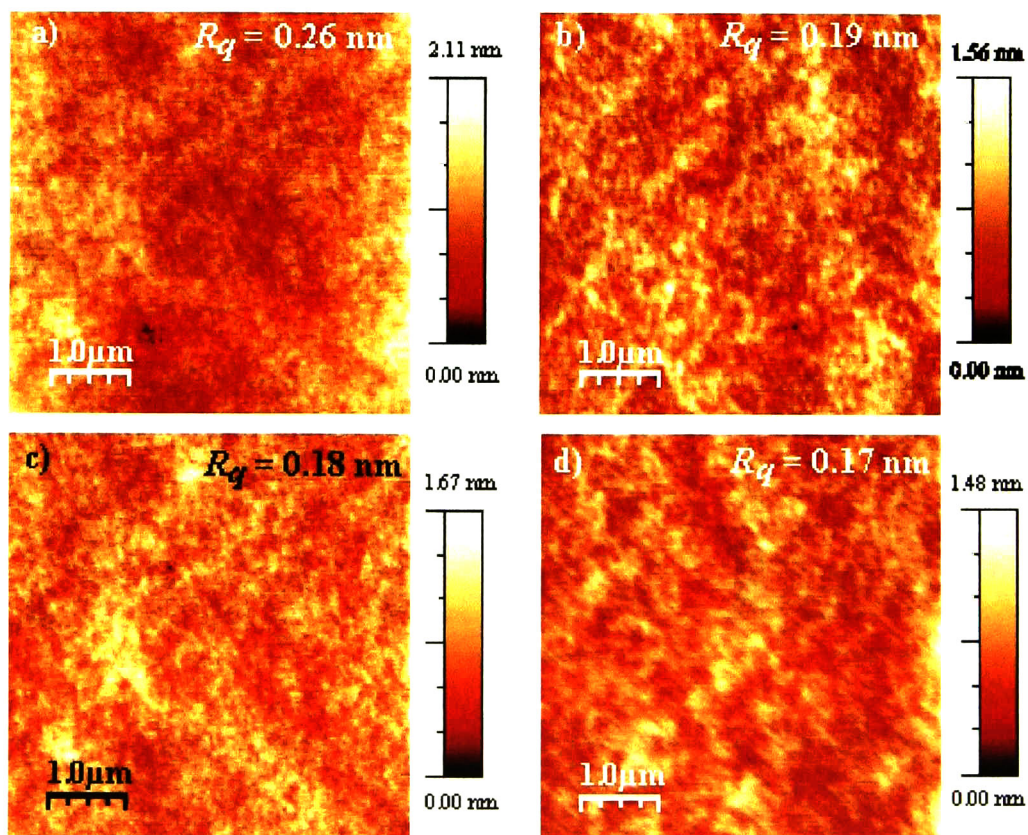


Fig. 77 Imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos híbridos a) 5806Mb, b) 20806MB, c) 5906Mb y d) 20906MB.



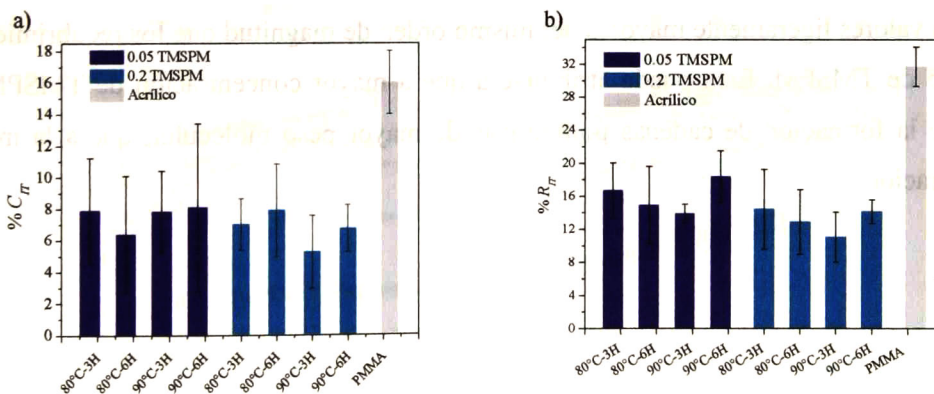


### 5.2.4 Comportamiento viscoelástico

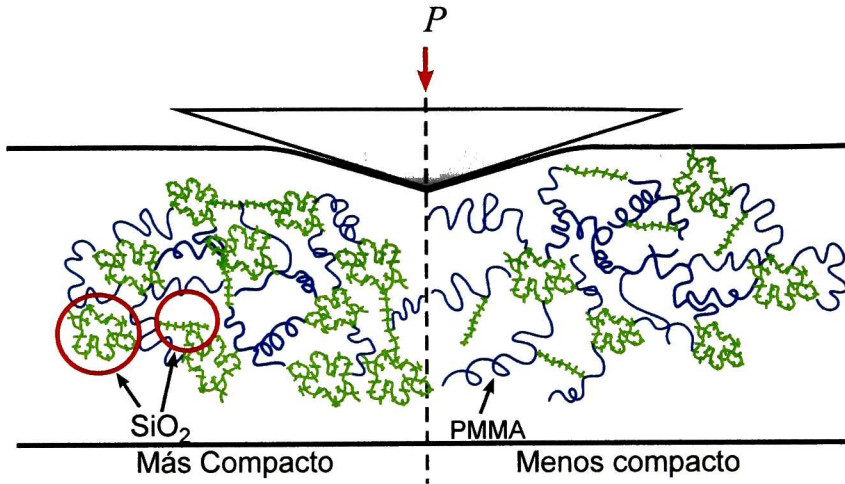
Se realizó el análisis del comportamiento viscoelástico calculando la complianza de fluencia en contacto,  $J_c$ , y la fluencia y relajación de esfuerzos de acuerdo a la norma ISO 14577 utilizada en los recubrimientos híbridos elaborados con el Método A. Utilizando esta norma, además de la fluencia también se calculo la relajación de esfuerzos que es otro de los parámetros que se utiliza para evaluar el comportamiento viscoelástico.

#### 5.2.4.1 Fluencia y relajación de esfuerzos

Los resultados del cálculo del  $C_{IT}$  y  $R_{IT}$  para los recubrimientos con contenidos de TMSPM de 0.05, 0.2 y el sustrato de acrílico, se presentan a continuación en la Fig. 78. Los valores presentados para cada uno de los recubrimientos fueron estimados a partir de todas las indentaciones realizadas en cada muestra. En general podemos observar que todos los recubrimientos híbridos muestran porcentajes de  $C_{IT}$  y  $R_{IT}$  menores al sustrato de acrílico. En el caso del  $C_{IT}$  los valores son similares a los que presentaron los recubrimientos elaborados con el método A. Sin embargo no se observa una tendencia de los valores en función de la composición o de las condiciones de secado. Esta dispersión en los datos puede deberse a fenómenos localizados de estructura, esto es dependiendo de qué tan “enrollada” esta la cadena y el espacio disponible que tenga el material para moverse en la zona donde se realiza la indentación como se esquematiza en la Fig. 79. Donde se muestran la posible distribución de la fase orgánica y de la inorgánica que genera el comportamiento viscoso contribución del polimetil metacrilato.



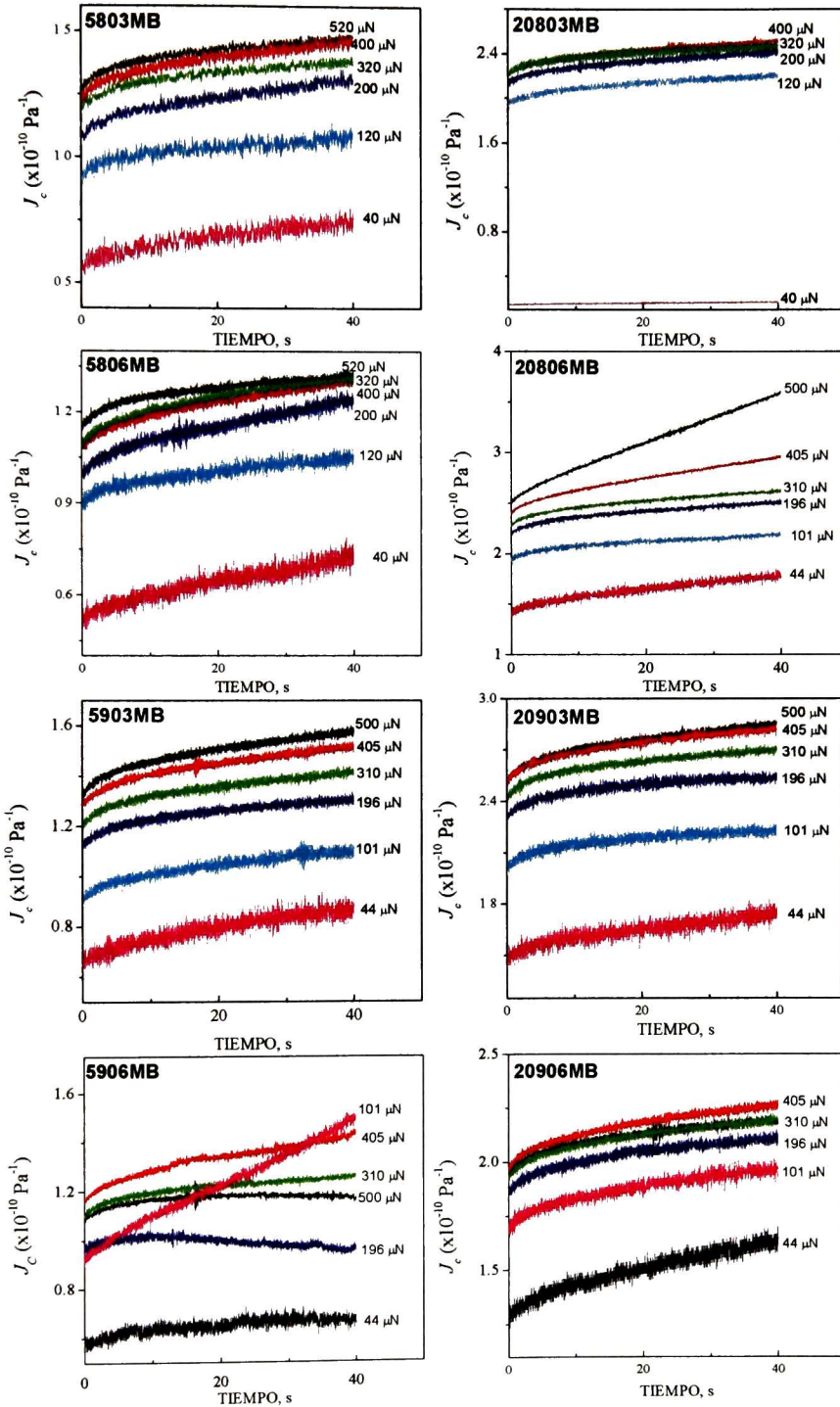
**Fig. 78** a) Fluencia y b) Relajación de esfuerzos de los recubrimientos híbridos sobre vidrio.



**Fig. 79** Esquema del ensayo de nanoindentación tomando en cuenta la estructura del híbrido  $\text{SiO}_2$ -PMMA cuando es más compacto y poco espacio para fluir y viceversa.

#### 5.2.4.2 Complianza de fluencia en contacto.

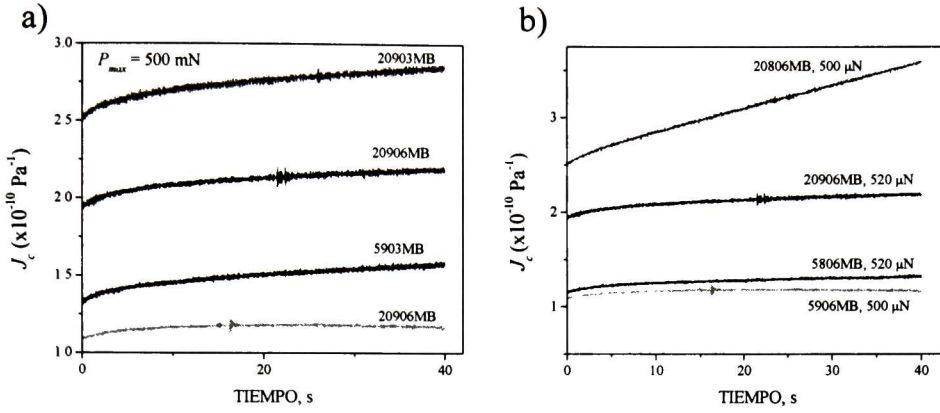
Uno de los factores a determinar cuándo se realizan ensayos mecánicos en materiales viscoelásticos es si se comporta como un sólido viscoelástico lineal o no lineal. Como se explicó en la sección 3.2.2 (Pág. 63). A partir de la Ec. 50 se estimó la variación de  $J_c(t)$  de los recubrimientos híbridos, los resultados son presentados en las gráficas de la Fig. 80. De estos resultados se demuestra que el híbrido  $\text{SiO}_2$ -PMMA tiene un comportamiento de sólido viscoelástico no-lineal bajo las condiciones de análisis. También se observa que para los recubrimientos con contenido de 0.2 de TMSPM la complianza de fluencia presenta valores ligeramente mayores del mismo orden de magnitud que los recubrimientos con 0.05 de TMSPM. Esto puede atribuirse a que a mayor concentración de TMSPM se favorece la formación de cadenas poliméricas de mayor peso molecular, que a la menor concentración.



**Fig. 80** Curvas de  $J_c(t)$  a diferentes cargas para todos los recubrimientos analizados. En las cuales se observa el carácter viscoelástico no lineal del recubrimiento híbrido.



Si comparamos los recubrimientos en función del contenido de agente acoplante, observamos que para cada una de las condiciones de secado, los recubrimientos con mayor contenido de TMSPM presentan valores de fluencia mayores. Este fenómeno está involucrado directamente con la movilidad de las cadenas y que en este caso está relacionado con el tamaño de las moléculas de PMMA. A menor peso molecular habrá menor conectividad y continuidad en el material y esto se ve reflejado en la movilidad del material, es decir sus características viscoelásticas [93]. Esto es a mayor concentración de agente acoplante se promueve la formación del PMMA, así como de la mayor conectividad con la fase inorgánica, como lo muestran los resultados de FT-IR mostrados anteriormente. En la Fig. 81 en la gráfica del inciso a) se presentan las curvas de complianza de fluencia a una carga de 500  $\mu\text{N}$  de los recubrimientos de ambas contenidos de TMSPM secados a 90°C a 3 y 6 horas. En dicha gráfica se muestra con mayor claridad que a contenidos de 0.2 de TMSP se tienen valores de  $J_c(t)$  mayores que son ocasionados por la mayor movilidad molecular. Comparando los recubrimientos a ambos contenidos de 0.05 y 0.2 de TMSP secados a 90°C a los dos tiempos de duración del tratamiento (Fig. 81 a)) aquellos secados a 3 horas muestran una complianza de fluencia  $J_c(t)$  mayor a los que fueron secados por un tiempo de 6 horas. Esto puede relacionarse con la cantidad de solventes evaporados y que a un tiempo mayor la parte superior del recubrimiento se vuelve más densa al ser la que está en contacto directo con el calor del horno. Esto resulta en una película más compacta. También hay un efecto de la temperatura en  $J_c(t)$  como se observa en la gráfica de la Fig. 81 b). Para contenidos de 0.2 de agente acoplante el recubrimiento secado a una temperatura de 80°C muestra valores de complianza de fluencia mayores a aquel secado a 90°C. A mayor temperatura se evaporan mayor cantidad de solventes lo que conduce a tener una película más densa en la parte externa expuesta más directamente al calor.



**Fig. 81** a) Comparación de la complianza de fluencia  $J_c(t)$ , de los recubrimientos secados a una misma temperatura y a diferente tiempo a ambas composiciones de TMSPM utilizando una carga de 500 N; b) Comparación de la complianza de  $J_c(t)$  de los recubrimientos de ambas composiciones y diferente temperatura de secado.

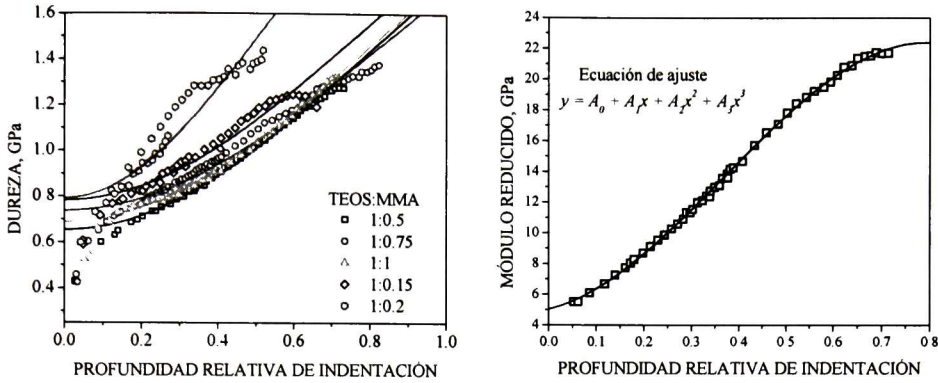


## 5.3 Serie MMA

Esta serie de recubrimientos se realizó para observar la variación en las propiedades mecánicas manteniendo fija la concentración de agente acoplante y variando el contenido de MMA en la solución híbrida. Puntualizando en la dureza y módulo elástico y además ver si había una influencia significativa sobre las propiedades viscoelásticas. Al igual que en la serie anterior se utilizó un ciclo de carga de forma trapezoidal, manteniendo la carga máxima constante por un lapso de 40 segundos. Realizando varias indentaciones a diferentes cargas en un intervalo de 95 a 9000  $\mu\text{N}$ .

### 5.3.1 Dureza y módulo elástico

A partir de los datos experimentales obtenidos mediante los ensayos de nanoindentación se estimaron la dureza y el módulo elástico reducido utilizando el modelo efectivo de trabajo de indentación y el método Fischer-Cripps, respectivamente. En la Fig. 85 a) se muestra los datos de dureza del compuesto,  $H_c$ , en función de la profundidad relativa de indentación, para todos los recubrimientos. Las líneas continuas en la gráfica corresponden al ajuste experimental de los datos a la Ec. 27. En la Fig. 82 b) se presenta una gráfica de la variación de  $E_r$  en función de la profundidad relativa de indentación y la ecuación utilizada para el ajuste de los datos experimentales para encontrar el valor de  $E_r$  cuando  $t/h = 0$ . Los valores de dureza de la película,  $H_f$ , se presentan en la Tabla XIV. Estos valores presentan una tendencia a incrementarse con el aumento en la relación molar TEOS:MMA. Este resultado es inesperado ya que se esperaría que ocurriera el caso contrario que al incrementarse el contenido de fase orgánica disminuyeran los valores de dureza de los recubrimientos. Esta tendencia se presenta en los valores de módulo reducido (Tabla XIV) donde a menor contenido de MMA el valor de  $E_r$  de la película es mayor.



**Fig. 82** a) Variación de la dureza del compuesto  $H_c$  en función de la profundidad relativa de indentación, donde la línea continua es el ajuste al modelo efectivo de trabajo de indentación. b) Variación del módulo reducido de la muestra en función de la profundidad relativa de indentación y la ecuación de ajuste utilizada para estimar el valor de  $E_f$ .

En comparación con los recubrimientos de la serie anterior, donde se varió la concentración de agente acoplante en la solución precursora, se presentan un efecto más marcado en las propiedades mecánicas en comparación con esta serie de recubrimientos donde se varió la concentración del MMA y obteniéndose valores mayores para ambas propiedades de dureza y módulo elástico.

**Tabla XIV.** Valores de dureza y módulo reducido de los recubrimientos híbridos a las diferentes relaciones molares de MMA.

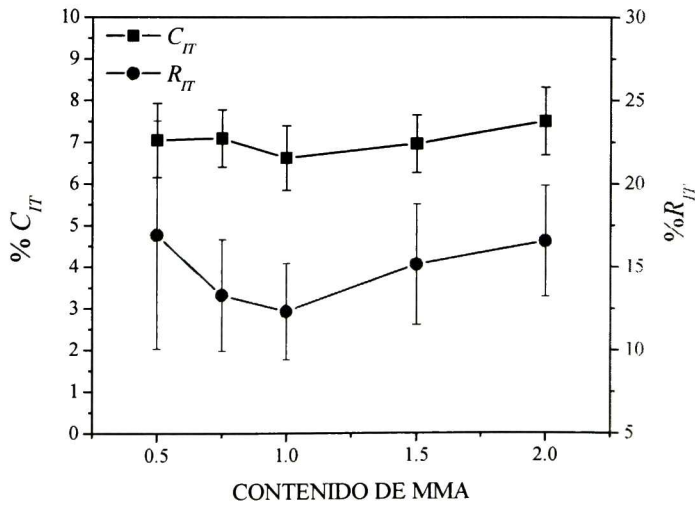
Composición TEOS:MMA	Dureza GPa	Módulo Reducido GPa
1:0.5	0.65	5.86
1:0.75	0.74	5.56
1:1	0.69	5.03
1:1.5	0.78	4.24
1:2	0.79	4.82

### 5.3.2 Comportamiento viscoelástico

En la gráfica de la Fig. 83 se muestran los resultados obtenidos del comportamiento viscoelástico en términos de fluencia y relajación de esfuerzos en función del contenido de



MMA de los recubrimientos. Los resultados muestran que los valores de  $C_{IT}$  no varían notablemente de acuerdo al contenido de MMA. Caso contrario con los valores de  $R_{IT}$  donde los valores disminuyen de 17.5 a 12.5% a concentraciones de 0.1 de MMA y se vuelven a incrementar a para concentraciones de 1.5 y 2. Sin embargo ambos, CIT y RIT muestran el mismo comportamiento. El  $C_{IT}$  da una estimación de la “movilidad” de las cadenas poliméricas en el material híbrido, esto es la capacidad que tenga para desplazarse bajo la acción de la carga aplicada. Mientras el  $R_{IT}$  da una estimación de los esfuerzos liberados por el material bajo la deformación constante y que previamente ocasiono una deformación plástica. Esta liberación de esfuerzos está directamente relacionada con la conformación de las cadenas poliméricas que bajo la deformación constante se mueven a posiciones más favorables de mayor entropía y que también está relacionado con la movilidad. Por lo tanto, podemos decir que a un contenido de 1:1 de TEOS:MMA tenemos el material híbrido con una estructura más compacta siendo que las cadenas tienen menor movilidad.

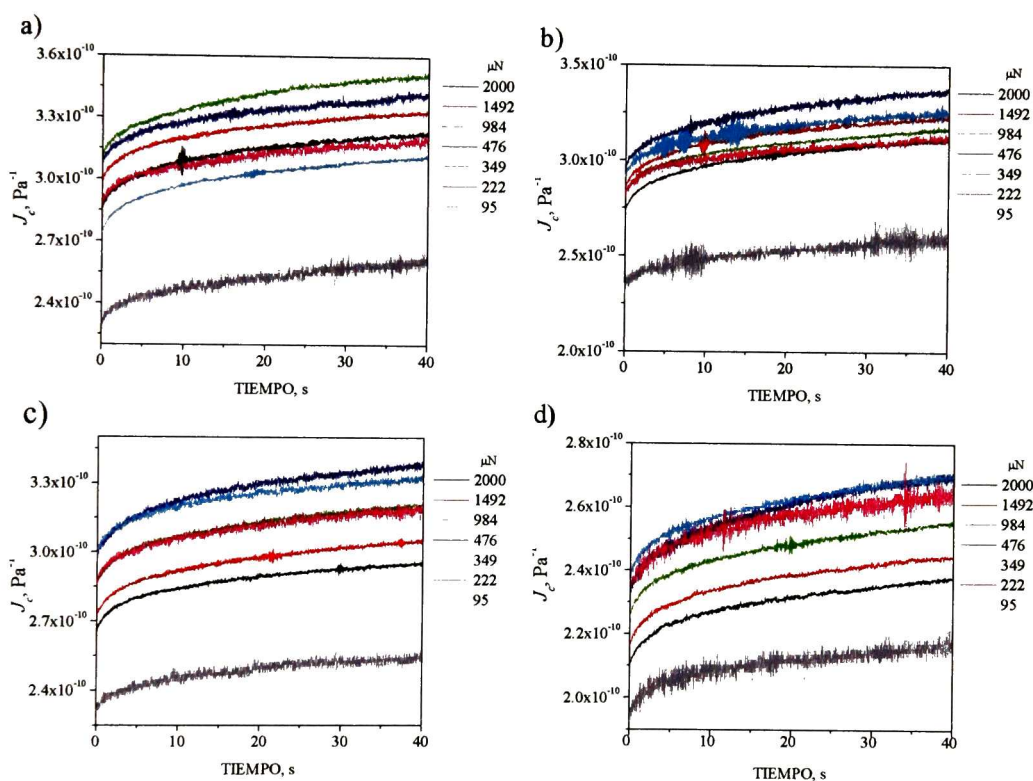


**Fig. 83** Gráfica de la variación del porcentaje de fluencia y de relajación de esfuerzos en función del contenido de MMA.

De los resultados de la gráfica anterior se dedujo el comportamiento viscoelástico del material, ahora para evaluar el tipo de comportamiento viscoelástico se hicieron cálculos de la complianza de fluencia en contacto,  $J_c(t)$ . Estos resultados se muestran en las gráficas de la Fig. 84. Se observa que a todas las concentraciones de MMA los recubrimientos



muestran un comportamiento viscoelástico no lineal bajo las condiciones del ensayo de nanoindentación. Además, los valores del intervalo de variación de  $J_c$  disminuye con el aumento en la concentración de MMA, pero permanecen en el mismo orden de magnitud. Esta diferencia, como se mencionó anteriormente, se debe a la menor conectividad y continuidad de las cadenas de PMMA, mostrando que a menor complianza de fluencia en contacto dichas cadenas son más cortas. Aunque no se tiene una medida directa de esta característica, puede decirse que a bajo las condiciones de procesamiento a altas concentraciones de MMA en la solución híbrida se obtienen materiales con cadenas de PMMA de menor tamaño.



**Fig. 84** Gráficas de la variación de la complianza de fluencia en contacto en función del tiempo a diferentes cargas para las muestras a) 1:0.05, b) 1:1, c) 1:0.15 y d) 1:0.2 relación molar TEOS:MMA.

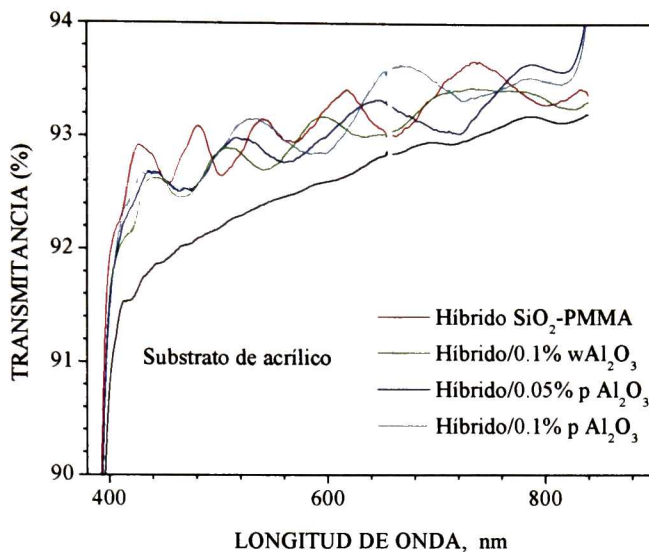


## 5.4 Recubrimientos Serie Híbrido Reforzado

Se procesaron recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA con adiciones de nanopartículas y nanowhiskers de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y fueron depositados sobre sustratos de acrílico. Se hicieron mediciones de la resistencia al desgaste, transmisión óptica, dureza y módulo elástico del recubrimiento híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA y determinar el grado de reforzamiento de la alúmina añadida a las películas híbridas.

### 5.4.1 Espectroscopia de transmitancia y reflectancia

Los espectros de transmisión óptica fueron medidos en un Espectrómetro Film Tek<sup>TM</sup> 3000 de Scientific Computing International. En la Fig. 85 se muestran los espectros de transmisión óptica correspondientes a los dos tipos de recubrimientos y al sustrato de acrílico. Como puede observarse para todos los recubrimientos híbridos con y sin reforzamiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto nanopartículas como nanowhiskers, presentan una transmisión óptica en el rango de 92 a 94% en todo el espectro que es mayor a la correspondiente al sustrato de acrílico. Estos resultados son un indicativo de que el índice de refracción de los recubrimientos es menor al del sustrato. Además, es evidencia de que la adición de los whiskers o nanopartículas a las concentraciones utilizadas no promueven la dispersión de luz. La alta transparencia de los recubrimientos híbridos se debe a que existe una formación homogénea de una matriz constituida por las fases orgánica e inorgánica. Las oscilaciones en los espectros de transmisión de los recubrimientos híbridos indican la alta calidad óptica de los mismos.

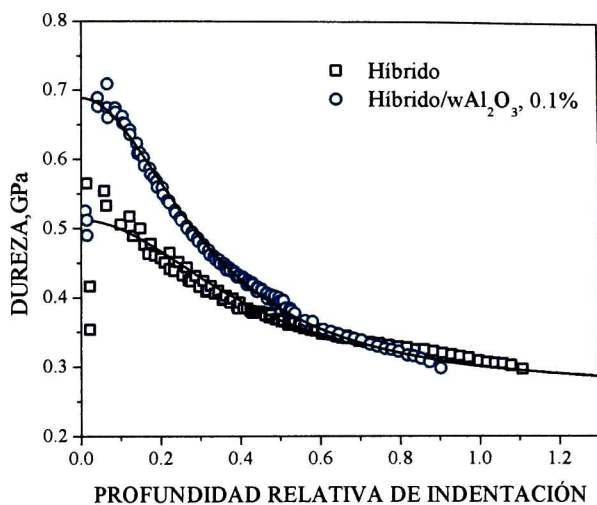


**Fig. 85** Espectros de transmisión óptica de los recubrimientos híbridos y el sustrato de acrílico.

## 5.4.2 Caracterización de las propiedades mecánicas por nanoindentación

### 5.4.2.1 Dureza

Para estimar la dureza de los recubrimientos se hicieron indentación en un rango de carga de 30 a 6000  $\mu\text{N}$ . Los resultados se presentan en la gráfica de dureza del compuesto vs profundidad relativa de indentación de la Fig. 86 para los recubrimientos sin y con whiskers de alúmina (0.1% e.p). Las dos curvas mostradas en esta gráfica tienen la forma típica correspondiente a un sistema de película dura-sustrato suave. Los valores de la dureza calculados a partir del ajuste del modelo efectivo de trabajo de indentación [70] son 0.69 y 0.518 GPa para el recubrimiento  $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  y  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Ambos valores de dureza son varias veces mayores a los de la dureza del sustrato de acrílico de 0.17 GPa, la cual fue medida mediante el mismo método.



**Fig. 86** Dureza de los recubrimientos híbridos con y sin whiskers de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1% e.p. sobre sustratos de acrílico

Además, se observa que el valor de la dureza a una profundidad de penetración normalizada de 1 debería corresponder al valor del sustrato y sin embargo llega a un valor de 0.26 GPa. Este efecto puede deberse a la formación de una capa de material más duro en la interface híbrido-sustrato como consecuencia de las reacciones químicas entre la solución precursora y el sustrato durante el proceso de deposición.

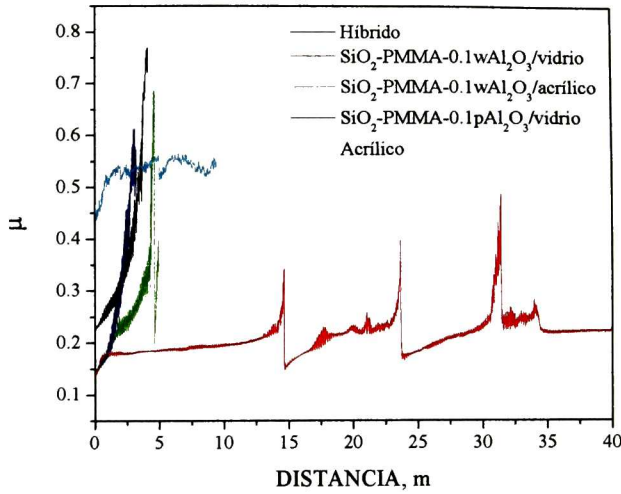
**Tabla XV.** Valores de dureza de los recubrimientos con nanopartículas y whiskers de alúmina.

Muestra	Dureza, GPa
Híbrido sin nanopartículas	0.689
SiO <sub>2</sub> -PMMA-0.05pAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66
SiO <sub>2</sub> -PMMA-0.1pAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.738
SiO <sub>2</sub> -PMMA-0.1wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Acrílico	0.512
SiO <sub>2</sub> -PMMA-0.1wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Vidrio	0.814



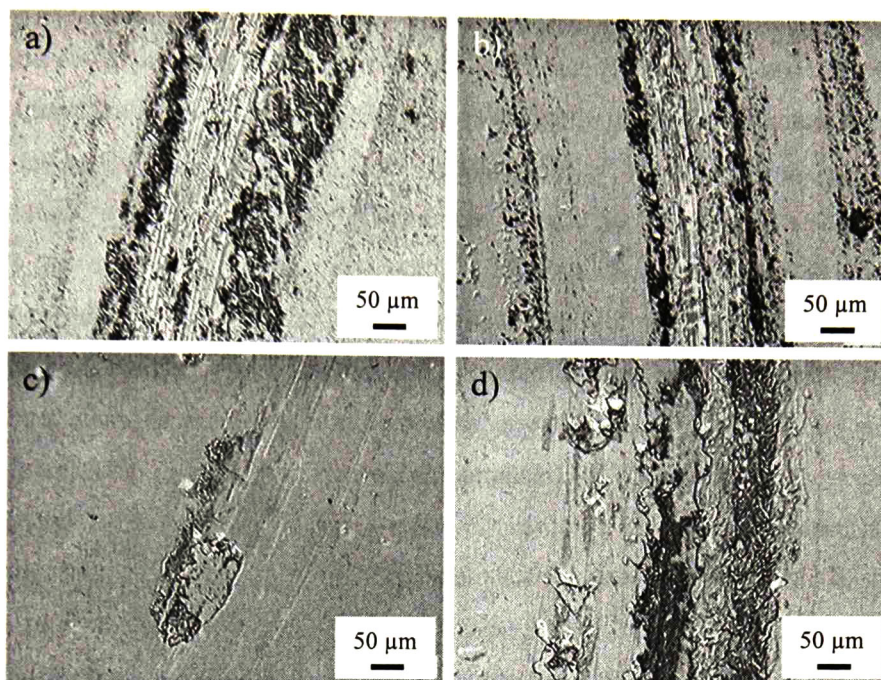
### 5.4.3 Coeficiente de fricción y vida de deslizamiento.

Se realizaron ensayos de vida de deslizamiento sobre los recubrimientos con nanopartículas y whiskers de alúmina bajo las mismas condiciones que con los recubrimientos híbridos de la serie Agente acoplante. Las curvas obtenidas de variación de coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida del pin se presentan a continuación en la Fig. 87. Aunque los recubrimientos presentaron coeficientes de fricción menores a los del acrílico todos los recubrimientos sobre sustrato de acrílico rompieron antes de los 5 m de distancia recorrida del pin. El recubrimiento que presentó mejor comportamiento al desgaste fue aquel con un contenido de 0.1% e.p. de whiskers sobre vidrio. En la Fig. 89 se muestran las micrografías correspondientes a la zona de desgaste de los recubrimientos híbridos ensayados. De acuerdo con los resultados mostrados de vida de deslizamiento, excepto el recubrimiento híbrido con whiskers sobre vidrio no muestra ruptura. Sin embargo se observa que hay un rastro de material adherido a la superficie esto puede deberse a que hubo transferencia de material hacia la superficie de la bola de acero que ocasionaría un aumento en el coeficiente de fricción. Este fenómeno se observa en la gráfica de vida de deslizamiento de dicha película, al seguir el contacto deslizante entre ambas superficies el material adherido a la bola se desprende y se transfiere a la superficie del recubrimiento ocurriendo un soldado en frío de este material. Es importante hacer notar que aun a la misma concentración las nanopartículas de alúmina no tiene el mismo efecto en el comportamiento al desgaste del recubrimiento. En la micrografía de la Fig. 87 d) se observa que hay desprendimiento de material de la superficie debido a la fractura del material, estas partículas de híbrido y alúmina empezaron a promover un desgaste abrasivo entre ambas superficies en contacto tomando en cuenta que la dureza de la alúmina es superior a la del recubrimiento híbrido. Este desgaste abrasivo promueve que se siga desprendiendo el recubrimiento conforme la bola de acero continua deslizándose sobre la superficie ocasionando el aumento abrupto en el coeficiente de fricción.



**Fig. 87** Vida de deslizamiento de los recubrimientos sin y con nanopartículas y whiskers de alúmina.

También se observa de las micrografías de la Fig. 87 a) y b) que hay un rastro de partículas en las zonas laterales al central, esto es las partículas desprendidas se incrustaron sobre la superficie lo cual es posible a las características viscoelásticas del recubrimiento híbrido y su baja dureza en comparación con el acero (superficie deslizante) y la alúmina. De los resultados mostrados puede deducirse que para mejorar la resistencia al desgaste del acrílico con recubrimiento híbrido es necesario aumentar el espesor de la película. Así de esta forma, disminuir el efecto que tiene la deformación del sustrato en el comportamiento al desgaste del sistema recubierto.



**Fig. 88** Micrografías de la zona de desgaste después de finalizado el ensayo de vida de deslizamiento de los recubrimientos híbridos: a) sin reforzamiento, b)  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}0.1\text{wAl}_2\text{O}_3$  sobre acrílico, c)  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}0.1\text{wAl}_2\text{O}_3$  sobre vidrio y d)  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}0.1\text{pAl}_2\text{O}_3$  sobre vidrio.

#### 5.4.4 Nanorayado

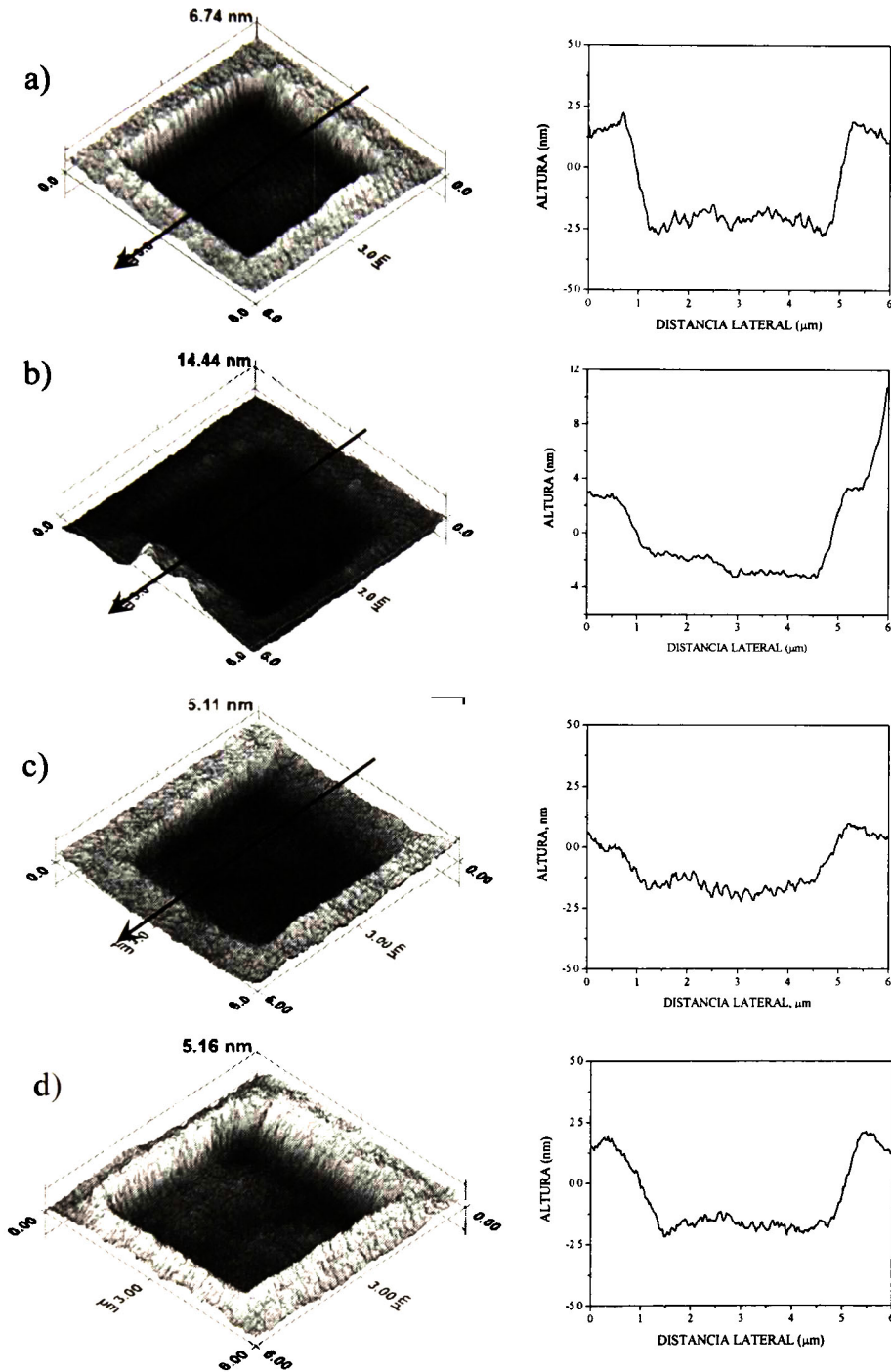
En la Fig. 89 se presentan las imágenes de SPM correspondientes a las cavidades de desgaste después de las pruebas de nanorayado sobre la superficie de los recubrimientos híbridos. Al igual que en los ensayos de los recubrimientos de la serie agente acoplante, se estimó el volumen perdido a partir de las profundidades de las cavidades. Además, se presentan los perfiles de las cavidades tomados en una sección transversal justo al centro de la imagen para cada uno de los recubrimientos. Como puede observarse en las gráficas de los perfiles de las cavidades existe desplazamiento y acumulamiento de material (pile-up) en los bordes de la cavidad, que es ocasionado por el flujo del material hacia la superficie durante el rayado debido a la fuerza aplicada normal y lateral por el indentador. Este comportamiento se debe a las características de sólido viscoelástico que presenta el material híbrido. En el caso del recubrimiento de  $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  las paredes de la cavidad están bien definidas y marcadas a diferencia de las otras muestras, tomando en cuenta que el híbrido es un material poroso, al ser rayado tenderá a comprimirse bajo el paso de la punta del



nanoindentador durante cada barrido. Si comparamos el perfil de desgaste del híbrido sin nanopartículas con el recubrimiento  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}0.05\text{pAl}_2\text{O}_3$  (Fig. 89b) se observa que hay una disminución en la profundidad de la cavidad, primer indicio del mejoramiento de la resistencia a ser deformado y desgastado. Otra característica a observar en este recubrimiento es el hecho de que la punta del nanoindentador no desprende las partículas de alúmina que se encuentran en la superficie, sino que son arrastradas junto con el híbrido, como se observa en uno de los bordes. Es decir, el recubrimiento es mucho menor en dureza a la alúmina por lo tanto al ejercer la fuerza sobre la superficie las partículas se incrustaran más dentro de la película quedando bajo la superficie desgastada o a las orillas de las cavidades. Aumentando la concentración de nanopartículas de alúmina al 0.1% en peso se disminuye el volumen comprimido como se observa en la gráfica del perfil de la Fig. 89 c). El material opone mayor resistencia a ser comprimido bajo la acción de la fuerza aplicada tanto normal como lateral, esto puede relacionarse con la dureza de los recubrimientos. La cual se evaluó aplicando el modelo efectivo de trabajo de indentación [70] a los datos experimentados obtenidos del ensayo de nanoindentación. Los valores obtenidos fueron para el híbrido  $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  es de 0.689 GPa,  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}0.05\text{pAl}_2\text{O}_3$  de 0.588 GPa,  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}0.1\text{pAl}_2\text{O}_3$  de 0.681 GPa y para el híbrido  $\text{SiO}_2\text{-PMMA-wAl}_2\text{O}_3$  de 0.518 GPa.

En los ensayos de dureza mediante indentación instrumentada se aplica una fuerza normal a la superficie necesaria para tener deformación plástica del material, en comparación en los ensayos de nanorrayado se tiene la aplicación de la fuerza en dos dimensiones tanto normal como lateral en una zona completa sobre la superficie, en donde el material bajo la acción de dichas fuerzas se comprime o fluye hacia la superficie. Por lo tanto podemos decir que el nanorrayado es un ensayo de dureza en dos dimensiones. En la Fig. 90 se muestra una gráfica del volumen desgastado respecto a la concentración de nanopartículas de alúmina, también se presentan los valores del acrílico y el recubrimiento con 0.1% en peso de whiskers de alúmina.

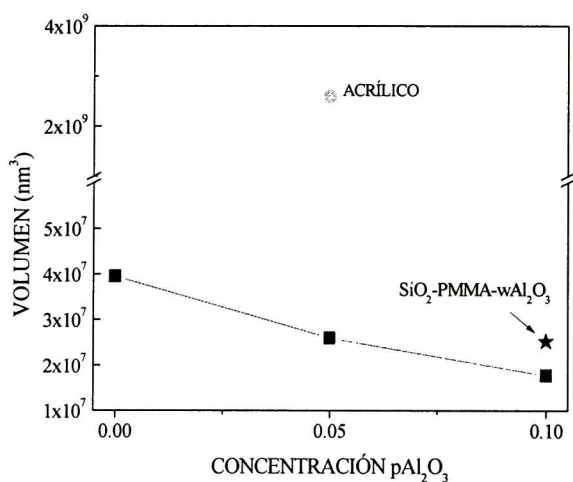




**Fig. 89** Imágenes de AFM de las cavidades formadas y sus perfiles después de las pruebas de desgaste a) Híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA, b) SiO<sub>2</sub>-PMMA-0.05pAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) SiO<sub>2</sub>-PMMA-0.1pAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y d) SiO<sub>2</sub>-PMMA-wAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Cabe resaltar que aplicando un recubrimiento híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA se mejora la resistencia al desgaste del sustrato de acrílico en dos órdenes de magnitud. Al añadir las nanopartículas y nanowhiskers de alúmina se disminuye el volumen de desgaste de los recubrimientos de un 32 y 34%, en el caso de las películas SiO<sub>2</sub>-PMMA-0.05pAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>-PMMA-wAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente; y para el recubrimiento SiO<sub>2</sub>-PMMA-0.1pAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de un 55%. Por lo tanto, la adición de alúmina en las dos presentaciones tiene un reforzamiento efectivo en la resistencia a la abrasión de los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA.



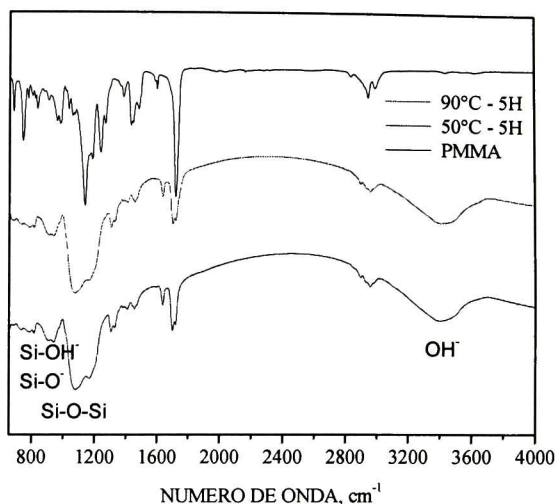
**Fig. 90** Valores del volumen perdido por desgaste después de la prueba de nanorayado de los recubrimientos híbridos y el sustrato de acrílico.



## 5.5 Serie PET-PEN

### 5.5.1 Espectroscopia de infrarrojo.

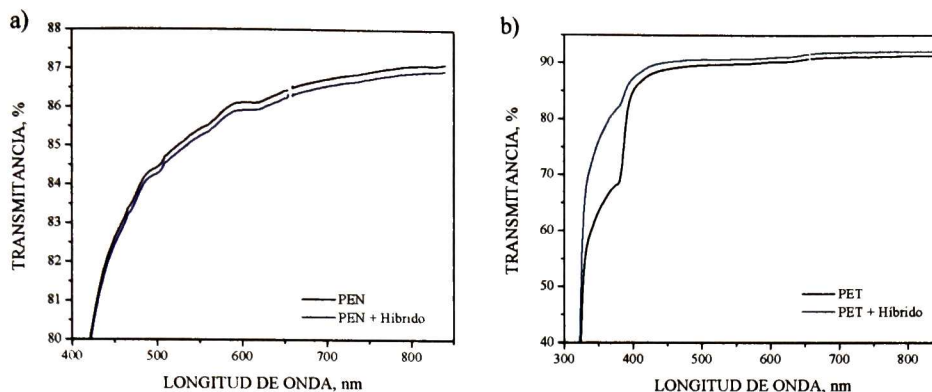
En la Fig. 91 se presentan los resultados de los análisis de espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier de los recubrimientos híbridos de composición 1:0.25:0.25 TEOS:MMA:TMSPM sobre oblea de silicio. Se utilizaron dos temperaturas de secado la menor de 50°C y 90°C, para el PET y PEN respectivamente. Además, también se incluye el espectro correspondiente al MMA para comparación de las bandas representativas del material con los espectros del material híbrido. La banda correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace del Si-O-Si a  $\sim 1070\text{cm}^{-1}$  es la más intensa en ambos espectros demostrando la formación de la fase inorgánica en el híbrido. También se presentan las bandas a  $\sim 940$  y  $\sim 3470\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces Si-O<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>, respectivamente. Este último asociado principalmente a los grupos silanol (Si-OH) remanentes de la reacción de hidrólisis. En ambos recubrimientos híbridos secados a 50°C y el otro a 90°C se presentan las bandas a  $\sim 1720$  y  $\sim 1640\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces C=O y C=C del PMMA. La banda cercana a la región de los enlaces hidroxilo a presenta un pico doble en 2950 y 2995  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales corresponden al estiramiento del enlace C-H. De lo anterior se concluye que se obtuvo el material híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA a observarse la presencia de las bandas principales correspondientes a los materiales por separado.



**Fig. 91** Espectros de FT-IR de los recubrimientos híbridos secados a las diferentes condiciones de secado utilizadas.

### 5.5.2 Espectroscopia de Transmitancia y Reflectancia.

Se realizaron mediciones de la transparencia y calidad óptica de los sustratos de PET y PEN sin recubrirlos en función de la transmisión óptica que presentan. En la Fig. 92 a) se muestran los espectros de transmitancia del PEN con y sin recubrimiento, se observa que el sistema PEN/híbrido es ligeramente menos transparente que el sustrato sin recubrir y en general no se observa un cambio grande en el porcentaje de transmitancia de sustrato, lo cual es importante para las aplicaciones de optoelectrónica. Para el sistema PET/híbrido los espectros de transmitancia correspondientes se muestran en la Fig. 92 b). En este caso, la aplicación del recubrimiento híbrido mejora un poco la transparencia del sustrato aumentando la transmitancia del sistema PET/híbrido a valores de 90%. Estos resultados muestran que el recubrimiento es un material homogéneo donde la distribución de las fases permanece a escalas nanométricas.



**Fig. 92** Espectros de transmitancia de los sistemas a) PEN/híbrido y b) PET/ híbrido.

### 5.5.3 Rugosidad

Utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica se tomaron imágenes de la superficie de los sustratos de PET y PEN con y sin recubrimiento en un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Se presentaron ciertas dificultades para obtener las imágenes en el caso del sistema PET/híbrido y PET sin recubrir se utilizó el modo de contacto en la adquisición de la imagen. Mientras que para el PEN y PEN/híbrido se utilizó el modo de contacto intermitente o tapping. Para ambos casos se utilizó un cantiléver rectangular de silicio recubierto con Cr/Pt el cual para el modo de contacto intermitente se hizo oscilar a su primera frecuencia de resonancia de 64.1 KHz. A partir de las imágenes adquiridas se estimó la rugosidad de las mismas en términos de la media cuadrática  $R_q$ , utilizando el software WSxM [104]. A continuación en la Fig. 93 se muestran las imágenes y sus correspondientes valores de rugosidad. Para ambos sustratos sin recubrir (Fig. 93 a) y c)) presentan rugosidades bajas, en el caso del PEN la superficie muestra cierta porosidad no siendo. Sin embargo, al aplicar la película de híbrido  $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  la rugosidad disminuye considerablemente hasta valores menores a 2 nm. Es decir, el híbrido hace más lisa la superficie de los sustratos plásticos, además se observa en ambos casos de la Fig. 93 b) o d) un recubrimiento homogéneo siendo el recubrimiento sobre PEN el que muestra una menos rugosa con un valor de  $R_q$  de 0.27 nm. El híbrido  $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  disminuye la rugosidad de la superficie en ambos sustratos, PET y PEN.

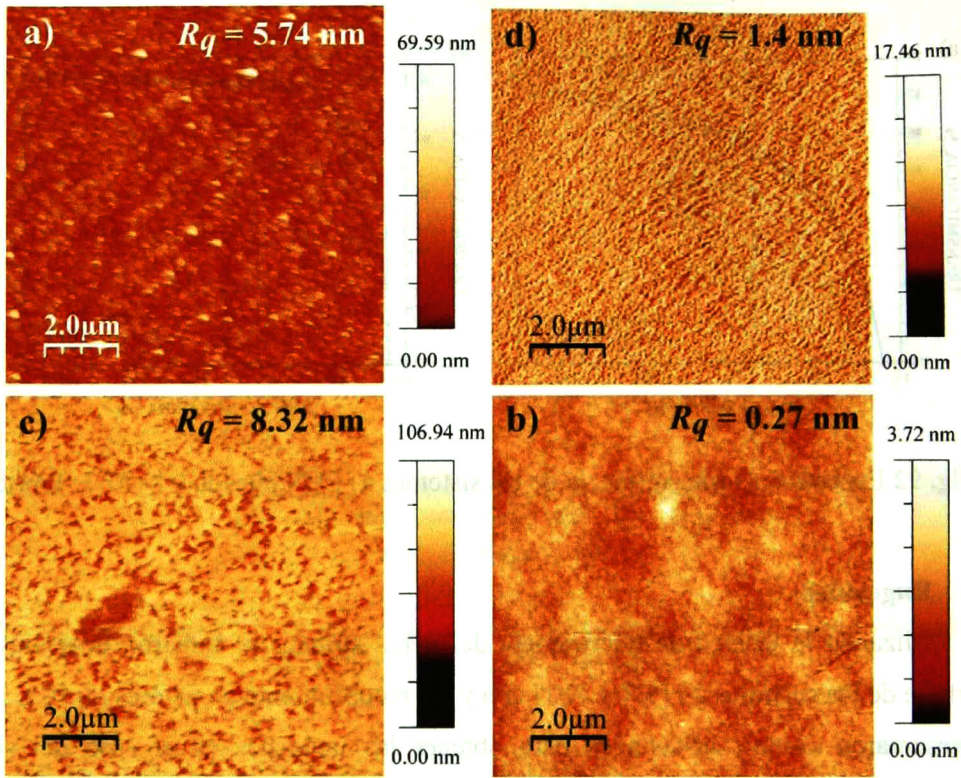


Fig. 93 Imágenes de AFM de la superficie de a) PET sin recubrir, b) PET/recubrimiento híbrido, c) PEN sin recubrir y d) PEN/recubrimiento híbrido.

### 5.5.4 Propiedades mecánicas por nanoindentación

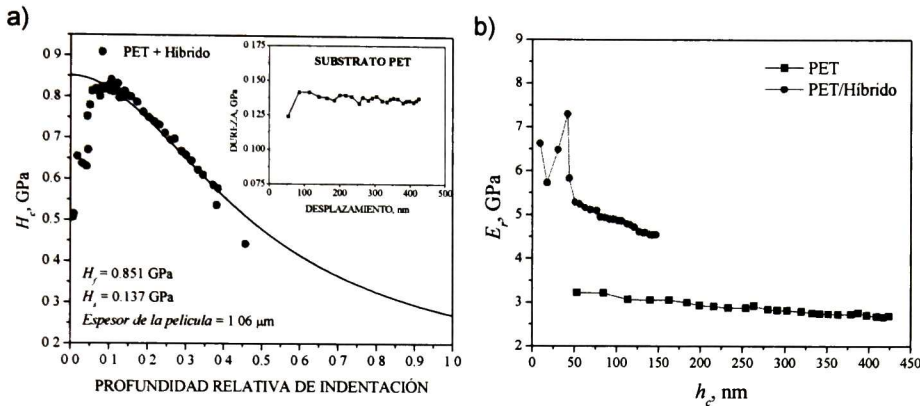
Los ensayos de nanoindentación se realizaron utilizando una punta de diamante de geometría Berkovich aplicando un ciclo de carga trapezoidal, empleando de 15 a 20 segundos de tiempo a la carga máxima constante. Además, a partir de estos mismos datos experimentales se evaluó la complianza de fluencia en contacto y evaluar el comportamiento viscoelástico del recubrimiento y el sustrato.

#### 5.5.4.1 Sistema PET/Híbrido

La dureza de la película de  $\text{SiO}_2$ -PMMA se evaluó a partir de la dureza del compuesto en función de la profundidad relativa de indentación realizando el ajuste de los datos experimentales con la Ec. 27 del modelo efectivo de trabajo de indentación, en la Fig. 94 se muestra la gráfica correspondiente. El espesor del recubrimiento híbrido sobre PET es de 1.06 μm el cual se midió por perfilometría. En la gráfica de la Fig. 94 se encuentra



insertada la gráfica de los valores de dureza del sustrato de PET sin recubrimiento, obtenidos del ensayo de nanoindentación, resultando un valor promedio de dureza de 0.137 GPa. La dureza del recubrimiento híbrido es de 0.85 GPa, el cual 6 veces mayor que el valor del PET, mejorándose considerablemente esta propiedad del plástico.



**Fig. 94** a) Gráfica de dureza en función de la profundidad relativa de indentación del recubrimiento sobre PET y el ajuste al modelo efectivo de trabajo de indentación; b) Gráfica de Módulo reducido en función de la profundidad de contacto del sustrato con y sin recubrimiento.

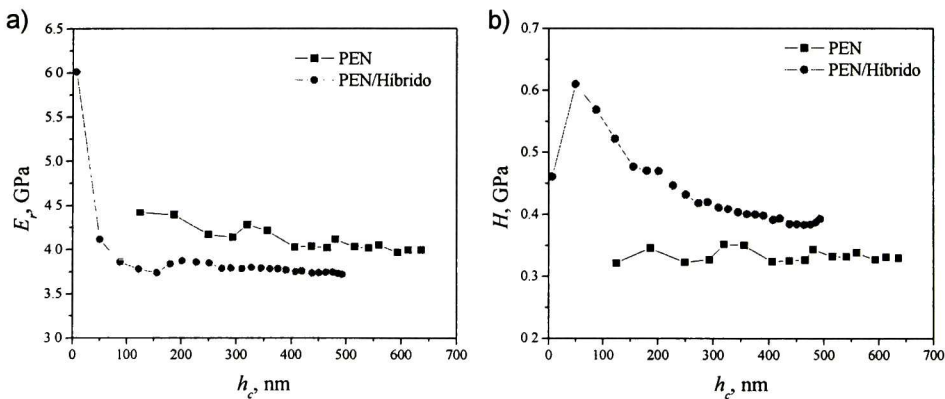
En cuanto al módulo reducido del recubrimiento no se estimó como se hizo con los recubrimientos de las series anteriores, ya que como se observa en la Fig. 94 los valores de  $E_r$  varían entre 5.5. y 7.5 GPa a valores de profundidad de contacto menores de 50 nm. Esta dispersión puede deberse a la formación de capas internas de propiedades diferentes que en este caso parece mostrar la existencia de una capa delgada cercana a la superficie de mayor rigidez. Sin embargo, los valores de módulo reducido son en suma mayores a los del sustrato de PET sin recubrir con un  $E_r = 136.55$  MPa  $\pm$  3.38 MPa.

#### 5.5.4.2 Sistema PEN/Híbrido

Desafortunadamente no se pudo estimar el espesor de la película de híbrido sobre PEN, al realizar las mediciones sobre perfilometría la muestra se deformaba considerablemente incluso al ser montado sobre un vidrio portaobjetos. La hoja de PEN es muy delgada presentando un espesor de 400  $\mu$ m medida con un micrómetro (Mitutoyo). En la gráfica de la Fig. 95 a) se muestran los valores de módulo reducido obtenidos con el



método de Oliver y Pharr del PEN y el sistema PEN/híbrido. Aunque en general el material híbrido presenta valores de módulo reducido menores a los del sustrato a valores de profundidad de contacto pequeños,  $E_r$  aumenta considerablemente hasta 6 GPa. Aplicando el método Fischer-Cripps para estimar la dureza de la película se obtiene un valor de 6.4 GPa. La dureza en cambio, desde una primera aproximación se observa el incremento en el valor de esta propiedad para el recubrimiento en comparación con el sustrato hasta valores de 0.6 GPa que es dos veces mayor. El PEN tiene una dureza de  $0.33 \text{ GPa} \pm 0.01 \text{ GPa}$  y un módulo reducido de  $4.29 \text{ GPa} \pm 0.14 \text{ GPa}$ . En general es importante hacer notar que se mejoran las propiedades mecánicas del sustrato aplicando el recubrimiento  $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  y que a su vez se conservan su transparencia y se mejora la calidad de la superficie disminuyendo la rugosidad del PEN.



**Fig. 95** Gráficas de a) módulo reducido,  $E_r$ , y b) dureza en función de  $h_c$  para el sustrato de PEN y el sistema PEN/Híbrido.

### 5.5.5 Comportamiento viscoelástico.

Como se mencionó anteriormente, la complianza de fluencia en contacto será diferente de acuerdo a la geometría y radio de curvatura del indentador. C. A. Tweedie *et al.* [93] mostraron que para diferentes polímeros el comportamiento viscoelástico lineal se logra utilizando indentadores con un radio de curvatura muy grande que solo ocasiona deformación elástica en el material. Para este trabajo de tesis tanto el sustrato como el sistema PET/híbrido fueron analizados por nanoindentación utilizando una punta de geometría Berkovich de  $R = 806 \text{ nm} \pm 10.7 \text{ nm}$ ; y una punta cónica de  $R = 2.34 \text{ } \mu\text{m} \pm 54.8 \text{ nm}$ . En el trabajo de los autores antes mencionados la carga mínima utilizada fue de 1 mN,



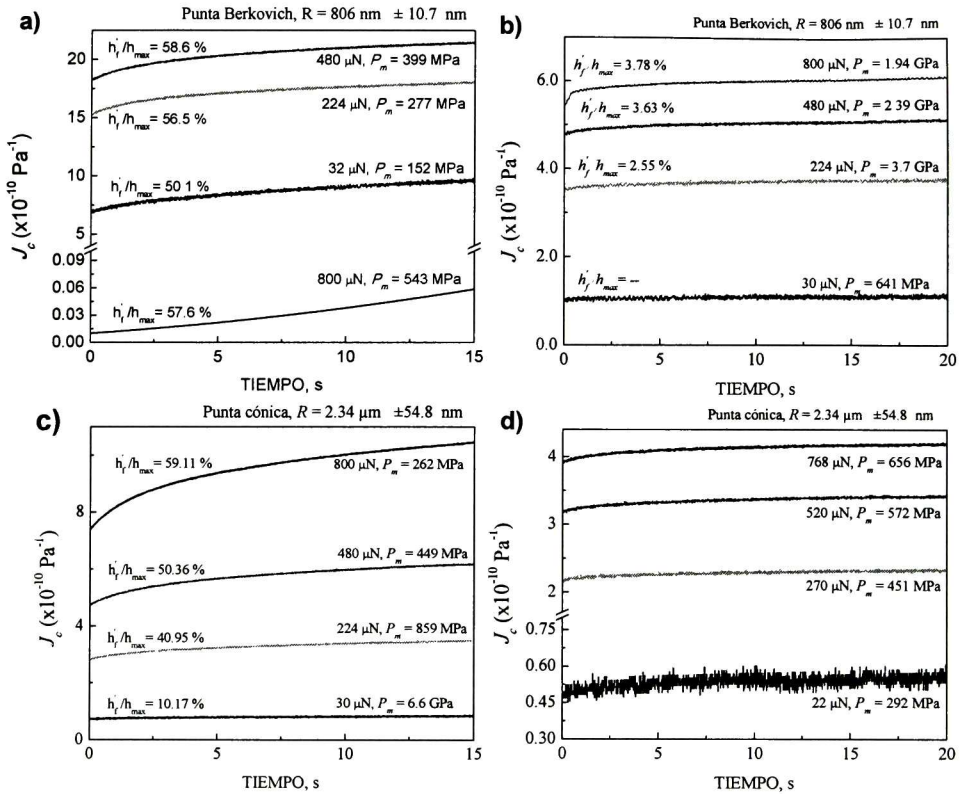


en estos recubrimientos se hicieron ensayos en un rango de carga de 30 a 800  $\mu\text{N}$  y ver si era posible alcanzar el comportamiento viscoelástico lineal. Los resultados de los ensayos se muestran a continuación en las gráficas de la Fig. 96. A primera vista, se observa que para ambos materiales el comportamiento mostrado es de un viscoelástico no lineal, incluso utilizando la punta cónica de mayor radio de curvatura y a cargas menores a 300  $\mu\text{N}$ , no se logra alcanzar este tipo de comportamiento. Además, los valores de  $J_c(t)$  del recubrimiento  $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  son menores a los del PET utilizando una punta Berkovich; y son ligeramente menores para cuando se utiliza la punta cónica. Tweedie *et al.* [93] proponen estimar el trabajo plástico del sistema extrayendo la parte a carga constante de la curva carga-descarga y recalculando el valor de profundidad de penetración final,  $h'_f$ , éste valor se divide entre el valor de  $h$  justo antes de iniciar la etapa a carga constante del ensayo llamando  $h_{max}$ . Estos autores encontraron que para indentadores Berkovich el trabajo plástico alcanza valores de hasta 60% mientras que para indentadores cónicos obtuvieron valores de alrededor del 11%. Valores menores de trabajo plástico son más deseables para estos ensayos de fluencia ya que se asegura tener una respuesta mayormente viscoelástica, en otro caso el cambio en profundidad de penetración a carga constante se deberá más a la deformación plástica que a la respuesta viscoelástica del material. Para el PET los valores de trabajo plástico,  $h'_f/h_{max}$ , comparando las dos geometrías de indentadores utilizadas, son similares y podríamos decir que la respuesta es la misma para ambos indentadores. Sin embargo, durante la primera etapa cuando se aplica la carga el indentador Berkovich probablemente habrá inducido una mayor deformación plástica que el indentador cónico. Esto podría explicar porque la curva a 800  $\mu\text{N}$  de la Fig. 96 a) presenta valores de  $J_c$  un orden de magnitud menor en comparación con los resultados de curvas obtenidas a cargas menores. Si en la primera etapa ya se indujo una deformación no recuperable, donde las cadenas poliméricas ya se han movilizadas, por consiguiente al llegar a la carga máxima el desplazamiento de las mismas será mucho menor.

En el sistema PET/Híbrido para el caso de un indentador Berkovich, Fig. 96 b) se observa que los valores de  $J_c(t)$  son mayores en comparación al PET sin recubrir (Fig. 96 a)). Sin embargo, los valores de  $h'_f/h_{max}$  son menores al 5%, que en comparación con los que se obtienen para el PET sin recubrir son mucho menores. Esto indica, que bajo las condiciones del ensayo de nanoindentación podría decirse que el sistema se comporta



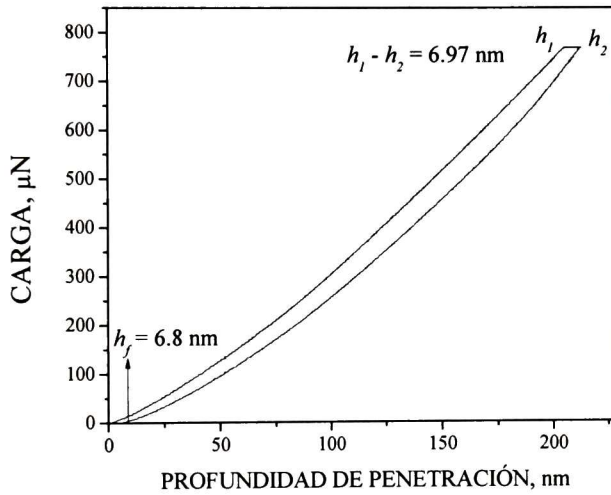
predominantemente como un sólido viscoelástico ya que el porcentaje de trabajo plástico realizado por el sistema es muy pequeño.



**Fig. 96** Gráficas de la complianza de fluencia en función del tiempo para el sustrato de PET y el sistema PET/recubrimiento híbrido evaluados con puntas de dos geometrías a) y b) Berkovich; c) y d) cónica.

En el caso de los resultados obtenidos para el sistema PET/Híbrido utilizando el indentador cónico se muestran la Fig. 96 d), donde se observa que los valores de complianza de fluencia en contacto son muy similares a los del PET sin recubrir. Al hacer la estimación del trabajo plástico, se encontró un comportamiento peculiar. Los valores de  $h'_f/h_{\text{max}}$  fueron menores al 1% y en ciertos casos se obtuvieron resultados negativos. Al extraer la parte a carga constante de la curva carga-descarga y restarla a la profundidad de penetración final se obtienen estos valores negativos. Para explicar este comportamiento en la Fig. 97 se muestra una curva  $P-h$  del ensayo realizado a 768  $\mu\text{N}$ . En ésta gráfica se muestra que el valor de  $h_f$  es menor en magnitud que el total de desplazamiento realizado

por la punta durante el segmento a carga constante,  $h_1 - h_2$ . Una explicación para este comportamiento podría ser que debido a que el indentador cónico tiene un radio de curvatura dos veces mayor al espesor de la película, durante este segmento a carga constante el volumen de deformación es suficientemente grande para afectar al sustrato que también fluye viscosamente. Esta contribución es medida en conjunto con la fluencia del recubrimiento y por lo tanto afecta la estimación del trabajo plástico realizado mediante la extracción de la magnitud del desplazamiento a carga constante.



**Fig. 97** Curva de carga y descarga del ensayo de nanoindentación en el sistema PET/Híbrido realizado a  $768 \mu\text{N}$ .



### 5.5.6

# **Capítulo 6**

## **Conclusiones**



De acuerdo a los resultados obtenidos las conclusiones del trabajo de tesis son:

- Tanto las propiedades mecánicas de dureza, módulo de elasticidad, tenacidad a la fractura y comportamiento viscoelástico así como las propiedades de resistencia al desgaste presentan una dependencia de la concentración de agente acoplante para una relación molar fija de TEOS:MMA de 1:0.25.
- Los resultados de FTIR de los recubrimientos híbridos muestran la presencia de las regiones correspondientes a los enlaces Si-O-Si y Si-OH del TEOS parcialmente hidrolizado; y los enlaces C=O y C-O-C del PMMA. La interacción entre ambos componentes se debe a la presencia del agente acoplante TMSPM mediante la polimerización de los grupos metacrilato y silano presentes en la molécula.
- La dureza y el módulo elástico de los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA en ambos sustratos, vidrio y acrílico, mostraron valores más altos que el acrílico comercial presentando una dependencia inversamente proporcional al contenido de TMSPM.
- Los recubrimientos híbridos sobre sustratos de acrílico presentan un comportamiento frágil que disminuye con el aumento en la concentración de TMSPM el cual se evaluó mediante el cálculo de la tenacidad a la fractura.
- Se aplicaron 3 métodos para la estimación de la tenacidad a la fractura de los recubrimientos híbridos a partir de los resultados de nanoindentación, basados en la medición directa e indirecta de la longitud de la grieta formada, y por último un método energético.
- Se observó que los valores de  $K_{IC}$  determinados por ambos métodos de medición directa (ICL) e indirecta de la grieta (pop-in) se obtuvieron valores similares en el rango de 0.1 a 0.06 MPam<sup>1/2</sup> en promedio, mostrando que los recubrimientos secados a 90°C por 6 horas presentan mejor tenacidad a la fractura.
- Se observó que la longitud de la grieta formada excede el espesor de la película, la dispersión de los valores de  $K_{IC}$  puede atribuirse no solo a la fractura de la película, sino también a la delaminación de la misma. Este fenómeno puede observarse en las curvas carga-desplazamiento como un segundo evento de pop-in, el cual se presentó en varios de los ensayos de indentación.

- La resistencia al desgaste en los ensayos de nanorayado en términos de volumen removido se aumento en dos órdenes de magnitud con respecto al sustrato de acrílico. Esto es debido al bajo coeficiente de fricción que presentan los recubrimientos en un intervalo de 0.1 a 0.2
- Los recubrimientos híbridos secados a 90°C por 3 y 6 horas mostraron una mayor resistencia al desgaste en los ensayos de vida de deslizamiento.
- Los resultados de AFAM muestran que tanto el contenido de TMSPM y la temperatura de secado de los recubrimientos híbridos tienen un efecto en la rigidez de contacto de la superficie, observándose que a relaciones molares de TEOS:TMSPM de 1:0.05 y a 90°C y 6 horas se tienen el valor mayor de rigidez.
- Los resultados obtenidos por AFAM para rigidez de contacto concuerdan con los resultados de modulo reducido evaluado por nanoindentación en las mismas muestras. Donde las muestras 1:0.05 con un secado a 90°C y 80°C por 6 horas son las muestras con valores de modulo reducido más altos.
- Las imágenes de AFAM muestran que los dominios de la región orgánica e inorgánica son de algunas decenas de nanómetros.
- Se logró evaluar el comportamiento viscoelástico de los recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA mediante nanoindentación, el cual se evaluó en términos de porcentaje de fluencia y relajación de esfuerzos, así como de complianza de fluencia en contacto.
- Los resultados de la estimación de la complianza de fluencia en contacto en función del tiempo para ambas concentraciones de 0.5 y 0.2 de TMSPM a todas las condiciones de secado, mostraron que los recubrimientos presentan un comportamiento de sólido viscoelástico no-lineal utilizando un indentador Berkovich.
- Se observó que tanto la dureza, módulo elástico y el porcentaje de fluencia y relajación de esfuerzos no varían significativamente en función del contenido MMA.
- Para los recubrimientos de la Serie MMA se observa que los valores de dureza son significativamente menores a los que presentan los recubrimientos híbridos con relación molar de 1:0.25 TEOS:MMA.
- El porcentaje de fluencia y relajación de esfuerzos aumenta conforme aumenta el contenido de MMA lo cual se debe a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas



- La adición tanto de nanopartículas y whiskers de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejoran el comportamiento al desgaste de los recubrimientos híbridos  $\text{SiO}_2$ -PMMA disminuyendo la pérdida de volumen en un 32% para el recubrimiento  $\text{SiO}_2$ -PMMA-0.05p $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 34%  $\text{SiO}_2$ -PMMA-0.1w $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en un 55% en el caso de la película  $\text{SiO}_2$ -PMMA-0.1p $\text{Al}_2\text{O}_3$  respecto al recubrimiento híbrido  $\text{SiO}_2$ -PMMA sin reforzar.
- Para todos los tipos de recubrimientos híbridos se mejora en un 100% el comportamiento al desgaste del sustrato de acrílico.
- De acuerdo a los resultados de los ensayos de vida de deslizamiento, el recubrimiento  $\text{SiO}_2$ -PMMA-0.1w $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre vidrio resultó ser el más durable en estos ensayos.
- Se obtuvieron recubrimientos híbridos homogéneos y transparentes sobre sustratos de PET y PEN disminuyendo la rugosidad de la superficie de los plásticos hasta valores menores a 1.5 nm y con una dureza cinco veces mayor al sustrato de PET.
- Los recubrimientos híbridos presentan valores de módulo elástico reducido mayores al PET.
- Se evaluó el comportamiento viscoelástico por nanoindentación del PET y el sistema PET/Híbrido utilizando dos geometrías de indentadores, mostrando que ambos se tienen comportamiento de sólido viscoelástico no-lineal bajo las condiciones del ensayo.



## Perspectivas

- Para el completo entendimiento de la interacción entre la fase orgánica e inorgánica y el papel del efecto del agente acoplante en la estructura realizar un estudio mediante espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de las soluciones híbridas, así como el análisis termo gravimétrico.
- Analizar las propiedades de barrera del recubrimiento híbrido sobre los sustratos de PEN y PET.
- En la caracterización de las propiedades mecánicas por nanoindentación, realizar un estudio utilizando diferentes velocidades de aplicación de la carga, así como de la descarga y observar el cambio en la respuesta viscoelástica.
- Utilizar ciclos de carga cuasi-step, esto es alcanzar la carga máxima del ensayo en tiempos de 1 a 2 segundos para la evaluación del comportamiento viscoelástico y evitar la deformación plástica que pueda ocurrir en el material si se utiliza un ciclo con una rampa de carga en mayor tiempo.
- Explorar el empleo de puntas esfero-cónicas con radios de curvatura mayores a 10  $\mu\text{m}$  para Explorar la posibilidad de agregar otro material cerámico a la red inorgánica, como óxido de circonio u óxido de zinc, para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste, mecánicas y ópticas.
- Analizar las propiedades dieléctricas de los recubrimientos híbridos para determinar su potencial aplicación como capa dieléctrica en dispositivos.

# Apéndice A

## Publicaciones

### Artículos publicados

J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, A. Castro-Beltrán, J. M. Quintero-Armenta, J. L. Almaral-Sánchez, R. Ramírez-Bon, *Hardness and wearing properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid coatings reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowhiskers*, Phys. Stat. Sol. (c), 4 (11), (2007) 4254–4259.

### Artículos de divulgación

Recubrimientos Híbridos Cerámico-Polímero, M. en C. Josefina Alvarado Rivera, Mundo Plástico, Ed. Fass, No. 39 (2009) 18 – 24.

### Artículos enviados

J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, R. Ramírez Bon, *Determination of fracture toughness and energy dissipation of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid films by nanoindentation*, Thin Solid Films.

J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, R. Ramírez Bon, *Nanoindentation testing of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid films on acrylic substrates with variable coupling agent content*, Journal of Sol-Gel Science and Technology

## Referencias bibliográficas

---

- [1] Karl-Heinz Haas, In: H. S. Nalwa (Ed.) Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites Vol. 1: Hybrid Materials, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, (2003) 207 – 230.
- [2] Jianye Wen y Garth L. Wilkes, Chem. Mater., 8 (1996) 1667 – 1681.
- [3] F.X. Krom y J.M. Quinisset, Adv. Eng. Mater., 4 (2002) 371 – 374.
- [4] M.F. Ashby y Y.J.M. Bréchet, Acta Materialia, 51 (2003) 5801 – 5821.
- [5] H. Schmidt, J. Non-Crys. Solids, 73 (1985) 681 – 691.
- [6] Hao-Hsin Huang, Bruce Orlor, y Garth L. Wilkes, Polymer Bulletin, 14 (1985) 557 – 564.
- [7] Hao-Hsin Huang, Bruce Orlor, y Garth L. Wilkes, Macromolecules, 20 (1987) 1322 – 1330.
- [8] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J.-C. Dran, Spectrochim. Acta, Part B, 59 (2004) 1619 – 1625.
- [9] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, New J. Chem., 29 (2005) 57 – 58.
- [10] C. Sanchez y F. Ribot, J. Mater. Chem., 18 (1994) 1007 – 1047.
- [11] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville y M. Popall, J. Mater. Chem., 15 (2005) 3559 – 3592.
- [12] Robert J. P. Corriu, Ahmad Mehdi, Catherine Reye y Chloe Thieuleux, New J. Chem, 27 (2003) 905 – 908.
- [13] P. Proposito, M. Casalboni, In: H. S. Nalwa (Ed.) Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites Vol. 1: Hybrid Materials, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA (2003) 83 – 120.
- [14] Larry L. Hench y Jon K. West, Chem. Rev., 90 (1990) 33 – 72.
- [15] C.J. Brinker y G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- [16] Jacques Livage, Current Opinion in solid State & Materials Science., 2 (1997) 132 – 138.
- [17] Bulent E. Yoldas, J. Mater. Sci., 10 (1975) 1865 – 1860.

- 
- [18] Bulent E. Yoldas, *J Mater. Sci.*, 12 (1977) 1203 – 1208.
- [19] M. Yamane, A. Shinji y T. Sakaino, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 865 – 870.
- [20] John D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 26 (2003) 23 – 27.
- [21] J.D. Wright y N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel materials chemistry and applications*, Advanced Chemistry Texts, CRC Press, (2001) 15 – 50.
- [22] H. H. Huang, G. L. Wilkes, J. G. Carlson, *Polymer*, 30 (1989) 2001-2012.
- [23] K. Fraga Silveira, I. V. P. Yoshida, S. Pereira Nunes, *Polymer*, 36 (1995) 1425 – 1434.
- [24] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Umari, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 679.
- [25] D. A. Loy, K. Rahimian, In: H. S. Nalwa (Ed.) *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites Vol. 1: Hybrid Materials*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA (2003) 126 – 127.
- [26] K.-H. Haas, S. Amber-Schwab, K. Rose, G. Schottner, *Surf. & Coat. Techn.*, 111 (1999) 72 – 79.
- [27] Barry Arkles, *Mater. Res. Bull.*, 26 (2001) 402 – 407.
- [28] T. C. Chang, Y. T. Wang, Y. S. Hong, C. T. Liu, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 167 (2000) 47 – 59.
- [29] S. Gross, D. Canozzo, V. Di Noto, L. Armelao, E. Tondello, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 673 – 696.
- [30] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.P. Boilot, *Adv. Mater*, 15 (2003) 1969 – 1994.
- [31] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 35 – 44.
- [32] Y. Li, L. W. Tan, X. T. Hao, K. S. Ong, F. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 153508.
- [33] L. Guedri, S. Ben Amor, J. L. Gardette, M. Jacquet, A. Rivatan, *Polym. Degrad. Stab.*, 88 (2005) 199-205.
- [34] M. Forondona, J. Escarré, F. Villar, D. Soler, J. M. Asensi, J. Bertomeu, J. Andreu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 89 (2005) 37 – 47.
- [35] H. Tetsuka, Y. J. Sham, K. Tezuka, H. Imoto, *Vacuum*, 80, 2006, 1058 – 1041.
- [36] H. Y. Low, Y. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 250 (2005) 135 – 145.
- [37] Quan Fu, *Solid State Polymerization, Processing and Properties of PEN/PET Blends*, Tesis de Doctorado, Universidad de Toledo, (2005) 1 – 9.
- [38] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsu, K.-Y. Hsu, *Polymer*, 49 (2005) 1851 – 1856.

- 
- [39] Y. Fu, Q.Q. Ni, M. Iwamoto, *J. Non-Crys. Solids*, 351 (2005) 760 – 765.
- [40] Shiao-Wei Kuo, Hsin-Ching Kao and Feng-Chih Chang, *Polymer*, 44 (2003) 6873 – 6882.
- [41] F. Mammeri, L. Rozes. C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 26 (2003) 413 – 417.
- [42] Lisa C. Klein, En J. L. Vossen y W. Kern (Ed.) *Thin Film Processes II*, Academic Press, San Diego CA, (1991) 501 – 505.
- [43] Y. T Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, H. B. Chen, *Thermochim. Acta*, 397 (2003) 219 – 226.
- [44] L. E Scriven in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, (1998) 717 – 729.
- [45] L. D. Landau, B. G. Levich, *Acta Physiochim*, U.R.S.S., 17 (1942) 42-54.
- [46] F. Mammeri, L. Rozes, C. Sanchez, E. Le Bourhis, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 26 (2003) 413 – 417.
- [47] J. L. Almaral Sánchez: *Recubrimientos híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA coloreados con tintas orgánicas*, Tesis de doctorado, Cinvestav-Quéretaro, (2005) 122 – 124.
- [48] C. A. Ávila Herrera, *Propiedades mecánicas de materiales híbridos SiO<sub>2</sub>-PMMA*, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Querétaro, (2006) 85 – 101.
- [49] J.L. Hay, G.M. Pharr, In: H. Kuhn, D. Medlin (Ed.) *ASM Handbook*, Vol. 8 *Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, Ohio, USA, (2000) 232 – 242.
- [50] Yang-Tse Cheng, Trevor Page, George M. Pharr, Michael V. Swain, Kathryn J. Wahl, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 1 – 2.
- [51] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Mechanical Engineering Series, Segunda edición, Springer, New York, U.S.A., (2004).
- [52] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 3 – 20.
- [53] G.M. Pharr, A. Bolshakov, *J. Mater. Res.*, 17 (2002) 2660 – 2671.
- [54] J. S. Field, M. V. Swain, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 297 – 306.
- [55] D. S. Harding, W. C. Oliver, G. M. Pharr, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 356 (1995) 663.
- [56] K.L. Johnson: *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

- 
- [57] A. C. Fischer-Cripps: Introduction to Contact Mechanics, Mechanical Engineering Series, Segunda edición, Springer, New York, U.S.A., (2007) 189 – 199.
- [58] A. C. Fischer-Cripps, *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 2149 – 2157.
- [59] Oliver, W.C. and Pharr, G.M., *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564-1583.
- [60] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 3 – 20.
- [61] G. M. Pharr, A. Bolshakov, *J. Mater. Res.*, 17 (2002) 2660 – 2672.
- [62] I.N. Sneddon. *Int. J. Engng. Sci.* 3 (1965) 47.
- [63] M.F. Doerner y W.D. Nix. *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601.
- [64] W.C. Oliver y G.M. Pharr. *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having ultra-fine Microstructures* (1993) 417.
- [65] J. Menčík, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, M. V. Swain, *J. Mater. Res.*, 12 (1997) 2475 – 2484.
- [66] Yeon-Gil Jung, B. R. Lawn, M. Martyniuk, H. Huang, X. Zhi Hu, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 3076 – 3080.
- [67] E. Le Bourhis, *Vacuum*, 82 (2008), 1353 – 2359.
- [68] B. D. Fabes, W. C. Oliver, R. A. McKee, F. J. Walker, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 3056 – 3064.
- [69] S. Min Han, R. Saha, W. D. Nix, *Acta Materialia*, 54 (2006) 1571 – 1581.
- [70] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, *Surf. & Coat. Technol.*, 99 (1998) 171 – 183.
- [71] J. Chen, S. J. Bull, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 5401.
- [72] T. Scholz, G. A. Schneider, J. Muñoz-Saldaña, M.V. Swain, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 3055.
- [73] T. W. Scharf, H. Deng, J. A. Barnard, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (1997) 963.
- [74] J. S. Field, M. V. Swain, R. D. Dukino, *J. Mater. Res.*, 18 (2003) 1412.
- [75] J. Malzbender, G. de With, *Surf. Coat. Technol.*, 135 (2000) 60.
- [76] N. Iwashita, J. S. Field, M. V. Swain, N. Ohta, S. Bitoh, *Carbon*, 39 (2001) 1525.
- [77] J. Malzbender, G. de With, *Surf. Coat. Technol.*, 154 (2002) 21 – 26.
- [78] J. Malzbender, G. de With, J. M. J. den Toonder, *Thin Solid Films*, 366 (2000) 139 – 149.

- 
- [79] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981) 536 – 538.
- [80] R. F. Cook, B. R. Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 787 – 817.
- [81] J. den Toonder, J. Malzbender, G. de With, R. Balkenende, *J. Mater. Res.*, 17 (2002) 224 – 233.
- [82] A. Ferchichi, S. Calas-Etienne, M. Smaïhi, P. Etienne, *J. Non-Crys Solids*, 354 (2008) 712 – 716.
- [83] X. Li, D. Diao, B. Bhushan, *Acta Materialia* 45 (1997) 4453.
- [84] J. Chen, S. J. Bull, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 1 – 7.
- [85] J. Chen, S. J. Bull, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 890 (2006) Y0202.
- [86] D. Roylance, *Engineering Viscoelasticity*, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, (2001).
- [87] R. S. Lakes, *Rev. Sci. Instrum.*, 75 (2004) 797 – 810.
- [88] D.W. Robinson, *J. Sci. Instrum.*, 32 (1955) 2 – 6.
- [89] L. Cheng, X. Xia, W. Yu, L. E. Scriven, W. W. Gerberich, *J. Polym. Sci. B*, 38, (2000) 10.
- [90] M. L. Oyen, R. F. Cook, *J. Mater. Res.*, 18 (2003) 139 – 150.
- [91] C.Y. Zhang, Y. W. Zhang, K. Y. Zeng, L. Shen, Y. Y. Wang, *J. Mater. Res.*, 21 (2006) 2991 – 2999.
- [92] M. L. B. Palacio, T. Scherban, B. Sun, J. Xu, W. W. Gerberich, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 695 (2002) L3.15.
- [93] C. A. Tweedie and K. J. Van Vliet, *J. Mater. Res.*, 21 (2006) 1576 – 1589.
- [94] S. Magonov, en H. Fuchs, M. Hosaka, B. Bhushan (Ed.): *Near-Field Scanning Microprobe Techniques*, Springer (2003) 207 – 251.
- [95] U. Rabe, en B. Bhushan, H. Fuchs (Eds.): *Applied Scanning Probe Methods II, Scanning Probe Microscopy Techniques*, Springer, (2006) 37 – 90.
- [96] A. Briggs, *Microscopy Handbook*, Oxford University-Royal Microscopical Society, 1985.
- [97] M. Kopyncinska-Müller, A. Caron, S. Hirsekorn, U. Rabe, H. Natter, R. Hempelmann, R. Birringer, W. Arnold, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 222 (2007) 471.

- 
- [98] I.M. Hutchings, En G. W. Stachowiak (Ed.), *Wear, Materials, Mechanisms and Practice, Tribology in Practice Series*, Wiley, England, (2005) 1 – 7.
- [99] K. Kato, En G. W. Stachowiak (Ed.), *Wear, Materials, Mechanisms and Practice, Tribology in Practice Series*, Wiley, England, (2005) 9-18.
- [100] W. A. Glaeser, Battelle, In: H. Kuhn, D. Medlin (Ed.) *ASM Handbook, Vol. 8 Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, OH, USA, (2000) 346 – 348.
- [101] J. Larsen-Basse, en: *ASM Handbook, Vol. 18 Friction, Lubrication, and wear Technology*, ASM International, OH, USA, (1997) 27 – 38.
- [102] K. Holmberg, A. Mathews, En G. W. Stachowiak (Ed.), *Wear, Materials, Mechanisms and Practice, Tribology in Practice Series*, Wiley, England, (2005) 123 – 132.
- [103] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *Thin Solid Films*, 154 (1987) 403 – 416.
- [104] Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705.
- [105] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (Editores), En: *Polymer Handbook*, 4ta Ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, (1999) V/88.
- [106] F. Meschke, O. Raddatz, A Kolleck, G. A. Schneider, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 353.
- [107] F. Cardarelli, *Materials Handbook: a concise desktop reference*, 2nd Ed., Springer, New-York NY, (2008) 665.



EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. JOSEFINA ALVARADO RIVERA TITULADA: "PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS CERÁMICO-POLÍMERO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECIOCHO DÍAS DEL MES DE ENERO DE DOS MIL DIEZ.



Dr. Juan Muñoz Saldaña



Dr. Rafael Ramírez Bon



Dr. Luis Gerardo Trápaga Martínez



Dr. Francisco Espinoza Beltrán



Dr. José Martín Yáñez Limón



Dr. José de Jesús Pérez Bueno

