



**UNIVERSIDAD MCHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS TRIBOLÓGICAS
A PARTIR DE LA
REACCIÓN DE DISULFURO DE
DIETILO SOBRE HIERRO**

TESIS presentada por:

TEOXAHUAL OCAMPO MACÍAS

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO DE CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Mich.

Abril 2008

RESUMEN

Por

Teoxahual Ocampo Macías

Febrero 2008

CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS TRIBOLÓGICAS A PARTIR DE LA REACCIÓN DE DISULFURO DE DIETILO SOBRE HIERRO

Los procesos de lubricación en régimen de capa límite, denominados “extreme-pressure” (EP), generan temperaturas de contacto muy elevadas, alcanzando hasta 1000 K o más altas. En estos procesos ocurren por una reacción química entre los aditivos lubricantes y las superficies lubricadas. La reacción produce una película sólida que evita el contacto directo entre las superficies. Los aditivos usados en estos procesos son moléculas que comúnmente contienen cloro, fósforo y/o azufre.

El presente trabajo estudia la cinética de formación de películas sólidas formadas a partir de la descomposición térmica del disulfuro de dietilo (molécula modelo de aditivos que contienen azufre) sobre hierro. Los experimentos se realizaron en una microbalanza monitoreando el cambio de peso en función del tiempo, a presión constante del disulfuro, ~4 Torr, y en un intervalo de temperatura de 658-768 K. El crecimiento presenta una cinética en la que, a las temperaturas más bajas de reacción, el crecimiento es lineal; conforme la temperatura se incrementa, se transforma en un crecimiento parabólico. El paso controlante del crecimiento lineal es la reacción del aditivo en la superficie / interfase, mientras que el paso controlante del crecimiento parabólico es la difusión de iones a través de la película formada. El análisis de los datos experimentales arroja una energía de activación para la etapa controlada por difusión de 16.40 ± 1.50 kcal/mol y para la etapa controlada por la reacción de 10.40 ± 0.60 kcal/mol.

La naturaleza química y morfología de la película fue determinada por microscopía de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopia Raman.

Se encontró que la película formada es altamente cristalina y consiste de FeS (troilita) e incorpora partículas de carbón de $\sim 45 \text{ \AA}$ de diámetro. La morfología de la película presenta una transición de una estructura granular y porosa a una estructura columnar y compacta conforme se aumenta la temperatura de reacción.

SUMMARY

By

Teoxahual Ocampo Macías

February 2008

GROWTHING KINETIC OF TRIBOLOGYC FILMS BY THE DIETHIL DUSIPHUR ON IRON REACTION.

In the boundary lubrication regime, called “extreme-pressure” (EP), elevated contact temperatures, 1000 K or higher, can be attained. In these conditions, a chemical reaction between the lubricant additive and the lubricated surfaces takes place. The product of this reaction is a solid film which protects avoids direct contact of the surfaces. Common lubricant additives are molecules containing chlorine, phosphorous and/or sulfur.

The present research work studies the growth kinetics of solid films formed from the thermal decomposition of diethyl disulfide as a model molecule of those lubricant additives containing sulfur. Experiments were carried out using a microbalance which is able to monitor the mass change as a function of time at a constant disulfide vapor pressure (~4 Torr) in a temperature interval of 658-768 K. The growth exhibits a kinetics where, at low reacting temperatures, the growth is linear; as the temperature is increased, it turns into a parabolic growth. The rate limiting step for the linear growth is the reaction at the surface / interface. The rate limiting step for the parabolic growth is the diffusion of ions through the growing film. Analysis of the experimental data gave an activation energy for diffusion of 16.40 ± 1.50 kcal/mol and an activation energy for reaction of 10.4 ± 0.60 kcal/mol.

The chemical nature and the morphology of the films was determined using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. It was found that the film was highly crystalline consisting of FeS (troilite) and incorporating small carbon particles of ~ 45 Å in diameter. The morphology showed a

transition from a granular and porous morphology to a columnar and compact morphology as the temperature was increased.

ÍNDICE

Resumen	iii
Summary	v
Lista de tablas	vi
Lista de figuras	vii
Agradecimientos	viii
Dedicatoria	ix
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Origen del Problema	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Justificación	3
1.3 Alcance del proyecto	4
1.4 Hipótesis	5
Capítulo 2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Generalidades	6
2.1.1 ¿Qué es la tribología?	6
2.1.2 Reseña histórica de la tribología	7
2.1.3 Importancia de los procesos de lubricación ...	9
2.1.4 Descripción de los mecanismos de lubricación ...	10
2.1.5 Aditivos Lubricantes <i>Extreme-Pressure</i>	12
2.1.6 Estudios realizados con aditivos <i>Extreme-Pressure</i>	12
2.1.7 Formación de película sólidas sobre una superficie metálica	14
2.1.8 Teorías de la cinética de crecimiento de películas Sólidas	16
2.2 Antecedentes	18
2.2.1 Estudios de la cinética de crecimiento con aditivos modelo EP	18
Capítulo 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
3.1 Materiales	42

3.1.1 Muestra de hierro	42
3.1.2 Disulfuro de dietilo	42
3.2 Microbalanza	21
3.2.1 Descripción de la microbalanza	21
3.2.2 Experimentos en la Microbalanza	37
3.3 Técnicas de caracterización	25
3.3.1 Radiaciones electromagnéticas	25
3.3.2 Espectroscopía Raman	40
3.3.3 Difracción de Rayos X	40
3.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido	40
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1 Resultados	44
4.2 Discusión	53
Conclusiones	62
Recomendaciones	64
Bibliografía	65

LISTA DE TABLAS

3.1	Análisis ICP del hierro por Aldrich Chemical Company.	42
3.2	Propiedades físicas del disulfuro de dietilo.	43
4.1	Análisis elemental por EDAX de las películas formadas por la descomposición térmica de disulfuro de dietilo sobre hierro.	53

LISTA DE FIGURAS

2.1	Representación de un sistema tribológico.	6
2.2	Pintura mural de la gruta El Bersheh.	7
2.3	Regimenes de lubricación.	11
2.4	Etapas de la formación de una película sobre un metal.	15
3.1	Componentes del equipo de medición.	21
3.2	Esquema general de la microbalanza.	22
3.3	Diagrama de la microbalanza.	23
3.4	Diagrama esquemático de la unidad de peso.	24
3.5	Componentes del equipo experimental	
3.6	Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones en estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.	27
3.7	Banda Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.	29
3.8	Esquema de la óptica de un espectrómetro Raman-FT. (LN ₂ = nitrógeno líquido).	30
3.9	Derivación de la Ley de Bragg, d es la distancia entre planos atómicos..	32
3.10	Geometría de un difractómetro de rayos X	34
3.11	Imagen del difractómetro de rayos X D5000 Siemens	
3.12	Esquema de las diversas interacciones cuando un haz de electrones interactúa con una muestra sólida.	35
3.13		
2.15	Representación esquemática del microcopio electrónico de barrido.	36
3.1	Componentes del equipo experimental, a) unidad de medición de peso, b) horno empleado para modificar las temperaturas, c) sistema conectado a la bomba de vacío y d) software de adquisición de datos del crecimiento de películas.	39
3.2	41
3.3	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).	41

4.1	Gráfica de espesor de película en función del tiempo para la descomposición de disulfuro de dietilo sobre hierro utilizando una microbalanza a diferentes temperaturas. La temperatura de reacción se indica junto a cada curva.	47
4.2	Espectros Raman de películas formadas a partir de la descomposición térmica de disulfuro de dietilo sobre hierro a 768 K y tiempos de reacción distintos.	48
4.3	Patrones de difracción de rayos X de películas formadas por la reacción disulfuro de dietilo / hierro. Las temperaturas y los tiempos de reacción se indican a la derecha de cada espectro.	50
4.4	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas de FeS formadas sobre la superficie de hierro. Las temperaturas a las que se llevaron a cabo se muestra en la parte superior izquierda y en la parte inferior derecha aparece el tamaño de la imagen.	52
4.5	Grafica de Arrhenius de $\ln(A)$ versus $1/T$ tomados de los datos de la Figura 4.1.	59
4.6	Gráfica de Arrhenius de $\ln(B)$ versus $1/T$ tomados de los datos de la Figura 4.1.	60

DEDICATORIA

El presente trabajo lo dedico de todo corazón a:

Mis Padres

Elvia Macías Villalobos y Eduardo Ocampo Ontiveros por ser los pilares en mi hermosa vida y enseñarme que de los tropiezos y errores podemos aprender a ser mejores, por los valores que me han formado y ser quien soy, por ser personas de bien y defensores de sus ideas, por ser mis papás; los quiero mucho y amo.

A mis hermanos

Quetzalcoatl Lenin, Xochiquetzalli, Tupác Amaru y Tonatiu que han formado una parte básica de mi vida, de mi pensamiento y crecimiento como persona, con los que he aprendido entre otras cosas que el amor es mayor que las diferencias de pensamiento, me alegra ser parte de ustedes, los amo a todos por igual y les deseo mucha felicidad.

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Que a través de la Facultad de Ingeniería Química y la División de Estudios de Posgrado de la misma facultad fueron la parte básica en la formación académica y humana que recibí durante mi preparación en la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, a los catedráticos que me impartieron clases: Dr. Javier Lara, Dr. Jaime Espino, Dr. Rafael Maya, M. en C. Rodolfo Ruíz, Dr. Luís Ignacio Salcedo, Dr. Agustín Jaime Castro, Dr. Miguel Ángel Morales.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES AVANZADOS CIMAV

Por las facilidades que me brindaron para desarrollar mi proyecto de investigación, apoyo de los equipos requeridos, así como por el tiempo otorgado para caracterización de mis experimentos. En especial, a los Drs. Gabriel Alonso Núñez y Francisco Paraguay Delgado, por el apoyo y la confianza brindada; a los técnicos: Ing. Carlos Órnelas, Ing. Luís de la Torre, Ing. Wilber Antuñez por su apoyo en la caracterización de mis experimentos.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Por el apoyo económico recibido durante el desarrollo de mi trabajo de tesis realizado en la Maestría de Ciencias en Ingeniería Química.

AL DR. JAVIER LARA ROMERO

Asesor principal de mi tesis, por ser un asesor ejemplar al poner todo su empeño en la orientación, apoyo y amistad incondicional durante el desarrollo de este proyecto; que realizó todo lo que estuvo en sus manos para la realización y terminación de mi tesis.

AL COMITÉ TUTORIAL DE ESTE TRABAJO DE TESIS

Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Horacio González Rodríguez, Dr. Mariana Ramos Estrada, Dr. Rafael Maya Yescas, por su atención, orientación y sugerencias para este trabajo.

A MIS COMPAÑEROS DE LA MAESTRÍA

Ing. Eunice Vargas Viveros, Ing. Martín Rojas Campanur, Ing. Julio Cesar Calva Yáñez, M.en C. Beatriz Adriana Martínez Lara, M. en C. Pedro Navarro Santos, M. en C. Francisco Javier Sánchez Ruiz, Ing. Xiomara Madrigal Medina, M. en C. Gladis Jiménez García, Ing. María Esther Geldis Mendoza, Ing. Fernando Huerta Hernández, Ing. Manuel Robles Melgarejo, por su amistad y apoyo en el transcurso de nuestra maestría; gracias a ustedes pase un agradable y entusiasta trabajo de investigación.

A MIS AMIGOS

Diana Vega, Selene, Guillermo Martínez, Joel Martínez, por su amistad incondicional y agradable compañía en los momentos buenos y malos; además ser parte motivadora en los proyectos de mi vida.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Origen del problema

El campo de la tribología ha experimentado un crecimiento importante en las últimas dos décadas, debido a las implicaciones económicas que representan los procesos que involucran fenómenos de fricción, lubricación y desgaste [1]. Una tendencia actual en el desarrollo de nuevos lubricantes “extreme-pressure”, EP, es incorporar azufre y/o fósforo a diversos aceites vegetales con la finalidad de disminuir el impacto ambiental que estos aditivos puedan representar [2]. Los hidrocarburos clorinados o sulfurizados son familias de aditivos que se utilizan en lubricantes EP económicos y ampliamente utilizados en la industria de manufactura de piezas metálicas en procesos de contacto severo. Estos aditivos reaccionan en la interfase formando una película sólida que evita el contacto directo entre las superficies involucradas. La necesidad de entender como se comportan químicamente estos compuestos cuando son sometidos a condiciones de presión y temperaturas extremas y proponer nuevos aditivos que respondan a las exigencias de productividad, calidad y protección al ambiente continúa siendo una motivación significativa y una ventana de oportunidad en el área de tribología.

Este proyecto busca entender la naturaleza de las reacciones químicas de aditivos modelo que contienen azufre en interfaces sometidas a contactos severos. Se evaluará la cinética de crecimiento de películas sólidas tribológicas de la reacción de disulfuro de dietilo con superficies de hierro en un intervalo de temperatura de reacción de 658-768 K. Las películas sólidas tribológicas se analizarán con técnicas espectroscópicas y de caracterización superficial para determinar su naturaleza química y morfología.

1.2 Objetivo

1.2.1. Objetivo general

Establecer los factores controlantes en la cinética del crecimiento de la película sólida formada por la reacción disulfuro de dietilo / hierro.

1.2.2 Objetivos particulares

- a) Evaluar la cinética de formación de películas sólidas a partir de la descomposición térmica del disulfuro de dietilo sobre superficies de hierro de alta pureza utilizando una microbalanza. Obtener la dependencia del crecimiento respecto a la temperatura de reacción en función del tiempo, manteniendo la presión de vapor inicial de disulfuro de dietilo constante para cada temperatura.

- b) Proponer un modelo que describa los resultados experimentales y que permita determinar las etapas determinantes en el crecimiento de las películas sólidas formadas por la reacción disulfuro de dietilo / hierro.

- c) Evaluar la naturaleza química las películas tribológicas formadas utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM/EDAX), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman.

1.3 Justificación

La Sociedad de Ingenieros en Tribología y Lubricación (STLE) han revelado que una tercera parte de la energía mundial que se consume, es debido a la fricción o rozamiento [3]. En la actualidad el consumo de lubricantes está cambiando hacia la utilización de productos de mayor calidad con mejores propiedades lubricantes, más eficientes en los procesos que son utilizados y que además no afecten el medio ambiente, proyectando un crecimiento sostenido de consumo de estos materiales en países en vías de desarrollo, así como una mayor necesidad de realizar investigaciones en este campo. De acuerdo a las proyecciones de crecimiento, se indica que países como, China, India, Rusia, Brasil y México prometen crecimientos en el consumo de lubricantes de 3 a 6% anual por los próximos 5 años [4]. En nuestro país, este consumo se realizará principalmente a través de importar dichos materiales, pues no se cuenta con tecnología propia para el desarrollo de los mismos. Al mismo tiempo se proyecta que el costo de los aditivos lubricantes será mayor cada año de acuerdo a lo que ha venido aconteciendo en años anteriores [5]. Estos hechos demandan acciones para desarrollar productos propios y evitar la importación excesiva de estos materiales. Para lograrlo, será necesario desarrollar proyectos que permitan entender el comportamiento de estos materiales y poder así proponer alternativas de desarrollo propio.

La evaluación de los diferentes mecanismos de reacción utilizando moléculas modelo de aditivos lubricantes y la aplicación de las técnicas de caracterización propuestas en este proyecto constituyen un modelo experimental efectivo que puede ser valioso para el desarrollo de nuevos lubricantes.

1.4 Alcance del proyecto

Este proyecto busca entender la naturaleza de la reacción química entre compuestos modelo que contienen azufre, que representen aditivos lubricantes EP comerciales, sobre superficies de hierro mediante la evaluación de la cinética de crecimiento de películas sólidas. Se pretende establecer un modelo que represente las observaciones experimentales del crecimiento de películas por la reacción disulfuro de dietilo / hierro, y posteriormente caracterizar las películas formadas utilizando técnicas espectroscópicas y microscópicas. Los resultados de este estudio servirán como base para entender la química que presenten compuestos más complejos en la familia de disulfuros de alquilo.

1.5 Hipótesis

La reacción de descomposición de la molécula de disulfuro de dietilo sobre hierro a condiciones altas de temperatura permitirá la formación de una película constituida principalmente de FeS y partículas de carbón sobre la superficie metálica presentando un mecanismo cinético de crecimiento en una combinación de lineal-parabólico.

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordarán tres aspectos en el desarrollo del presente trabajo: marco teórico, antecedentes y descripción de los equipos y técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Generalidades

Esta parte tiene como objetivo mostrar una breve recopilación de conocimientos previos con la finalidad de obtener una conceptualización adecuada del presente proyecto.

2.1.1 ¿Qué es la tribología?

La palabra *tribología* proviene del griego “tribos” (frotamiento) y “logos” (estudio), por lo tanto la tribología es un estudio de la fricción. La definición académica más aceptada es: “tribología es la ciencia y la tecnología de la interacción de las superficies con movimientos relativos a ellas” (Figura 2.1) [6].

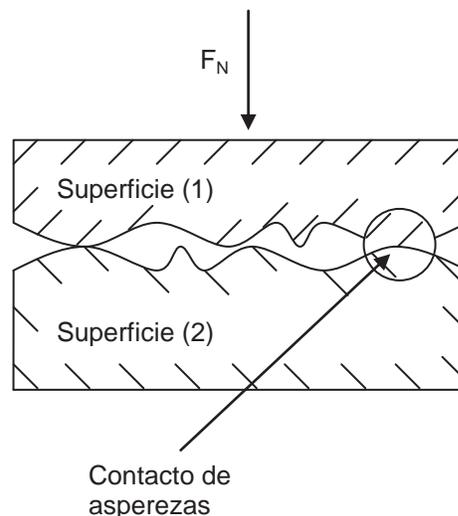


Figura 2.1 Representación de un sistema tribológico.

Este campo ha experimentado un crecimiento importante en las últimas dos décadas debido a las implicaciones económicas que representan los procesos que dependen de los fenómenos de fricción, lubricación y desgaste. El desarrollo de nuevos materiales con mayor resistencia al desgaste, la síntesis de nuevos aditivos que reduzcan fricción y desgaste, así como la formulación de nuevos lubricantes que sean más compatibles con el ambiente son actividades que comúnmente se desarrollan en este campo [7-11].

2.1.2 Reseña histórica de la tribología

Sería muy difícil definir cuál fue la época en el que el hombre inició su lucha contra los fenómenos de fricción y desgaste. Las primeras aplicaciones debieron ser para generar calor y superar el desgaste y fricción en instrumentos rudimentarios. Lo que podemos afirmar es que desde sus comienzos se enfrentó a fenómenos de fricción y desgaste buscando disminuirlos o suavizarlos.

En murales antiguos se puede observar que ya se utilizaban lubricantes para disminuir estos fenómenos, como se observa en la pintura mural (Figura 2.2), encontrada en la gruta de El Bersheh (Bajo Egipto). Esta imagen tiene una antigüedad de 4 000 años y representa minuciosamente el traslado de un coloso de alabastro con unos rodillos sobre dos patines de madera. Se muestran 172 empleados en la tracción, un capataz derramando lubricante y otros tres que llevan lubricante de reserva.

Plinio el Viejo (23 a 79 d.C.) en su *historia natural* compiló una lista de aceites vegetales que se consideraban podían ser utilizados como lubricantes.

La lubricación con grasas (lubricación límite) y el estudio de la dinámica de la fricción recibió una atención especial desde hace ya muchos años. Un gran número de famosos investigadores realizó experimentos sobre lubricación: Leonardo da Vinci (1508), Amontons (1699), Euler (1748), Coulomb (1809). Amontons y Coulomb encontraron que la fuerza de fricción F que hay que vencer para mover un cuerpo

respecto a otro es proporcional a la carga normal aplicada P , es decir existe una constancia del cociente P/F , llamado coeficiente de fricción.

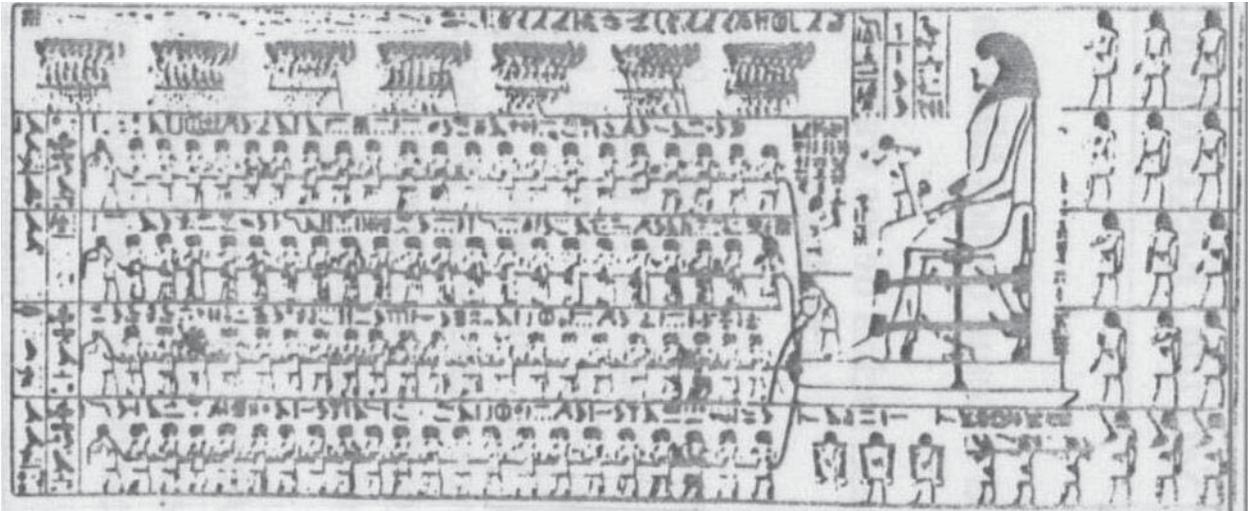


Figura 2.2 Pintura Mural de la gruta El Bersheh.

Los experimentos de Tower resultaron claves en el desarrollo de esta teoría. Tower estaba encargado de estudiar la fricción en los soportes de los carros de ferrocarril y de ver el mejor medio de lubricarlos. Observando que la presión generada al girar el eje era muy elevada. Lo que lo llevó a hacer un estudio de la distribución de presiones a lo ancho de un cojinete [12].

Kingsbury, en Estado Unidos, el ingeniero australiano Michel, Lasche y Stribeck, efectuaron pruebas y formularon una tesis sobre la lubricación de cojinetes, profundizando en los conocimientos para reducir los coeficientes de fricción y evidenciando la importancia de las nuevas técnicas de evaluación. Para el estudio de estos lubricantes, que tienen como finalidad proteger las superficies en contacto, se analiza el tipo de régimen de lubricación que presente, es decir, las condiciones termodinámicas que se desarrollarán durante el contacto de las superficies [14].

Durante la segunda guerra mundial (1939 a 1945), el Tercer Reich Alemán, a través de la Universidad Técnica de Dresde y con la colaboración de varios ministerios,

emprendió una intensa labor de investigación sobre los fenómenos de la fricción y el desgaste en los motores térmicos y sus consecuencias en el orden industrial y económico. De éste trabajo tomamos la siguiente cita: *“La economía de una nación puede quedar gravemente afectada por efecto de los desgastes excesivos de los elementos constitutivos de los motores y de la maquinaria de sus industrias, por lo que creemos que para lograr un mejor rendimiento y una mayor productividad, es preciso emprender una intensa campaña contra el desgaste y los fenómenos de la fricción”*.

Por lo tanto, desde estos tiempos se comenzó a reconocer a la tribología como una fuente de gran potencial para economizar los recursos financieros, materias primas y materiales energéticos, de aquí su gran importancia, haciéndose efectiva por muchos países la estimulación de las investigaciones en la fricción, la lubricación y el desgaste. La prolongación de la vida útil de los componentes mecánicos por medio del control del desgaste se ha convertido, durante la última década, en una importantísima herramienta para la reducción de los costos de producción en las industrias pesadas y medianas, mediante el monitoreo de control del desgaste como principal objetivo, ya sea en el diseño mecánico como en las operaciones de mantenimiento [13].

2.1.3 Importancia de los procesos de lubricación

En nuestras vidas la fricción es necesaria para realizar acciones como caminar, andar o frenar un vehículo, generar fuego, fabricar piezas, etc.; pero es completamente improductiva en los elementos de una maquinaria, los cuales podrían fallar catastróficamente si no se lubrican adecuadamente. La fricción es tan peligrosa que, aún utilizando un lubricante, si éste no es el adecuado, el proceso puede sufrir daños irreversibles.

El propósito de la lubricación es la separación de dos superficies con deslizamiento relativo entre sí, de tal manera que no se produzca daño entre ellas; se intenta con ello que el deslizamiento sea con el rozamiento más pequeño posible. Para

conseguir esto, se procura que haya una película de lubricante de espesor suficiente entre las dos superficies en contacto para evitar el desgaste.

En la mayoría de los casos el lubricante es un aceite mineral. En algunos casos se utiliza agua, aire o lubricantes sintéticos cuando hay condiciones especiales de temperatura, velocidad, etc. [14]. Las funciones básicas de un lubricante son las de reducir fricción, disipar calor y disminuir desgaste. El diseño de un lubricante para realizar estas funciones es una tarea compleja, que involucra un cuidadoso balance de propiedades, tanto del aceite base como de los aditivos [6].

Mediante el estudio adecuado de los diferentes tipos de películas lubricantes que se forman en los diversos procesos de contacto entre superficies y la selección correcta del lubricante, es factible lograr sistemas más productivos en las empresas que permitan no solamente competir sino también disminuir los altos niveles de contaminación a los cuales estamos expuestos hoy en día los seres humanos. Con la globalización, la industria moderna ha entrado en un mercado altamente competitivo que obliga a evaluar todos los procesos productivos para determinar sistemas de lubricación más rentables, o bien, la modificación de sistemas ya existentes, ya que de no hacerlo, a largo plazo, traerían graves perjuicios para inversionistas y trabajadores.

2.1.4 Descripción de los mecanismos de lubricación

El tipo de lubricación depende de las condiciones experimentales en el contacto, fundamentalmente en la carga o presión ejercida entre las dos superficies, las velocidades relativas entre ellas y la viscosidad del fluido lubricante. La combinación de de estas condiciones exhiben tres tipos fundamentales de regimenes de lubricación: a) hidrodinámico (hydrodynamic), donde las propiedades físicas del fluido determinan la naturaleza de la interacciones que se tendrán en el contacto; b) combinado (mixed), donde las condiciones de contacto son menos severas y existen fenómenos de adsorción-reacción; c) de capa límite (boundary), donde las cargas son elevadas, las

velocidades relativas pequeñas y el proceso está controlado por reacciones químicas entre los aditivos del fluido y las superficies expuestas [6], como se observa en la Figura 2.3.

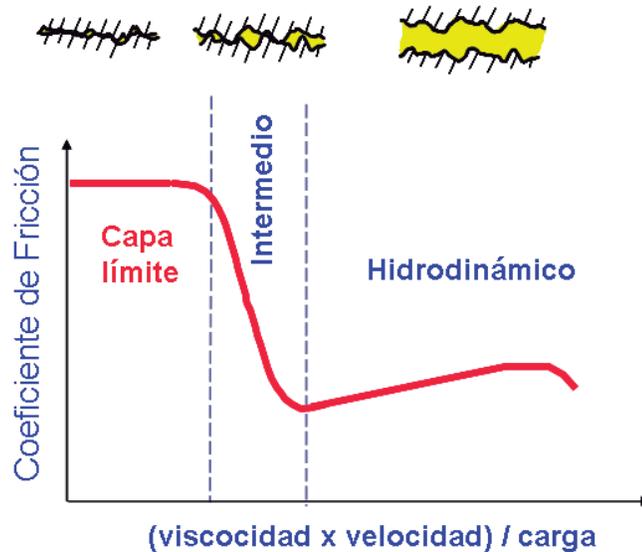


Figura 2.3. Regímenes de lubricación.

Blok y colaboradores [6] proponen una clasificación para lubricación de capa límite en base a las condiciones mecánicas predominantes, considerando cuatro tipos:

1. Lubricación de capa límite suave (baja presión y baja temperatura).
2. Lubricación de capa límite a alta temperatura.
3. Lubricación de capa límite a alta presión.
4. Lubricación de capa límite extrema (alta presión y alta temperatura).

Lo anterior nos indica que la temperatura y la presión son factores determinantes en la región de contacto. El Tipo 4 es llamado, por sus siglas en inglés, “extreme pressure” o “lubricación EP”. En éste régimen de lubricación, los compuestos que contienen cloro, azufre y/o fósforo encuentran su aplicación más importante.

2.1.5 Aditivos Lubricantes *Extreme-Pressure*

Los aditivos son sustancias químicas que se añaden en pequeñas cantidades a los aceites lubricantes para proporcionarles o incrementarles propiedades, o para reducir o suprimir otras que le sean perjudiciales.

En la práctica se ha encontrado que, bajo condiciones extremas de presión y temperatura, los aditivos de capa límite (boundary) tienden a ser inefectivos para ciertos procesos de contacto metal-metal, para lo cual es necesario el desarrollo de aditivos lubricantes EP. Los lubricantes EP se obtienen por la incorporación de aditivos específicos dentro de una base mineral de aceite. En la lubricación EP ocurre un ataque químico en las superficies como resultado de las temperaturas y cargas elevadas, lo que conduce a una rápida generación local de calor debido al contacto continuo de asperezas de ambas superficies y que, al entrar en contacto con los aditivos lubricantes, se produce la formación de productos de reacción que forman capas mono o polimoleculares, que se reconstruyen constantemente en los sitios de altas presiones por efectos de la fricción. De esta manera se impide el contacto metal-metal, previniendo el daño de las piezas en movimiento, reduciendo fricción y evitando desgaste. Las temperaturas en la interfase pueden ser 300°C o mayores en el caso de contactos acero-acero y la reacción ocurre entre el aditivo empleado y el metal [15]. Un óptimo en la concentración del aditivo EP puede generar una reducción rápida en la fricción, un largo y duradero comportamiento de baja fricción, sin acelerar el desgaste de las capas protectoras [14].

2.1.6 Estudios realizados con aditivos *Extreme-Pressure*

Se conoce que los compuestos que contienen cloro, azufre y/o fósforo son comúnmente empleados como aditivos en aceites lubricantes ya que presentan propiedades anti-desgaste y EP cuando reaccionan sobre superficies de hierro; donde es conocido que estas moléculas reaccionan y forman cloruros, sulfuros y fosfatos cuando interactúan con superficies de hierro. Algunos ejemplos de aditivos comerciales

que han sido objeto de múltiples estudios son: el disulfuro de dibencilo [16], olefinas sulfurizadas [17] y clorinadas [18], y el fosfato de tricrecilo [19] por mencionar algunos.

En el uso de alquilpolisulfuros y parafinas cloradas como aditivos lubricantes en aceites, se encontró que estos compuestos reaccionaron con la superficie metálica para formar sulfuros o cloruros, lo que generó en el material una mayor resistencia al desgaste, mejorando sus propiedades tribológicas [18, 20].

Las olefinas sulfurizadas (SO) y el fosfato de dibutilo (DBP) han sido empleados en aceites por décadas debido a que forman una película que contiene sulfuro de hierro, sulfato de hierro y fosfato de hierro, las cuales presentan propiedades extreme-pressure; además las características tribológicas demostraron que cuando se realiza una combinación en relación peso de SO y DBP tiene un fuerte impacto, ya que, se obtiene una mayor capacidad de soportar cargas más elevadas en el lubricante [21-23].

Dada la complejidad de estudiar las reacciones químicas de estas moléculas, una práctica común ha sido la de estudiar moléculas modelo que representen las funcionalidades químicas de estos compuestos. En este contexto, el fosfito de trimetilo es un compuesto modelo que representa la reactividad del fosfato de tricrecilo [24]. Otros estudios realizados con este mismo compuesto sobre Fe demuestran que a un calentamiento de 900 K, solo se detecta fósforo sobre la superficie [25].

Las parafinas clorinadas han sido representadas por moléculas simples que contienen cloro tales como dicloruro de dimetilo [26], cloroformo [27] y tetracloruro de carbono [28]. Las olefinas sulfuradas y el disulfuro de dibencilo han sido representadas por el disulfuro de carbono [29], disulfuro de dimetilo [30] y metil mercaptano [31]. Todas estas moléculas han sido estudiadas en su reacción con hierro para evaluar la cinética de crecimiento de películas sólidas formadas por la reacción.

2.1.7 Formación de película sólidas sobre una superficie metálica

La interacción entre la película lubricante y la superficie metálica se encuentra restringida a quimisorción. Sin embargo, las altas condiciones termodinámicas de los reactivos gaseosos y elevadas temperaturas, provocan que la capa pueda crecer e incorporarse a la estructura iónica característica del sustrato. Generalmente, un paso inicial crítico en el crecimiento de una multicapa, es el proceso de nucleación, tal como se observa en la oxidación del hierro así como en la oxidación y sulfatación del cobre [32].

Durante la formación de una película pueden ocurrir dos fenómenos, uno de reacción de la sustancia con el metal y otro de difusión de los iones de metal a través de la película formada. La velocidad del proceso de formación de la película será controlada por el paso más lento. Experimentalmente, esta velocidad puede ser determinada por mediciones, en función del tiempo: 1) por la cantidad de metal consumido o el espesor del metal residual, 2) la cantidad del aditivo consumido o la ganancia de masa en la muestra, y 3) el cambio en el espesor de la película.

El proceso de nucleación ocurre por la exposición progresiva de la superficie del metal al compuesto reactivo presentando diferentes etapas. La primera es la formación de una película quimiadsorbida y formación de un núcleo epitaxial seguida por una extensión lateral dentro de la película, hasta un crecimiento coherente de la película, como se observa en la Figura 2.4.

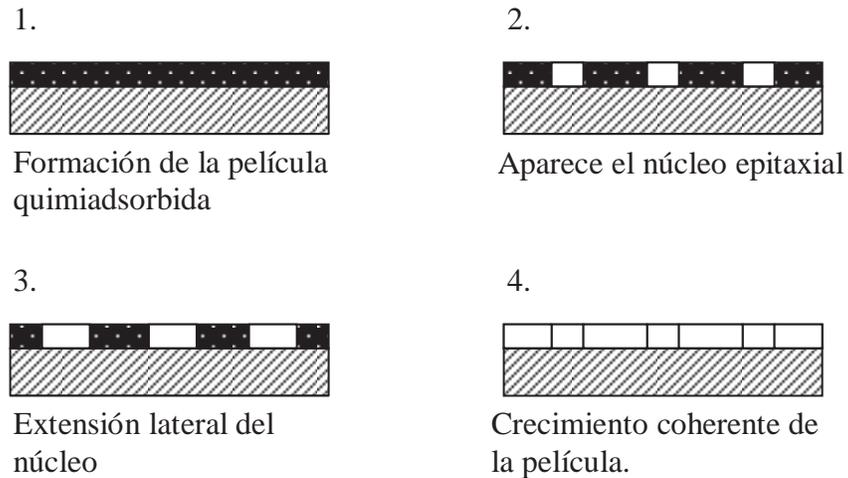


Figura 2.4. Etapas de la formación de una película sobre un metal.

Durante la oxidación de metales a altas temperaturas, la etapa de nucleación es seguida por la formación de una película continua de un producto de reacción localizado entre los dos reactivos, metal y gas. La reacción progresiva del metal requiere del transporte difusivo a través de la película. En los componentes químicos, iones de metal o especies electronegativas, esta difusión se debe a la naturaleza de los defectos, predominando en la película, así como iones vacantes en el metal ó iones de gas vacantes. Cuando la reacción ocurre en la interfase óxido de metal – gas, el flujo de iones de metal que salen es igual y en dirección opuesta al flujo de cationes vacantes que entran. Para una reacción que ocurre entre la interfase metal - película, el transporte de iones de gas y electrones prevalece.

Durante las etapas iniciales de reacción de un metal y la formación de una capa delgada de película, el paso predominante ocurre en la interfase de gas-película. Bajo esta condiciones, el transporte difusional de gas por la capa delgada de la superficie es bastante rápido, especialmente a altas temperaturas; sin embargo, la transferencia de difusión de la fase gas a la superficie se encuentra limitada por la velocidad de reacción de la superficie. Como resultado, se observa una velocidad de reacción lineal con respecto de la temperatura, especialmente a bajas actividades del gas.

2.1.8 Teorías de la cinética de crecimiento de películas sólidas

Se han realizado trabajos teóricos y experimentales sobre la reacción de metales con diversos gases para establecer una metodología en el comportamiento del crecimiento de películas sobre superficies metálicas, así como entender los procesos que se presentan durante el desarrollo de este tipo de fenómenos y con la finalidad de disminuir los efectos negativos como corrosión, desgaste, fricción, deformación, etc. A continuación se presenta un breve análisis de fenómenos.

Un buen número de trabajos experimentales indican que muchos metales muestran comportamientos similares cuando son expuestos a ambientes oxidantes a temperaturas suficientemente bajas. En estas condiciones se presenta una oxidación inicial extremadamente rápida, pero después de unos pocos minutos u horas disminuye a valores insignificantes, obteniendo una película de alrededor de 10-20 Å. El aluminio, cobre, hierro, bario y otros metales presentan un comportamiento similar en estas condiciones. Una primera explicación de este comportamiento fue dado por Mott y Cabrera [33], basada en la hipótesis de que existe un fuerte campo eléctrico en la película de óxido, debido a una diferencia de potencia entre el metal y el oxígeno adsorbido, en el cual los iones del metal son capaces de moverse a través de éste sin mucha dependencia de la temperatura. La teoría que explica la ley de crecimiento logarítmico es del tipo $1/X = A - B \ln t$, donde X es el espesor de la película a un tiempo t .

A altas temperaturas y espesores suficientemente grandes, el crecimiento puede presentar un comportamiento de ley parabólica ($X^2 = 2At$). La derivación de esta ley considera que: 1) el metal y el gas son solubles en la película formada, 2) que existe un equilibrio termodinámico local en la región metal-interface de película y película-interface gas, 3) las concentraciones del metal (o gas) son diferentes en las dos interfaces, 4) el metal y el gas se difunden a través de la película formada bajo un gradiente de concentración el cual es proporcional a $1/X$, la velocidad de crecimiento

esta dada por dX/dt y es proporcional a $1/X$, y la integración resulta en un ley parabólica.

En algunos casos los procesos de crecimiento de películas exhiben un comportamiento más complejo. Así, la oxidación del metal, puede ser controlada inicialmente por una reacción interfacial y entonces por difusión, después la película crecerá en un cierto espesor, lo que se manifestará como un comportamiento lineal seguido por un comportamiento parabólico.

2.2 Antecedentes

2.2.1 Estudios de la cinética de crecimiento con aditivos modelo EP

Diversos estudios orientados a establecer los mecanismos que regulan el crecimiento de películas tribológicas a partir de evaluar las reacciones químicas entre compuestos modelo y superficies de hierro han sido desarrollados por diversos investigadores en años recientes. A continuación se da una breve descripción de esos trabajos por su similitud con el desarrollo del presente trabajo.

La cinética de crecimiento y química superficial del dicloruro de dimetilo sobre hierro fue evaluada en una microbalanza por Huevo y colaboradores [26]. Ellos encontraron que el espesor de la película varía respecto del tiempo de una forma logarítmica. En este estudio se determinó que la película que se forma fue de FeCl_2 con la incorporación de partículas sólidas de carbono las cuales son responsables de “envenenar” la superficie bloqueando sitios activos para adsorción del dicloruro. Reportaron también una energía de activación para la etapa inicial de crecimiento de 7.5-9.7 kcal/mol.

La reacción del cloroformo sobre hierro también fue estudiada por Huevo y colaboradores [27]. En este estudio evaluaron la cinética de crecimiento en un intervalo de 561-646 K y se obtuvieron espesores de $\sim 10 \mu\text{m}$ a tiempos de reacción de 600

minutos. La cinética descrita en este caso fue similar a la del dicloruro de dimetilo, es decir, una cinética logarítmica. De igual manera, reportaron la formación de una película de FeCl_2 y partículas de carbono de $\sim 50 \text{ \AA}$.

Un tercer sistema relacionado con compuestos modelo de cloro sobre hierro fue el realizado por Lara y colaboradores en la reacción tetracloruro de carbono / hierro [28]. En este estudio reportaron que la cinética de crecimiento tiene un comportamiento lineal a temperaturas bajas de reacción, y este cambia a parabólico conforme la temperatura es más grande. Explicaron que el comportamiento lineal corresponde a una cinética cuyo paso limitante es la reacción del tetracloruro de carbono sobre la interfase de la película sólida. El comportamiento parabólico fue asociado a un proceso de difusión de iones como el paso limitante en el crecimiento. Se evaluó esta reacción en un intervalo de 510-639K y espesores de $\sim 10 \mu\text{m}$ fueron estimados después de 600 minutos de reacción. La energía de activación para la etapa de reacción fue de 18.3 kcal/mol y para la etapa de difusión de 21.5 kcal/mol

Referente a aditivos modelo que contienen azufre, se encontraron diversos trabajos que evalúan la reacción del disulfuro de carbono, metil mercaptano y disulfuro de dimetilo sobre hierro.

La reacción de disulfuro de carbono / hierro fue reportado también por Lara y colaboradores [29]. En este sistema se encontró una cinética lineal en el intervalo de temperatura de 623-776 K. Espesores de películas de hasta $50 \mu\text{m}$ fueron reportados después de 600 minutos de reacción. Se reportó que el producto de la reacción formó películas de FeS no estequiométrico. La energía de activación de la etapa de reacción fue de 12.4 kcal/mol.

La reacción metil mercaptano / hierro fue estudiada por Pareek y colaboradores [31]. En este estudio se encontró una cinética de transición lineal-parabólica similar a la encontrada para el tetracloruro de carbono. Se reportó la formación de pyrrotita (Fe_7S_8) con una estructura granular en la etapa inicial de la reacción, y una morfología columnar

conforme la película se hace más gruesa. Este estudio se realizó en el intervalo de temperatura de 523-773 K. La energía de activación para el proceso parabólico (temperaturas altas) fue de ~30 kcal/mol. No se reportó ningún valor de energía de activación para la reacción a bajas temperaturas (proceso lineal).

Un sistema similar al del presente trabajo fue realizado por Lara y colaboradores cuando evaluaron la reacción de disulfuro de dimetilo / hierro [30]. En este sistema se reporta una cinética lineal-parabólica, donde las energías de activación para la etapa de difusión fue de 54.5 kcal/mol y 37.6 kcal/mol para la energía de activación para la etapa de descomposición. Este estudio evaluó la reacción en un intervalo de temperatura de 525-575 K y se estimaron espesores de hasta 20 μm después de 1000 minutos de reacción. Reportaron también la formación de FeS no estequiométrico.

Capítulo 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta parte del proyecto, se explicará como se desarrollaron los experimentos, las condiciones de operación del sistema y el funcionamiento de la microbalanza; además, se especificarán los instrumentos, accesorios y equipos que fueron utilizados durante la realización del presente proyecto.

3.1 Materiales

Los materiales empleados para el desarrollo de los experimentos del crecimiento de películas, se muestran a continuación.

3.1.1 Muestra de hierro

Como muestras, se utilizaron láminas de hierro de 99.99% de pureza, con una masa molecular de 55.85 y un espesor de 0.25 mm; Adquirido por Aldrich Chemical Company. El hierro empleado es hierro metálico (Fe^0).

3.1.2 Disulfuro de dietilo

Se utilizó disulfuro de dietilo de 99.99% de pureza adquirido a Aldrich Chemical Company como compuesto modelo para realizar el crecimiento de películas tribológicas sobre hierro. La tabla 3.1 muestra las propiedades físicas de este compuesto.

Tabla 3.1 Propiedades físicas del disulfuro de dietilo.

Disulfuro de dietilo	
Masa molecular	122.25
Punto de fusión	40°C (140°F)
Punto de ebullición	151-153°C a 760 mmHg
Densidad	0.993
Presión de vapor a 25°C	4.28 Torr

3.2 Microbalanza

3.2.1 Descripción de la microbalanza

La microbalanza empleada para estos experimentos es una marca Cahn modelo D-200 manufacturada por Cahn Instruments, Inc. Está diseñada para pesos de 2.5 gramos y es sensible a cambios tan pequeños como de 0.1 microgramos (0.0000001 g). El equipo esta compuesto de tres componentes: la unidad de control, donde todos los controles de operación de la microbalanza son manipulados; la unidad de peso, donde la muestra es colocada y se obtiene el cambio de peso por efecto de la reacción estudiada y un preamplificador. Este equipo es operado a vacío y está montado en un soporte de aluminio para minimizar los posibles efectos del campo magnético durante las mediciones. El arreglo común de esto componentes se muestra en la figura 3.1.

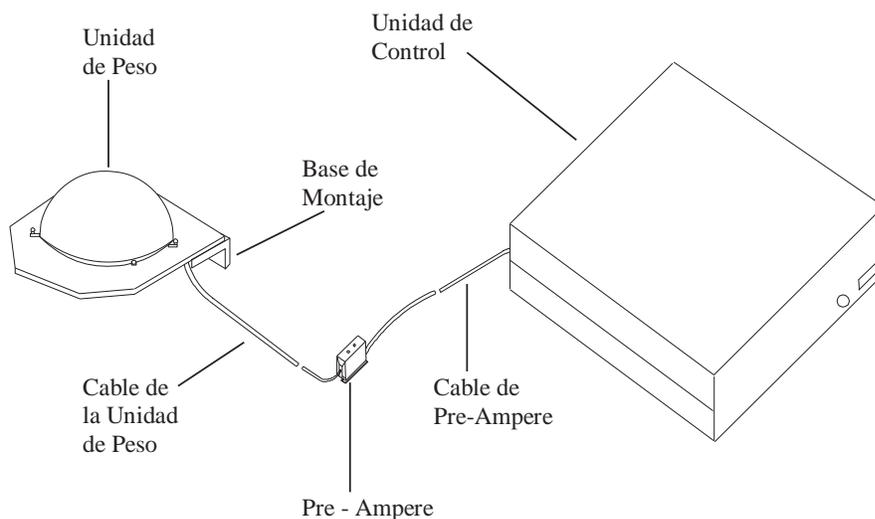


Figura 3.1 Componentes del equipo de medición.

La figura 3.2 muestra un esquema del el arreglo del sistema de reacción completo, el cual contiene una unidad de peso dentro de un domo de acero, una unidad de control, un suministro de potencia y una computadora personal. Una línea de vidrio para la corriente de gas esta conectada a la microbalanza que es empleada para

purificación, preparación y almacenamiento de todos los gases usados en los experimentos. Este es bombeado por debajo de una presión de 1×10^{-3} Torr. El vacío es monitoreado mediante un sensor de presión Varian Pirani 0531 conectada a un multicontrol.

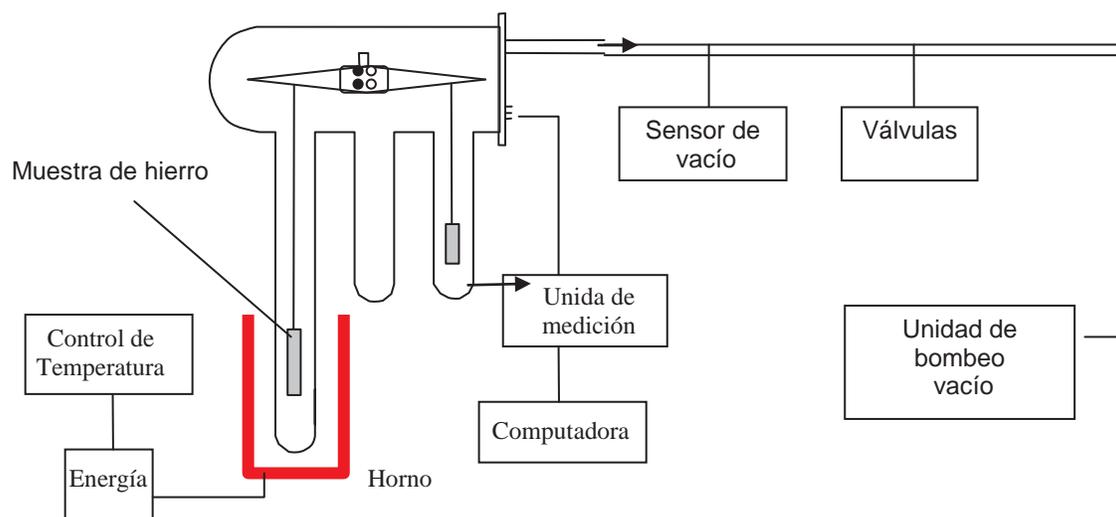


Figura 3.2 Esquema general de la microbalanza.

La microbalanza puede ser descrita como un transductor de corriente eléctrica a fuerza. Esta consiste de una barra delgada montada y sostenida en el centro de una bobina localizada dentro de un campo magnético permanente. La barra delgada tiene tres ganchos para suspender las muestras y el contrapeso correspondiente. En un extremo de la barra se localiza una fotocelda, la cual permite determinar la posición de la barra en equilibrio. Un diagrama de este equipo se muestra en la figura 3.3.

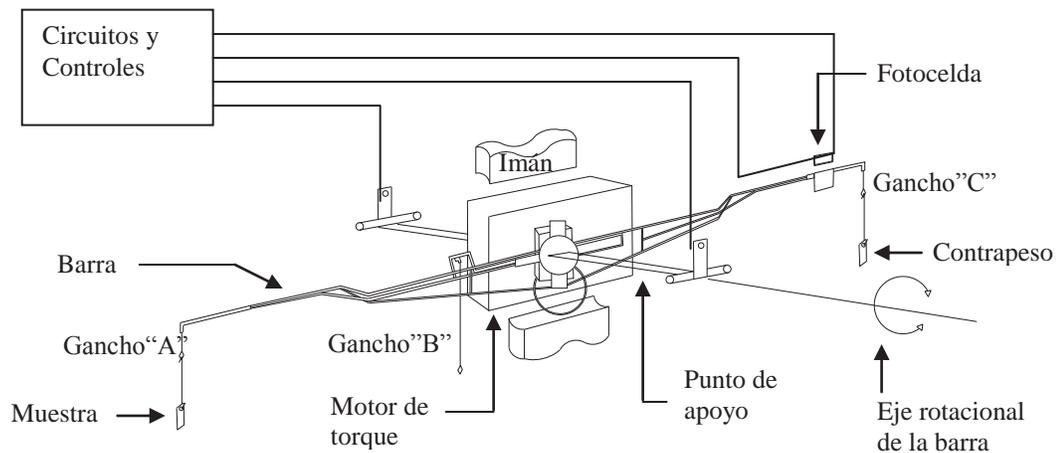


Figura 3.3 Diagrama de la microbalanza.

Los pesos o las fuerzas que se pueden medir son ejercidos sobre la muestra que se coloca en el gancho del lado izquierdo de la barra, la cual produce una fuerza alrededor del eje de rotación. Una corriente eléctrica que fluye en el motor de torque produce también una fuerza en el mismo eje que es igual y opuesta a la fuerza que experimenta la barra al estar en una posición de referencia. Esta posición es detectada por la fotocelda. Al incrementar la fuerza en la barra debido a la ganancia de peso en la muestra por efecto de la reacción, se requerirá una fuerza opositora más grande que será generada por el motor de torque para mantener a la barra en su posición de referencia. Así, la corriente necesaria para producir la fuerza que el motor de torque requiere para restablecer continuamente la posición de equilibrio es una medida directa de la fuerza que se ejerce sobre la barra. El proceso de calibración permite que esta corriente sea medida en unidades de peso (mg) o fuerza (dinas). La unidad de control procesa las señales provenientes de la unidad de peso, las cuales son amplificadas, digitalizadas, filtradas y convertidas a un formato que puede ser leído en una computadora personal.

En la figura 3.4 se muestra el ensamble de la unidad de peso. En el gancho izquierdo “A” se encuentra sostenida la muestra y por la mitad de la barra se encuentra sostenido el gancho “B”. En el gancho derecho “C” esta localizado el contrapeso, que sirve también para tarar la microbalanza. Los ganchos están compuestos de fibra de cuarzo, lo cual permite realizar reacciones a temperaturas muy elevadas. La muestra sostenida se encuentra dentro de un tubo de vidrio, el cual es introducido en un horno con el que se realizan los experimentos modificando la temperatura para cada corrida. Este tubo está compuesto de una entrada y salida de gas de la molécula que se utiliza como reactivo. El contrapeso, compuestos de las láminas de aluminio, igualmente se encuentran en un tubo de vidrio más pequeño. Ambos, están herméticamente cerrados para poder trabajar en condiciones de vacío.

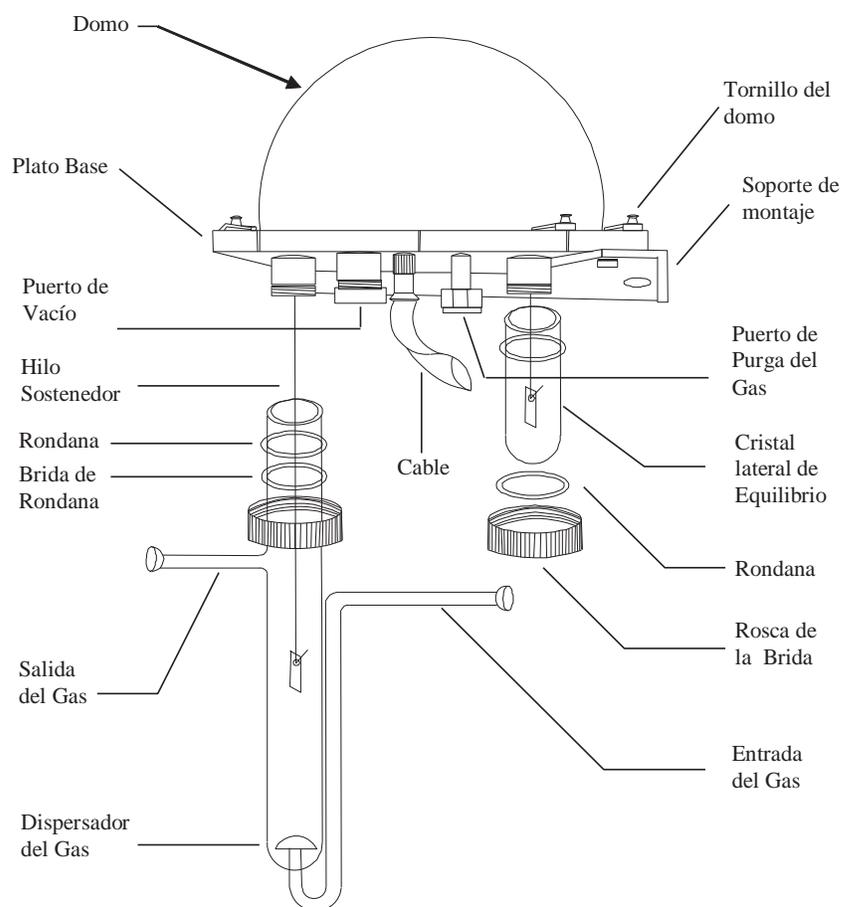


Figura 3.4 Diagrama esquemático de la unidad de peso.

3.2.2 Experimentos en la Microbalanza

Una vez instalado el sistema completo de experimentación (microbalanza y accesorios), se trabajó con una bomba de vacío Varian DS102, modelo LS80PR durante una hora, para garantizar la eliminación de oxígeno durante la reacción, la cual puede alcanzar una presión de $\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr. Posteriormente, se cerró la válvula que conecta a la bomba con el sistema de reacción; y así, lograr tener un sistema cerrado para llevar a cabo cada uno de los experimentos.

Para medir la cinética de crecimiento de películas sólidas a partir de la reacción disulfuro de dietilo / hierro, se utilizó una microbalanza Cahn Instruments, Inc., modelo D-200, la cual puede ser evacuada a $\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr usando una bomba mecánica de vacío. Una película delgada de hierro de alta pureza (99.99%, Aldrich) se coloca en uno de los brazos de la microbalanza, mientras que en el otro brazo se colocan unas láminas de papel aluminio para equilibrar el peso de la muestra en la balanza. Ambas, muestra y contrapeso, se encuentran encerradas herméticamente en unos tubos de cuarzo. La muestra es suspendida por una fibra de cuarzo dentro de uno de los tubos, el cual, es calentado mediante un horno tubular (Themolyne 1200) cuya temperatura puede ser controlada a ± 1 K. El disulfuro de dietilo en estado líquido (99.9%, Aldrich) se encuentra contenido en un tubo de vidrio que tiene una válvula; la cual está conectada mediante una manguera a la cámara de la microbalanza, para lograr el transporte del reactivo como gas. La válvula al estar abierta permite la salida del reactivo durante el desarrollo de los experimentos, y una vez cerrada, impide el escape del gas cuando se termina el experimento. Las corridas se realizaron por 12 horas cada una y los experimentos fueron duplicados; siendo necesario realizar experimentos a tiempos más cortos para conocer la composición y morfología de las películas formadas. Es importante denotar que el disulfuro de dietilo contenido se encuentra fuera de la cámara de la microbalanza. Los experimentos se llevaron a cabo con una alimentación constante de disulfuro de dietilo a la presión de vapor de ~ 4 Torr; para lo cual, era necesario abrir y cerrar la válvula en varias ocasiones durante el avance de los experimentos.

El cambio de masa que sufrió la película de hierro por efecto de la formación de la película sólida por reacción con el disulfuro de dietilo fue registrada en función del tiempo usando un sistema de colección de datos continuo (MicroScan-Acquisition Software, P/N 097-027701-01, Version 1.1) instalado en una computadora personal. Este cambio de peso es proporcional al espesor de la película tribológica formada.

Para evaluar la dependencia del crecimiento de la película tribológica con respecto de la temperatura, una vez evacuado el sistema, se abrió la válvula que mantiene almacenado el reactivo, el cual, se distribuyó en el sistema. Los experimentos se evaluaron a la presión de vapor de disulfuro de dietilo, se trabajó con las temperaturas de 658 K, 668 K, 723 K y 768 K. El área de cada muestra fue obtenida mediante mediciones directas de la misma. Los resultados se presentan como espesor de la película formada versus tiempo y la forma que se observen en estas gráficas dará información sobre los mecanismos que controlan el crecimiento en las diferentes condiciones de reacción. Una vez terminada la reacción, el sistema fue presurizado con aire para permitir que la lámina de hierro que reaccionó pueda ser removida de la microbalanza y colocada en un vial para sus subsecuentes análisis. En la figura 3.5 se muestran algunas imágenes de la microbalanza y accesorios utilizados.



Figura 3.5 Componentes del equipo experimental, a) unidad de medición de peso, b) horno empleado para modificar las temperaturas, c) sistema conectado a la bomba de vacío y d) software de adquisición de datos del crecimiento de películas.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Radiaciones electromagnéticas

Los métodos espectroscópicos se basan en los cambios de la intensidad y la longitud de onda de la energía radiante cuando esta interactúa con una muestra. Se caracterizan por producir espectros que se generan debido a transiciones entre los estados de energía característicos de la muestra analizada por efecto de la radiación. Los métodos ópticos más utilizados son los espectroscópicos y en la mayoría de ellos el mecanismo de interacción se basa en la absorción o emisión de energía.

La radiación electromagnética se puede definir como la propagación de energía a través del espacio sin el soporte de la materia. Clásicamente, el comportamiento de la radiación se ha atribuido a su naturaleza ondulatoria; ahora bien, existen fenómenos, como el fotoeléctrico, que no puede explicarse por la teoría ondulatoria, y que requieren que la radiación se comporte como pequeños haces de energía o como partículas, llamadas fotones. Existen algunos fenómenos como son la propagación de la luz en línea recta, la reflexión, la refracción y la dispersión Rayleigh, que pueden explicarse por ambas teorías. Se produce la radiación siempre que se acelera una partícula que se encuentra en un campo eléctrico y/o magnético. El campo produce entonces una perturbación que se mueve en el vacío con la velocidad de la luz y en otros medios con una velocidad algo menor.

Los diferentes tipos de radiación electromagnética se caracterizan generalmente por su longitud de onda λ o su frecuencia ν . La longitud de onda se define como la longitud de un ciclo, o bien como la distancia entre los máximos o los mínimos sucesivos. La frecuencia es el número de ciclos por segundo. Debemos señalar que la frecuencia es la única característica verdadera de una radiación dada, ya que la velocidad v y la longitud de onda λ dependen de la naturaleza del medio de propagación.

Todos los espectros pueden dividirse en tres tipos fundamentales: espectros de emisión, de absorción y Raman [34].

3.3.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que en pocos segundos nos proporciona información química y estructural de casi cualquier tipo de material, compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre la muestra sin ningún tipo de preparación especial [34].

Una de las ventajas de la espectroscopía láser consiste en su alta resolución espacial, es decir, su posibilidad de analizar áreas muy pequeñas (hasta unos micrones) de la muestra. Por otra parte, este método es rápido y no causa la destrucción de la muestra [35].

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con un potente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la radiación, se registra con un espectrómetro adecuado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (por lo general 90 grados). Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son del 0.001% de la intensidad del láser. La frecuencia a la cual es liberado éste fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 3.6.

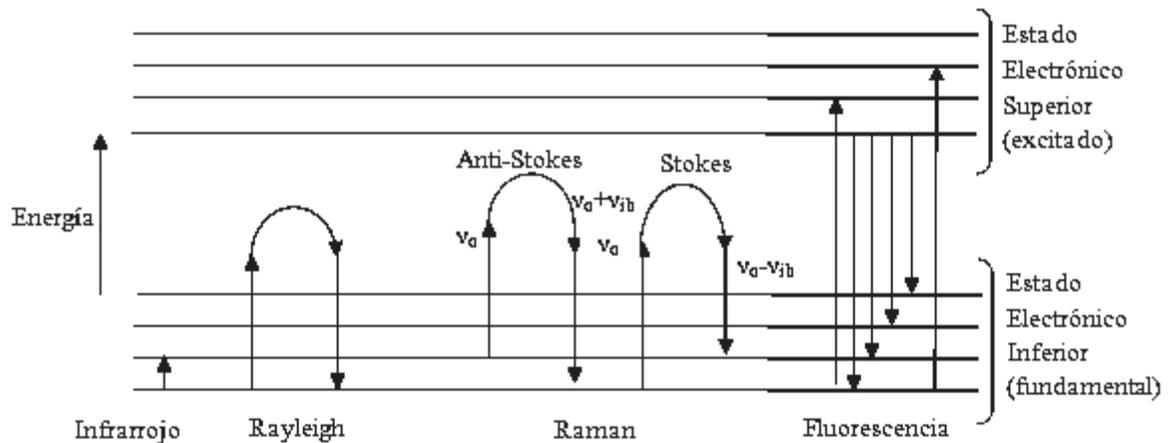


Figura 3.6 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones en estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

La radiación dispersada es de tres tipos que se denominan *Stokes*, *anti-Stokes* y *Rayleigh*. A continuación se da una breve descripción de estas líneas:

Si la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.

Si el resultado del fotón dispersado es una frecuencia distinta a la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe una transferencia de energía entre el fotón y la molécula); en este caso pueden darse dos fenómenos: si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a un estado permitido mayor a la que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes; si el fotón tiene una frecuencia mayor a la incidente, se produce una dispersión de energía de la molécula al fotón; lo que indica que la molécula, antes del choque no se encontraba en su estado vibracional

fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a éste estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes. Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman utiliza estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3.1)$$

El desplazamiento Raman es independiente de la frecuencia incidente ν_0 y la banda Rayleigh se toma como origen del eje. Así, en el eje de las abscisas aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\nu = (\nu - \nu_0) / c = 1 / \lambda \quad (3.2)$$

Como se observa en la figura 3.7, el espectro Raman [35] está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh [34].

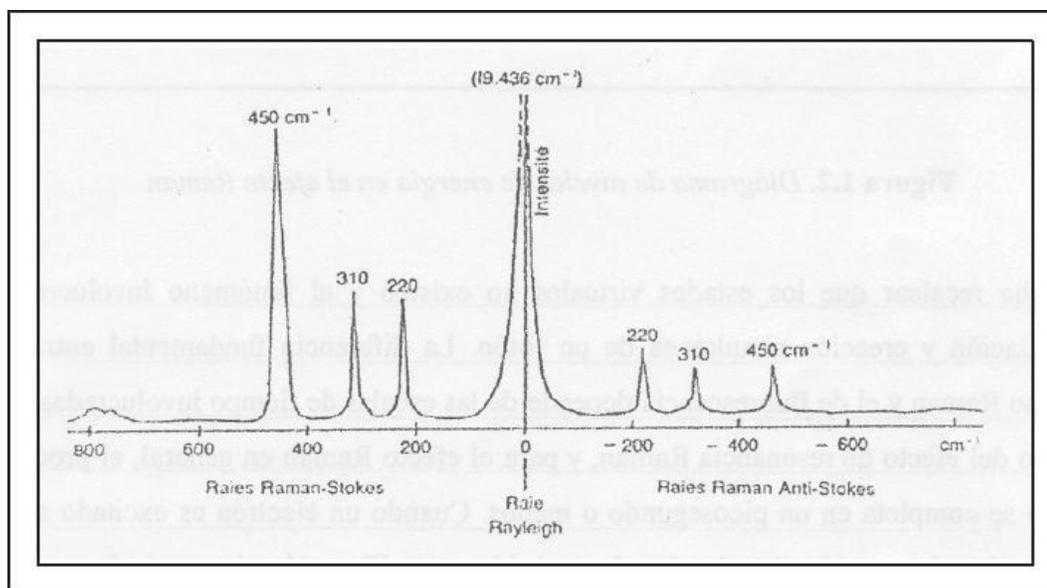


Figura 3.7 Banda Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.

En la espectroscopia Raman, la excitación espectral se realiza comúnmente, con radiación cuya longitud de onda es muy distinta a la de los picos de adsorción de la muestra.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variación de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Esta dispersión Raman, implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado electrónico fundamental. En su forma

distorsionada la molécula está temporalmente polarizada; es decir, se crea momentáneamente un dipolo inducido que desaparece por relajación y emisión.

La intensidad o potencia de un pico Raman normal depende en forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad del láser y de la concentración de los grupos activos, además de otros factores. Las intensidades Raman, por lo general, son directamente proporcionales a la concentración de las especies activas. Las medidas Raman proporcionan, además de la información respecto a la frecuencia y a la intensidad, un parámetro adicional que a veces es útil en la determinación de estructuras moleculares, denominado “cociente o razón de polarizabilidad y polarización”. El primer término describe la propiedad molecular que tiene que ver con la deformabilidad de un enlace. En cambio, la polarización es una propiedad del haz de radiación y describe el plano en el que vibra. Cuando los espectros Raman se excitan con una radiación polarizada en un plano (como es el caso cuando se utiliza una fuente láser), la radiación dispersada se encuentra parcialmente polarizada dependiendo de su polarización y del tipo de vibración responsable de la dispersión [34, 35]. La Figura 3.8 muestra la óptica de un espectrómetro Raman.

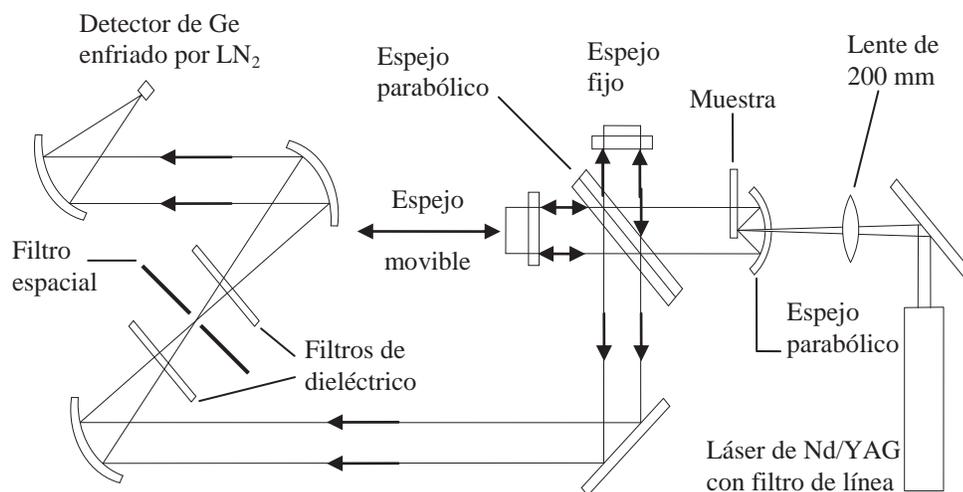


Figura 3.8 Esquema de la óptica de un espectrómetro Raman-FT. (LN₂ = nitrógeno líquido).

Para la caracterización de espectroscopía Raman se utilizó un micro-Raman Dilor, modelo Labram equipado con un láser de 20 mW de He-Ne a 632.8 nm, con un filtro holográfico diseñado por Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo superNotch-Plus), un unidad de movimiento controlada por una computadora, con una resolución de $0.1\mu\text{m}$, 2 aperturas intercambiables y microscopio con focal de 10, 50 y 100 aumentos. Todas las mediciones se llevaron a cabo en una cámara de temperatura, sin ninguna reparación de la muestra.

3.3.3 Difracción de Rayos X

La difracción es la deformación que experimentan las ondas cuando encuentran un obstáculo en su camino. Los rayos X se pueden difractar por una muestra cristalina la cual actúa como redes de difracción para los rayos X, ya que el interior de los cristales son obstáculos infinitos periódicamente dispuestos. La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el cual un gran número de átomos interaccionan.

Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de un tamaño de onda mucho menor. La unidad de medida en la región de rayos X es en angstrom (\AA), igual a 10^{-10} m y los rayos X utilizados para difracción están aproximadamente en un intervalo de $0.5\text{-}2.5\text{ \AA}$. Los rayos X ocupan una región entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético. Un cristal se define como un sólido compuesto de átomos, iones o moléculas colocados en un patrón periódico tridimensional. No todos los sólidos son cristalinos, algunos son amorfos, ya que, no presentan un arreglo regular interior de átomos, iones o moléculas.

Este método de análisis, usualmente no destructivo, requiere solo pequeñas cantidades de muestra (0.1 mg), la cual puede presentarse en forma de polvo, sección sólida, película delgada sobre sustratos, precipitado y residuo.

La difracción de rayos X es una técnica extremadamente importante en el campo de la caracterización de materiales, la cual permite obtener información a escala atómica de materiales cristalinos y no-cristalinos (amorfo). Los espacios interatómicos de los cristales son del orden de 1 Å. Los rayos X tienen ondas del alrededor de 1 a 2 Å. En el año de 1912 Max Von Laue descubrió el fenómeno de difracción de rayos X en cristales. En 1913, W. L. Bragg estableció las condiciones necesarias para la difracción mediante un camino matemático sencillo (Ley de Bragg), obteniendo la primera determinación completa de una estructura cristalina.

La ley de Bragg define las condiciones para obtener difracción de rayos X cuando éstos inciden sobre un material cristalino y es una ecuación básica de la cristalografía:

$$2d_{(hkl)}\text{sen}\theta = n\lambda \quad n = 1,2,3\dots \quad (3.3)$$

siendo $d_{(hkl)}$ la distancia (Å) entre los planos (hkl), θ el ángulo entre el haz incidente y colimado de rayos X y un plano atómico de la red cristalina, n es un número entero que da el orden de difracción, hkl son los índices de Miller asociados al plano, y λ es la longitud de onda de la línea característica de rayos X que se genera en el tubo de rayos X. La difracción Bragg solo puede ocurrir para ondas de $\lambda \leq 2d$ (como se muestra en la Figura 3.9). El ángulo de reflexión para un conjunto particular de planos (hkl) de la red es:

$$\text{sen}2\theta = 2\text{sen}^{-1}\left[\frac{\lambda}{2d_{(hkl)}}\right] \quad (3.4)$$

La reflexión ocurre solo en aquellos ángulos donde la dispersión desde planos sucesivos está en fase, y esto requiere que la diferencia de trayectoria sea un múltiplo entero n de la longitud de onda. [36]

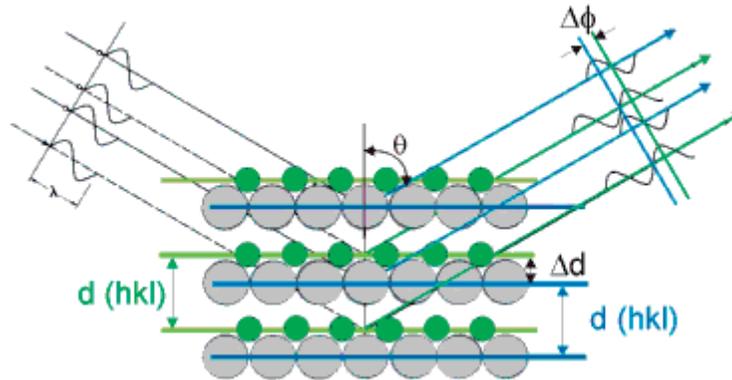


Figura 3.9 Derivación de la Ley de Bragg, d es la distancia entre planos atómicos.

El conocimiento de la estructura cristalina de los materiales es esencial para comprender las propiedades y como identificarlas, su comportamiento bajo varias condiciones, y para la caracterización del material en todas las etapas de su preparación. Los cristales actúan como rejillas de difracción de rayos X.

Los rayos X se producen mediante un transformador un voltaje (diferencia de potencial) entre un cátodo y un ánodo de algún metal. Al chocar los electrones contra el ánodo se frenan, perdiendo esa energía total o parcialmente. La energía perdida se emite en parte como radiación X. Estos equipos disponen de un generador de alta tensión (5000 vatios) que se suministran al tubo de rayos X, que es donde se produce la radiación. Cuando los electrones golpean el anticátodo se producen dos tipos de radiación X: blanca y característica. La blanca solo depende del voltaje que pasa por el cátodo. La característica depende del material del anticátodo, puede ser de Cu, Mo, etc Esta última radiación también se llama monocromática, y se debe a transiciones electrónicas en los átomos del material del ánodo.

Para comprender la ley de Bragg y el funcionamiento del difractómetro de rayos X hay que tener en cuenta la estructura interna de los cristales, la cual presenta un orden periódico en familias de planos ordenados y orientados. Esta ley se cumple cuando el ángulo de incidencia es igual al de difracción. La relativa escasez de los cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la orientación

precisa requerida por los métodos de Laue y de cristal giratorio llevaron al descubrimiento del método del polvo en la investigación de la difracción por rayos X. En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de, con la finalidad de tener pequeñísimos cristales del mismo mineral pero con diferente orientación. Donde el haz de rayos X incidente en la muestra únicamente difracta un haz de rayos X en los cristales con los que forma un ángulo concreto. Lo que nos hace imaginar, la gran cantidad de pequeños fragmentos de muestra que por su disposición, no cumplen con la ley de Bragg y por tanto, no ayudan a definir la estructura de la muestra. Para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con su espaciado característico existen muchas partículas cuya orientación es tal que forman el ángulo θ apropiado con el rayo incidente, cumpliendo así con la ley de Bragg. La geometría experimental utilizada en el método del polvo esta ilustrada en la Figura 3.10.

Este detector electrónico se basa en la capacidad de ionización de los rayos X. En el difractograma de rayos X veremos una serie de picos a diferentes ángulos y con una intensidad determinada.

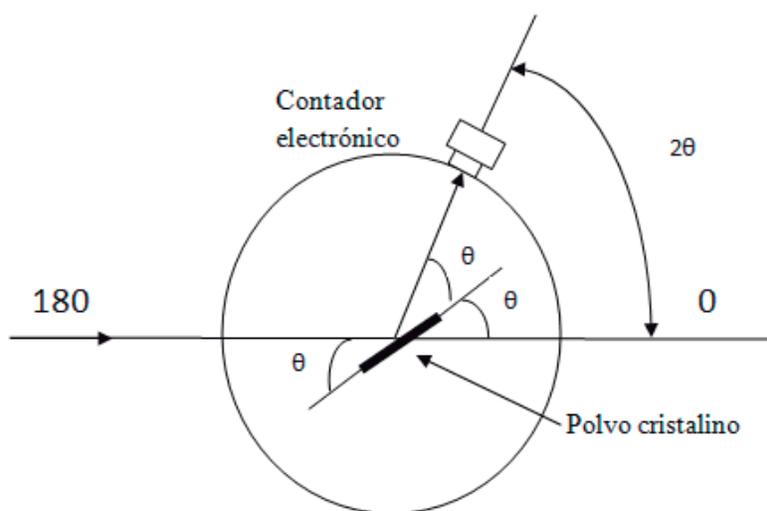


Figura 3.10 Geometría de un difractómetro de rayos X.

El equipo empleado para llevar a cabo la caracterización de Rayos X fue un difractómetro de rayos X D5000 Siemens (0-0) y un detector de posición (12 grados simultáneos). Como se muestra en la Figura 3.11.



Figura 3.11 Imagen del difractómetro de rayos X D5000 Siemens.

3.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) aprovecha las propiedades de los electrones, de tal manera que permite visualizar el comportamiento microscópico de las sustancias. Esta técnica permite el análisis de superficies de muestras orgánicas, inorgánicas o biológicas, obteniendo aumentos muy prácticos de 60.000x. La muestra requiere de métodos de preparación menos restrictivos, lo que la hace de más práctica que otras técnicas.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), genera un haz de electrones de alta concentración mediante una fuente emisora, el cual es enfocado y dirigido mediante lentes magnéticas a través de una columna con alto vacío, que se proyecta sobre la muestra a explorar, analizando punto por punto; siendo la zona bombardeada de unos pocos nanómetros (alrededor de 1 a 5nm). Los electrones incidentes, llamados primarios, comprenden energías entre 100 eV y 100 KeV; los cuales al alcanzar la muestra interactúan con los átomos de ésta, en una profundidad que oscila entre algo menos de 100 nm y unas 5 micras, dependiendo de las características del haz y de la muestra. El resultado de dicha interacción provoca la emisión de distintos elementos: electrones secundarios, electrones dispersados, electrones reflejados, rayos X, luz visible, etc. Un esquema de estos procesos se muestra en la Figura 3.12.

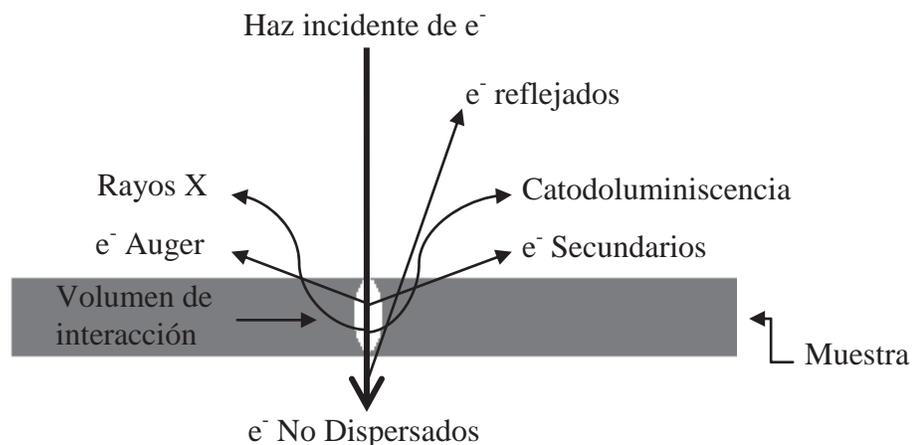


Figura 3.12 Esquema de las diversas interacciones cuando un haz de electrones interactúa con una muestra sólida.

Un SEM puede tener detectores para cada tipo de señal producida, pero lo más frecuente es detectar los electrones secundarios. De éstos se analizan los de baja energía (unos 50 eV) que son los generados a unos pocos nanómetros de la superficie. Estos electrones dispersados o emitidos son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen, cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión, a medida que el haz de electrones barre la muestra, proporciona una imagen tridimensional realista de la superficie.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100,000 veces o más. La resolución de un microscopio depende de la longitud de onda de la radiación que se utiliza, de forma que si la distancia que separa dos puntos es menor que la longitud de onda de la radiación que los ilumina no será posible diferenciarlos. Esto determina que la resolución de un SEM sea mucho mayor que la de un microscopio óptico, la longitud de onda asociada a los electrones que se usan en este tipo de microscopios es de unos 0,5 ángstroms, mientras que en el caso de la luz visible está comprendida entre 400 y 700 nm [37]. Un esquema del microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 3.13.

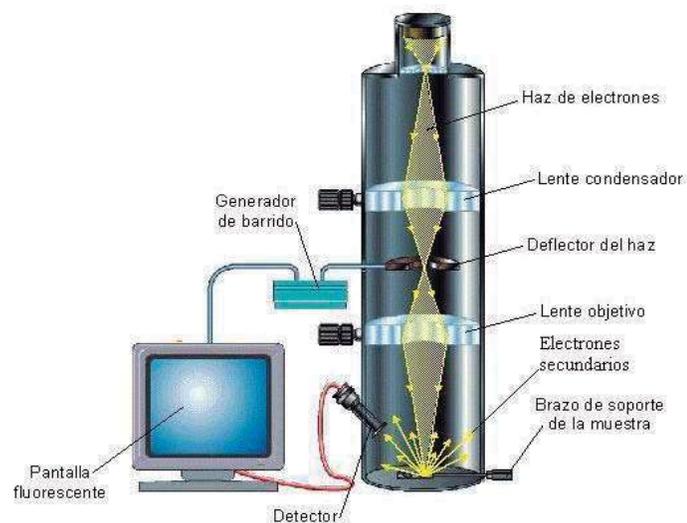


Figura 3.13 Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido generalmente trabaja en condiciones de vacío, con la finalidad de evitar que las moléculas de aire dispersen los electrones primarios, ya que, son muy sensibles a vibraciones y a campos electromagnéticos externos, y necesitan fuentes muy estables tanto de electrones como de voltajes para alimentar las lentes magnéticas. Además, es preferible que la muestra sea conductora, de no ser así, la muestra requerirá ser cubierta con una fina capa de metal, lo que puede alterar la muestra si ésta es muy delicada; teniendo como consecuencia que el caso de ser muestra biológicas solo puedan observarse organismos muertos.

Un microscopio marca JEOL JSM5800 LV con un analizador de energía de dispersión de rayos X (EDAX) fue utilizado para evaluar la morfología y composición porcentual atómica de las películas preparadas. Como se muestra en la Figura 3.14.



Figura 3.14 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Capítulo 4. Resultados y discusión

Este apartado es muy interesante porque nos permitirá conocer la cinética de crecimiento de las películas formadas sobre las superficies de hierro; así como, la composición, cristalinidad y morfología de las mismas durante la descomposición térmica del disulfuro de dietilo; lo que nos dará una pauta para corroborar la hipótesis planteada al inicio del proyecto.

4.1 Resultados

Para obtener el espesor promedio de las películas en función de su masa ganada, se supone que la película formada por la descomposición térmica del disulfuro de dietilo esta constituida por FeS en su mayoría, de acuerdo a lo indicado por el análisis elemental EDAX (Tabla 4.1).



Este es un espesor relativo que es representativo del crecimiento cinético y el mecanismo de formación de la película.

La masa de la película de FeS puede ser expresada como sigue:

$$m_f = \rho_f A_f X_f \quad (4.1)$$

donde ρ_f , A_f y X_f son la densidad, área y el espesor de la película, respectivamente. El área de la película es el área de la lámina de hierro y es obtenida directamente midiendo sus dimensiones. El cambio de masa debido a la descomposición está definido por:

$$\Delta m = m_f - m_f \left(\frac{M_{Fe}}{M_f} \right) \quad (4.2)$$

donde M_{Fe} y M_f representa la masa molar de hierro y FeS. Sustituyendo la ecuación 4.1 en la ecuación 2, obtenemos una expresión para calcular el espesor de la película:

$$X_f = \frac{\Delta m}{\rho_f A_f \left(1 - \frac{M_{Fe}}{M_f} \right)} \quad (4.3)$$

Empleando la ecuación 4.3, se procedió a convertir el cambio de peso registrado en cada experimento a espesor de película.

La figura 4.1 muestra el comportamiento de la cinética de crecimiento (graficado como espesor de la película *versus* tiempo) para películas depositadas sobre una superficie de hierro de alta pureza a partir de la descomposición de 4 Torr de dicloruro de dietilo a diferentes temperaturas de reacción. En ella se muestran los resultados experimentales de espesor de película (\square) obtenidos del cambio de masa registrado en la microbalanza en función del tiempo, el cual es convertido en espesor suponiendo que la película consiste de FeS únicamente. Esta suposición está basada en lo observado en estudios similares utilizando metil mercaptano [31], disulfuro de dimetilo [30], disulfuro de carbono [29] y disulfuro de dietilo en condiciones de ultra alto vacío [38]. A altas temperaturas (768 K), películas de hasta $\sim 35 \mu\text{m}$ de espesor son formadas y la forma de la curva es parabólica donde el espesor X varia en función del tiempo como $X^2 \propto t$. Este comportamiento ha sido explicado en función de un mecanismo de crecimiento en el cual la cinética de crecimiento es limitada por transporte de iones a través de la película [33]. A temperaturas más bajas (658 K), la curva de crecimiento es esencialmente lineal respecto del tiempo lo que sugiere que el crecimiento es limitado por la descomposición térmica del disulfuro de dietilo sobre la superficie de hierro. Es importante señalar que este comportamiento es idéntico a los encontrados por la

descomposición de tetracloruro de carbono [28], metil mercaptano [31] y disulfuro de dimetilo [30].

La Figura 4.2 muestra el análisis de espectroscopia Raman de las películas formadas a diferentes tiempos de reacción y a una temperatura de 768 K. Los tiempos de reacción se muestran a la derecha de cada espectro. Así, el primer espectro a 0 minutos corresponde al sustrato de hierro utilizado. En la secuencia se observa como, a tiempos superiores a 180 minutos, aparecen modos de vibración de baja frecuencia (por debajo de 700 cm^{-1}) debido a las vibraciones de un sulfuro de hierro [30].

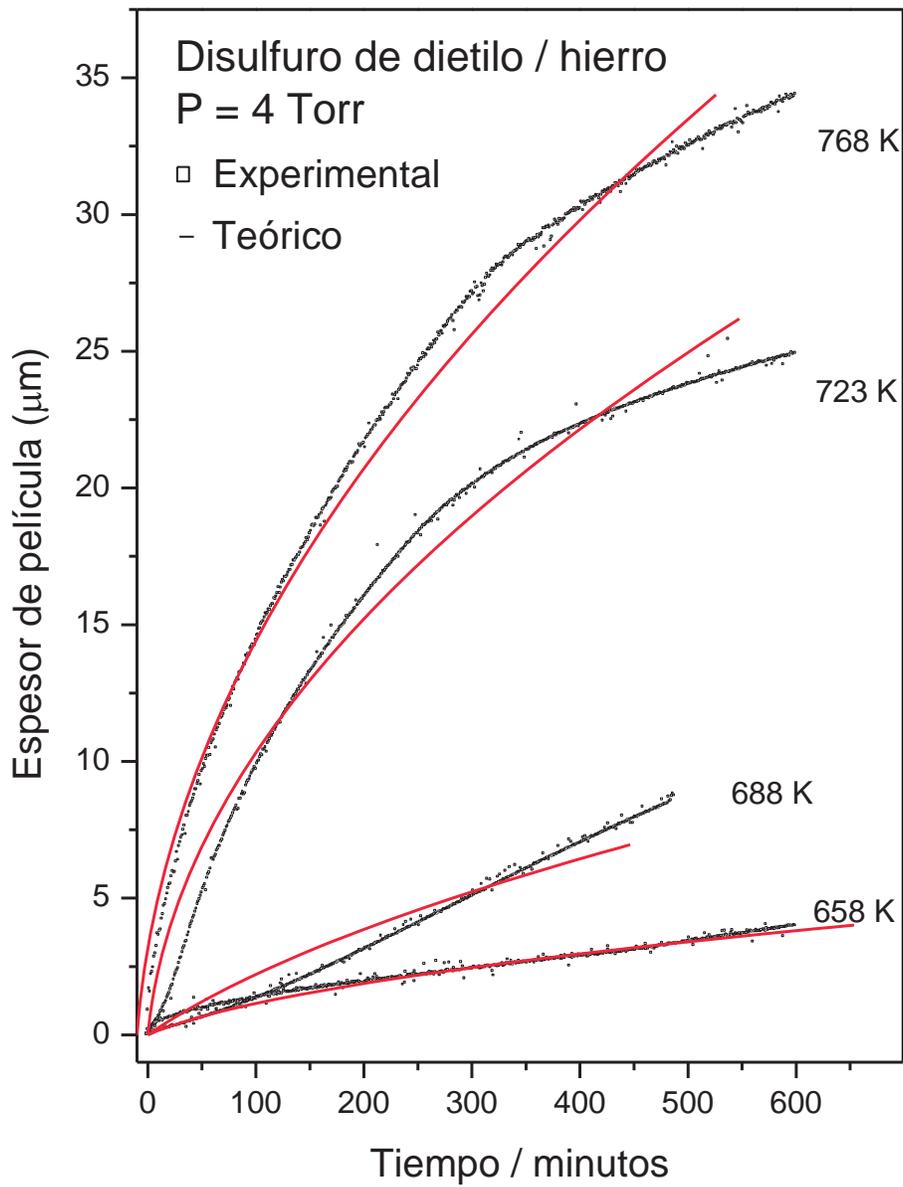


Figura 4.1 Gráfica de espesor de película en función del tiempo para la descomposición de disulfuro de dietilo sobre hierro utilizando una microbalanza a diferentes temperaturas.

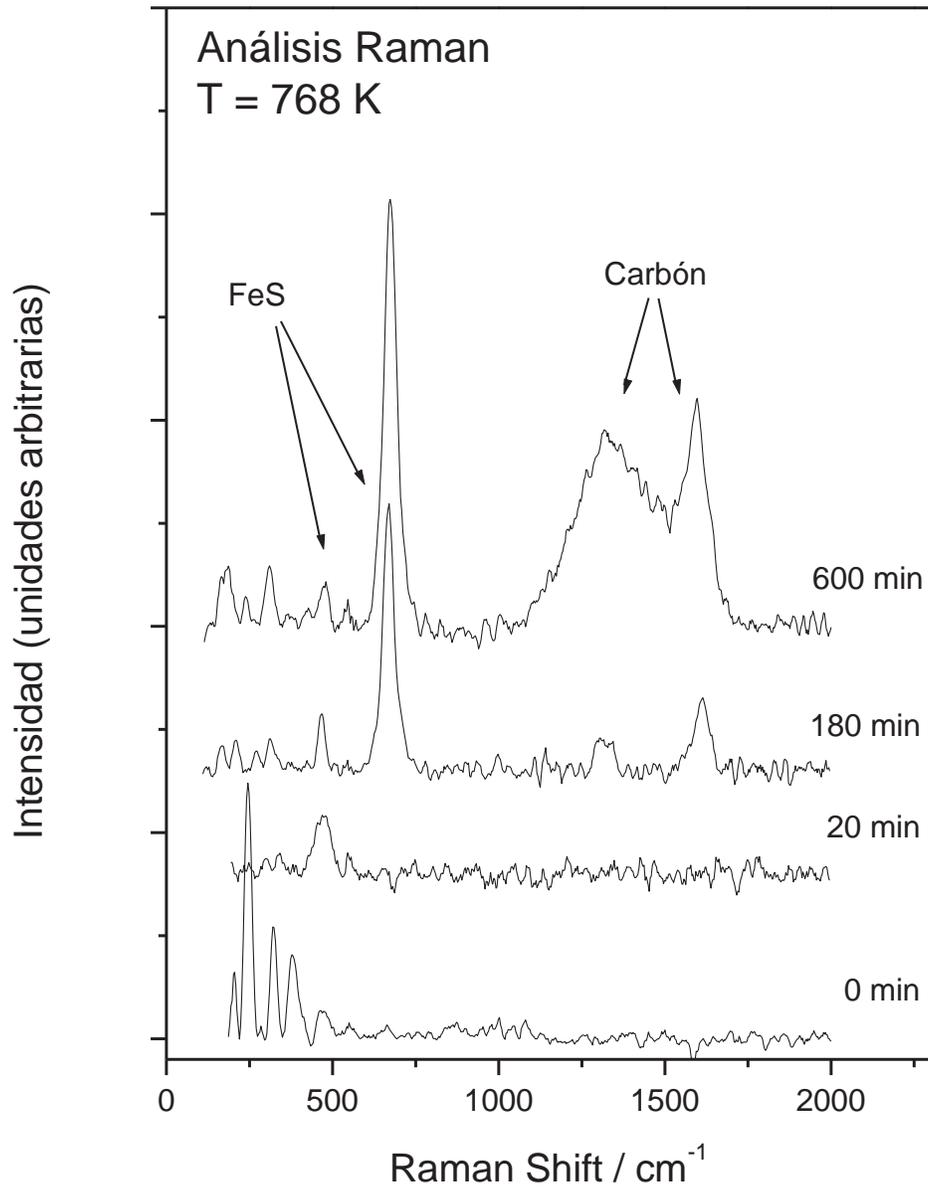


Figura 4.2 Espectros Raman de películas formadas a partir de la descomposición térmica de disulfuro de dietilo sobre hierro a 768 K y tiempos de reacción distintos.

En esta región se observan una banda intensa a $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ y bandas menos intensas pero bien definidas a $\sim 478, 310, 240$ y 185 cm^{-1} . En varios análisis Raman en los que el FeS no ha sido expuesto al ambiente (in-situ) reportan bandas características a ~ 210 y 282 cm^{-1} [39]. Otro estudio reporta un espectro de FeS mostrando una sola banda a 472 cm^{-1} [40]. Se tomó un espectro de un polvo comercial de FeS y fue comparado con las películas formadas a 768 K. De esta comparación se deduce que las bandas localizadas $670, 478, 310\text{ cm}^{-1}$ pueden ser asignados a la presencia de FeS. Estas observaciones nos llevan a suponer que el FeS, al oxidarse, genera bandas distintas a las encontradas en los análisis in-situ por lo que las bandas a 210 y 282 cm^{-1} no son observadas en la película.

Adicionalmente, en la Figura 4.2, se observan dos picos a 1600 ± 10 y $1350\pm 10\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la presencia de pequeñas partículas de carbón en la película. Estos modos de vibración son conocidos como las bandas *d* y *g* respectivamente y son característicos de diversas formas de carbón [6]. Se ha mostrado que la relación de las intensidades de estos picos (I_d/I_g) puede ser relacionada con el diámetro de las partículas de carbón de acuerdo a la fórmula $L_a = 44(L_d/L_g)^{-1}$ [41]; el análisis correspondiente del espectro (d) de la figura 4.2 sugiere que estas partículas son aproximadamente de $46 \pm 5\text{ \AA}$ de diámetro. Estos picos empiezan a formarse después de 180 minutos de reacción y alcanzan su máximo a 600 minutos, lo que indica una acumulación de carbón en la película conforme avanza la reacción.

Para complementar los análisis realizados por espectroscopia Raman, se realizaron análisis de difracción de rayos X. Los patrones de difracción de las películas formadas a 658 K por 600 minutos y a 768 K por 20 minutos y por 600 minutos se muestran en la Figura 4.3. Se puede observar que la película formada a 768 K por 600 minutos presenta bandas localizadas en posiciones 2θ de $29.96^\circ, 33.92^\circ, 35.95^\circ, 43.8^\circ$ y 53.18° . La presencia de estas bandas, así como el hecho de que son bandas muy angostas, indican un alto grado de cristalinidad de la película; los picos pueden ser asignados a la presencia de troilita, la cual es una forma cristalina de FeS.

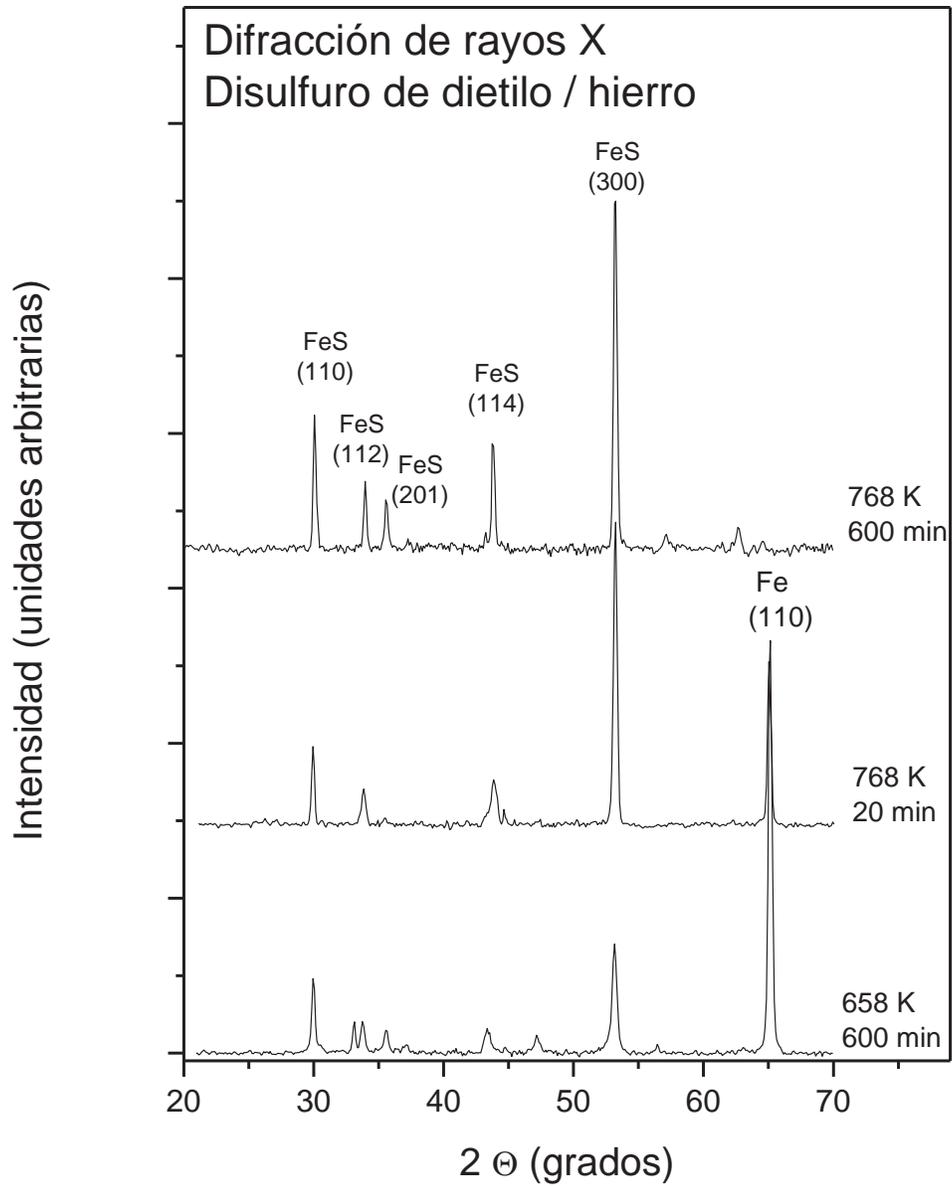


Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos X de películas formadas por la reacción disulfuro de dietilo / hierro.

Estos resultados concuerdan con lo observado en las películas formadas al realizar la reacción de disulfuro de carbono [29] y disulfuro de dimetilo [30]. Adicionalmente se observa una banda angosta e intensa en los patrones de las películas formadas a 658 K y 768 K por 20 minutos localizada a 65.12° y que corresponde a la cara (200) de hierro proveniente del sustrato y la cual está completamente ausente en la película formada a 768 K y 600 minutos debido a que el espesor de la película evita que esta señal sea observada.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se muestran en la Figura 4.4 y corresponden a películas formadas a 658 y 768 K por 600 minutos. Las imágenes (a) y (b) corresponden a $T = 658$ K y en ellas se observa que la morfología de la película que se forma a esta temperatura, que corresponde a una cinética de crecimiento lineal, es de fibras pequeñas y delgadas, ordenadas con cierta orientación y con un mayor grado de espacio entre las fibras formadas. Lo anterior confirma la alta cristalinidad mostrada por el espectro de difracción de rayos X y lo que nos hace suponer que, al presentar más espacio entre las fibras de la película, permite que las especies iónicas formadas durante la reacción tengan una fácil difusión a través de la película que va creciendo, haciendo que el paso limitante del crecimiento a esta temperatura sea la descomposición del disulfuro de dietilo sobre la superficie de hierro inicialmente, y sobre la película de FeS que se va formando posteriormente. Las imágenes (c) y (d) corresponden a $T = 768$ K y en ellas se observa una morfología completamente diferente a la que se muestra a 658 K. A esta temperatura se observa la formación de columnas largas, cristalinas, compactas y con muy poco espacio entre las columnas en la película. Esto confirma la alta cristalinidad observada en el análisis de difracción de rayos X. A estas condiciones de reacción se puede sugerir que, si la descomposición del disulfuro de dietilo es suficientemente rápida en la interfase formada, el paso que controla el crecimiento de la película es la difusión de iones a través de la misma y que, por ser altamente compacta y cristalina, esta difusión es cada vez más difícil y lenta lo que se manifiesta en una cinética de crecimiento parabólico. El crecimiento de películas a partir del metil mercaptano presenta una evolución de la morfología de la película similar a la encontrada en el presente trabajo. [31].

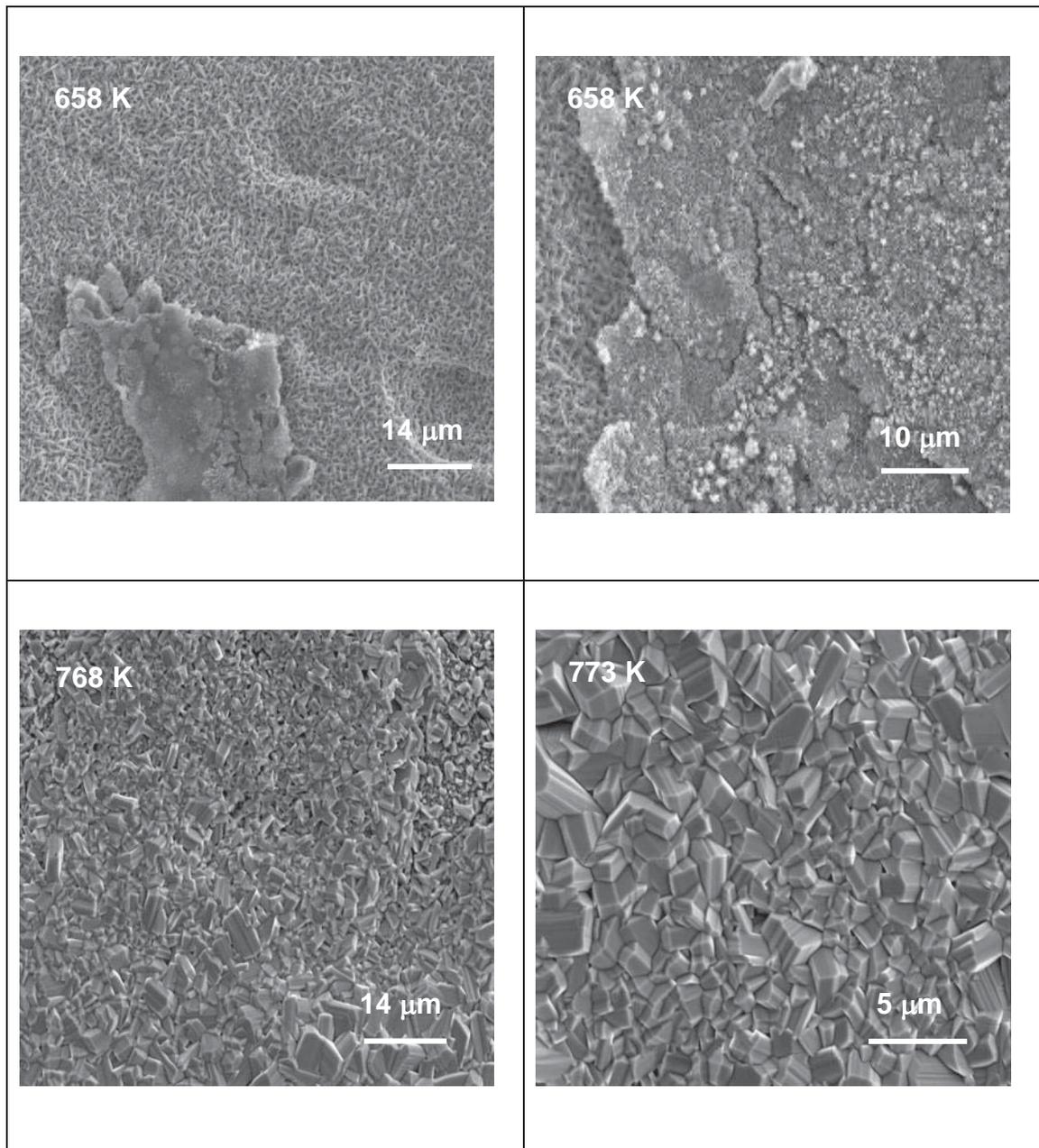


Figura 4.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas de FeS formadas sobre la superficie de hierro.

El análisis elemental por EDAX de las películas formadas a 658 y 768 K se muestra en la Tabla 4.1. En ella se presentan los porcentajes atómicos de hierro, azufre, carbón y oxígeno.

Tabla 4.1 Análisis elemental por EDAX de las películas formadas por la descomposición térmica de disulfuro de dietilo sobre hierro.

Elemento	T = 658K		T = 768 K	
	(% Peso)	(% Atómico)	(% Peso)	(% Atómico)
Fe	58.91	37.38	58.54	39.8
S	28.86	31.90	34.09	40.16
C	4.94	14.56	4.25	13.37
O	7.30	16.16	2.83	6.68

De este análisis se observa que en ambas temperaturas de reacción existe acumulación de carbón, el cual se propone proviene de los grupos etilo del disulfuro. La relación Fe/S es de 1.17 a 658 K y 0.99 a 768 K confirmando que la película consiste de FeS.

4.2 Discusión

Los análisis por difracción de rayos X y espectroscopia Raman indican que la película formada consiste de FeS. Una película similar ha sido reportada a partir de la descomposición del metil mercaptano sobre hierro. En este caso se observa la formación de una capa de granos finos seguida por el crecimiento de granos largos en forma de columna. El estudio muestra una cinética lineal en el intervalo de temperatura de 533-633 K y parabólico en el intervalo de 645-813 K. La energía de activación aparente para el proceso parabólico fue de ~30.2 kcal/mol. En este estudio no se reportan los espesores de las películas formadas, solo el cambio de masa respecto del tiempo [31].

Un trabajo similar en la que se estudió la reacción disulfuro de dimetilo / hierro reporta la formación de películas de FeS. En este estudio se obtuvo una cinética lineal en el intervalo de temperatura de 523-548 K y parabólico en el intervalo de 550-575 K. La energía de activación aparente para el proceso controlado por difusión fue de ~ 54.6 kcal/mol. El espesor de la película formada a la temperatura más elevada (575 K) fue de $\sim 17 \mu\text{m}$ [30].

Los pasos involucrados en la reacción disulfuro de dietilo / hierro que definen la cinética de crecimiento de las películas tribológicas son:

1. Transporte de moléculas en fase gas de disulfuro de dietilo para llegar a la superficie de hierro.
2. Adsorción y disociación del disulfuro inicialmente sobre la superficie de hierro y posteriormente sobre la superficie de FeS.
3. Difusión de iones, presumiblemente de hierro, a través de la película de FeS y la reacción subsiguiente de los iones hierro con especies de azufre en la interfase FeS / gas.
4. Transporte de los productos gaseosos alejándose de la película de FeS.

Se puede suponer que el coeficiente de difusión de las moléculas en la fase gas es muy elevado, por lo que los pasos 1 y 4 son suficientemente rápidos y que los pasos que controlan el crecimiento sean la reacción superficial en la interfase FeS / gas o la difusión de iones.

De los resultados mostrados en la figura 5.1, queda claro que, a temperaturas elevadas, la cinética de crecimiento es parabólica. Esta situación ha sido explicada en términos de crecimiento vía difusión de iones a través de la película, la cual es promovida por el campo eléctrico que está presente debido a la diferencia de potencial de contacto entre la película y el sustrato, y que coincide con lo reportado [32, 33]. La naturaleza de las especies que se difunden a través de la película de sulfuro, ya sean iones sulfuro o iones hierro, no se puede determinar con los experimentos desarrollados

en este trabajo pero no afectará el resultado final del análisis que se describe a continuación.

Mott y Cabrera [33] muestran que el flux de difusión (j_d) de iones a través de la película esta dada por:

$$j_d = -2D_i \left(\frac{dn}{dx} \right) \quad (4.4)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión de iones a través de la película y dn/dx es el gradiente de concentración correspondiente. Suponiendo que este gradiente es uniforme, para una concentración en la superficie de n_0 y un espesor de película de X , esto se simplifica:

$$j_d = -2D_i n_0 / X \quad (4.4)$$

Ya que j_d es proporcional a al velocidad de crecimiento de la película, está ecuación puede ser integrada directamente para obtener una expresión de crecimiento parabólico [33]. Esta teoría supone que la velocidad de descomposición térmica de los reactivos es suficientemente grande en la interfase, obteniéndose un crecimiento cinético que está limitado exclusivamente por el transporte de iones a través de la película. Sin embargo las cinéticas medidas a temperaturas suficientemente bajas son lineales indicando que, bajo ciertas condiciones, este criterio no siempre se cumple. Lo anterior nos conduce a suponer que el disulfuro de dietilo puede reaccionar en la superficie para formar precursores para la formación de la película.

La naturaleza de los precursores en la reacción en la superficie que proviene de la descomposición del disulfuro de dietilo se discuten en mayor detalle a continuación. En este caso, el flux de reacción esta dado por:

$$j_r = k_r P_r^n (1 - \theta) \quad (4.5)$$

donde k_r es la constante de velocidad de reacción, P_r es la presión del disulfuro de dietilo y n es el orden de la reacción de descomposición. Θ es la cobertura superficial de los productos de la descomposición y se supone una cinética de adsorción tipo Langmuir y se considera que la reacción será inhibida por la presencia de productos de la descomposición en la superficie. Es conveniente hacer notar que la cobertura (θ) y la concentración (n_0) están relacionadas. Si el volumen de la película formada por la descomposición de la molécula de disulfuro de dietilo es Ω y una monocapa de la película tiene un espesor de l , donde $\Omega = l^3$, entonces $\theta = n_0 / l$. Suponiendo que a cobertura superficial puede ajustarse suficientemente rápido en el proceso de crecimiento, las condiciones de equilibrio son establecidas por $j_d = j_r$, y combinando las ecuaciones 4.4 y 4.5 obtenemos:

$$j_d = -2D_i \frac{n_o}{X} = -2D_i \frac{\theta l}{X} \quad (4.6)$$

$$-2D_i \frac{\theta l}{X} = k_r P_r^n (1 - \theta) \quad (4.7)$$

donde $\theta = \frac{k_r P_r^n}{2D_i l} X (1 - \theta)$, si tenemos que $\alpha = \frac{k_r P_r^n}{2D_i l}$, la ecuación 4.5 se reduce a:

$$\theta = \alpha X (1 - \theta) \quad (4.8)$$

donde $\theta = \frac{\alpha X}{1 + \alpha X}$

Regresando al flujo de difusión:

$$j_d = \Omega \frac{dx}{dt} = -\frac{2D_i l}{X} \left(\frac{\alpha X}{1 + \alpha X} \right) \quad (4.9)$$

Integrando, tenemos que:

$$X + \frac{\alpha}{2} X^2 = -\frac{2D_i l}{\Omega} \alpha t \quad (4.10)$$

Despejando X^2 y sustituyendo α , resulta:

$$X^2 = -\frac{4D_i l}{k_r P_r^n} X - \frac{4D_i l}{\Omega} t \quad (4.11)$$

donde las constantes están representadas por:

$$A = \frac{4D_i l}{\Omega} = f(T) \quad (4.12)$$

$$B = \frac{4D_i l}{k_r P_r^n} = f(T, P_r) \quad (4.13)$$

Finalmente tenemos que para una cinética de comportamiento lineal-parabólico:

$$X^2 + B(T, P_r)X - A(T)t = 0 \quad (4.14)$$

La ecuación 4.14 reproduce las características generales de los resultados cinéticos obtenidos. Para establecer si esta teoría reproduce cuantitativamente los resultados experimentales, estos fueron ajustados con la ecuación 4.14 utilizando un programa comercial. Los ajustes se muestran en la Figura 4.1 como las líneas sólidas sobre los resultados experimentales. Se aprecia que los resultados experimentales y a teoría concuerdan, excepto para la temperatura de 688 K en la que el modelo predice una línea con tendencia más parabólica y el experimento muestra un crecimiento lineal.

Tomando todos los valores de la constante $A(T)$ utilizados para los ajustes de los datos experimentales, que corresponden a la porción parabólica de cada curva, se puede generar una gráfica de Arrhenius, la cual se muestra en la Figura 4.5 donde se obtiene una línea recta. De igual manera, tomando todos los valores de la constante $B(P_r, T)$, que representa la porción lineal de cada curva, se muestra en la figura 4.6 donde se obtiene de igual manera una línea recta. De acuerdo a la fórmula 4.12, estas constantes dependen de la energía de activación para la difusión (A) y la reacción en la interfase (B). $B=4D_i l / (k_r P_r^n)$ y $A=4D_i l / \Omega$. Suponiendo que D_i esta dado por: $D_i=D_i^0 \exp(-E_d/RT)$, la constante A esta dada por: $A=(4D_i^0 l / \Omega) \exp(-E_d/RT)$ y la pendiente de la línea recta de la ecuación de Arrhenius de la Figura 4.5 corresponde a E_d , que es la energía de activación para el proceso de difusión y que tiene un valor de 16.4 ± 1.5 kcal/mol. Suponiendo ahora que la constante de la velocidad de reacción esta dada por $k_i=k_i^0 \exp(-E_k/RT)$, la constante B se puede expresar como: $B=4D_i^0 l / (k_r^0 P_r^n) \exp(-(E_d-E_k)/RT)$ y la pendiente de la línea recta de la Figura 4.6 corresponde a $(E_d-E_k)=6.36 \pm 0.9$ kcal/mol. De este valor se deriva que E_k , la energía de activación para el proceso de reacción se de 10.4 ± 0.6 kcal/mol.

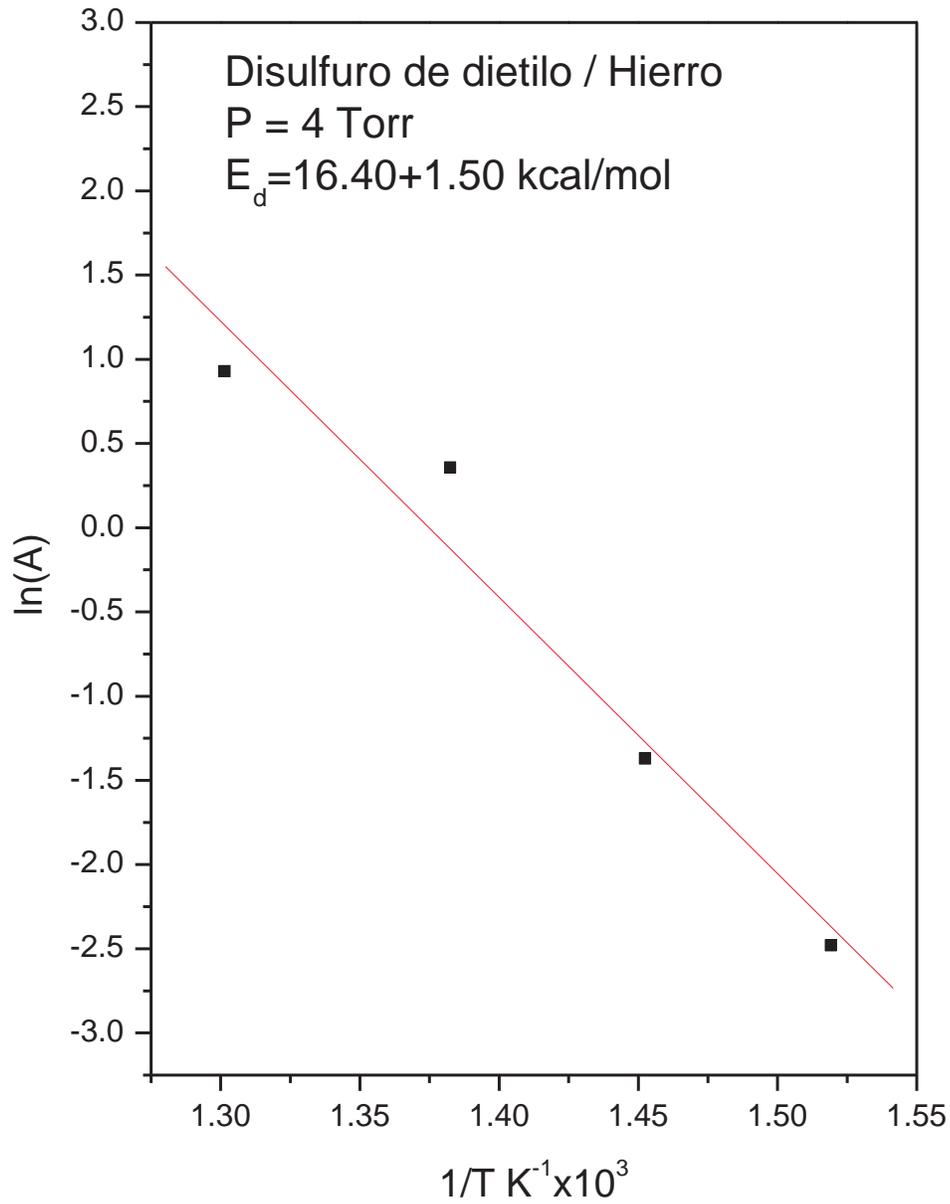


Figura 4.5 Grafica de Arrhenius de $\ln(A)$ versus $1/T$ tomados de los datos de la Figura 4.1.

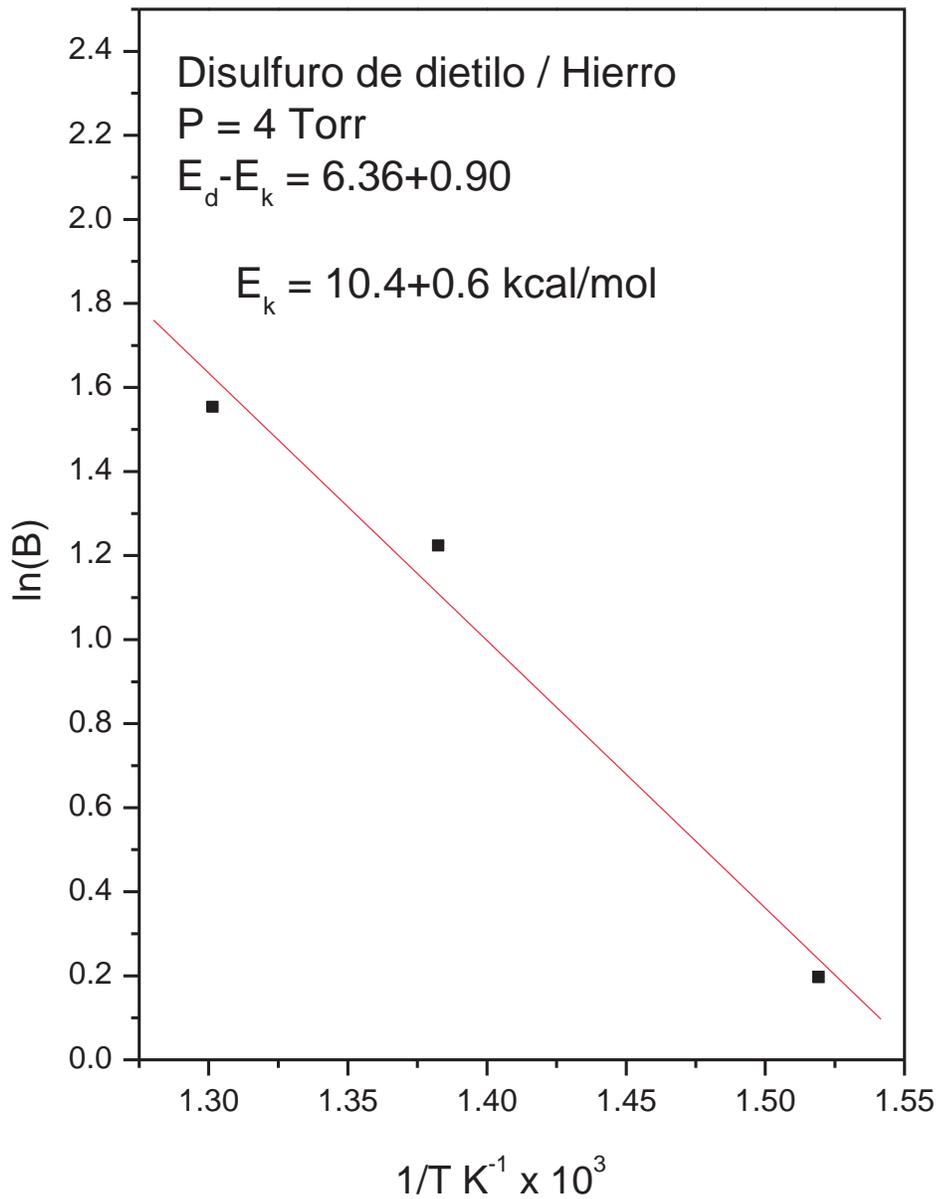


Figura 4.6 Gráfica de Arrhenius de $\ln(B)$ versus $1/T$ tomados de los datos de la Figura 4.1.

Algunos valores reportados de energías de activación de difusión en sistemas que describen este modelo de crecimiento lineal-parabólico son de ~54 kcal/mol y ~30 kcal/mol para las reacciones disulfuro de dimetilo / hierro y metil mercaptano / hierro, respectivamente [30, 31]. En nuestra búsqueda bibliográfica no se encontró ninguna referencia que realizara algún estudio de la reacción disulfuro de dietilo / hierro en condiciones similares a las que se utilizaron en este estudio, por lo que no se cuenta con una referencia directa para comparar los valores encontrados de energía de activación para ambos procesos en este sistema.

Aún cuando no se realizaron experimentos para determinar la naturaleza de la reacción, se puede suponer que, debido a que las películas formadas en este estudio son similares a las formadas en el sistema metil mercaptano / hierro, el paso limitante en la reacción es la adsorción disociativa del disulfuro de etilo. Un estudio sobre esta reacción realizado en condiciones de ultra alto vacío utilizando la técnica de haz molecular (molecular beam), demuestra que el rompimiento del enlace S-S es el primer paso en la reacción, seguido por la adsorción de radicales $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ en la superficie. Al incrementar la temperatura, estas especies se descomponen formando una película con alto contenido de S y que incorpora C, al mismo tiempo se forma C_2H_4 en la fase gas [38]. Los análisis de Raman realizados en nuestro estudio permiten confirmar la acumulación de carbón y, en conjunto con los análisis de XRD, corroborar la formación de una película rica en S y que en este sistema se identifica como FeS (troilita).

CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente trabajo se presentarán de acuerdo a la secuencia que se siguió durante el desarrollo del mismo.

1.- A partir de los experimentos realizados en la microbalanza, se pudo determinar que la reacción entre el disulfuro de dietilo y hierro forma películas sólidas cuando la reacción se efectúa a temperaturas superiores a 658 K y a una presión de vapor del disulfuro (~4 Torr).

2.- Se determinó que la cinética de crecimiento de películas tribológicas por efecto de la reacción disulfuro de dietilo / hierro muestra dos comportamientos: a) lineal, a temperaturas de reacción bajas, y b) parabólico, a temperaturas de reacción altas.

3.- Se propuso un modelo de cinética de crecimiento de películas sólidas lineal-parabólico que logró ajustar exitosamente los resultados experimentales. Este modelo indica que el paso limitante en el crecimiento de la película a bajas temperaturas es la reacción del disulfuro de dietilo sobre la superficie de hierro / interfase. De manera similar, el modelo indica que el paso limitante en el crecimiento de la película sólida a altas temperaturas es la difusión de iones a través de la película que va creciendo.

4.- A partir del análisis de los datos experimentales se determinó que la energía de activación del paso limitante del proceso de difusión (temperaturas altas de reacción) es de 16.40 ± 1.5 kcal/mol. De igual manera, la energía de activación del paso limitante del proceso lineal (temperaturas bajas de reacción) es de 10.40 ± 0.60 kcal/mol.

5.- El análisis de difracción de rayos X (XRD) determinó que la película sólida formada es altamente cristalina y consiste de FeS en su fase hexagonal, denominada troilita.

6.- El análisis Raman determinó que la naturaleza química de la película es de FeS y que se incorporan partículas nanométricas de carbón de 45 Å.

7.- El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) determino que la morfología de la película depende de la temperatura de reacción. A temperaturas bajas, la película que crece en la superficie de hierro presenta una morfología granular y con mayores espacios entre la misma película formada, lo que permite visualizar que la difusión de iones es relativamente rápida y que el proceso es controlado por la reacción química en la interfase. A temperaturas altas, la película presenta una morfología en forma de columnas y es más compacta, lo que permite determinar que el proceso de difusión de iones a través de la película se dificulta conforme el espesor de la película aumenta.

RECOMENDACIONES

Las recomendaciones más relevantes para complementar los resultados expuestos en este trabajo son:

- 1.- Realizar evaluaciones de la reacción disulfuro de dietilo / hierro variando la presión de vapor de disulfuro de dietilo para determinar la dependencia del crecimiento de la película tribológica respecto de la presión de vapor (concentración) del aditivo.
- 2.- Realizar evaluaciones tribológicas en régimen extreme-pressure para evaluar la efectividad del disulfuro de dietilo como aditivo lubricante modelo EP.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Barat Bhushan, Principles and Applications of Tribology, John Wiley&Sons Inc., 1999.
- [2] M. N. Najman, M. Kasrai and G. M. Bancroft, "Investigating binary oil additive systems containing P and S using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy", Wear, Volume 257, Issues 1-2, July 2004, 32-40.
- [3] Tribología, <http://www.metallube.es/tribologia.asp>.
- [4] Lubes&greases, Lube Report, (2002), September 18, 2, 38.
- [5] Study Forcasts Growth for Lubes, Lube Report, (2005), 1-2.
- [6] John A. Schey, Tribology in Metalworking Friction, Lubrication and Wear, American Society for Metals, 1983, 1-6.
- [7] B. Podgornik, D. Hren and J. Vižintin, Low-friction behaviour of boundary-lubricated diamond-like carbon coatings containing tungsten, Thin Solid Films, 25, (2004) 345-356
- [8] Weiqiang Zhan, Yuping Song, Tianhui Ren and Weimin Liu, The tribological behaviour of some triazine–dithiocarbamate derivatives as additives in vegetable oil, Wear, Volume 256, Issues 3-4, February 2004, 268-274.
- [9] A. Adhvaryu, S. Z. Erhan and J. M. Perez, Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants, Wear, 57, Issues 3-4, (2004), 359-367.

- [10] J.S. McQueen, H. Gao, E.D. Black, A.K. Gangopadhyay and R.K. Jensen, Friction and wear of tribofilms formed by zinc dialkyl dithiophosphate antiwear additive in low viscosity engine oils, *Tribology International*, 12, (2004), 110-115
- [11] U. S. Choi, B. G. Ahn, O. K. Kwon and Y. J. Chun, Tribological behavior of some antiwear additives in vegetable oils, *Tribology International*, Volume 30, Issue 9, August 1997, 677-683.
- [12] Duncan Dowson, *History of Tribology*, Wiley, Second Edition, 1998.
- [13] Gwidon Stachowiak, A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*, Buter Worth-Heinemann, Third Edition, 2005
- [13] Ground Shifting Under Lubes Additives, *Lube Report*, (2005), 1-3.
- [14] Leslie R. Rudnick, *Lubricant Additives Chemistry and Applications*, Marcel Deckker, Inc., 2003
- [15] Francisco Martínez Pérez, *La Tribología Ciencia y técnica para el mantenimiento*, Limusa, Noriega Editores, 2002, 101-134.
- [16] S. Plaza, G. Chelichowski, L. Margielewski, Load-carrying synergism of binary additive systems: dibenzyl disulphide and halogenated hydrocarbons, *Tribology International*, 32 (1999), 315-325.
- [17] Y Cao, L. Yu, W. Liu, Study of the tribological behavior of sulfurized fatty acids as additives in rapeseed oil, *WEar*, 244, (2000), 126-131.
- [18] I.M. Petrushina, E. Chistensen, R. S. Bergqvist, P.B. Moller, N.J. Bjerrum, J. Hoj, G. Kann, I. Chorkendorff, On the chemical nature of boundary lubrication of stainless steel by chlorine- and sulfur-containing EP-additives, *Wear*, 246, (2000), 98-105.

- [19] D. Sung, D. Kim, A.J. Gellman, The surface chemistry of vapor phase lubricants: tricresylphosphate on Ni, *Tribology International* 38, (2005), 151-157
- [20] D. H. Buckley, *Tribology Series, Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [21] X. Fang, W. Liu, Y. Qiao, Q. Xue and H. Dang, *Tribology, International.*, 26, (1993) 395-400
- [22] Y. Qiao, X. Fang, H. Dang, *Tribology International*, 15, (1995) 29-34.
- [23] H. Xia, *Wear*, 112, (1986), 355.
- [24] H. Kim, P. Frantz, S.V. Didziulis, L. Fernandez-Torres, S. Perry, Reaction of trimethylphosphate with TiC and VC(100) surfaces, *Surface Science*, 543, (2003), 103-117
- [25] A. W. Holbert, J.D. Batteas, A. Wong-Foy, T.S. Rufael, C.M. Friend, Passivation of Fe(100) via phosphorus deposition: the reactions of trimethylphosphite, *Surface Science*, 401, (1998), L437-L443
- [26] L. Huezo, C. Crumer, C. Soto, W.T. Tysoe, Growth kinetics and structure of films formed by the thermal decomposition of methylene chloride on iron, *Langmuir*, 10, 10, (1994), 3571-3576
- [27] L. Huezo, P.V. Kotvis, C. Crumer, C. Soto, W.T. Tysoe, Surface chemistry and extreme pressure lubricant additive properties of chloroform on iron, *Applied Surface Science*, 78, (1994), 113-122

- [28] J. Lara, H. Molero, A. Ramírez-Cuesta, W.T. Tysoe, Structure and growth kinetics of films formed by the thermal decomposition of CCl_4 on iron surfaces, *Langmuir*, 12, (1996), 2488-2494
- [29] J. Lara, K. Surerus, P.V. Kotvis, M.E. Contreras, J. L. Rico, W.T. Tysoe, The surfaces and tribological chemistry of carbon disulfide as an extreme-pressure additive, *Wear* 239, (2000), Wear, 72-82
- [30] J. Lara, T.J. Blunt, P.V. Kotvis, A. Riga, W.T. Tysoe, The surface chemistry and extreme-pressure lubricant properties of dimethyl disulfide, *Physical Chemistry B*, 102, (1998) 1703-1709
- [31] V.K. Pareek, T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, A. Ozekcin, J.C. Scanlon, The role of morphology and structure in the kinetic evolution of iron-sulfide films on Fe-base alloys, *Oxidation of Metals*, 41, (1994), 323-341
- [32] V. Battaglia, J. Newman, Modeling of a growing oxide film: the iron / iron oxide system, *Journal of the Electrochemistry Society*, 142, (1995), 1423-1430
- [33] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Rep. Prog. Phys.*, 12, (1949), 163-184
- [34] A. Douglas, Skoog, J.J. Leary, *Análisis Instrumental*, McGraw Hill, Cuarta Edición, 1994.
- [35] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Second Edition, 2003
- [36] B.D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice Hall, Third Edition, 2001

- [37] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, Third Edition, 2003
- [38] M. Kaltchev, P.V. Kotvos, T.J. Blunt, J. Lara, W.T. Tysoe, A molecular beam study of the tribological chemistry of dialkyl disulfides, *Tribology Letters*, 10, (2001), 45-50
- [39] W. Wang, S.Y. Wang, K.Y. Wang, Y.L. Gao, M. Liu, A facile route to FeS nanowires via an infiltration process, *Solid State Communication*, 140, (2006), 325-328
- [40] E.B. Hansson, M.S. Odziemkowski, R.W. Gillham, Formation of poorly crystalline iron monosulfides: surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies, *Corrosion Science*, 48, (2006) 3767-3783