

**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**

**DESARROLLO Y APLICACIÓN DE UN MODELO  
MATEMATICO DEL PROCESO DE RECUBRIMIENTO  
POR INMERSIÓN, PARA FABRICAR PELÍCULAS  
DELGADAS A PARTIR DE UNA ARCILLA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE MATERIALES Y METALURGIA**

**PRESENTA EL INGENIERO**

**OLIVER MUÑIZ SERRATO**

**ASESOR: Dr. JUAN SERRATO RODRIGUEZ**

Morelia, Michoacán, México

Febrero de 2006

---

# Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo de tesis se realizó conjuntamente con varias personas a las cuales les agradezco su labor, su tiempo, su conocimiento y su sabiduría.

A mi asesor el Dr. Juan Serrato Rodríguez por su meritoria ayuda en la elaboración de la tesis, sus valiosos consejos, y las correcciones atinadas durante el transcurso del desarrollo teórico-experimental y la escritura de la tesis.

A los sinodales: Dr. Juan Serrato Rodríguez, Dr. Fernando Garibay Bonales, Dr. Carlos Alberto Leon Patiño, Dra. Snadra Leticia Bribiesca Vasquez, Dr. Juan Zarate Medina y Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes por la revisión y aportación de ideas a la presente tesis.

Al Dr. Fernando Garibay Bonales por su inestimable labor en la revisión de los modelos matemáticos planteados acerca del proceso de formación de películas y los seminarios realizados sobre fenómenos de transporte.

Al Dr. Gerardo Barrera por su valiosa ayuda al prestarme equipos, darme sugerencias y consejos en el desarrollo del trabajo experimental.

Al Dr. Slava de la Universidad de Moscú por su valiosa aportación al desarrollo del proceso de recubrimiento por inmersión.

Al Dr. Satoshi Sugita –del Centro de Investigaciones en Química Inorgánica de la Universidad de Guanajuato– por su apoyo en la interpretación y obtención de algunos de los resultados importantes de este trabajo de tesis.

Al Dr. J. Francisco Perez y a su grupo de investigación en películas delgadas –del CINVESTAV Querétaro– por su ayuda en la producción de películas delgadas.

Al Dr. Mauricio Ortiz Gutierrez y su grupo de investigación en óptica –de la facultad de físico matemáticas de la UMSNH– por su apoyo en la medición de propiedades ópticas y de espesores de las películas delgadas formadas.

A los técnicos del Instituto de Investigaciones metalúrgicas: A Victoria Luque encargada del equipo de DRX, a Ariosto Medina encargado del equipo de MET, a Francisco Solorio encargado del equipo de MEB y a Tarcisio Alfaro encargado del desaparecido equipo de FRX cuyo trabajo fue imprescindible para la caracterización de mis materiales.

---

# Dedicatorias

El presente trabajo de tesis lo dedico a quienes me han enseñado e impulsado a lograr mis objetivos.

A Dios quien siempre me ayuda a resolver los problemas tanto personales como en mis estudios.

A mi Padres Jesús Serrato Cortés y Aurora Rodriguez Fernandez quienes con su amor, sabiduria y respeto me forjaron los valores humanos mas fundamentales como son el amor, el respeto, el trabajo, la verdad y la sencillez, entre otros. Estos valores durante el transcurso de mi vida me han sido esenciales para la obtención de mis objetivos.

A a mi hermano Heriberto Muñiz Serrato quien me ha enseñado mucho acerca de temas relacionados con la escuela, he compartido grandes momentos con él y me ha motivado a ser mejor con sus triunfos.

A mi esposa Alicia por su apoyo y cariño.

A mis tíos Juan Serrato, Lilia Serrato, Ramiro Serrato, Eva Serrato, María Elena Serrato, Francisco Serrato y Roberto Serrato quienes siempre han estado al pendiente de mi hermano y de mi, además por sus valiosos consejos y apoyo en momentos difíciles.

A mis primos Joel Trujillo, Lilia Trujillo, Ramiro Serrato, Raul Serrato y Juan Leonardo Serrato con quienes disfruto estar, además de que me han apoyado y aconsejado cuando es necesario.

A mis Amigos Concho, Jorge, Pinky, Gabriel y Chucho con quienes compartí esta etapa de mi vida.

# Índice general

Introducción	1
Objetivos	2
Hipótesis de trabajo	3
Justificación	4
<b>1. Revisión bibliográfica</b>	<b>5</b>
1.1. Conceptos reológicos fundamentales, aplicables al proceso de recubrimiento por inmersión	5
1.1.1. Flujo laminar y flujo turbulento	5
1.1.2. Fluidos newtonianos y no newtonianos	5
1.1.3. Tensión superficial	8
1.2. Fenómenos de transporte	9
1.2.1. Balance de masa	9
1.2.2. Balance de momento	10
1.3. Antecedentes de modelos matemáticos del proceso de recubrimiento por inmersión	14
1.4. Películas delgadas, producción, caracterización y propiedades	19
1.4.1. Métodos de recubrimiento	19
1.4.2. El proceso de recubrimiento por inmersión	21
1.4.3. Aplicaciones	24
1.5. Arcillas su origen, ocurrencia en la naturaleza y propiedades	25
1.5.1. Caolines	26
1.5.2. Sílice y sus transformaciones de fase	27
1.5.3. Gipsita	28
1.5.4. La mullita	29
1.5.5. Importancia de la mullita en la industria	34
1.5.6. La temperatura de formación de la mullita en función de sus precursores y mezclas	36

---

1.5.7. Hematita . . . . .	37
1.6. Fenómenos electrocinéticos y estabilización de suspensiones . . . . .	39
1.6.1. Los coloides . . . . .	39
1.6.2. Potencial zeta . . . . .	39
1.6.3. Teoría DLVO . . . . .	41
1.6.4. Comportamiento electrocinético de arcillas . . . . .	43
<b>2. Metodología experimental</b>	<b>46</b>
2.1. Consideraciones en las cuales se desarrollo el modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión . . . . .	48
2.2. Materias primas y preparación de películas delgadas . . . . .	49
2.2.1. Preparación de muestras arcillosas para su caracterización . . . . .	49
2.2.2. Operaciones de lavado y separación de fracciones arcillosas . . . . .	50
2.2.3. Preparación de muestras defloculadas y criterios de estabilización . . . . .	51
2.2.4. Formación, caracterización y medición de propiedades de las películas delgadas . . . . .	53
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>55</b>
3.1. Derivación de un modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión . . . . .	55
3.1.1. Análisis macroscópico . . . . .	56
3.1.2. Consideraciones y límites del modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión. . . . .	57
3.1.3. Análisis microscópico . . . . .	57
3.2. Adecuación de la materia prima para la formación de películas delgadas por el proceso de recubrimiento por inmersión . . . . .	64
3.2.1. Selección de una arcilla con alto contenido de alúmina . . . . .	64
3.2.2. Caracterización de la arcilla seleccionada (D14) . . . . .	66
3.2.3. Caracterización de la arcilla lavada (FSD11) . . . . .	70
3.2.4. Cambios de fase durante la cocción de la arcilla lavada . . . . .	82
3.2.5. Investigación sobre estabilidad y reología de suspensiones de la arcilla lavada. . . . .	92
3.3. Aplicación del modelo matemático para la producción de películas delgadas . . . . .	96
3.3.1. Validación y predicción del modelo . . . . .	96
3.4. Caracterización de las películas delgadas formadas . . . . .	99
3.4.1. Análisis por DRX . . . . .	101
3.4.2. Análisis por MEB . . . . .	101
3.4.3. Microdureza . . . . .	103
3.4.4. Propiedades ópticas . . . . .	103

## Índice general

---

Conclusiones	106
Bibliografía	109

# Índice de figuras

1.1. Formación del perfil de velocidad en estado estacionario para un fluido contenido entre dos láminas[1]. . . . .	6
1.2. Esfuerzo de corte <i>vs</i> velocidad de deformación[3]. . . . .	7
1.3. Volumen de control para un balance de masa diferencial[3]. . . . .	9
1.4. Esfuerzos tangenciales y normales en la dirección <i>x</i> [3]. . . . .	11
1.5. Métodos de recubrimiento físicos o químicos para la formación de películas[8].	20
1.6. Diagrama de flujo del proceso de recubrimiento por inmersión[13]. . . . .	22
1.7. Deshidratación de la caolinita[20]. . . . .	27
1.8. Transiciones de fase de la gibsita[21]. . . . .	30
1.9. Diagrama de fase de equilibrio para el sistema SiO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [23]. . . . .	33
1.10. Secuencias de reacciones de precursores de mullita, clasificación de Schneider tipo I, II, y III y de Sugita (P)[24]. . . . .	37
1.11. a) Cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. b) Distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado[26]. . . . .	41
1.12. La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende de la cantidad de iones en la solución[26]. . . . .	42
1.13. La curva de energía neta de interacción se forma al substrar la curva de atracción de la curva de repulsión[26]. . . . .	43
1.14. Potencial electrocinético de los minerales presentes en la arcilla, a) caolinita ■, sílica amorfa o y gibsita □ (con una concentración de NaCl de 1 x 10 <sup>-3</sup> mol/dm <sup>3</sup> )[27], b) halloysita[28] y c) hematita (tamaño de partícula menor a 5 μm, con una concentración de NaCl de 0.03 M)[29]. . . . .	45
2.1. Desarrollo y estrategia del trabajo experimental. . . . .	47
2.2. Fracciones arcillosas formadas a pH básico. . . . .	51
2.3. Diagrama del ciclo de lavado de la arcilla. . . . .	52
2.4. Diagrama de flujo del proceso de recubrimiento por inmersión llevado a cabo en este trabajo. . . . .	54
3.1. Perfil observado en la formación de una película de líquido. . . . .	56
3.2. Volumen elemental y perfil de velocidades formado en la película delgada. . . .	58

3.3. Esfuerzos que actúan sobre la película que se esta formando. . . . .	60
3.4. Perfil de velocidades formado por el recubrimiento. . . . .	62
3.5. Análisis químico obtenido por FRX del muestreo de arcillas. . . . .	65
3.6. Relación Al/Si de las muestras, obtenido por FRX. . . . .	66
3.7. Indexación del patrón de difracción de la arcilla D14, donde K: caolinita. Ha: Halloysita, C: cristobalita. G: gibsitita y H: hematita. . . . .	67
3.8. Resultados de microanálisis obtenidos de MEB en diferentes puntos de la muestra D14. . . . .	68
3.9. Microfotografía tomada de la muestra D14 por MEB a 500X. . . . .	69
3.10. Difractogramas de la arcilla lavada (FSD14) y la arcilla en bruto (D14) donde K: caolinita. Ha: Halloysita, G: gibsitita, y H: hematita. . . . .	70
3.11. Imagen de filtrado de energía en microscopia electrónica de transmisión. a) Mapa de Al, b) mapa de O, c) mapa de Si, d)mapa de C y e) combinación de los mapas de Al, O y Si, los colores que les corresponden son rojo, verde y azul respectivamente. . . . .	73
3.12. a) Imágenes de alta resolución de caolinita. b) FFT, c) nanoanálisis y d) amorfización de partículas. . . . .	74
3.13. Microanálisis obtenido por MEB en diez puntos diferentes de la arcilla lavada. . . . .	75
3.14. Microfotografía tomada por MEB de la arcilla lavada (20000x). . . . .	76
3.15. Micronanálisis de la arcilla D14 y FSD14. . . . .	77
3.16. Relación Al/Si en peso de los 42 microanálisis realizados a la arcilla lavada. . . . .	78
3.17. a)Imagen tomada en MET de muestra de la arcilla lavada y b)amplificación de ésta. . . . .	80
3.18. a)Imagen de un agregado de partículas de Fe tomada en modo STEM, en campo oscuro y de alto ángulo anular (HAADF), b) perfil de concentración de Al, Si y Fe, y c) determinación de fases a partir del perfil de concentraciones. . . . .	81
3.19. Evolución de las fases presentes en la arcilla lavada, observada por DRX, donde K: caolinita. Ha: halloysita, G: gibsitita, H: hematita. M: mullita, C: cristobalita . . . . .	83
3.20. Evolución térmica de fase de la arcilla lavada, obtenida mediante TG, DTG y ATD. . . . .	84
3.21. Esquematación de fases encontradas en base a la tabla 3.10 y los resultados de DRX. La nomenclatura m. p. se refiere a la mullita primaria. . . . .	91
3.22. Gráfica de potencial zeta vs pH, de la arcilla lavada. . . . .	92
3.23. Distribución del tamaño de partícula de la arcilla lavada. . . . .	93
3.24. Gráficas de viscosidad contra velocidad, para suspensiones con diferente concentración. . . . .	94
3.25. Esquema propuesto de mezcla de fases en un coloide, en estado de equilibrio y su comportamiento. . . . .	95
3.26. Gráfica de espesores teóricos contra espesores experimentales. . . . .	97

3.27. Predicción de espesores a diferente velocidad. . . . .	98
3.28. Películas formadas a partir de una suspensión del 10 % en peso. a) Sin agregar aditivos, b) resina acrílica y c) organosilanos. . . . .	99
3.29. Películas formadas a partir de suspensiones de diferentes concentraciones: a) 31,61 %, b) 30,8 % y c) 30 %. . . . .	100
3.30. Películas delgadas obtenidas a partir de suspensiones con una concentración del a) 10 % y b) 30 % en peso. . . . .	101
3.31. Patrón de difracción de una película obtenida a partir de una suspensión con concentración del 30 % en peso, donde M: mullita, C: cristobalita y H: hematita. . . . .	102
3.32. Patrón de difracción de sílice amorfa. . . . .	102
3.33. Microestructura superficial de las películas formadas. . . . .	103
3.34. Curvas de microdureza Vickers en función de la carga, de las películas y el substrato. . . . .	104
3.35. Efecto del espesor en las propiedades ópticas de películas delgadas. a) 5 $\mu\text{m}$ y b) 14 $\mu\text{m}$ . . . . .	105

# Índice de cuadros

3.1. Análisis estadístico de los microanálisis obtenidos por MEB de la arcilla D14.	69
3.2. Datos de porcentaje en peso y distancias interplanares de nanopartículas, caolinita y halloysita. . . . .	72
3.3. Análisis estadístico de los microanálisis obtenidos por MEB de la arcilla lavada.	76
3.4. Análisis estadístico de los microanálisis obtenidos por MET de la arcilla lavada.	78
3.5. Microanálisis obtenidos de la fotografía 3.17b. . . . .	79
3.6. Resultados de análisis térmico de la desorción de agua en la arcilla lavada comparados con la literatura. . . . .	85
3.7. Resultados del análisis térmico de la deshidratación de la gibsita de la arcilla lavada comparados con la literatura. . . . .	86
3.8. Resultados del análisis térmico de la formación del metacaolín en la arcilla lavada comparados con la literatura. . . . .	88
3.9. Resultados del análisis térmico de la formación de mullita en la arcilla lavada comparados con la literatura. . . . .	88
3.10. Resumen de cambios térmicos correspondientes a las gráficas TG, DTG y ATD. . . . .	90
3.11. Experimentos realizados para validar el modelo . . . . .	96

# Introducción

En este trabajo se desarrolla primero un modelo matemático para el proceso de recubrimiento por inmersión en sustratos inertes "DIP COATING". Este modelo se desarrolla en base a principios básicos de fenómenos de transporte y se valida después mediante mediciones micrónicas de espesores en las películas producidas. Dicho modelo permite predecir las condiciones de fabricación de las películas delgadas a partir de suspensiones arcillosas. Las películas delgadas producidas son caracterizadas mediante rayos X y microscopía electrónica; así mismo se evalúan las propiedades ópticas y la microdureza.

El modelo matemático propuesto está basado en las ecuaciones de Navier Stokes para predecir el espesor de las películas formadas por inmersión. El modelo parte de una reología pseudoplástica y el espesor que predice se basa en la consideración de "velocidad cero" dentro de un perfil de velocidades generado por la extracción del sustrato de la suspensión arcillosa. En este perfil de velocidades la velocidad máxima de extracción corresponde al sustrato y el espesor de la película formada "predicho" corresponde a cuando la velocidad se hace cero en el gradiente referido en el momento de la extracción. La reología pseudoplástica se estableció a partir de mediciones experimentales de la viscosidad de la arcilla en función de la velocidad de rotación angular de una propela de un viscosímetro marca brookfield.

Las suspensiones utilizadas en el proceso de recubrimiento por inmersión tienen que estar debidamente estabilizadas en función de sus propiedades electrocinéticas por lo que fue necesario primeramente caracterizar las arcillas para conocer las fases termodinámicas que las constituyen. Posteriormente se sometieron a operaciones de lavado y sedimentación. Lo cual permite separar en fracciones gruesas y finas, las fracciones mas finas son finalmente sujetas a medición granulométrica y de potencial zeta con lo cual se está en condiciones de disponer de suspensiones estables que no se sedimenten durante el proceso de recubrimiento por inmersión.

# Objetivos

## **General:**

Desarrollar un modelo matemático para el proceso de recubrimiento por inmersión que prediga los parámetros de formación de películas delgadas a partir de arcillas locales.

## **Particulares:**

1. Preparación del material de recubrimiento para la formación de películas delgadas.
  - a) Selección de una arcilla con alta relación Al/Si.
  - b) Proponer procedimientos de purificación de arcilla impura.
  - c) Caracterizar una arcilla caolinítica local de granulometría fina.
  - d) Preparar suspensiones estables aptas para el proceso de recubrimiento por inmersión.
2. Formar y sinterizar películas delgadas para validar el modelo matemático propuesto
3. Formar y sinterizar películas delgadas caracterizando su constitución básica y sus propiedades ópticas.

# Hipótesis de trabajo

1. **Un modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión aplicado a suspensiones arcillosas podrá predecir la interrelación óptima de las variables del proceso así como los espesores de las películas generadas en el mismo.**
2. **Las arcillas son por naturaleza materiales de alta finura de partícula por lo que debería ser factible producir películas delgadas con espesores micrónicos a bajas temperaturas de sinterización totalmente consolidadas y con alta transmitancia a la luz.**

# Justificación

En la literatura no se encuentran reportados **modelos matemáticos del proceso de recubrimiento por inmersión que involucren fluidos pseudoplásticos**. En este trabajo las películas se forman con suspensiones **arcillosas las cuales son pseudoplásticas**, por lo cual es **necesario realizar el modelo para entender el comportamiento del proceso, es decir conocer las variables que mas influyen en el espesor de las películas obtenidas**. Además **un modelo matemático es crucial para la planeación e interpretación de estudios experimentales en el laboratorio o una planta industrial**. Finalmente, **con este modelo se podrán hacer predicciones de espesores de películas delgadas, lo que permitirá optimizar el tiempo de experimentación y en consecuencia los costos disminuirán**.

**Las arcillas ocurren con profusión en el estado de Michoacan pero su aprovechamiento integral requiere su caracterización y purificación así como la propuesta de procesos y rutas de fabricación de materiales con alto valor agregado.**

El proceso de inmersión estudiado aquí es muy accesible en términos prácticos y económicos pudiendo implementarse **fácilmente a nivel laboratorio e indirectamente permitiendo además obtener recubrimientos de alta calidad.**

# Capítulo 1

## Revisión bibliográfica

### 1.1. Conceptos reológicos fundamentales, aplicables al proceso de recubrimiento por inmersión

En esta sección se describen algunos de los conceptos más importantes de la reología, tales como fluidos, tipos de flujos, viscosidad, tensión superficial y tipos de fluidos. Los cuales sirven de fundamento para análisis de flujo de fluidos a través de balances de masa y de momento.

#### 1.1.1. Flujo laminar y flujo turbulento

Cuando los fluidos se mueven por una canal cerrado o abierto de cualquier área de corte transversal, se puede presentar cualquiera de dos tipos diferentes de flujo, dependiendo de las condiciones existentes. Estos dos tipos de flujo pueden verse con frecuencia en un río o en cualquier corriente abierta. Cuando la velocidad del flujo es baja, su desplazamiento es uniforme y suave. Sin embargo, cuando la velocidad es muy alta, se observa una corriente inestable en la que se forman remolinos o pequeños paquetes de partículas de fluido que se mueven en todas direcciones y con gran diversidad de ángulos respecto a la dirección normal del flujo.

El primer tipo de flujo a velocidades bajas, donde las capas de fluido parecen desplazarse unas sobre otras sin remolinos o turbulencias, se llama *flujo laminar*. El segundo tipo de flujo a velocidades más altas, donde se forman remolinos que imparten al fluido una naturaleza fluctuante, se llama *flujo turbulento*.

#### 1.1.2. Fluidos newtonianos y no newtonianos

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo de corte, por tanto, en ausencia de éste, no habrá deformación[1]. Los fluidos más

comunes tales como el agua, el aire y la gasolina son newtonianos en condiciones normales y la ecuación que los define es

$$\tau_{yx} \propto \frac{du_x}{dy} \quad (1.1)$$

donde  $\tau_{yx}$  es el esfuerzo de corte actuando sobre la superficie  $y$  en la dirección  $x$ ,  $u_x$  es la velocidad puntual del fluido en la dirección  $x$  y  $y$  es la superficie sobre la cual actúa el esfuerzo de corte.

Si consideramos la deformación de dos fluidos newtonianos diferentes, digamos glicerina y agua, se deformarán a diferentes proporciones ante la acción del mismo esfuerzo de corte aplicado. La glicerina presenta una resistencia mucho mayor a la deformación que el agua y por ello podemos decir que es mucho más viscosa. La constante de proporcionalidad de la ecuación 1.1 es la viscosidad absoluta (dinámica),  $\mu$ . Así, en términos de las coordenadas de la figura (1.1), la ley de viscosidad de Newton está dada para un flujo unidimensional por:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{du_x}{dy} \quad (1.2)$$

La *viscosidad* es una medida de la fricción interna del fluido, esto es, la resistencia a la deformación. La viscosidad existe tanto en líquidos como en gases; en esencia es una fuerza de fricción entre distintas capas del fluido, al moverse entre sí. En los líquidos, la viscosidad se debe a las fuerzas de cohesión entre las moléculas. En los gases, se debe a choques entre las moléculas[2].

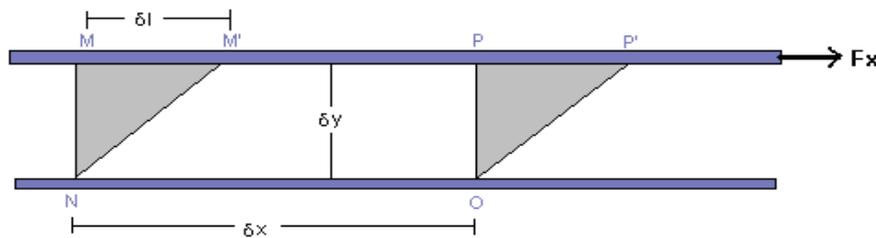


Figura 1.1: Formación del perfil de velocidad en estado estacionario para un fluido contenido entre dos láminas[1].

En la mecánica de fluidos a menudo surge la relación entre la viscosidad absoluta y la densidad. Esta relación recibe el nombre de viscosidad cinemática y se representa mediante el símbolo  $\nu$ .

Los fluidos en los cuales el esfuerzo de corte no es directamente proporcional a la relación de deformación son no newtonianos. En la figura 1.2 se presentan una serie de curvas, donde se gráficán el esfuerzo de corte contra la velocidad de deformación de fluidos con comportamiento newtoniano y no-newtoniano. Por lo común, los fluidos no newtonianos se clasifican respecto a su comportamiento en el tiempo, es decir, pueden ser dependientes del tiempo o independientes del mismo.

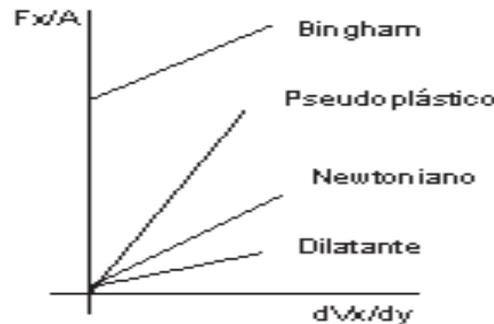


Figura 1.2: Esfuerzo de corte *vs* velocidad de deformación[3].

Un gran número de ecuaciones empíricas se han propuesto para modelar las relaciones observadas para fluidos independientes del tiempo entre:  $\tau_{yx}$  y  $\frac{du}{dy}$ . Estas ecuaciones pueden representarse de manera adecuada para muchas aplicaciones de la ingeniería mediante un modelo de la ley de potencia, el cual se convierte para un flujo unidimensional en

$$\tau_{yx} = k \left( \frac{du}{dy} \right)^n \quad (1.3)$$

Donde el exponente  $n$  se llama índice de comportamiento del flujo y  $k$  índice de consistencia. Esta ecuación se reduce a la ley de viscosidad de newton para  $n = 1$  y  $k = \mu$ .

Si la ecuación 1.3 se reescribe de la forma

$$\tau_{yx} = k \left| \frac{du}{dy} \right|^{n-1} \left( \frac{du}{dy} \right) = \vartheta \left( \frac{du}{dy} \right) \quad (1.4)$$

$$\text{donde } \vartheta = k \left| \frac{du}{dy} \right|^{n-1}$$

Entonces  $\vartheta$  se denomina viscosidad aparente. La mayor parte de los fluidos no newtonianos tienen viscosidades aparentes que son relativamente altas comparadas con la viscosidad del agua.

Los fluidos en los cuales la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la relación de deformación ( $n < 1$ ) se llaman *pseudoplásticos*. Casi todos los fluidos no newtonianos entran en este grupo; los ejemplos incluyen soluciones poliméricas, suspensiones coloidales, suspensiones de arcilla[1] y pulpa de papel en agua. Si la viscosidad aparente aumenta con el incremento de la relación de deformación ( $n > 1$ ) el fluido se nombra *dilatante*.

El fluido que se comporta como un sólido hasta que se excede un esfuerzo de deformación mínimo  $\tau_y$  y exhibe subsecuentemente una relación lineal entre el esfuerzo y la relación de deformación se conoce como plástico de *Bingham* o ideal.

El estudio de fluidos no newtonianos es aún más complicado por el hecho de que la viscosidad aparente puede depender del tiempo. Los fluidos *tixotrópicos* muestran una reducción de  $n$  con el tiempo ante la aplicación de un esfuerzo de corte constante. Los fluidos *reopéticos* muestran un aumento de  $n$  con el tiempo. Después de la deformación, algunos regresan parcialmente a su forma original cuando se libera el esfuerzo aplicado. A tales fluidos se les llama *viscoelásticos*[1].

### 1.1.3. Tensión superficial

Supongamos que se extiende una película de líquido en un bastidor de alambre que posee un lado móvil. Para aumentar el área de la película en  $dA$ , debe realizarse una cantidad proporcional de trabajo. La energía de Gibbs de la película aumenta en  $\gamma dA$ , donde  $\gamma$  es la energía de Gibbs superficial por unidad de área. El aumento en la energía de Gibbs implica que al movimiento del alambre se opone una fuerza  $f$ ; si el alambre se mueve una distancia  $dx$ , el trabajo realizado es  $f dx$ . Estos dos aumentos de energía son iguales, por lo que:

$$f dx = \gamma dA \quad (1.5)$$

Si  $l$  es la longitud de la parte móvil, el aumento en área es  $2(l dx)$ , el factor dos se debe a que la película tiene dos lados. Por tanto,

$$f dx = \gamma dA \quad \text{o bien} \quad f = 2l\gamma \quad (1.6)$$

La longitud de la película en contacto con el alambre es  $l$  en cada lado o una longitud total de  $2l$ . La fuerza que actúa por unidad de longitud del alambre en contacto con la película es la tensión superficial del líquido,  $f/2l = \gamma$ . La tensión superficial actúa como una fuerza que se opone al aumento en área del líquido[4].

## 1.2. Fenómenos de transporte

En esta sección se hace una breve derivación de los balances de masa y de momento, los cuales se utilizarán para derivar el modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión. No se hacen balances de energía ya que se supone que los cambios de temperatura en el ambiente son despreciables, es decir la temperatura es constante, además no es de importancia en este proceso calcular el trabajo necesario para retirar el sustrato de la suspensión,<sup>1</sup> por que se usará un motor que realice un trabajo mucho mayor que el trabajo necesario para retirar la película.

### 1.2.1. Balance de masa

Para desarrollar un balance de masa es necesario aplicar la ley de la conservación de la masa, este se puede derivar mediante un balance diferencial de los cambios de masa dentro de un elemento de volumen constante  $dV$ [3], como se muestra en la Figura 1.3.

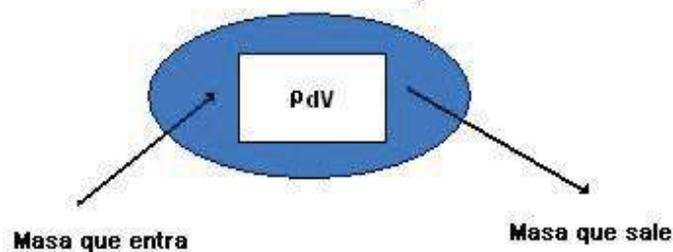


Figura 1.3: Volumen de control para un balance de masa diferencial[3].

Debido al flujo del fluido, existirá transferencia de masa hacia dentro y desde el elemento. Tomando la definición de divergencia, el flujo neto de salida de masa por unidad de volumen es  $\nabla \cdot \rho v$  y añadiendo el término de acumulación se tiene

$$-(\nabla \cdot \rho v)dV = \frac{\partial(\rho dV)}{\partial t} \quad (1.7)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $v$  es la velocidad de flujo y  $t$  es el tiempo.

Como  $dV$  es constante entonces se cancela y nos queda

$$\frac{\partial(\rho)}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho v) = 0 \quad (1.8)$$

<sup>1</sup>Para una mayor claridad véase el diagrama del proceso de recubrimiento por inmersión (figura 1.6).

A partir de esta fórmula, también conocida como ecuación de continuidad, se pueden obtener los balances de masa diferencial en los tres tipos de coordenadas:

- Coordenadas rectangulares

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = 0 \quad (1.9)$$

- Coordenadas cilíndricas

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r v_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho v_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = 0 \quad (1.10)$$

- Coordenadas esféricas

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(\rho r^2 v_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\rho v_\theta \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\rho v_\phi)}{\partial \phi} = 0 \quad (1.11)$$

### 1.2.2. Balance de momento

Un balance de momento es un balance de esfuerzos a los cuales está sujeto un fluido, los cuales se describen a continuación. En la figura 1.4 se observan los esfuerzos tangenciales o esfuerzos de corte y normales que actúan sobre un volumen diferencial de un fluido, de dimensiones  $dx dy dz$ , existen seis esfuerzos normales, actuando uno sobre cada cara y doce esfuerzos de corte, actuando dos sobre cada cara.

El símbolo  $\tau_{ij}$  es usado para denotar el esfuerzo de corte o viscoso, donde el subíndice  $i$  nos indica la superficie en que actúa el esfuerzo y el subíndice  $j$  nos indica la dirección. los subíndices del esfuerzo normal denotado por el símbolo  $\sigma$  significan lo mismo. El esfuerzo normal se descompone en dos partes,  $\sigma_{ij} = -P + \tau_{ij}$ , el primer término es la presión del fluido, comprimiendo a éste, actuando en la dirección contraria a  $\tau_{ij}$  y el segundo término es debido a la acción de la viscosidad.

Si hacemos una suma de esfuerzos en el elemento de volumen en la dirección  $x$  resulta

$$\sigma_{xx} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx - \sigma_{xx} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx \quad (1.12)$$

$$\tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy - \tau_{yx} = \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \quad (1.13)$$

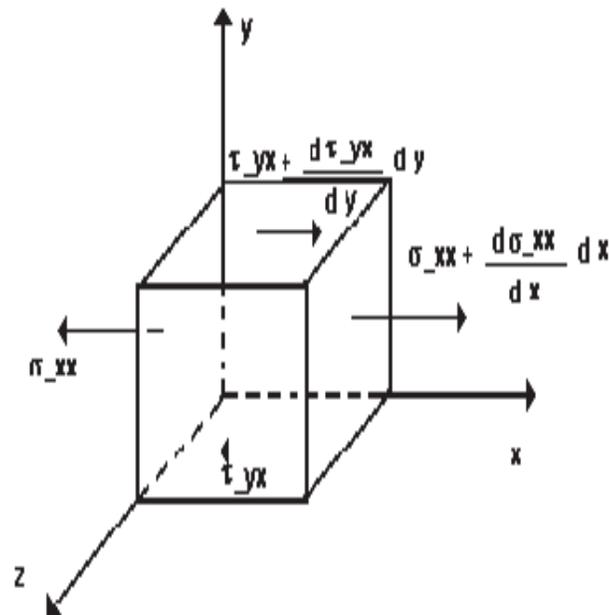


Figura 1.4: Esfuerzos tangenciales y normales en la dirección  $x$ [3].

Y si ahora incorporamos los esfuerzos que actúan en la superficie  $z$ , en la dirección  $x$ ,<sup>2</sup> resulta

$$\tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz - \tau_{zx} = \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz. \quad (1.14)$$

A parte de estos esfuerzos también actúa la fuerza de gravedad sobre el volumen, en las direcciones  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ , y se incorpora el término de acumulación de masa ( $\rho dx dy dz$ ) que se está moviendo con el fluido. Entonces resulta

$$\begin{aligned} \rho dx dy dz \frac{Du_x}{Dt} &= \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx \right) dy dz + \\ &+ \left( \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \right) dx dz + \left( \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz \right) dx dy + g_x \rho dx dy dz \end{aligned} \quad (1.15)$$

Los esfuerzos de los componentes en coordenadas rectangulares son

<sup>2</sup>Estos esfuerzos se omitieron en la figura 1.4 para que ésta fuese más representativa, pero se deben de considerar.

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \mu \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad (1.16)$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = \mu \left( \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \quad (1.17)$$

$$\tau_{zx} = \tau_{xz} = \mu \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \quad (1.18)$$

$$\sigma_{xx} = -P + 2\mu \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3}\mu \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1.19)$$

$$\sigma_{yy} = -P + 2\mu \frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{2}{3}\mu \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1.20)$$

$$\sigma_{zz} = -P + 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3}\mu \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1.21)$$

El término del lado izquierdo de la ecuación 1.15 contiene una derivada, esta se llama derivada convectiva<sup>3</sup> y es igual a

$$\frac{Dv_x}{Dt} = \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (1.22)$$

Derivando la ecuación 1.16 respecto a  $y$ , resulta:

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = \mu \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial x \partial y} \right) \quad (1.23)$$

Derivando la ecuación 1.18 respecto a  $z$ , resulta:

$$\frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} = \mu \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial x \partial z} \right) \quad (1.24)$$

Derivando la ecuación 1.19 respecto a  $x$ , resulta:

---

<sup>3</sup>Este tipo de derivada surgió con el objetivo de facilitar el desarrollo y entendimiento de las ecuaciones diferenciales de la mecánica de fluidos. Esta derivada se obtuvo desde el punto de vista de los Lagrangianos y es simbolizada por una variable  $X$  mediante la notación  $DX/Dt$ . Véase la cita [3], p. 248.

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + 2\mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} - \frac{2}{3}\mu \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial x \partial z} \right) \quad (1.25)$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.22, 1.23, 1.24 y 1.25 en la ecuación 1.15, resulta

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = \\ & = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x + \frac{1}{3}\mu \frac{\partial}{\partial x} \nabla \cdot \mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Frecuentemente los fluidos que se encuentran en estado líquido son incompresibles. en tales situaciones  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  puede ser despreciable. Entonces el balance de momento obtenido es también llamado ecuación de Navier Stokes. Análogamente se puede obtener este balance en las direcciones  $y$  y  $z$  y en las coordenadas cilíndricas y esféricas. En este trabajo solo interesan las ecuaciones en las coordenadas rectangulares, las cuales son:

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = \\ & = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \end{aligned} \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = \\ & = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) + \rho g_y \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \\ & = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + \rho g_z \end{aligned} \quad (1.29)$$

### 1.3. Antecedentes de modelos matemáticos del proceso de recubrimiento por inmersión

Se han realizado varios trabajos acerca de modelos matemáticos para predecir espesores de películas delgadas por el método de recubrimiento por inmersión para diversas aplicaciones. Entre los primeros trabajos publicados se encuentra el de Bingham y Young,<sup>4</sup> quienes realizaron mediciones de la cantidad de líquido remanente en las paredes de un viscosímetro capilar cuando drenaban áquel a varias presiones. Ellos encontraron que la cantidad de líquido remanente sobre las paredes del instrumento disminuía con el incremento del tiempo de drenado, también notaron una proporcionalidad entre la cantidad de líquido remanente y su viscosidad.

Como resultado de un estudio teórico del problema, Goucher y Ward<sup>5</sup> en un análisis en el que consideraron la cantidad de líquido remanente sobre las paredes del instrumento, al ser drenado a velocidad constante, derivaron la siguiente fórmula:

$$h = \sqrt{\frac{2U\mu}{9\rho g}} \quad (1.30)$$

Donde  $h$  es el espesor de la película delgada de líquido,  $U$  la velocidad de retirada del sustrato,  $\mu$  la viscosidad dinámica del líquido,  $\rho$  la densidad y  $g$  la aceleración de la gravedad. Sin embargo, la derivación de la ecuación 1.30 se hizo en condiciones límite imprecisas y, por lo tanto, Goucher y Ward obtuvieron un coeficiente numérico incorrecto:

$$\sqrt{\frac{2}{9}}$$

Además, estos autores ignoraron completamente la tensión superficial de la cantidad de líquido remanente cuando el sustrato se retira de la superficie del líquido. Goucher y Ward experimentalmente confirmaron la ecuación 1.30 y dedujeron que el recubrimiento de líquido sobre el sustrato era más grande que sus valores calculados. Ellos asumieron que el recubrimiento también dependía de su tensión superficial y partiendo de esta suposición, derivaron la siguiente fórmula para el espesor de la película delgada sobre una superficie cilíndrica de radio pequeño que se mueve a velocidad constante.

$$h = rf \left( \frac{\mu U}{\sigma} \right) \quad (1.31)$$

Donde  $r$  es el radio del cilindro y  $\sigma$  es la tensión superficial. Para confirmar la ecuación 1.31, estos autores midieron el espesor de la película delgada a viscosidades de 1 a 100 cp

<sup>4</sup>Véase Bingham y Young, *Industrial Engineer Chemical*, citado en [5], p. 21.

<sup>5</sup>Véase Goucher y Ward, *Phil. Magazine*, citado en [5], p. 21.

y tensión superficial de 36 a 62 dinas/cm el radio del cilindro de 0,0075 a 0,01 cm con velocidades de retirada del sustrato de 5,5 a 66,0 cm/s. Ellos obtuvieron para este caso una relación lineal con un coeficiente de proporcionalidad de 4,8.

Jeffreys<sup>6</sup> también estudió el problema de la confirmación experimental de la ecuación 1.30 y estableció que el espesor promedio de la capa de líquido remanente sobre las paredes de un viscosímetro puede ser expresado por la fórmula:

$$h = \sqrt{\frac{\nu x}{g t}} \quad (1.32)$$

Donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática.  $t$  es el tiempo de drenado del viscosímetro y  $x$  la altura de la columna de drenado de líquido.

Stott,<sup>7</sup> quien estudió el efecto de la velocidad de drenado del agua sobre la cantidad remanente en las paredes de un tubo o bureta, también encontró que esta cantidad es proporcional a la raíz cuadrada del producto de la viscosidad y la velocidad de drenado (para el caso del flujo laminar).

Wartenberg y Pertzel<sup>8</sup> también establecieron una fórmula para calcular el espesor de una película de líquido retenida sobre una superficie vertical para una cierta longitud después de drenar el líquido de esta superficie.

Barr,<sup>9</sup> continuando con el trabajo de Stott, sugirió que las ecuaciones 1.30 y 1.32 no pueden ser aplicadas cuantitativamente para calcular el espesor de una película de líquido sobre las paredes de un instrumento. además existe una compleja relación entre el espesor de la película y la viscosidad.

Morey<sup>10</sup> al continuar el trabajo de Jeffreys acerca de la confirmación de la ecuación 1.32, llegó a la conclusión de que el espesor de la película después del drenado debe ser

$$h = k[\nu, U]^n \quad (1.33)$$

Donde  $k$  y  $n$  son constantes para un líquido dado, por ejemplo:

Líquido	k	n
Aceite mineral	0.01483-0.01534	0.624-0.645
Dibutiloftalato	0.0169	0.621

En trabajos posteriores, el problema del espesor de una película de líquido remanente sobre un sustrato en movimiento era considerado como un problema tecnológico a resolver.

Chalmers<sup>11</sup> describió un proceso de recubrimiento de platos de acero con hojalata. Este

<sup>6</sup>Véase Jeffreys, *Proc. Cambridge Phil. Society*, citado en [5], p. 22.

<sup>7</sup>Véase Stott, *J. Society Glass Technology*, citado en [5], p. 22.

<sup>8</sup>Véase Wartenberg y Pertzel, *Chemical Fabrication*, citado en [5], p. 22.

<sup>9</sup>Véase Barr, *Viscometers*, citado en [5], p. 22.

<sup>10</sup>Véase Morey, *J. Research National Bur. Stand.*, citado en [5], p. 22.

<sup>11</sup>Véase Chalmers, *Trans. Faraday Society*, citado en [5], p. 23.

proceso consiste en pasar un plato de acero a través de hojalata fundida y después poner el plato en un baño de aceite. El estableció que este proceso sucede de acuerdo con la ecuación 1.30.

La primera solución teórica al problema de la cantidad de líquido adherida a un sólido en movimiento fue dada por Deryagin,<sup>12</sup> quien propuso la siguiente relación entre el espesor de la película, la velocidad de movimiento del soporte y los parámetros físicos del líquido.

$$h = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{U \mu}{\rho g \sin \alpha}} \quad (1.34)$$

Donde  $\alpha$  es el ángulo entre el plano horizontal y la tangente al punto de contacto entre el sustrato y el líquido. La ecuación 1.34 fue derivada de conceptos teóricos puros del mecanismo del proceso, es una primera aproximación despreciando el efecto de la tensión superficial del líquido y las fuerzas capilares resultantes. La confirmación experimental de la aplicabilidad de la ecuación 1.30 y 1.34 para el cálculo del espesor de la película de líquido remanente sobre un sustrato en movimiento fue tratado de diferentes maneras por Deryagin, Konovalova y Uspenskii, resultando las siguientes conclusiones: a bajas velocidades de retirada del sustrato (en el orden de 0,3 a 1,0 cm/s). La ecuación 1.30 es más precisa. A altas velocidades (más de 1 cm/s), la ecuación 1.34 da mejores resultados.

Landau y Levich,<sup>13</sup> por medio de consideraciones teóricas, también obtuvieron una expresión para el espesor de una película de líquido sobre un sustrato vertical moviéndose. Esta ecuación es análoga a la fórmula derivada por Deryagin, pero con valores de coeficientes numéricos diferentes debido a errores aritméticos. Levich después probó que los coeficientes necesitaban ser corregidos.

En 1950 Böhme y Gadeke<sup>14</sup> propusieron la siguiente fórmula:

$$h = \sqrt{\frac{2U \mu}{\rho g}} \quad (1.35)$$

Esta fórmula es análoga a la propuesta por Chalmers. Böhme y Gadeke intentaron extender la ecuación 1.35 para el caso en que el líquido de recubrimiento tuviese una viscosidad anormal. Comenzando desde el trabajo de Ostwald y sus colaboradores, Böhme y Gadeke[5] usaron la siguiente relación para la derivación de la ecuación 1.35, a partir de la ecuación de Newton de flujo viscoso:

$$\frac{du}{dx} = -a \tau^b \quad (1.36)$$

<sup>12</sup>Véase Deryagin, *DAN USSR*, citado en [5], p. 23.

<sup>13</sup>Véase Landau y Levich, *Acta Phys.-Chem. USSR*, citado en [5], p. 23.

<sup>14</sup>Véase Böhme y Gadeke, *Kolloid Z*, citado en [5], p. 24.

Donde  $a$  y  $b$  son constantes y  $\tau$  el esfuerzo de corte. A partir de esto ellos obtuvieron una ecuación para conocer el espesor de una película de líquido con viscosidad anormal:

$$h = \left[ \frac{(b+1)U}{a\rho^b g^b} \right]^{\frac{1}{b+1}} \quad (1.37)$$

Böhme y Gadeke no obtuvieron consideraciones teóricas serias ni realizaron suficiente experimentación y, por lo tanto, esta contribución no aportó nada nuevo a la teoría de recubrimiento por inmersión.

David Quéré[6] discutió el problema de recubrimientos sobre fibras o alambres por el método de recubrimiento por inmersión. A bajas velocidades, a las cuales se desprecia el número de Webers<sup>15</sup> y usando un aceite viscoso, el espesor del recubrimiento obedece la ley de Landau, Levich y Derjaguin (LLD)<sup>16</sup> la cual es

$$h = 1,34rCa^{2/3} \quad (1.38)$$

donde  $r$  es el radio del alambre y  $Ca$  el número de capilaridad

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma}$$

este número está en función de la viscosidad ( $\mu$ ), la velocidad de retirada del sustrato ( $U$ ) y la tensión superficial ( $\gamma$ ). Después esta ley fue corregida por White Tallmadge<sup>17</sup> para cuando el espesor se aproxima al radio de la fibra. Este régimen está basado en visco-capilaridad y el espesor de la película resulta de un balance entre capilaridad y viscosidad

$$h = \frac{1,34rCa^{2/3}}{1 - 1,34rCa^{2/3}} \quad (1.39)$$

En el caso cuando la velocidad de retirada del proceso es muy lenta el espesor de la película es independiente de la velocidad y se calcula de la siguiente manera

$$h = a^{2/3} r^{1/3} \quad (1.40)$$

donde  $a$  es la longitud microscópica y se define como

$$a = \sqrt{-A/6\pi\gamma}$$

<sup>15</sup>El numero de Webers se define con la siguiente relación:  $We = \frac{\rho U^2 r}{\gamma}$ .

<sup>16</sup>Véase Derjaguin, B. V. y Levi, S. M., *Film coating Theory*, London: The Focal Press, 1964 y Levich, V. G., *Physical Hydrodynamics*, Englewood cliffs: Prentice Hall, 1962, citado en [6], p. 352-354.

<sup>17</sup>Véase White, D. A. y Tallmadge, J. A., *A Gravity Corrected Theory for cylinder Withdrawal*, A. I. Ch. E. J., [13], 745-750, 1967 citado en [6], p. 354 y 355.

donde  $A$  es la constante de Hamaker la cual es negativa en la mayoría de los casos y tiene que ver con el ángulo de mojado.

A altas velocidades (Típicamente cerca de 1 m/s) las mediciones se desvían grandemente de la ley LLD, además el número de capilaridad tiende a la unidad y en consecuencia es despreciable. Quéré discutió dos métodos diferentes. Primero, el espesor de la película incrementa hasta la velocidad crítica ( $U^*$ ) y entonces decrece lentamente para  $U$  mucho más grandes que  $U^*$ , esta última se puede calcular de la siguiente manera:

$$U^* \sim \left( \frac{\gamma}{\rho r} \right)^{1/2}$$

Entonces el espesor a altas velocidades se calcula de la siguiente manera:

$$h = \frac{rCa^{2/3}}{1 - We} \quad (1.41)$$

sin embargo, esta ecuación no es válida para cuando  $We = 1$  por que el espesor es indefinido. A más altas velocidades  $We > 1$  la película decrece a razón de  $1/\sqrt{U}$  y no depende de la tensión superficial y la ecuación obtenida es la siguiente

$$h = \sqrt{\frac{\mu L}{\rho U}} \quad (1.42)$$

donde  $L$  es un parámetro que está en función de las dimensiones del equipo con que Quéré realizó sus experimentos<sup>18</sup>.

---

<sup>18</sup>Para mayor detalles sobre este equipo véase la cita [6], p. 351.

## 1.4. Películas delgadas, producción, caracterización y propiedades

La formación de revestimientos, ya sea con espesores pequeños o bien con grandes, ha sido cada vez más importante para aplicaciones en óptica, electrónica, mecánica (aumento de la resistencia a la abrasión), química (aumento de la resistencia a la corrosión), formación de películas porosas (se modifican propiedades físicas como la conductividad térmica o sirven para producir membranas) y formación de compósitos[7]. En este capítulo se describirá un panorama general de los métodos de recubrimiento, para posteriormente analizar el método que se estudia en esta tesis: el *método de recubrimiento por inmersión*.

El proceso de recubrimiento por inmersión es uno de los más simples y económicos para formar películas delgadas; sin embargo, al estudiarlo en detalle se descubren varios fenómenos físico-químicos en donde se ven involucradas diversas variables.

### 1.4.1. Métodos de recubrimiento

Los tipos de materiales usados para recubrimientos pueden ser cerámicos (óxidos, carburos y nitruros), metálicos y poliméricos. Para formar los recubrimientos o películas se puede partir de tres estados básicos de la materia que son sólido, líquido y gaseoso como se muestra en la figura 1.5[8]. En el estado gaseoso se pueden referir dos métodos, uno es la *deposición física de vapor* y otro es la *deposición química de vapor*; en el estado líquido ya sea a través de material fundido o de una solución o de una suspensión (dispersión coloidal) se forman recubrimientos por nueve métodos diferentes, los cuales son deposición electroquímica, impresión en malla, Dr. Blade, rociado, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, laser (PLA y PLD), rociador por plasma y rociador por flama. En el estado sólido se utilizan dos métodos de recubrimiento que son el revestimiento mediante un rodillo y el explosivo. A continuación se describen brevemente algunos de los métodos de recubrimiento.

Los distintos métodos de deposición física de vapor consisten genéricamente en evaporar un material puro o aleación para formar el depósito. Los métodos más utilizados en la industria son por arco eléctrico y por pulverización catódica (*sputtering*). Existe también la alternativa de los reactores que utilizan ambas técnicas. Las etapas del proceso en las dos técnicas son las siguientes: carga del reactor, alto vacío (5-10 mbar mínimo), calentamiento para la desgasificación de las piezas, decapado iónico, recubrimiento, enfriamiento y descarga. La diferencia entre las técnicas es la forma de evaporación del metal o compuesto a depositar: si el sistema de evaporación se produce por efecto de un arco eléctrico que se desplaza sobre el metal (cátodo) se trata de evaporación por arco y si la evaporación se produce por bombardeo sobre el metal o el cerámico de un haz de iones de gas inerte (Ar), la técnica se denomina *sputtering* (en este caso el blanco o cátodo no tiene por que ser metálico); la ionización puede ser optimizada mediante campos magnéticos (Magnetron) aplicados sobre el blanco[9].

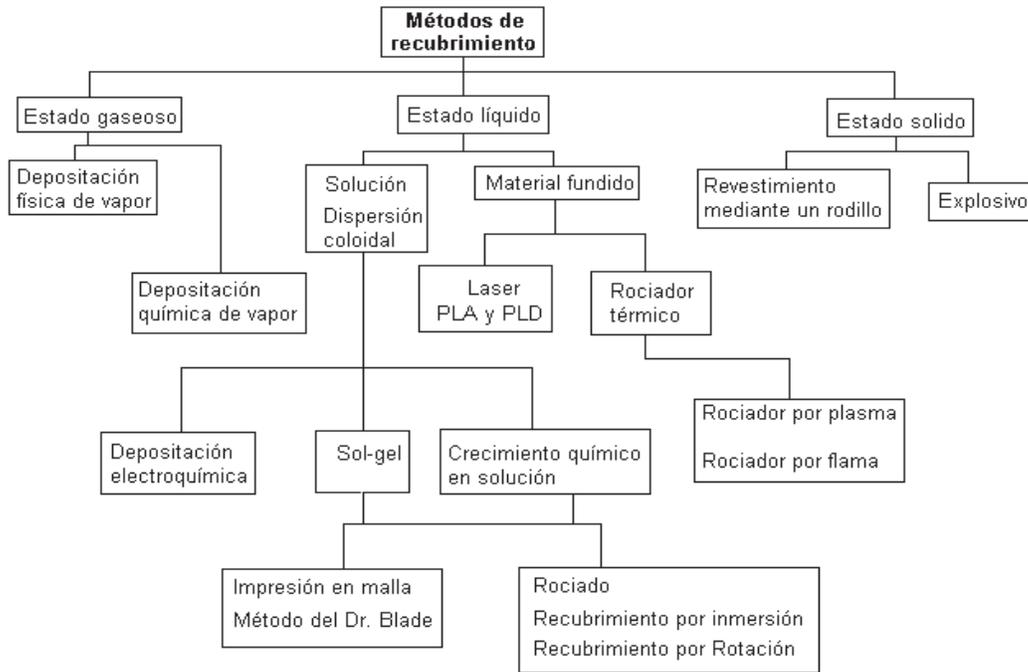


Figura 1.5: Métodos de recubrimiento físicos o químicos para la formación de películas[8].

En la deposición química de vapor la formación del recubrimiento ocurre por el contacto de una fase en estado gaseoso con una superficie sólida caliente (substrato), a menudo se usa un gas inerte para facilitar el transporte de los elementos presentes en la fase vapor. Los mecanismos que se llevan a cabo en la deposición química son los siguientes: transporte de los reactantes en el gas, reacciones en fase gaseosa, adsorción de los reactantes en el substrato, reacciones en el substrato, transporte de compuestos sobre el substrato, nucleación de los compuestos depositados, desorción de los productos no deseados y transporte de los productos no deseados. La deposición química de vapor se lleva a cabo a presión atmosférica, a bajas presiones (menores que la atmosférica) y mediante plasma[10].

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química. A este último proceso se le conoce como electrólisis. Los electrones se transfieren directamente del agente reductor al agente oxidante en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (un alambre metálico). En estos procesos un electrodo se disuelve, es decir el ánodo (que se ioniza), mientras que el

cátodo se recubre[11].

La impresión en malla simula un proceso de extrusión. la pasta es forzada a pasar a través de las áreas abiertas de la malla y entonces se adhiere al sustrato. Esto se realiza moviendo un exceso de pasta con una cuchilla, la cual es presionada hacia abajo sobre la malla[8].

El método del Dr. Blade o *tape casting* resulta económico cuando se producen largas áreas superficiales de películas cerámicas. Consiste en extender pasta con una cuchilla sobre un sustrato. Es muy importante la concentración de la pasta, la cual debe ser alta y homogénea[8].

El proceso de recubrimiento por inmersión es un proceso por lotes, que consiste en sumergir un sustrato dentro de una solución o una pasta y retirarlo de ésta a velocidad constante[8]. Este proceso se explica de forma detallada más adelante.

En el recubrimiento por rotación la película se adhiere a uno de los lados del sustrato cuando se hace gotear la solución en el centro de éste, el cual rota a altas velocidades[8].

En el método de rociado térmico, el material (usualmente polvo) con que se recubre el sustrato se funde, se acelera y se impacta con una alta energía cinética contra la pieza que se va a recubrir. Existen diversos métodos para realizar este proceso: rociador de flama, que se lleva a cabo a 3 200 °C; rociador de polvo, que se lleva a cabo a 3 200 °C; rociador de arco, que se lleva a cabo a 5 500 °C; y un rociador de plasma, que se lleva a cabo a 20 000 °C, el método que se elige depende del tipo de material que se va a rociar[8].

### 1.4.2. El proceso de recubrimiento por inmersión

En esta sección se discute el proceso de recubrimiento por inmersión, los parámetros que están involucrados: los cuales deben ser definidos y controlados para obtener películas delgadas de buena calidad, y también se exponen algunas aplicaciones.

La primera observación accidental del proceso se hizo en 1846. Ésta fue la hidrólisis y policondensación del ácido silícico en condiciones de humedad, lo cual dió origen a la formación del vidrio de silicato. La segunda fue la publicación de 1939 que proponía específicamente la preparación de capas de  $\text{SiO}_2$  y, después de la segunda guerra mundial, esto resultó en el desarrollo de retrovisores para automóviles, los cuales se han producido desde 1953. Después se necesitó cubrir superficies con el propósito de hacerlas antirreflectivas, las cuales se fabrican desde 1964, y también se hicieron las superficies que reflejan la luz solar depositadas en vidrios planos, los cuales están en producción desde 1969[12].

El proceso de recubrimiento por inmersión consiste en formar una película delgada de un material deseado sobre el sustrato. El sustrato se sumerge en una suspensión que tiene disperso algún precursor del material deseado para después extraerse. Una vez sacado el sustrato éste contendrá adherida sobre su superficie una película de la suspensión, que deberá secarse y posteriormente se pasará el sustrato recubierto al horno y se calentará hasta la temperatura a la que se forma el material deseado (figura 1.6)[12].

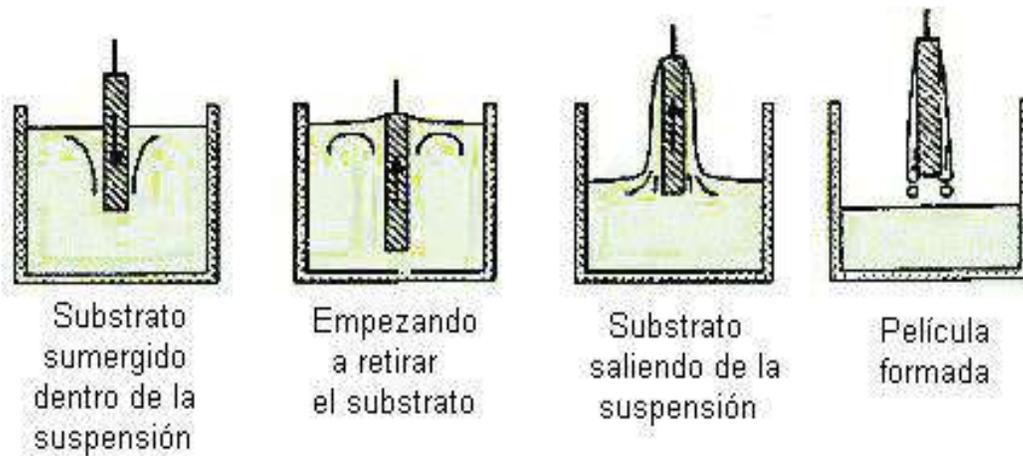


Figura 1.6: Diagrama de flujo del proceso de recubrimiento por inmersión[13].

### Parámetros del proceso

Las condiciones en que se lleva a cabo el proceso son importantes para tener una buena calidad de la película tanto en espesor como en las propiedades físico-químicas de esté. Las etapas del proceso que se deben de controlar son la preparación de la suspensión de recubrimiento, preparación del substrato, introducción del substrato dentro de la suspensión, retirada del substrato de la suspensión, secado y sinterizado de la película formada, a continuación se describen los parámetros involucrados en cada una de las etapas del proceso:

#### *Preparación de la suspensión de recubrimiento*

Las variables más importantes que deben ser controladas, ya que afectan directamente la calidad y el espesor de la película formada, son la viscosidad, la densidad, la concentración de sólidos (la concentración de sólidos que se usa para preparar las suspensiones está en el rango de 8,6 a 67 gr/lit[14]) y el potencial zeta. La condición fundamental para tener una suspensión estable es el control de los parámetros electrocinéticos en especial el potencial zeta. El potencial zeta debe ser electronegativo o electropositivo: es decir, debe estar lejos del punto isoeléctrico para que la suspensión no se aglomere y sedimente, y así asegurar la concentración de sólidos, la viscosidad y la densidad constantes; ya que si la suspensión es heterogénea el espesor de la película será variable. La viscosidad ( $\mu$ ) y la densidad ( $\rho$ ) son directamente proporcionales o son una función de la concentración de sólidos ( $C_s$ ).

$$\mu = f(C_s)$$

y

$$\rho = f(C_s)$$

Además, el espesor de la película delgada  $\delta$  es una función de la viscosidad y la densidad, como se observa en la sección 1.2.3 en donde se presentan modelos matemáticos del proceso de recubrimiento por inmersión. Esto es

$$\delta = f(\mu, \rho)$$

### *Preparación del substrato*

Cualquier substrato puede ser recubierto por medio de esta técnica siempre y cuando exista mojabilidad entre la suspensión, la solución o el material fundido y el substrato. Entonces el parámetro más importante es que exista mojabilidad y ésta debe ser uniforme sobre toda la superficie del substrato a recubrir; por lo cual el substrato debe ser lavado, generalmente se usa alcohol, acetona o jabón. Esto sirve para quitar la grasa remanente u otros compuestos no deseados en el substrato.

### *Sumergiendo el substrato en la suspensión*

El substrato se puede sumergir en cualquier ángulo y velocidad ya que esto no afecta el espesor de la película, lo importante es dejarlo adentro de la suspensión el tiempo suficiente para que se moje toda la superficie del substrato a recubrir y evitar la formación de burbujas alrededor del substrato en la superficie de la suspensión, ya que producen defectos en la película formada.

### *Retirada del substrato de la suspensión*

El ángulo de extracción del substrato es normalmente  $90^\circ$ ; pero puede ser diferente sin afectar el espesor de la película como se puede observar en la ecuación 1.34, aunque la velocidad de retirada del substrato  $U$  debe ser constante para obtener un espesor constante.

Aparte de estos parámetros fundamentales para la formación de películas delgadas, antes del secado, existen otros parámetros o variables que afectan el espesor de la película en una proporción menor; como son la tensión superficial de la solución, la presión de vapor y la humedad relativa sobre la superficie del baño. Cabe hacer notar que en algunas situaciones la tensión superficial juega un papel importante en las fuerzas que actúan en este proceso

y es importante tomarla en cuenta[14].

### *Secado y sinterización de la película formada*

El secado del sustrato y la película de la suspensión formada es importante y se debe realizar a bajas temperaturas para evitar fracturar la película debido a una evaporación demasiado rápida del agua. El secado del sustrato recubierto con la suspensión puede hacerse en condiciones ambientales, haciendo circular aire con cierta humedad o nitrógeno[14]. También se puede secar a temperaturas más elevadas (100 a 150 °C). La sinterización se lleva a cabo por encima de las temperaturas de formación de los compuestos deseados.

### **1.4.3. Aplicaciones**

El proceso de recubrimiento por inmersión se utiliza para recubrir productos en grandes cantidades, de una manera sencilla y con una buena calidad de la película formada, y se ha aplicado para hacer recubrimientos en los siguientes dispositivos: retrovisores para automóviles, se aplican capas de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  para incrementar el contraste y reducir el deslumbramiento provocado por las luces delanteras de los automóviles, vidrios reflectores de luz solar, se usa  $\text{TiO}_2(\text{Pd})$ ; filtros con alta transmisión de luz visible para lámparas de proyección e iluminación; espejos con alta reflexión de luz visible y poca reflexión de radiación infrarroja; espejos que reflejen selectivamente para uso en televisiones, video-cámaras y en equipo de fotografía; espejos UV para separar la radiación UV en lámparas de gases y reflectores; y vidrios con capas que conducen electricidad para eliminar las descargas eléctricas[12].

## 1.5. Arcillas su origen, ocurrencia en la naturaleza y propiedades

Kingery<sup>19</sup> definió a las arcillas como minerales de tamaño de partícula fino de aluminosilicatos hidratados los cuales presentan plasticidad cuando se mezclan con agua y donde su composición química, mineralógica y características físicas varían ampliamente. Una característica común en las arcillas es su estructura en capas las cuales son eléctricamente neutras. Todos los minerales arcillosos son de origen geológico secundario lo cual quiere decir que se formaron como productos de alteración de rocas de alúmino silicatos en un ambiente donde el agua está presente. Los minerales arcillosos se clasifican en base a su estructura en el grupo de la caolinita, grupo de la montmorilonita y el grupo de la illita (mica hidratada). La explicación de porque los distintos minerales tales como la caolinita, nacrita y diquita, montmorilonita e illita varían en sus propiedades es debido a su diversa estructura cristalina.

Las arcillas se dividen en dos clases: arcillas residuales que son las que se encuentran en el lugar de origen, y las arcillas transportadas que son aquellas que fueron removidas de su lugar de origen por un agente de erosión (lluvia y aire), y depositadas en una nueva y posible posición distante. La naturaleza de las arcillas está determinado por la composición química de las rocas madre y las condiciones físicas y químicas en las cuales la alteración de la roca toma lugar, es decir, la formación de las arcillas está íntimamente ligada a reacciones de hidrólisis de los minerales silicatados de las rocas. Estas reacciones pueden desarrollarse en el medio hidrotermal (durante la formación de un depósito mineral), o como procesos exógenos (bajo condiciones atmosféricas), una vez que las rocas por erosión se encuentran en la superficie o su proximidad.

Los feldespatos son los principales componentes de las rocas, se descomponen y forman caolinita, mientras que los silicatos ferromagnesianos, feldespatos cálcicos y la ceniza volcánica comúnmente forman montmorilonitas. La caolinita solo contiene aluminio y silicio, mientras que la montmorilonita, la illita, y clorita siempre contienen otros elementos, especialmente magnesio y hierro. El pH del medio es trascendente en el origen de los minerales arcillosos. así la caolinita se caracteriza por que se forma en un medio ácido mediante la oxidación de minerales de azufre, ácidos orgánicos o ácido carbónico proveniente de la disolución del CO<sub>2</sub> en el agua de lluvia o de los ríos desencadenando una serie de procesos hidrolíticos. El ácido carbónico así formado reacciona con los feldespatos, induciendo la formación de minerales del grupo de la arcilla.

El clima, a través de los parámetros de humedad y temperatura, controla fuertemente el proceso formador de arcillas a partir de los silicatos. Así, en condiciones de humedad y calor la hidrólisis dará lugar a arcillas caoliníticas, e incluso a un residuo final de gibbsita, Al(OH)<sub>3</sub>. Por el contrario, en climas áridos la arcilla predominante resulta ser del tipo

---

<sup>19</sup>Véase la cita[15], p. 263.

illita-esmectita. Cabe destacar, no obstante, que el mundo de los procesos formadores de arcillas es extraordinariamente complejo. Otro factor importante es la cinética de formación de las arcillas. La velocidad con la que se descomponen las rocas para formar arcillas es muy lenta, se puede decir que la mayoría de las arcillas que se encuentran ahora se formaron en el periodo terciario de la era geológica y desde esa época hasta nuestros días solo una fracción menor se ha formado.

### 1.5.1. Caolines

Son las arcillas cerámicas por excelencia tanto por su variedad como por sus amplias aplicaciones industriales. El origen de la palabra es bien conocido y referenciado en toda la literatura científica: "Gauling" expresión china que significa "la montaña alta", que es una aldea del distrito de Fuliang dentro de la provincia de Kiangsi, que era el lugar donde se extraían muestras de arcillas muy blancas para la elaboración de porcelanas Chinas, allá por los siglos VII y VIII (A.C.)<sup>20</sup>. Una de las definiciones más ampliamente aceptadas sobre la palabra caolín es la propuesta por Ross y Kerr<sup>21</sup>, que sería equivalente al término anglosajón denominado *china clay*: "Se entiende por caolín a toda roca masiva compuesta esencialmente por materiales arcillosos con bajo contenido en hierro y generalmente de color blanco o casi blanco". Los minerales arcillosos del caolín son silicatos hidratados de aluminio de composición aproximada  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  siendo la caolinita el mineral principal que caracteriza a la mayor parte de los caolines pero tanto la caolinita como otros minerales del Grupo pueden representarse en mayor o en menor grado dentro de los caolines. Los minerales del Grupo del caolín o de las kanditas lo forman la caolinita (mineral más común del Grupo), la dickita, la nacrita, la halloysita y la metalhalloysita. Los caolines se dividen en dos subgrupos principales: el de los caolines primarios (caolines residuales) y el de los caolines secundarios (caolines transportados).

El sistema cristalográfico de la caolinita es triclinica, usualmente el color puede ser blanco, verdoso o amarillo, tiene una gravedad específica de 2.6 en promedio, su hábito cristalino son placas hexagonales de espesor variable algunas veces elongados y el tamaño de los placas es mucho menor a  $1 \mu\text{m}$ [17]. La caolinita es importante en la producción de cerámicas y porcelanas, también se usa en la fabricación de pinturas, en el caucho y en el plástico ya que es inerte y duradero, pero la mayor demanda es en la industria del papel ya que resulta un papel brillante como el que se usa en las revistas[18].

Para el caso de la halloysita su estructura cristalográfica es monoclinica, su color oscila entre el blanco y el café claro, la densidad es de  $2.14 \text{ gr/cm}^3$ , el hábito cristalino presenta estructuras elongadas con apariencia de barra o tubos, cuyo diámetro exterior es aproxi-

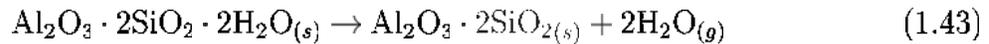
---

<sup>20</sup>Véase Zhiyan, L., y Wen, C., *Cerámica y Porcelana China*, Ediciones en Lenguas Extranjeras, Beijing, 181 pp., 1984, citado en [16], p. 464.

<sup>21</sup>Véase Ross, C. S. y Kerr, P. F., *The Kaolin Minerals*, Geol. Surv. Prof. Paper, pp. 135-148, 1931, citado en [16], p. 464.

madamente entre 0.05 a 0.2  $\mu\text{m}$ , la longitud aproximadamente entre 0.1 a 1  $\mu\text{m}$  y el espesor de la pared es aproximadamente 0.02  $\mu\text{m}$ [17]. El mineral halloysita se usa en aplicaciones similares a las de la caolinita[19].

Tanto la halloysita como la caolinita al sinterizarse sufren una serie de reacciones: se deshidratan a los 500 °C para formar el metacaolin el cual es un material amorfo. En la figura 1.7 se observa la amorfización de la caolinita, la cual se lleva a cabo mediante la reacción:



después se descompone en metacaolin a la temperatura de 1100 °C para formar mullita y cristobalita, la reacción es:

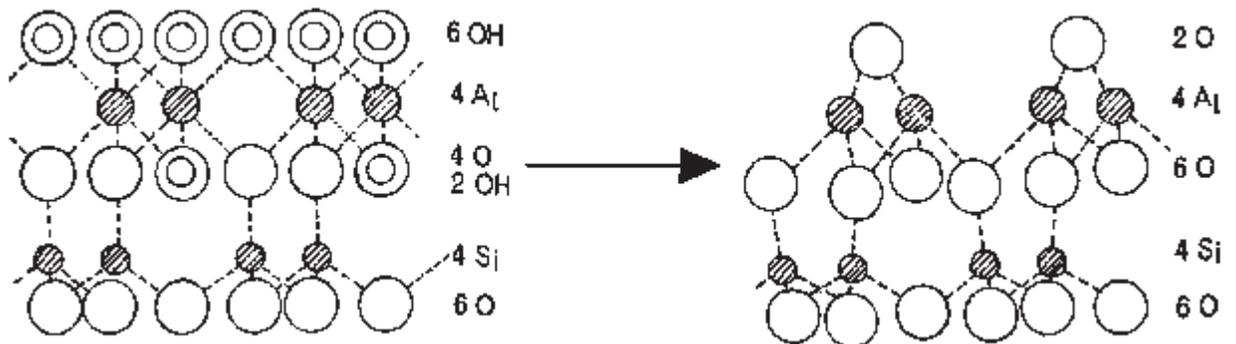
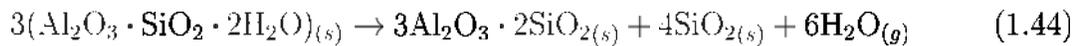


Figura 1.7: Deshidratación de la caolinita[20].

### 1.5.2. Sílice y sus transformaciones de fase

La sílice es uno de los principales ingredientes en vidrios, recubrimientos, refractarios, artesanías y utensilios cerámicos. Es ampliamente usado debido a que es barato, duro y químicamente estable. La sílice cristaliza en diversas estructuras cristalinas, pero la forma estable a temperatura ambiente es el cuarzo el cual se transforma en cuarzo alto con una transformación desplazativa a 573 °C. El cuarzo se transforma lentamente en tridimita a 867 °C y esta se transforma en cristobalita a los 1470 °C. También la tridimita y la cristobalita presentan transformaciones desplazativas, la baja cristobalita se transforma por distorsión de su estructura en alta cristobalita entre los 200 a 270 °C, y la baja tridimita se transforma en media tridimita a los 105 °C y en alta tridimita a los 160 °C. Estas transformaciones involucran un total de siete diferentes formas polimórficas de la sílice en tres estructuras básicas.

Las transformaciones reconstructivas entre las estructuras básicas tienen una velocidad de reacción muy lenta, por lo cual requieren la adición de materiales los cuales actúan como solventes con el objetivo de que la reacción ocurra en tiempos razonables. En contraste, las transformaciones desplazativas entre las estructuras de alta y baja temperatura ocurren rápidamente, lo cual es particularmente importante para las transformaciones alto-bajo del cuarzo las cuales involucran un cambio de volumen substancial lo cual conduce a fracturas de los cerámicos que contienen grandes cantidades de cuarzo provocando una disminución en las propiedades mecánicas[20].

Algunas sustancias, las cuales son comúnmente usadas como materiales cerámicos pueden solidificar sin ordenarse, es decir presentan orden de corto alcance y se les llama amorfos o vítreos, las cuales presentan propiedades isotrópicas y comúnmente son transparentes. A altas temperaturas la red de silicatos ordenada se desordena, principalmente porque los tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> se separan y migran libremente. Al enfriar esta red forma enlaces y generalmente se produce un arreglo simétrico. Si la temperatura disminuye rápidamente entonces los átomos no tienen el suficiente tiempo de difundirse y formar una red desordenada, por lo cual la estructura del sólido será la misma del líquido[20].

### 1.5.3. Gipsita

La alúmina se produce a partir de arcillas generalmente de bauxitas y lateritas. Frecuentemente la arcilla halloysita contiene asociada alumina libre en forma de gipsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , tales arcillas son muy apreciadas para refractarios, especialmente si el contenido de alumina total es alto. Otras arcillas pueden contener alúmina libre en forma de Gipsita, diaspora ( $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ ) o una variedad de hidróxidos coloidales. Estas materias primas con alúmina tienen los siguientes efectos sobre las arcillas en las cuales se encuentran: 1) Reducen la plasticidad de la arcillas debido a que no son plásticas e 2) Incrementan la refractariedad de la arcilla.

La gipsita tiene un sistema cristalino monoclinico y presenta un hábito cristalino tabular.

#### Secuencia de transformaciones de fase de la gipsita

La secuencia de transformaciones de la gipsita fue publicado en 1950 por Stumpf et. al.<sup>22</sup>, el reporta tres rutas diferentes en que la gipsita reacciona para producir  $\alpha$ -alumina (figura 1.8), la descomposición de la gipsita depende de su tamaño de partícula y de las condiciones de temperatura y presión a las que se lleve a cabo.

- En el vacío las partículas de gipsita finas o gruesas sufren las siguientes transformaciones: empieza la formación de la fase  $\rho$  desde los 100 °C hasta los 400 °C, la

---

<sup>22</sup>Véase Stumpf, H. C., et. al., Industrial and Engineering Chemistry, 42, pp. 1398-1403, 1950, citado en [21], p. 46.

formación de la fase  $\eta$  comienza a los 270 °C y termina a los 500 °C, la formación de la fase  $\theta$  comienza a los 870 °C terminando a los 1150 °C y por último la formación de la  $\alpha$ -alúmina comienza a los 1150 °C.

- La deshidratación instantánea de la gibsita a 800 °C sufre las siguientes transformaciones de fase: Primero se forma la fase  $\rho$ , después la fase  $\eta$ , la fase  $\theta$  y finalmente la  $\alpha$ -alúmina.
- En aire, la gibsita fina sufre las siguientes transformaciones de fase: se forma la fase  $\chi$  a los 300 °C y termina a los 500 °C, la formación de la fase  $\kappa$  comienza a los 800 °C y termina a los 1150 °C y por último comienza la formación de la  $\alpha$ -alúmina.
- En aire, la gibsita gruesa tiene dos rutas de reacción:
  1. Esta ruta es la misma que las reacciones llevadas a cabo por la gibsita fina en aire: se forma la fase  $\chi$ , después la fase  $\kappa$  y finalmente la  $\alpha$ -alúmina.
  2. En esta ruta primero se empieza a formar la bohemita a los 60 °C y termina a los 300 °C, después se forma la fase  $\gamma$  la cual comienza a los 500 °C y termina a los 850 °C, la formación de la fase  $\delta$  comienza a los 850 °C y termina a los 1050 °C, la fase  $\theta$  comienza a los 1050 °C y termina a los 1120 °C, y por último se forma la  $\alpha$ -alúmina.

#### 1.5.4. La mullita

La mullita,  $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$  es el principal constituyente de muchos productos cerámicos industriales. El valor de "x", el que representa el número de átomos de oxígenos faltantes en la celda unitaria promedio, varía entre 0.17 y 0.59. En el caso especial, para  $x=0$ , la fórmula representa la composición de la sillimanita, andalucita y kyanita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). Mientras que el valor de  $x$  es 1, entonces se pudiera considerar la fórmula como una fase de alúmina. Durovic y Fejdi determinaron la estructura promedio de 3/2-mullita de germanio ( $x=0.25$ ) y Saalfeld y Guse refinaron la estructura isomorfa de la mullita (con silicio). Se determinó y se refinó la estructura cristalina de 2/1-mullita ( $x=0.4$ ) por Burnham Durovic y más recientemente por Angel y Prewitt. Ambas estructuras (2/1- y 3/2-mullita) difieren, sólo en término del grado de ocupación de los sitios correspondientes para ciertos átomos. La mullita es la única fase química intermedia estable a presión atmosférica en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Es rara en la naturaleza, el lugar más importante de ocurrencia se encuentra en la isla de Mull, que se localiza en la parte norte de Escocia, donde este mineral se encuentra en forma natural. La presencia de este mineral en la isla se cree que es resultado de la actividad volcánica en el periodo post-caledoniano, durante el cual depósitos de minerales arcillosos se calentaron por contacto con el magma, produciéndose la fase mullita.

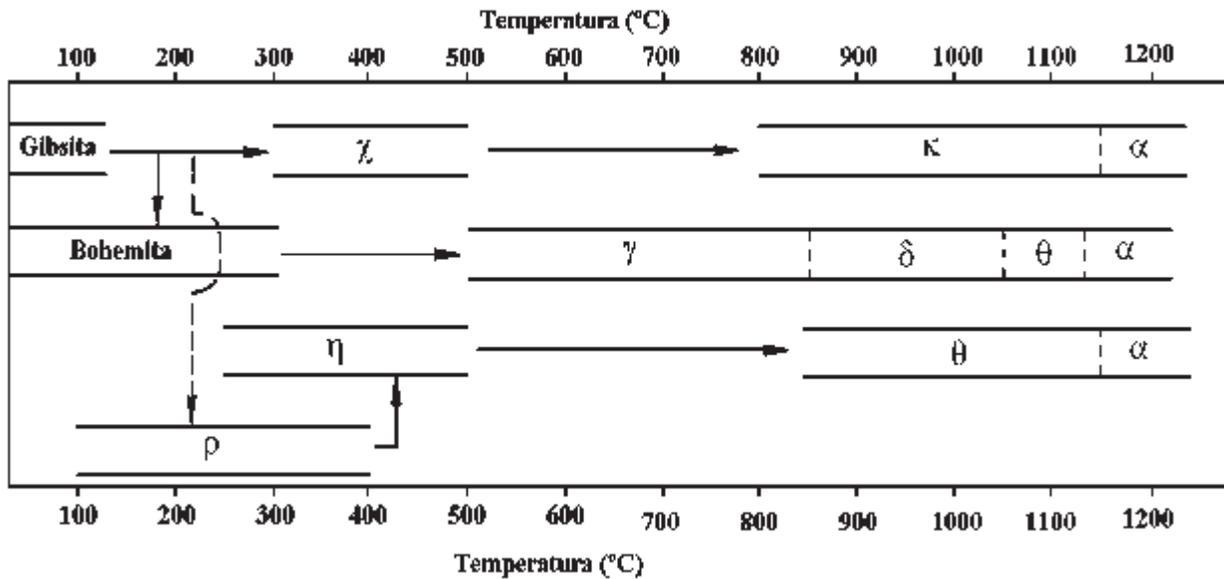


Figura 1.8: Transiciones de fase de la gibsita[21].

Estudios de la mullita han sido presentados por Davis y Pask,<sup>23</sup> y Schneider<sup>24</sup>. Las memorias de una conferencia internacional concernientes con los avances en la ciencia y tecnología de la mullita han sido también publicados (Somiya et. al. 1990)<sup>25</sup>.

La composición de la mullita es comúnmente denotada por  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (60 % mol de  $Al_2O_3$ ), aunque es una solución sólida y los límites en el equilibrio son 60 a 63 % mol de  $Al_2O_3$  y la temperatura es de 1873 °K (1600 °C). Cerca de esta temperatura los límites y los fenómenos de fusión son controversiales debido a las dificultades experimentales tales como mantener una composición dada en altas temperaturas y determinar las fases presentes por observación directa en las muestras enfriándolas lo suficientemente rápido para mantener la microestructura de las altas temperaturas. Investigaciones de Askay y Pask (1975)<sup>26</sup> indicaron que las composiciones en los límites eran mantenidas, esencialmente en la temperatura de fusión incongruente de  $2101 \pm 10$  °K ( $1828 \pm 10$  °C) donde se forman

<sup>23</sup>Véase Davis, R. F., Pask, J. A. y Moya, J. S., *High Temperature Oxides*, Part 4. Academic Press, New York, pp. 37-76, 1971, citado en [22], p. 315.

<sup>24</sup>Véase Schneider, H., *Formation, Properties and High-Temperature Behavior of Mullite*, Inaugural Dissertation, University of Munster, FRG, pp. 1-148, 1986, citado en [22], p. 315.

<sup>25</sup>Véase Somiya, S. L., et. al., *Mullite and Mullite Matrix Composites*, ceramics transactions, Vol. 6, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990, citado en [22], p. 315.

<sup>26</sup>Véase Askay, I. A. y Pask, J. A., *Stable and Metastable Equilibria in the System  $Al_2O_3 - SiO_2$* , Journal of American Society, 70: 651-654, 1975, citado en [22], p. 315.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  y un líquido de otra composición. Prochazka y Klug (1983)<sup>27</sup> confirmaron el punto de fusión congruente, pero a  $2263 \pm 10$  °K ( $1990 \pm 10$  °C), y solamente para la composición de 66.5 % mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En las demás composiciones la fase mullita se transforma en dos fases: mullita y líquido, empezando aproximadamente a los 2133 °K (1860 °C) como se muestra en la figura 1.9.

El trabajo de Prochazka y Klug junto con estudios en la síntesis de partículas finas, ha resultado en avances en la tecnología de la mullita. La mullita 3:2, producida por reacción de polvos mediante una mezcla mecánica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  a temperaturas cercanas a los 1873 °K resulta en bajo esfuerzo ( $\leq 200$  MPa) y baja resistencia a la fractura ( $1-2$  MPam<sup>-1/2</sup>) causada por la presencia de una fase amorfa.

En la figura 1.9 se muestra el diagrama de equilibrio  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este diagrama se puede observar que en concentraciones altas de sílice las fases presentes en el equilibrio son cristobalita y mullita. En el rango de composiciones de 71,5 a 74,6 % en peso de alúmina la única fase presente es la mullita; la cual es estable desde temperatura ambiente hasta 1840°C. A concentraciones altas de alúmina –mayores a 74.6 % en peso– las fases presentes son corindón y mullita. La mullita es un silicato de aluminio cuya fórmula es  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  y es estable en condiciones atmosféricas; este material ha recibido una atención significativa, en especial como un componente estructural de alta temperatura, debido a que su resistencia intrínseca a temperatura ambiente se mantiene casi constante aun cuando ésta es elevada.

En la formación de la mullita sucede la creación de porosidad y expansión de la muestra causada por la más rápida difusión de la alúmina dentro de la sílica que de la sílica dentro de la alumina. Una nueva generación de mullita en la cual solo existe esta fase que resulta resistente a mayores esfuerzos, 500 MPa a 1573 °K (1300 °C), y alta resistencia a la fractura ( $2-4$  MPam<sup>-1/2</sup>) esta mullita se produjo por sinterización o prensado en caliente con partículas submicrométricas íntimamente mezcladas y producidas por diversos métodos. Estos métodos incluyen gelación de, por ejemplo, mezclas de suspensiones coloidales de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  o  $\text{AlOOH}$  y  $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , hidrólisis o descomposición térmica de varios alcóxidos metálicos, coprecipitación de mezclas de  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{SiCl}_4$  en éter dietílico y amoníaco, pirólisis mediante *spray* de  $\text{AlNO}_3$  y  $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , descomposición química de vapor y síntesis hidrotérmica.

Composiciones mezcladas íntimamente en el rango de 58–61 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizadas a 1923 °K (1650 °C) forman una fase amorfa la cual permite el desarrollo de una microestructura que contiene agujas de mullita, la presencia de estas imparte al material una naturaleza de compuesto lo cual permite incrementar la resistencia a la fractura  $4-8$  MPam<sup>-1/2</sup>. Compósitos de mullita han sido producidos con la adición de partículas de  $\text{ZrO}_2$ ,

<sup>27</sup>Véase Prochaska, S. y Klug F. J., *Infrared Transparent Mullite Ceramic*, J. Am. Ceram. Soc., 66: 874-880, 1983, citado en [22], p. 315.

B<sub>4</sub>C o BN y/o *whiskers* de SiC<sup>28</sup>.

La mullita también se forma a elevadas temperaturas como producto final de una serie de reacciones en minerales arcillosos.<sup>29</sup> La reacción endotérmica inicial es causada por la deshidroxilación del mineral arcilloso y formación de una fase amorfa de metacaolín[22]. Tres reacciones exotérmicas sucesivas incluyen: La formación de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o espinela de Al-Si, el rápido crecimiento de mullita por un proceso de solución precipitación promovido por la formación de una fase líquida rica en SiO<sub>2</sub> y la cristalización de cristobalita. Cristales únicos (monocristales) de varias composiciones de mullita han sido producidos por las técnicas de Verneuil<sup>30</sup> y Czochralski<sup>31</sup>.

Los módulos de elasticidad, corte y ruptura de un refractario de mullita con densidad del 88 % son 127 GNm<sup>-2</sup>, 57.8 GNm<sup>-2</sup> y 58.6 KNm<sup>-2</sup>, respectivamente. Los valores de los primeros dos módulos caen precipitadamente cerca de los 900 °C; sin embargo, el módulo de ruptura incrementa ligeramente. El exponente del esfuerzo para creep de mullita policristalina densa del 99 % en el rango de 1350 a 1500 °C es de 1.2, este valor sugiere que el proceso de deformación es controlado por la difusión. En el intervalo de temperatura de 100 a 1400 °C, la conductividad térmica se encuentra en el rango de 3.9 a 6 Wm<sup>-1</sup>°K<sup>-1</sup>, y la expansión térmica se encuentra en el rango de 4.5 x 10<sup>-6</sup> a 5.62 x 10<sup>-6</sup> °K<sup>-1</sup>.

Las propiedades mecánicas de la mullita también fueron determinadas por Kanzaki et al., ellos prepararon polvo de mullita fino de alta pureza y químicamente homogéneo por el método de *spray* pirolisis. La densificación cercana al 95 % (densidad relativa) se logró por calcinación a 1650 °C durante 4 horas. La resistencia a la flexión de estas fue de 360 MPa y la tenaciada de 2.8 MPa m<sup>1/2</sup>.

### Reacciones de mullitización, a partir de arcillas y gibsita

La arcilla que se usó como materia prima contiene caolinita, gibsita y cristobalita como se mostrará en los resultados de caracterización. La humedad en los materiales cerámicos existe

<sup>28</sup>Véanse como ejemplos Clausen, N. y Petzow, G., *Whisker Reinforced Zirconia Toughened Ceramics*, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Materials Science Research Series, Plenum Press, New York, 1986; Becher, P. F. y Tiegs, T. N., *Toughening Behavior Involving Multiple Mechanisms: Whisker Reinforcement and Zirconia Toughening*, Journal of American Society, 70: 651-654, 1987 y Nixon, R. D., *Creep of Hot Pressed SiC Whisker Reinforced Mullite*, Ceramics Transactions, Vol. 6, American Ceramic Society, pp. 347-367, 1989, citado en [22], p. 316.

<sup>29</sup>Véanse Brindley, G. W. y Nakahira, M., *The Kaolinite Mullite Reaction Series*, I. A. Survey of Outstanding Problems, Journal of American Ceramic Society, 47: 311-314, 1959, Leonard, A. J., *Structural Analysis of the Transition Phases in the Kaolinite Mullite Thermal Sequence*, Journal of American Ceramic Society, 60: 37-43, 1977 y Johnson, S. M., et, al., *Influence of Impurities on High Temperature Reactions of Kaolinite*, Journal of American Ceramic Society, 65: 31-35, 1982, citado en [22] p. 316.

<sup>30</sup>Bauer, W. H., et. al., *Flame Fusion Sintesis of Mullite Single Crystals*, Journal of American Ceramic Society, 33: 140-143, 1950, citado en [22], p.316.

<sup>31</sup>Guse, W. y Mateika, D., *Growth of Mullite Single Crystals (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>) by the Czochralski Method*, Journal Crystallography Growth, 22: 237-240, 1974, citado en [22] p. 316.

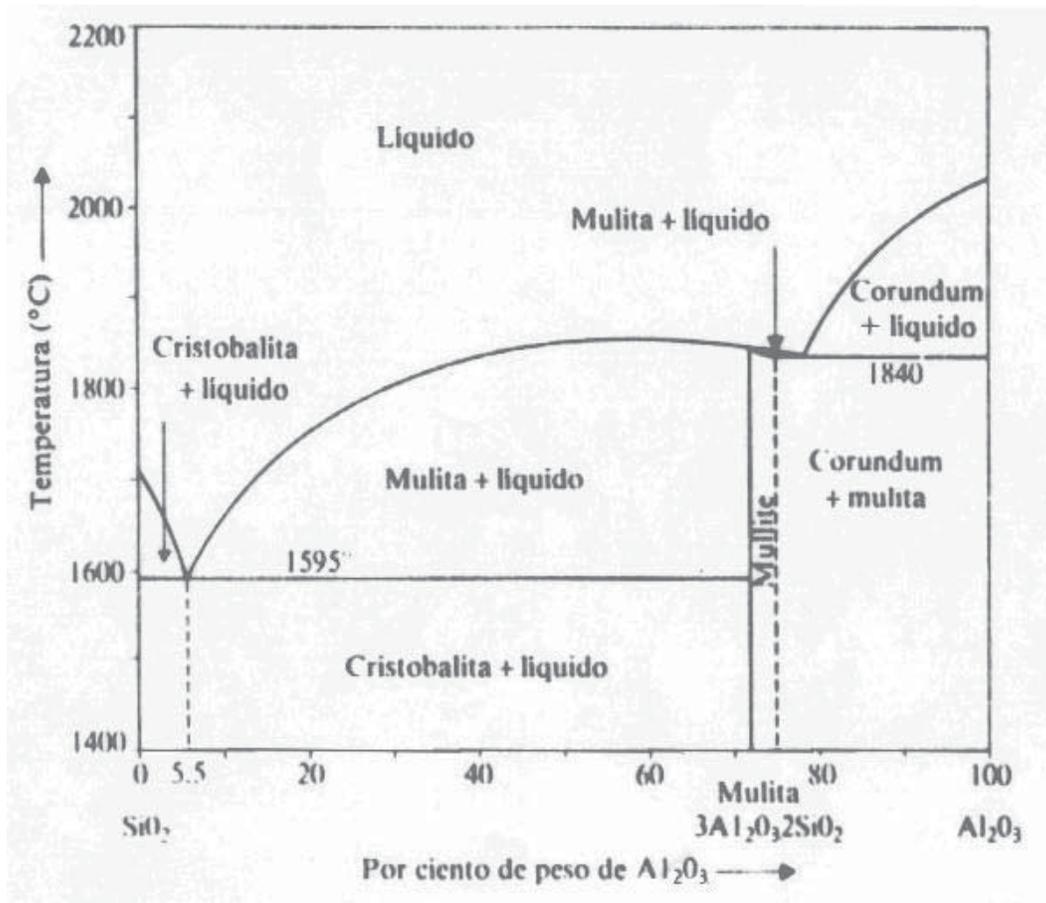
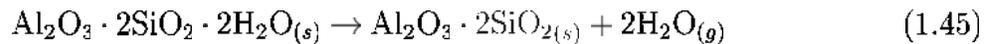


Figura 1.9: Diagrama de fase de equilibrio para el sistema SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[23].

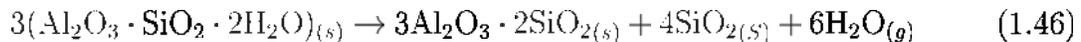
aproximadamente hasta los 300 °C, después se descomponen los compuestos hidratados como la caolinita a 500 °C para formar el metacaolin el cual es un material amorfo. La reacción es la siguiente:



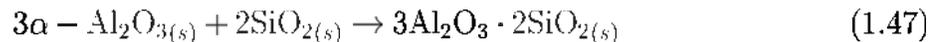
Mientras que la gibsita sufre varias transformaciones de fase hasta que se forma la  $\alpha$ -alúmina aproximadamente entre los 900 °C y 1 000 °C como se observa en la figura 1.8[15]; esta no es observada a los 1 100 °C o más, ya que reacciona con la cristobalita como se discutirá más adelante.

En este material arcilloso existen dos tipos diferentes de reacciones para formar la mullita. La primera es a partir de la caolinita, que se descompone en metacaolin y este a su vez a la temperatura de 1 100 °C se descompone para formar mullita y cristobalita. la reacción

es:



La segunda reacción es a partir de: La cristobalita formada en la reacción anterior, la cristobalita presente en la arcilla y la sílica amorfa que también está presente en la arcilla. Esta sílica reacciona con la  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  para formar la mullita, esto desde los 900 °C que es cuando se empieza a formar la  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  y termina a los 1100 °C, la reacción es[15]:



### 1.5.5. Importancia de la mullita en la industria

La mullita es el mayor constituyente de cerámicas, porcelanas, materiales estructurales de arcilla y materiales refractarios. En años recientes, el desarrollo de la mullita de alta pureza para las aplicaciones nuevas ha sido también un campo importante de investigación en cerámica. Los materiales de diseño para ingeniería y de empaquetamiento electrónico son de especial interés.

Las propiedades de la mullita tienen mucha ventaja entre los materiales refractarios:

- punto de fusión elevado,
- poca deformación bajo carga debido a la buena resistencia a la fractura,
- baja expansión térmica; la cual conduce a una buena resistencia al choque térmico,
- alto módulo de corte, y
- buena resistencia a la corrosión.

Debido a las características mencionadas este material es usado en muchos campos de la industria. La industria del acero es el gran mercado para los refractarios, pues se usan bloques a base de mullita para revestimientos en varios tipos de hornos. Se distinguen dos tipos de bloques a base de mullita: la arcilla quemada y los bloques de alta alúmina. La primera se manufactura a partir del caolin y/o la pirofilita como materia prima. Los segundos tienen más de 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se manufacturan principalmente a partir de minerales de silicato de aluminio (kianita, andalucita y sillimanita), mullita sinterizada y bauxita, más sílice. Los bloques refractarios de mullita son también componentes importantes para los recubrimientos de herramientas de alta temperatura en la industria cementera, por ejemplo, en las zonas de calcinación y enfriamiento de los hornos rotatorios[24].

Las cerámicas de mullita se caracterizan por su buena impermeabilidad para gases, por esto y por las otras características mencionadas anteriormente este material se utiliza como

material resistente al choque térmico para fabricar crisoles, tubos de protección y tubos termopares. Recientemente se desarrollaron los transportadores de bandas para los hornos de túnel a partir de cerámicas de mullita en vez de aceros inoxidable.

En general, la mullita es apropiada como material para diseños de ingeniería en alta temperatura, a pesar de que su aplicación en motores cerámicos y turbinas de gas requiere mejoramiento respecto a sus propiedades mecánicas y su factibilidad.

La Mullita se usa en electrónica, ya que tiene propiedades que son favorables a esta área, como su baja expansión térmica y constante dieléctrica, las cuales son especialmente importantes en el desarrollo de substratos de gran tamaño con empaquetamiento de alta densidad. Debido a los requerimientos para las piezas electrónicas de alta tecnología, el incremento de temperatura en los empaquetamientos se ha vuelto el mayor problema. Por lo tanto, los substratos deben tener alta conductividad térmica. Los substratos de nitruro de aluminio se desarrollaban para lograr este requerimiento y la cantidad consumida de nitruro de aluminio para este propósito recientemente se ha incrementado de manera considerable. La mullita se utiliza como material para cubrir los substratos de nitruro de aluminio, puesto que los coeficientes de expansión térmica son similares.

La mullita se puede usar como un material de ventana para la región del infrarrojo mediano de 3 a 5  $\mu m$  y en la región de luz visible. Puede también ser usada bajo condiciones de ataques químicos, alta temperatura o esfuerzos mecánicos. La preparación de cerámicas transparentes de mullita se reportó primeramente por Prochazka y Klug[24] y estudios posteriores para mejorar la transmitancia se pueden ver en la referencia de Askay *et al*[24]. La transmitancia de estos materiales es buena hasta casi 5  $\mu m$  de longitud de onda. La transmitancia de cerámicas mullíticas a 3  $\mu m$  es de casi 95 %, la cual es mejor que la de muchos otros materiales. Sin embargo, la mullita tiene una desventaja: la absorción intrínseca cercana a 5  $\mu m$ .

La mullita se utiliza como un material de recubrimiento de frenos. Este material consiste en una aleación de Cu-Sn y Cu-Fe como matriz y diferentes tipos de cerámicas como fase de dispersión. La mullita y/o hasta 30 % de sílice forman parte del componente resistente a la fricción y el grafito y/o plomo como agentes lubricantes. Estos compósitos se pueden utilizar como frenos para los sistemas del avión y el tren rápido. Los materiales cerámicos porosos mullíticos se han fabricado en forma de panales por el método de extrusión y por argamamiento. La cerámica porosa preparada por el primer método se utiliza como un soporte de bioreactores[24], el diámetro promedio del poro es casi 10  $\mu m$  y esto se puede aplicar en cervecerías y plantas de tratamiento de aguas negras. Las cerámicas porosas preparadas por el segundo método se aplican como trampas de partículas suspendidas en el diesel[24]. Además de estas aplicaciones, se utilizan como filtros, materiales absorbentes de sonido y soporte catalítico.

A partir de mullita sinterizada se preparan esferas, que se utilizan como arena de colado para hierro, arenas para horno de cama fluidizada y también como filtros[24].

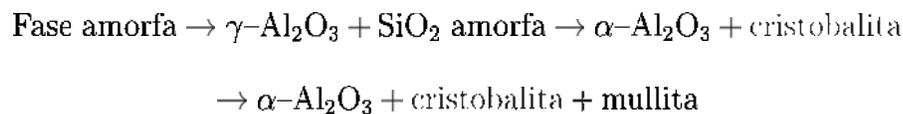
Las fibras de mullita se usan principalmente en el campo de refractarios, puesto que

poseen muy buenas propiedades como aislantes térmicos. Recientemente las fibras atrajeron la atención por su posible uso potencial para reforzamiento de materiales de ingeniería para alta temperatura[24].

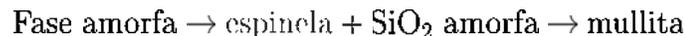
### 1.5.6. La temperatura de formación de la mullita en función de sus precursores y mezclas

Okada et. al.<sup>32</sup> clasificaron cuatro tipos de secuencias de transformación dependiendo de la homogeneidad de la mezcla de los óxidos o del tamaño de las partículas:

- **Tipo A**, corresponde a una mezcla de soles y/o óxidos, esta mezcla puede ser convencional o mediante sol-gel, la temperatura de mullitización puede variar de acuerdo al tamaño de las partículas de la materia prima, pero nunca es menor a 1200 °C, la secuencia de reacciones es la siguiente:



- **Tipo B**, corresponde a métodos de precipitación, la mullitización ocurre ligeramente a temperaturas más bajas que el método sol-gel, pero no es posible disminuir la temperatura de mullitización a menos de 1200 °C, la secuencia de reacciones es:



- **Tipo C**, corresponde a la descomposición térmica de arcillas y a los métodos de hidrólisis sin catalizador y con cantidad adecuada de agua, se considera esta ruta como un estado intermedio entre los tipos B y D, la secuencia de reacciones es:



- **Tipo D**, corresponde a las reacciones de hidrólisis en condiciones controladas con un catalizador ácido y una cantidad adecuada de agua, también corresponde a la pirólisis por atomización si las soluciones se utilizan con una cantidad adecuada de agua y un catalizador ácido. Las temperaturas de inicio de formación de mullita son alrededor de los 1000 °C. La secuencia de reacción es:



<sup>32</sup>Véase Okada, k. y Otsuka, N., *Formation Process of Mullite*, pp. 375-387, Ceramic Transactions, Vol. 4, Mullite and Mullite Matrix Composites, American Ceramic Society, 1990, citado en [24], p. 87.

Schneider et. al.<sup>33</sup> también clasificaron los precursores de mullita dependiendo del tamaño de las partículas o tipo de enlace. El tipo I corresponde al nivel atómico, el tipo II al nivel molecular o cluster y el tipo III corresponde a los óxidos. Mediante precipitación homogénea Sugita[24] encontró una secuencia que combina los tipos I y II en la clasificación de Schneider y los tipos A y B de Okada partiendo de humo de sílice y sulfato básico de aluminio como precursores. En la figura 1.10 se muestra las reacciones indicadas por Schneider en sus tres clasificaciones y las reacciones para la clasificación realizada por Sugita.

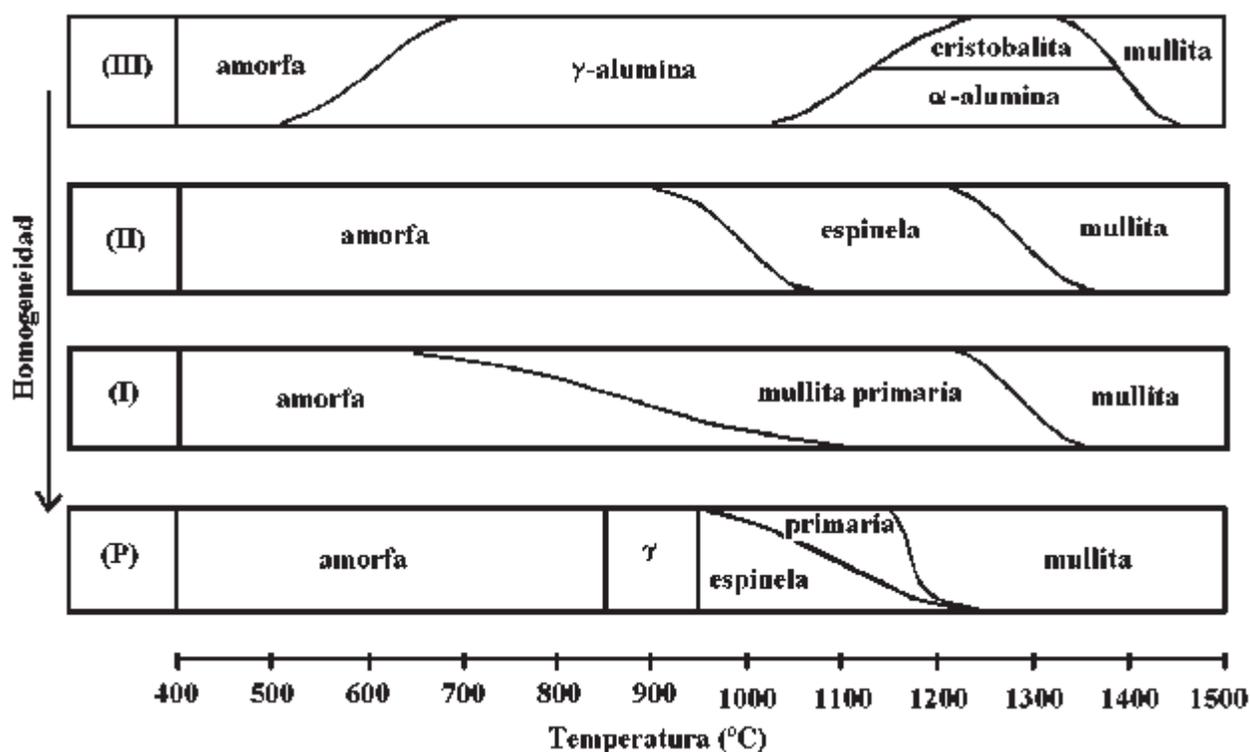


Figura 1.10: Secuencias de reacciones de precursores de mullita, clasificación de Schneider tipo I, II, y III y de Sugita (P)[24].

### 1.5.7. Hematita

Existen diversos compuestos de hierro los cuales están presentes en las arcillas uno de ellos es la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el sistema cristalino es hexagonal y su hábito cristalino son platos, este compuesto modifica el color de las arcillas las cuales cambian de blanco a gris acero,

<sup>33</sup>Schneider., H., et. al., *Mullite Precursor Phases*, Journal of European Society, 11, 87-94, 1993, citado en [24], p. 88.

negro hierro o rojo, además disminuye la refractariedad y las propiedades mecánicas de éstas.

Los compuestos de hierro son oxidados a los correspondientes compuestos férricos u óxidos férricos rojos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) cuando son calentados en una corriente de aire. Para una rápida oxidación se requieren temperaturas altas como  $900^\circ\text{C}$ , pero si son más altas la hematita se descompone y se produce óxido de hierro magnético o magnetita ( $\text{FeO}_4$ ). En condiciones reductoras se forma la wustita u óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ) el cual es muy raro en la naturaleza, rápidamente se oxida a la forma férrica bajo condiciones normales. La hematita en condiciones normales es la estructura cristalina estable. De éstos solo la magnetita y la hematita presentan propiedades magnéticas altas, las cuales se aprovechan para separar estos minerales por medios magnéticos.

## 1.6. Fenómenos electrocinéticos y estabilización de suspensiones

### 1.6.1. Los coloides

El tamaño de las partículas de soluto en soluciones ordinarias es, generalmente, de 1 Å a 10 Å. Pero existen otros sistemas cuyas partículas son considerablemente mayores y alcanzan desde el límite superior de las soluciones ordinarias hasta varios micrómetros. Tales sistemas formados por medios con partículas disueltas o dispersas que miden desde aproximadamente 1  $\mu m$  hasta varios micrómetros, se llaman coloides[4]. Las dispersiones de partículas mayores son consideradas simples mezclas. Los coloides ocupan, por consiguiente, una posición intermedia entre las soluciones de peso molecular relativamente bajo y las mezclas simples. La línea divisoria entre las soluciones y los coloides o entre éstos y las mezclas no está definida puesto que muchas de las características de tales sistemas se comparten mutuamente sin discontinuidad. Consecuentemente, la clasificación es frecuentemente difícil y la nomenclatura empleada queda sujeta a una selección arbitraria.

Un *sol* es una dispersión de un sólido (coloide) en un líquido, se divide en soles liófilos y liófilos. Los primeros son aquellas dispersiones en las que hay muy poca atracción entre la fase dispersa y el medio, como ocurre en las dispersiones de varios metales y sales en agua. Los soles liófilos, por otro lado, son dispersiones en las cuales la fase dispersa exhibe una afinidad definida hacia el medio y, como resultado, hay una gran solvatación de las partículas coloidales[25].

La coagulación de un sol liófilo o liófilo produce un precipitado que puede ser o no gelatinoso. Sin embargo, si las condiciones son adecuadas, es posible obtener la fase dispersa como una estructura más o menos rígida conteniendo en ella todo el líquido. El producto bajo esta forma se llama *gel* y el proceso por el cual se produce se denomina gelificación.

### 1.6.2. Potencial zeta

#### La interacción de los coloides y estabilidad

El potencial zeta puede ser utilizado para conocer la naturaleza de la carga en los coloides y controlar su comportamiento. Las propiedades físicas de una suspensión están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides. Así se pueden cambiar las características de una suspensión si se comprenden las interacciones de un coloide individual con otro. En ocasiones se busca maximizar las fuerzas repulsivas entre ellos, para de esta manera producir suspensiones estables. Las repulsiones mutuas entre partículas adyacentes impiden la unión de grandes y rápidas sedimentaciones de aglomerados[26]. Otras veces es deseable minimizar las fuerzas de repulsión entre las partículas, para que se formen grandes aglomerados que sedimenten[26].

Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie es el efecto electrocinético. Cada coloide contiene una carga eléctrica neta que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen dispersos, pero si se reduce o elimina la carga los coloides se aglomeran y sedimentan. a este proceso se le llama coagulación. Cuando existen dos o más especies diferentes de coloides puede ocurrir heterocoagulación si éstos tienen cargas diferentes a determinado pH, sólo si la suma neta de las cargas de las diferentes especies de coloides es cero[24].

### La doble capa

El modelo de la doble capa explica como es la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y sirve para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión.

El efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contraion) en la solución, sucede cuando es atraído por este coloide hasta formar una capa rígida adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern, después continúa otra capa donde ya existe la presencia de coiones y se llama capa difusa(figura 1.11).

Los contraiones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

En forma similar, pero opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos llamados coiones, pues tienen la misma carga del coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de la concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

A los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son a los que llamaremos la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída de potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia[26].

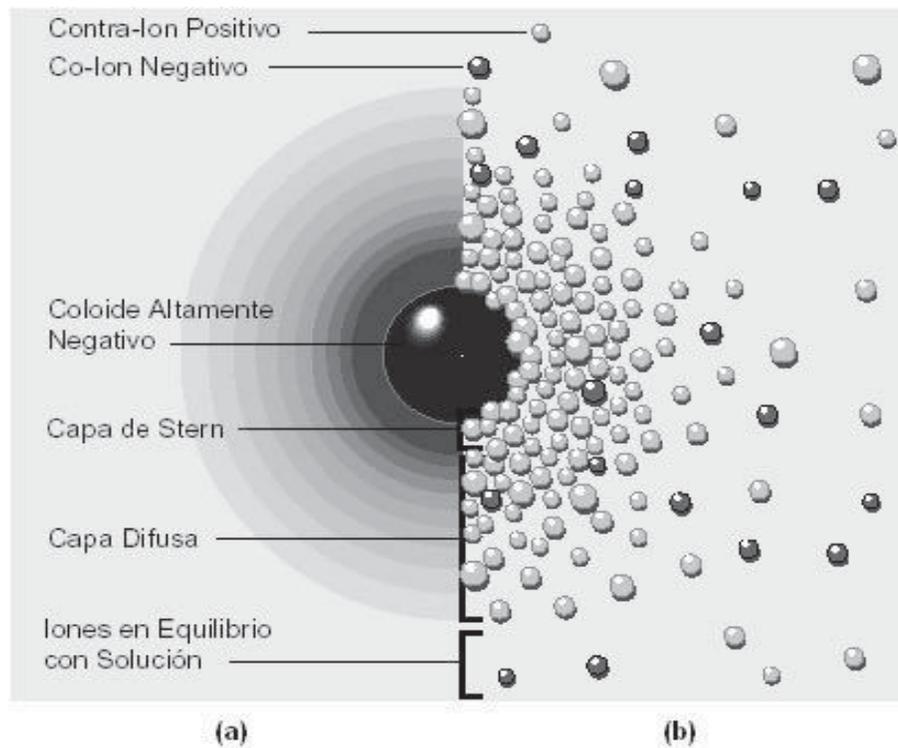


Figura 1.11: a) Cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. b) Distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado[26].

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta es una manera efectiva de conocer el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides (figura 1.12).

### 1.6.3. Teoría DLVO

La teoría DLVO<sup>34</sup> (tendencia de los coloides a aglomerarse o seguir separados) se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van der Waals y explica por que algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para vencer esta repulsión y forzar la unión

<sup>34</sup>Esta teoría fue establecida por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek.

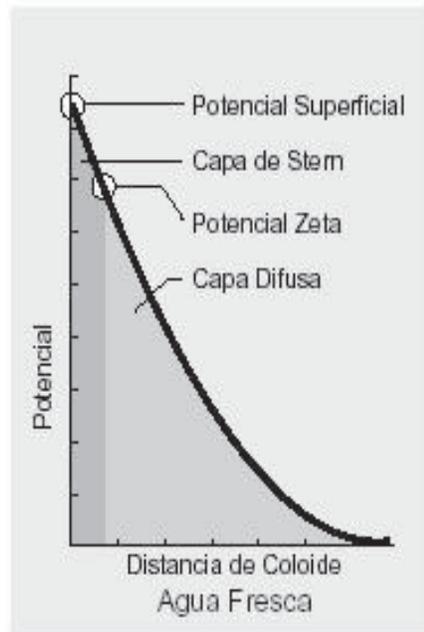


Figura 1.12: La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende de la cantidad de iones en la solución[26].

entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial superficial. La atracción de Van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; es decir, una molécula del primer coloide experimenta una atracción de Van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de Van der Waals con la distribución entre las partículas (figura 1.13).

A la curva combinada se le llama energía neta de interacción. A cada distancia el valor de la curva de repulsión electrostática se resta del valor de la curva de atracción para dar la energía neta. El valor neto se representa arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, así se forma la curva. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía

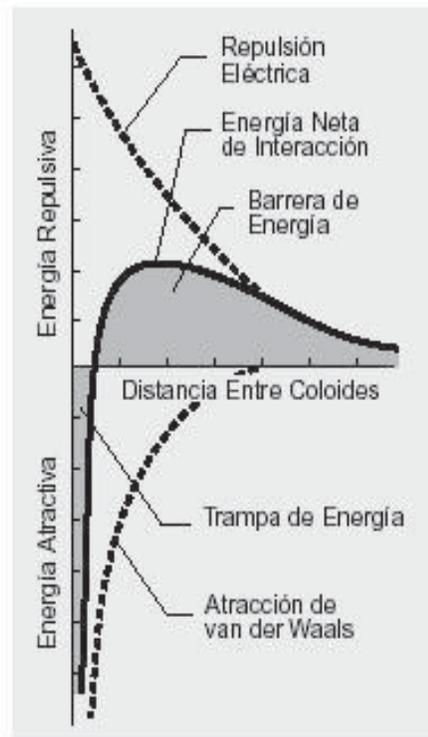


Figura 1.13: La curva de energía neta de interacción se forma al substraer la curva de atracción de la curva de repulsión[26].

de repulsión se llama la barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuán estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar éstas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de Van der Waals.

Varios métodos pueden ser usados para aumentar o disminuir la barrera energética, como modificaciones en el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide.

#### 1.6.4. Comportamiento electrocinético de arcillas

Las arcillas por lo general contienen una mayor o menor cantidad de impurezas, siendo la hematita uno de estos contaminantes.

En la figura 1.14 se observa el comportamiento electrocinético (potencial zeta) en fun-

ción del pH de caolines, gibsita y hematita. En la figura 1.14a se muestran las curvas de potencial zeta en función del pH de la caolinita, sílica amorfa y gibsita reportado por Sondi et. al.[27], en estos experimentos se usaron HCl y NaOH para ajustar el pH y las suspensiones se prepararon en soluciones acuosas de NaCl  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  esto último con el objetivo de modificar la carga de los coloides y el resultado es que ocurrió una disminución del potencial electrocinético<sup>35</sup>, la caolinita y la sílica amorfa presentan una potencial zeta negativo, casi lineal y similar en todo el rango de pH, la caolinita presenta potenciales zeta de aproximadamente -50 mV a pH de 11 y de -18 mV a pH de 2 mientras la sílica amorfa tiene un potencial zeta de -45 mV a pH de 11 y -22 a pH de 2, la gibsita tiene un comportamiento diferente en pH ácido los potenciales zeta son positivos a un pH de 2 el potencial zeta es de -37 mV, en pH básico los potenciales son negativos y del orden de la caolinita y gibsita, también se observa el punto isoeléctrico a un pH de 5. En la figura 1.14b se muestra la curva de potencial zeta en función del pH de la halloysita reportado por Stephan[28] sin adición de electrolitos, al igual que la caolinita y la sílice amorfa el potencial zeta de la halloysita es negativo en todo el rango de pH y se acerca al punto isoeléctrico a pH ácido (-10 mV a pH = 3). Por último en la figura 1.14c se muestra la curva de potencial zeta de la hematita reportado por Pan[29], en este experimento se usaron partículas de hematita de tamaño menor a  $5 \mu\text{m}$  y la suspensión se preparó en una solución acuosa de 0.03 M de NaCl, esta curva muestra un comportamiento similar al de la gibsita; a pH ácido los coloides presentan potencial zeta positivo, a pH básico presentan potencial zeta negativo, y el punto isoeléctrico se observa a un pH de 6,4.

---

<sup>35</sup>Las curvas de potencial zeta contra pH se modifican con soluciones electrolíticas, pero el cambio depende de la concentración y del tipo de electrolito usado, otro parámetro que también afecta son los procesos de molienda y tamizado aumentando el potencial electrocinético, véase cita [27], p. 1067.

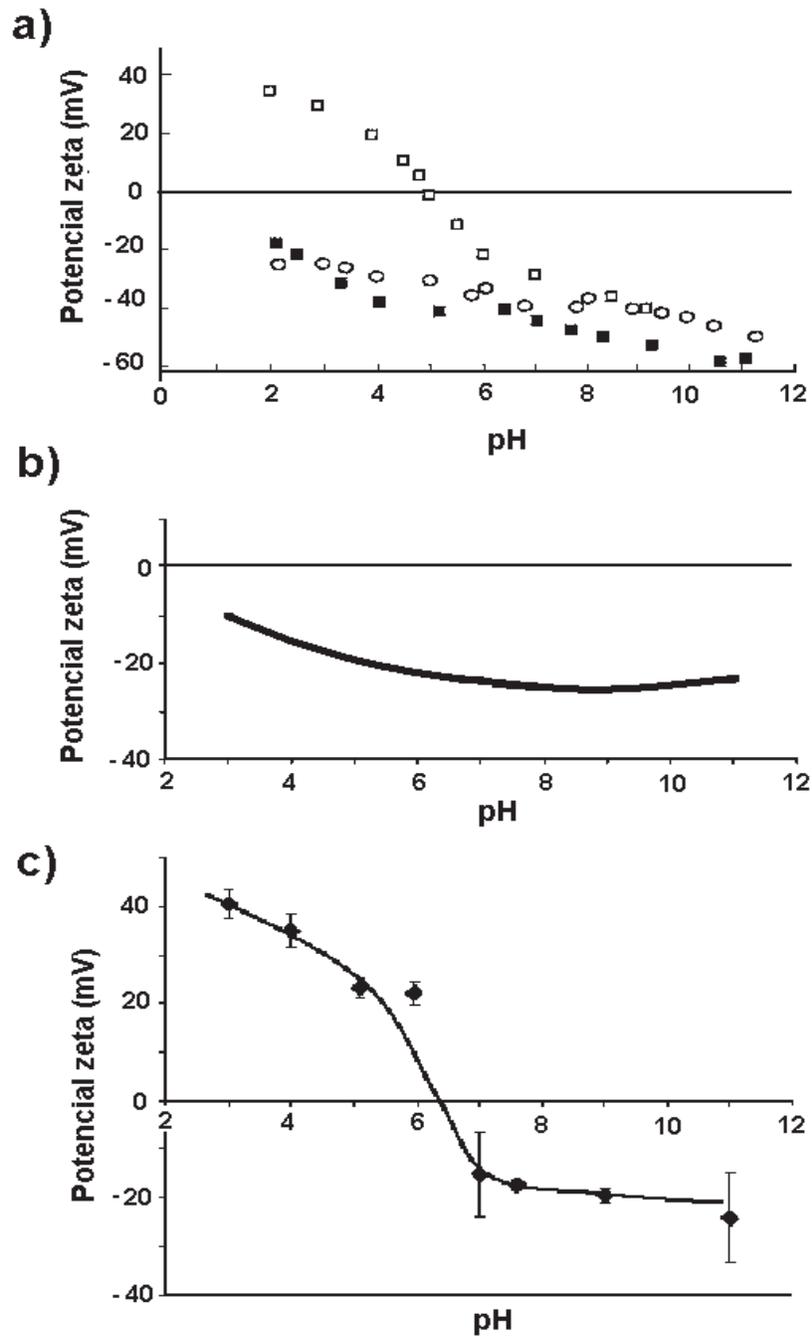


Figura 1.14: Potencial electrocinético de los minerales presentes en la arcilla, a) caolinita ■, sílica amorfa ○ y gibsita □ (con una concentración de NaCl de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ )[27], b) halloysita[28] y c) hematita (tamaño de partícula menor a  $5 \mu\text{m}$ , con una concentración de NaCl de 0.03 M)[29].

## Capítulo 2

# Metodología experimental

Esta investigación sobre la producción de películas delgadas a través del proceso de recubrimiento por inmersión se dividió en dos actividades principales, que fueron: el desarrollo teórico y el desarrollo experimental (figura 2.1).

El desarrollo teórico se basó en la obtención de un modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión a través de las ecuaciones fundamentales de balance de masa y de momento, estas últimas fueron obtenidas por Navier-Stokes<sup>1</sup>. El objeto de realizar un modelo matemático es conocer los parámetros que afectan el espesor de las películas delgadas y así poder predecir éste; de hecho la obtención de un modelo matemático de un fenómeno físico sirve para complementar el estudio del fenómeno físico, es decir, es una predicción de éste de una manera adecuada.

En el desarrollo experimental se obtuvieron películas delgadas a partir de una arcilla laterítica localizada en la Sierra de Mil Cumbres en el estado de Michoacán. Este desarrollo experimental implicó seis etapas fundamentales, las cuales son:

- Selección de una muestra arcillosa con alto contenido de alúmina,
- caracterización de la arcilla seleccionada,
- lavado de la arcilla seleccionada,
- caracterización de la fracción lavada de la arcilla,
- adecuación de una suspensión de la arcilla lavada,
- formación de películas delgadas por el método de recubrimiento por inmersión, y
- caracterización de las películas delgadas.

---

<sup>1</sup>La derivación de estas ecuaciones se presentan en la mayoría de los libros de fenómenos de transporte, en especial se recomiendan dos por la claridad en la derivación de estas: véase cita [3], pp. 252-264 y la cita [2], pp. 1-20.

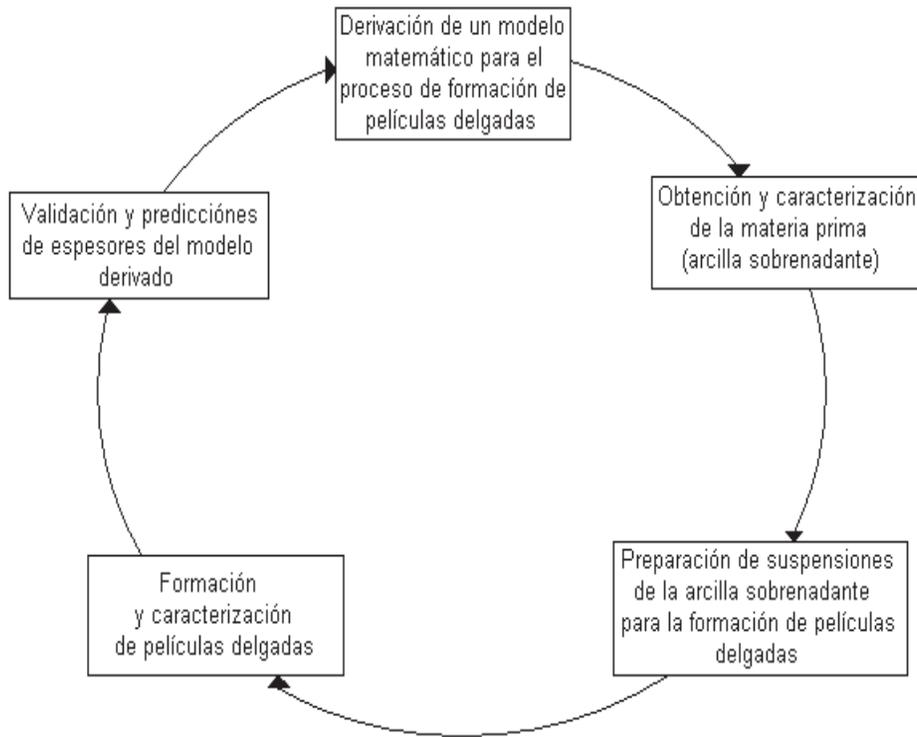


Figura 2.1: Desarrollo y estrategia del trabajo experimental.

Finalmente se validó el modelo matemático y se realizaron predicciones. La validación de este modelo consiste en comparar los espesores calculados con los medidos experimentalmente. si la diferencia entre estos espesores es aceptable entonces el modelo matemático derivado es correcto.

## 2.1. Consideraciones en las cuales se desarrollo el modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión

- Los efectos de borde los cuales originan una discontinuidad de los espesores en las orillas del substrato, no se toman en cuenta por lo cual el modelo se realiza para un substrato de longitud y anchura infinita.
- La suspensión arcillosa es estable y no se le da el tiempo suficiente de envejecimiento. La arcilla no sedimenta en el momento que se sumerge y se retira el substrato de la suspensión.
- La mojabilidad entre el substrato y la suspensión es suficiente para que la suspensión se adhiera a éste.
- La velocidad y el ángulo a los cuales se sumerge el substrato no afecta el espesor de la película, sin embargo el substrato se deja dentro de la suspensión el tiempo suficiente para que se moje.
- La temperatura a la que se realiza el recubrimiento es constante. Las variaciones de esta se consideran despreciables.
- La velocidad de retirada del substrato es constante. Si la velocidad varia entonces el espesor también lo hace.
- La suspensión arcillosa es incompresible.
- El efecto de la tensión superficial es despreciable.
- El espesor que predice el modelo matemático es aquel que contiene la suspensión (el agua y la arcilla), en consecuencia es necesario introducir factores de corrección para conocer el espesor final resultante del secado y sinterizado de las películas formadas.
- La geometría del substrato es paralelepípeda (en forma de placa).
- El ángulo de retirada del substrato de la suspensión es de  $90^\circ$ .
- El flujo es laminar y el fluido se comporta de manera pseudoplastica.

## 2.2. Materias primas y preparación de películas delgadas

El desarrollo experimental se dividió en dos actividades generales: La primera es la adecuación y caracterización de la materia prima, y la segunda es la producción de películas delgadas por el método de recubrimiento por inmersión así como su caracterización.

La materia prima es una arcilla laterítica<sup>2</sup> que se localiza en una zona de la Sierra de San Andres, en el estado de Michoacán[30]. Para identificar esta arcilla se analizaron muestras provenientes de esta región con el objeto de encontrar la muestra con la mayor concentración de alúmina. La muestra seleccionada se lavó mediante dispersión y sedimentación. Las películas delgadas se produjeron a partir de suspensiones de la arcilla lavada.

### 2.2.1. Preparación de muestras arcillosas para su caracterización

La caracterización de las muestras arcillosas se realizó con las siguientes técnicas: Fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (ATD).

Las muestras arcillosas se preparan para el análisis de FRX, MEB y DRX de la siguiente manera: La muestra se seca para eliminar el agua adsorbida, se muele en un mortero y se pasa a través de un tamiz de rejilla de 58  $\mu\text{m}$ .

Las muestras arcillosas se preparan para el análisis de MET de la siguiente manera: Se realiza una suspensión al 6% en peso, ésta se atomiza sobre un portamuestras (rejilla de cobre) y se seca en un horno de microondas por 10 minutos.

FRX se realizó en un equipo marca Kevex modelo 0700. DRX se llevó a cabo en un equipo marca Siemens modelo D500 –las muestras se corrieron entre los ángulos  $2\theta$  de 3 a 70° y la longitud de onda que incide sobre la muestra es de 1.5406 Å–. MEB se llevó a cabo en un equipo marca JEOL modelo JSM-6400. MET se llevó a cabo en un equipo marca PHILLIPS TECNAI de 200 KV.

El número de muestras arcillosas analizadas fue de diecinueve. Estas muestras se analizaron con FRX para determinar la concentración aproximada de los cationes presentes en la arcilla y para seleccionar la muestra con mayor concentración de aluminio.

La muestra seleccionada se caracterizó mediante DRX y MEB. En los análisis de DRX se observaron las fases presentes en la muestra y mediante MEB se observó la morfología y se hizo microanálisis.

Después la arcilla seleccionada se sometió a un lavado. La arcilla lavada se caracterizó mediante DRX, MEB y MET, las dos primeras técnicas se usaron para observar los cambios resultantes del proceso de lavado y MET se usó para observar la distribución de

---

<sup>2</sup>Una arcilla laterítica es aquella que contiene relativamente alta concentración de Al.

las diferentes fases termodinámicas a nivel nanométrico.

DRX, termogravimetría (TG), derivada de la curva termogravimétrica (DTG) y análisis térmico diferencial (ATD) se usaron para analizar las transformaciones de fase que ocurren con el quemado de la arcilla lavada.

La preparación de las muestras de la arcilla lavada por DRX es la siguiente: Los polvos se prensaron uniaxialmente a una presión de 3 ton para formar pastillas, después éstas se sinterizaron a 800, 900, 1000, 1100, 1200 y 1300 °C y finalmente se molieron para su análisis.

TG y ATD se realizaron en un equipo marca TA INSTRUMENTS modelo SDTQ 600, la cantidad de muestra en polvo que se usa es 10 mg, la velocidad de calentamiento es de 20 °C/min y se corrió en el intervalo de 50 a 1500 °C.

TG muestra los cambios de peso de la muestra asociados a una reacción o cambio de fase. El cambio de peso determina la cantidad del compuesto que reacciona. Las reacciones o cambios de fase donde no existen cambios de peso no se pueden observar por esta técnica.

DTG es la derivada de la curva termogravimétrica, es un método matemático auxiliar y sirve para identificar el inicio y término de una reacción o cambio de fase.

ATD muestra las reacciones endotérmicas y exotérmicas que ocurren en un material. Por esta técnica se observan todas las reacciones, cambios de fase y además es posible determinar su cinética.

### 2.2.2. Operaciones de lavado y separación de fracciones arcillosas

La arcilla seleccionada con alta concentración de alúmina se lavó mediante un proceso que involucra dispersión-sedimentación. Primeramente esta arcilla se disgregó en agua en condiciones ácidas, básicas y neutras para observar si existen separación de fracciones arcillosas. La arcilla disgregada en agua en condiciones ácidas y neutras se sedimentó totalmente. La arcilla en condiciones básicas se separó en dos fases una sobrenadante (FSD11) y otra sedimentada (figura 2.2). A la fase sobrenadante también se le llamó arcilla lavada; esta es de color café claro y tiene un tamaño de partícula fino. La fase sedimentada es de color café oscuro y de tamaño de partícula grueso.

El proceso de lavado se desarrolló con la información del párrafo anterior y conociendo el comportamiento electrocinético de la arcilla sobrenadante (figura 3.22). Este proceso consiste en dispersiones y sedimentaciones de la arcilla, este se muestra en la figura 2.3. Primero la arcilla se disgrega en agua a una concentración de 4,62 gr de arcilla/litro de agua (esta concentración se obtuvo de observaciones experimentales), se ajusta a un pH de 10,5 con  $\text{NH}_4\text{(OH)}$  y se agita por 3 hr. Seguido de la etapa de agitación, la suspensión se deja reposar por 1 hr. Una vez separadas las fases se retira la arcilla lavada con un sifón.

La arcilla lavada después de este ciclo de lavado aún contiene agregados de color café oscuro, por lo cual se realiza un segundo ciclo de lavado donde se repitieron las mismas etapas de lavado. Finalmente, el pH se ajusta a 2,5 para que los coloides que forman la arcilla lavada se aglomeren y sedimenten. Después de sedimentar la arcilla lavada se retira el agua

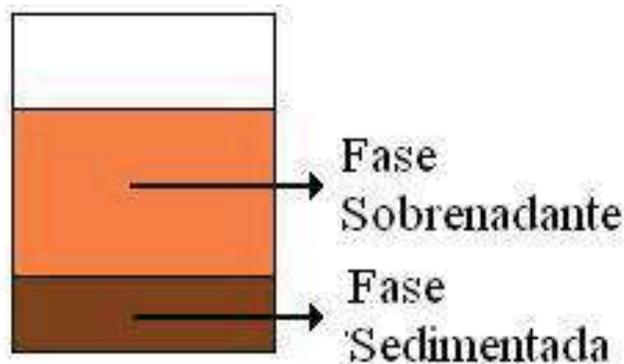


Figura 2.2: Fracciones arcillosas formadas a pH básico.

con un sifón. El rendimiento de este proceso de lavado es del 10% en peso de (arcilla sobrenadante)/(arcilla).

### 2.2.3. Preparación de muestras defloculadas y criterios de estabilización

A las suspensiones arcillosas de la arcilla lavada se les midió: la distribución de tamaño de partícula, el potencial zeta, la viscosidad y la densidad. Esto se midió con el objeto de conocer la reología y la estabilidad de las suspensiones para poder obtener un espesor homogéneo en las películas delgadas formadas.

La distribución de tamaño de partícula se midió en un equipo marca COLLOIDS DYNAMICS. Este equipo hace la medición de tamaño de partícula a partir de una técnica electroacústica. La preparación de la muestra para hacer la medición del tamaño de partícula es la siguiente: se prepara una suspensión 5% en peso de arcilla lavada y se agrega KCl a una concentración de 0.2 M.

El potencial zeta fue determinado mediante electroforesis en un aparato marca LAZER ZEE METER. Para medir el potencial zeta en este equipo se aplica un voltaje y se observa la migración de los coloides cargados. El movimiento y dirección de los coloides está relacionado con el potencial zeta. Los coloides se observan en un microscopio que utiliza como fuente de luz un rayo láser, estos coloides pasan a través de una celda electrolítica cuyos electrodos están conectados a una fuente de poder. El potencial zeta se midió en función del pH, se prepararon suspensiones de la arcilla con una concentración del 2% en peso. El pH se ajustó con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{HCl}$ .

La viscosidad se midió en un viscosímetro marca BROOKFIELD. La viscosidad se determinó para suspensiones que contienen 4, 10 y 18% en peso de arcilla lavada en el rango de 5 a 50  $\text{cm}^2/\text{min}$ .

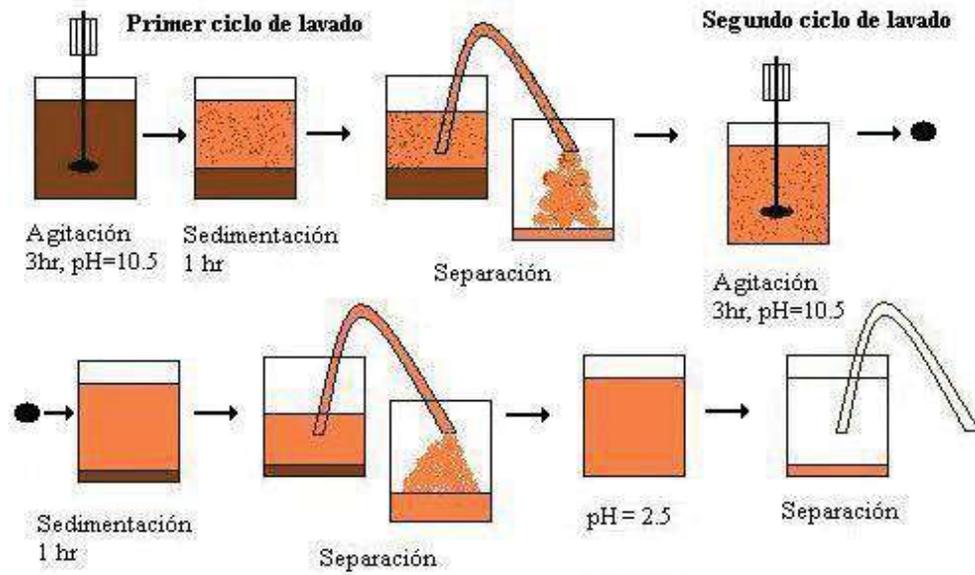


Figura 2.3: Diagrama del ciclo de lavado de la arcilla.

La densidad de las suspensiones (4, 10 y 18% en peso de arcilla lavada) se midió por el método del picnómetro. El picnómetro es un pequeño bulbo de volumen definido con o sin aditamento de termómetro, al cual le es pesado el contenido de líquidos para calcular la densidad requerida. Teniendo limpio y seco el picnómetro se procede a pesarlo en una balanza analítica para mayor precisión. Se llena posteriormente con agua destilada y se vuelve a pesar para calcular el volumen real ( $V_{real}$ ) del picnómetro con la siguiente relación:

$$V_{real} = \frac{W_{pic.agua} - W_{pic.vacio}}{\rho_{agua}} \quad (2.1)$$

Donde  $W_{pic.agua}$  es el peso del picnómetro con agua,  $W_{pic.vacio}$  es el peso del picnómetro vacío y  $\rho_{agua}$  es la densidad del agua<sup>3</sup>. El picnómetro se seca con acetona, se lleno con las suspensiones de arcilla y se peso. El valor de la densidad es:

$$\rho_{susp} = \frac{W_{pic.susp.} - W_{pic.vacio}}{V_{real}} \quad (2.2)$$

donde  $\rho_{susp}$  es la densidad de la suspensión y  $W_{pic.sus.}$  es el peso del picnómetro con la suspensión[31].

<sup>3</sup>La densidad del agua esta reportada en la literatura a diferentes temperaturas y a 25 °C sobre el nivel del mar la densidad es 1 gr/cm<sup>3</sup>.

### 2.2.4. Formación, caracterización y medición de propiedades de las películas delgadas

Las películas delgadas se realizaron mediante el proceso de recubrimiento por inmersión (figura 2.4). Estas se formaron con la arcilla lavada y se depositaron sobre sustratos de vidrio pyrex y sílice amorfa.

Las suspensiones se prepararon a diferentes concentraciones: 10, 18 y 30 % en peso, se ajustaron a un pH de 10.5 y se le adicionó 0.3 % en peso de poliacrilato de sodio respecto a la arcilla. Además estas suspensiones se molieron en un molino de bolas de alta energía marca SPEX, modelo MIXER/MILL 8000.

Los sustratos se limpiaron con etanol para eliminar la grasa y el polvo remanente sobre éste. Los sustratos se sumergieron dentro de la suspensión por 20 segundos y se retiraron a velocidad constante.

Las películas para la validación matemática se formaron a partir de suspensiones con concentraciones de 10 y 18 % en peso, se depositaron sobre sustratos de vidrio pyrex y se retiraron de las suspensiones a tres diferentes velocidades (5,58, 12,6 y 17,4 cm/min). Las películas se secaron a 100 °C por un min y se llevaron a 550 °C por 24 horas. Finalmente los espesores se midieron en MEB y se compararon con aquellos que resultaron del modelo matemático.

Las películas para caracterización se formaron a partir de suspensiones de 10 y 30 % en peso, y se deflocularon con poliacrilato de sodio. El sustrato usado para formar las películas es de sílice amorfa. Después el sustrato se retiró a velocidad constante de la suspensión y se secó en un horno a 100 °C por 1 min y se sinterizó a 1300 °C por 30 min. Los espesores de las películas formadas se midieron con un micrometro marca mitutoyo.

Las películas se caracterizaron mediante MEB y DRX, además se les midió la microdureza Vickers y propiedades ópticas en la region visible.

MEB se uso para observar la morfología de las películas y DRX para identificar las fase termodinámicas formadas.

La microdureza Vickers se midió en un equipo marca Leitz Wetzlar. La microdureza Vickers consiste en indentar la superficie de un material con un indentador piramidal de diamante con cargas entre 1 y 100 gr, para posteriormente medir las diagonales de la indentación con ayuda de un microscopio. Esta prueba está estandarizada por la ASTM bajo la designación E384 - 84. El indentador Vickers es un diamante piramidal de base cuadrada con ángulos entre caras opuestas de 136° y una tolerancia de ( $\pm 30$  minutos). La profundidad hecha por el indentador es aproximadamente igual a 1/7 de la longitud de la diagonal en la impresión hecha. Las propiedades ópticas se midieron en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, en la región visible. Las propiedades que se midieron son: transmisión, reflectancia y absorbancia.

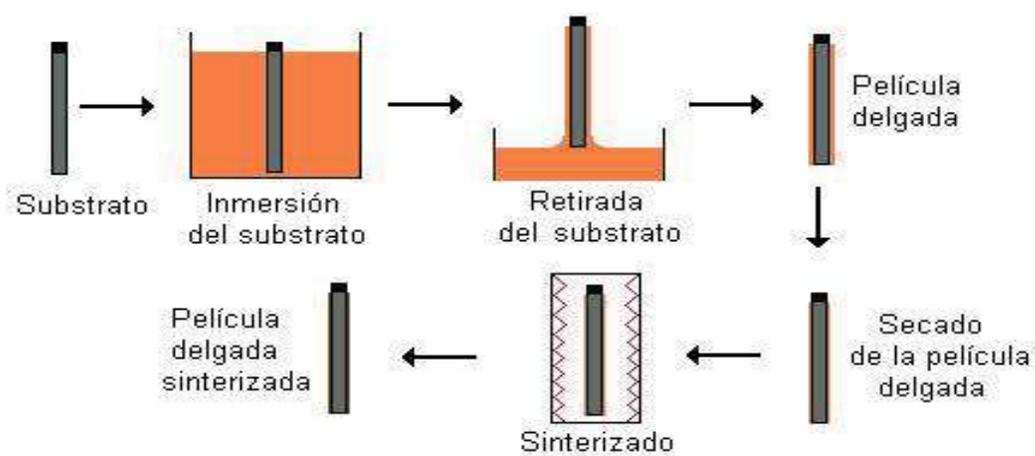


Figura 2.4: Diagrama de flujo del proceso de recubrimiento por inmersión llevado a cabo en este trabajo.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Derivación de un modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión

Los modelos matemáticos generalmente consisten de ecuaciones algebraicas o diferenciales, las cuales cuantitativamente representan un sistema o proceso. En este trabajo de tesis, el proceso que se desea representar por medio de un modelo matemático es el de formación de películas delgadas por el método de recubrimiento por inmersión, del cual se quiere conocer el espesor de las películas formadas.

La formación de películas delgadas en el proceso de recubrimiento por inmersión se realiza sumergiendo un sustrato no poroso dentro de una suspensión y retirándolo a velocidad constante.<sup>1</sup> En el presente trabajo se recubre el sustrato con una suspensión arcillosa.

La motivación por la cual se realiza el modelo, es entender el comportamiento del proceso de recubrimiento por inmersión, es decir conocer las variables que más influyen en el espesor de las películas obtenidas. Además un modelo matemático es crucial para la planeación e interpretación de estudios experimentales en el laboratorio o una planta industrial. Finalmente, con este modelo se podrán hacer predicciones de espesores de películas delgadas, lo que permitirá optimizar el tiempo y en consecuencia los costos de experimentación disminuirán, por ejemplo: Si, en algún proceso se requiere formar una película con un espesor de  $8 \mu\text{m}$ , será necesario hacer un gran número de experimentos para obtener dicho espesor. Sin embargo, si se conoce el modelo matemático fácilmente se pueden conocer las condiciones a las cuales se va a obtener el espesor, inclusive se pueden optimizar estas condiciones, pero lo más importante es que las condiciones optimizadas en las cuales se va formar el espesor se obtuvieron sin haber realizado un solo experimento, lo que implica un gran ahorro de dinero y esfuerzo. Así, la derivación del modelo de recubrimiento por inmersión parte de leyes particulares ampliamente establecidas y universalmente validas. Estas leyes son la ley

---

<sup>1</sup>Este proceso también se discute en la sección 1.4.2, en la página 21.

de la conservación de la masa, la ley de Newton de la viscosidad y las ecuaciones de Navier Stokes.

La justificación de realizar este modelo, es que en esta investigación las películas delgadas se formaran a partir de suspensiones arcillosas las cuales son pseudoplasticas y en la literatura no se han reportado modelos matemáticos del proceso de recubrimiento por inmersión que involucren fluidos pseudoplásticos. Una revisión de diversos modelos matemáticos se muestran en la sección 1.3, en la página 14.

### 3.1.1. Análisis macroscópico

El problema considerado es ilustrado en la figura 3.1, donde se observa la formación de una película a partir de una suspensión. Las partículas de líquido son arrastradas por el substrato y pasan a través de las secciones  $AA_1$  y  $BB_1$ . Además en esta figura se muestra que el substrato se retira en la dirección del eje  $y$  y la película se forma en la dirección del eje  $x$ .

Cuando se recubre un substrato, el cual se mueve a velocidad constante  $U$ , su estado de equilibrio existe cuando las fuerzas que actuan sobre la película formada llegan a ser independientes del tiempo.

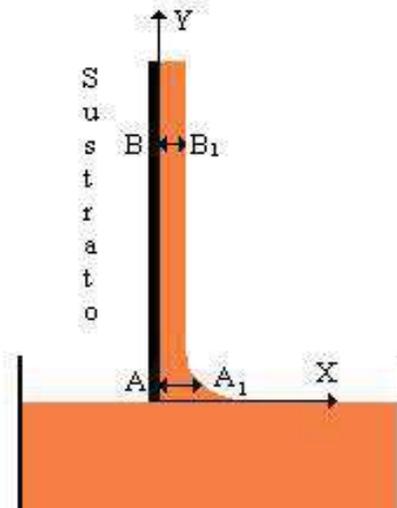


Figura 3.1: Perfil observado en la formación de una película de líquido.

### 3.1.2. Consideraciones y límites del modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión.

- Los efectos de borde los cuales originan una discontinuidad de los espesores en las orillas del sustrato, no se toman en cuenta por lo cual el modelo se realiza para un sustrato de longitud y anchura infinita.
- La suspensión arcillosa es estable. La arcilla no sedimenta en el momento que se sumerge y se retira el sustrato de la suspensión.
- La mojabilidad entre el sustrato y la suspensión es suficiente para que la suspensión se adhiera a éste.
- La velocidad y el ángulo a los cuales se sumerge el sustrato no afecta el espesor de la película, sin embargo el sustrato se deja dentro de la suspensión el tiempo suficiente para que se moje.
- La temperatura a la que se realiza el recubrimiento es constante. Las variaciones de esta se consideran despreciables.
- La velocidad de retirada del sustrato es constante. Si la velocidad varía entonces el espesor también lo hace.
- La suspensión arcillosa es incompresible.
- El efecto de la tensión superficial es despreciable.
- El espesor que predice el modelo matemático es aquel que contiene la suspensión (el agua y la arcilla), en consecuencia es necesario introducir factores de corrección para conocer el espesor final resultante del secado y sinterizado de las películas formadas.
- La geometría del sustrato es paralelepípeda (en forma de placa).
- El ángulo de retirada del sustrato de la suspensión es de  $90^\circ$ .
- El flujo es laminar y el fluido se comporta de manera pseudoplástica.

### 3.1.3. Análisis microscópico

En la figura 3.2 se ilustra un volumen elemental de la película formada sobre la superficie del sustrato. El volumen elemental de la película tiene forma de un paralelepípedo, cuya

área lateral<sup>2</sup> mostrada esta delimitada por el perímetro  $abcd$ . El paralelepípedo esta separado del substrato por una distancia  $x$ , la base del paralelepípedo es  $dx$  y la altura es  $dy$ .

Además, esta figura 3.2 muestra el perfil de velocidades en una sección transversal de la película formada por la suspensión (curva  $SS_1S_2...$ ). Las capas de la suspensión se retrasan a medida que se alejan del substrato debido al efecto de la fuerza de gravedad. Por lo tanto, la velocidad ( $v_y$ ) es una función de la distancia ( $x$ ) en la película que se esta formando.

La derivación del modelo matemático se realizó a partir de balances de masa y de momento en el estado estable aplicados al proceso de recubrimiento por inmersión. asimismo estos balances se resolvieron tomando en cuenta el volumen elemental y el perfil de velocidades descritos en los párrafos anteriores . El balance de energía no es necesario hacerlo ya que los cambios de temperatura se consideran despreciables.

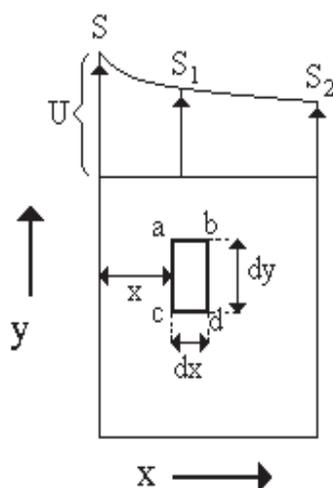


Figura 3.2: Volumen elemental y perfil de velocidades formado en la película delgada.

El balance de masa se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = 0 \quad (3.1)$$

Como la suspensión tiene una densidad constante, entonces  $\partial \rho / \partial t = 0$ . En la figura 3.2 se observan las coordenadas asignadas a este proceso de recubrimiento por inmersión, donde el substrato es retirado en la dirección  $y$  y entonces cada una de las láminas del fluido tienen una determinada velocidad ( $v_y$ ). Debido a esto se deduce que  $v_x = v_z = 0$  y en consecuencia  $\partial v_x / \partial x = \partial v_z / \partial z = 0$ , entonces la ecuación 3.1 resulta

<sup>2</sup>El área lateral de un paralelepípedo es el área de rectángulo, la cual se define como el producto de la base por la altura.

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (3.2)$$

Este resultado del balance de masa muestra que la  $v_y$  no varía respecto a la dirección  $y$ , pero sin embargo si varía respecto en la dirección  $x$ , ya que es donde se encuentra el perfil de velocidades del fluido.

Las ecuaciones del balance de momento en términos de esfuerzos se aplican para cualquier tipo de fluido. En este caso una suspensión arcillosa es un fluido no Newtoniano y específicamente pseudoplástico<sup>3</sup>. Los balances de momento en las direcciones  $x$  y  $y$  se muestran en las ecuaciones 3.3 y 3.4 respectivamente.

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = \\ & = -\frac{\partial P}{\partial x} + \left( \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) + \rho g_x \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = \\ & = -\frac{\partial P}{\partial y} + \left( \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \right) + \rho g_y \end{aligned} \quad (3.4)$$

Como el fluido se comporta como pseudoplástico, entonces el esfuerzo de corte actuando sobre la superficie  $i$  en la dirección  $j$  se define como:

$$\tau_{ij} = K v_j^m \frac{\partial v_j}{\partial i} \quad (3.5)$$

donde  $K$  y  $m$  son constantes para una concentración de arcilla dada y las variables  $i$  y  $j$  pueden ser sustituidas por  $x$ ,  $y$  y  $z$ .

Analizando primero la ecuación 3.3 se obtiene que: Los esfuerzos en la dirección  $x$  no existen en este proceso de recubrimiento, por lo cual  $\tau_{xx} = \tau_{yx} = \tau_{zx} = 0$ . La fuerza de gravedad en la dirección  $x$  es cero. Por lo tanto el balance de momento en la dirección  $x$  resulta

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (3.6)$$

<sup>3</sup>En la sección 3.2.5, página 93 se determinó el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad (rpm) de las suspensiones arcillosas, este comportamiento resultó ser pseudoplástico. Asimismo, Bird et al.[1] en su libro *fenómenos de transporte* mencionan que: "las suspensiones arcillosas se comportan como fluidos pseudoplásticos".

En cuanto al análisis de la ecuación 3.4 es el siguiente: Anteriormente se mencionó que los balances se realizan en el estado estable por lo cual  $\partial v_y / \partial t = 0$ . También se demostró que  $\partial v_y / \partial y = 0$  (ecuación 3.2). El cambio de presión respecto de la altura se considera despreciable, por lo cual el término  $\partial P / \partial y = 0$ .  $\tau_{yy}$  es igual a 0, ya que de la definición de resistencia al flujo de un fluido pseudoplástico sobre la superficie  $y$  en la dirección  $y$  se tiene

$$\tau_{yy} = K v_y^m \frac{\partial v_y}{\partial y} \quad (3.7)$$

Sustituyendo la ecuación 3.2 en la ecuación anterior 3.7 se comprueba que  $\tau_{yy} = 0$ . Finalmente la fuerza de gravedad en la dirección  $y$  es igual a  $-g$ . Sustituyendo lo anterior en la ecuación 3.4 se obtiene

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} - \rho g = 0 \quad (3.8)$$

En la ecuación 3.8 se observa que las únicas fuerzas que actúan en el proceso de recubrimiento por inmersión son: la fuerza de la gravedad y los esfuerzos de corte. Estos esfuerzos se presentan en la figura 3.3.

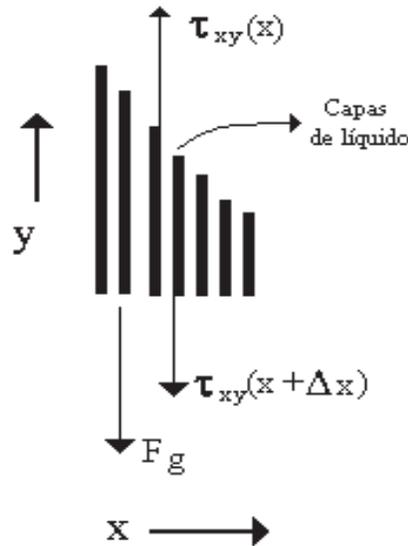


Figura 3.3: Esfuerzos que actúan sobre la película que se esta formando.

Sustituyendo la ecuación 3.5 en la 3.8 e integrando resulta:

$$\int d \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) = \frac{\rho g}{K v_y^m} \int dx$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial x} = \frac{\rho g}{K v_y^m} x + c_1 \quad (3.9)$$

Las condiciones frontera usadas para determinar la constante  $c_1$  son:  $x = \delta$  cuando:

$$\tau_{xy} = K v_y^m \frac{\partial v_y}{\partial x} = 0 \quad (3.10)$$

Sustituyendo las condiciones frontera resulta

$$c_1 = -\frac{\rho g}{K v_y^m} \delta$$

Sustituyendo el valor de  $c_1$  en la ecuación 3.9

$$\frac{\partial v_y}{\partial x} = -\frac{\rho g}{K v_y^m} (\delta - x) \quad (3.11)$$

Integrando la ecuación 3.11, resulta

$$\int v_y^m dv_y = -\frac{\rho g}{K} \int (\delta - x) dx \quad (3.12)$$

$$\frac{v_y^{m+1}}{m+1} = -\frac{\rho g}{K} \left( \delta x - \frac{x^2}{2} \right) + c_2 \quad (3.13)$$

Las condiciones frontera usadas para determinar la constante  $c_2$  son:  $x = 0$  cuando  $v_y = U$ . Sustituyendo estas resulta que

$$c_2 = \frac{U^{m+1}}{m+1} \quad (3.14)$$

Sustituyendo el valor de  $c_2$  en la ecuación 3.13 resulta

$$\frac{v_y^{m+1}}{m+1} = \frac{U^{m+1}}{m+1} - \frac{\rho g}{k} \left( \delta x - \frac{x^2}{2} \right) \quad (3.15)$$

La ecuación 3.15 muestra el perfil de velocidades de la película la cual tiene dos términos, el primero es una constante donde se involucra la velocidad del sustrato,  $U$ , el segundo término es negativo y variable, el cual reduce  $v_y$  al incrementar la distancia  $x$  de la película y eventualmente ésta llega a ser negativa debido a la fuerza de gravedad.

Consecuentemente la fuerza de gravedad produce una disminución en  $U$  observándose

desde la primer capa de líquido adherida a la superficie del sustrato hasta la superficie libre de la película de líquido la cual es expresada de acuerdo con la ecuación 3.15 y se observa en la figura 3.4, la cual ilustra el perfil de velocidades en una sección transversal de la película de líquido a una distancia muy cercana a la suspensión.

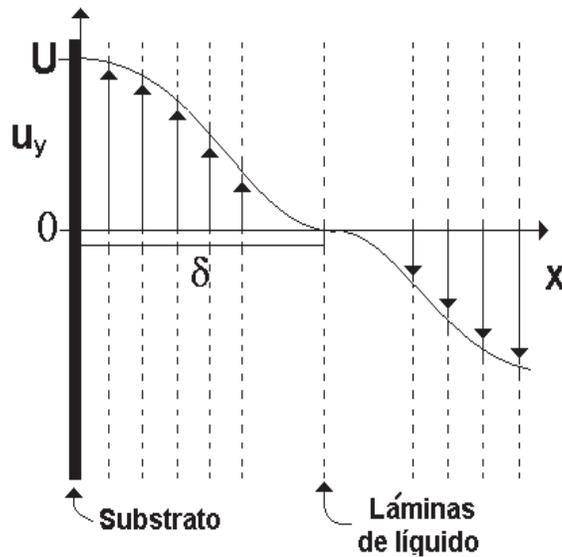


Figura 3.4: Perfil de velocidades formado por el recubrimiento.

El espesor de la película  $\delta$  que se forma en el equilibrio, es el que se observa en la figura 3.4 y comprende desde el sustrato hasta cuando la velocidad de una de las capas o láminas de la suspensión es cero. La ecuación 3.15 permite calcular velocidades puntuales, entonces se obtendrá el valor del espesor ( $\delta$ ) cuando la velocidad  $v_y$  de una capa sea 0.

$$0 = \frac{U^{m+1}}{m+1} - \frac{\rho g}{k} \left( \delta^2 - \frac{\delta^2}{2} \right) \quad (3.16)$$

Reacomodando términos y despejando el espesor ( $\delta$ ) se tiene:

$$\delta = \sqrt{\frac{2kU^{m+1}}{\rho g(m+1)}} \quad (3.17)$$

La ecuación 3.16 se derivó para calcular el espesor de la película formada por la suspensión y no se derivó para cuando esta es secada y quemada. Entonces a la ecuación 3.17 se corrigió añadiendo dos factores de corrección. La corrección de ésta ecuación se hizo de la siguiente manera:

1. Se graficaron los espesores obtenidos teóricamente contra los espesores medidos experimentalmente.
2. La gráfica mencionada anteriormente se ajustó a una curva, resultando que la ecuación de una recta adquiriría el mejor coeficiente de correlación. Las variables graficadas (espesor teórico contra espesor experimental) al ajustarse a la recta indican que el espesor teórico concuerda con el comportamiento parabólico de las variables involucradas en este fenómeno físico <sup>4</sup>, que son: la velocidad de retirada del sustrato, la densidad, y los parámetros  $K$  y  $m$ .
3. La pendiente y la ordenada de la recta obtenida se modificaron de tal manera que los espesores teóricos fueron aproximadamente iguales a los espesores experimentales ( $\delta_{teorica} \simeq \delta_{experimental}$ ), éstos nuevos valores de la pendiente y la ordenada son los factores de corrección que involucran la disminución del espesor debido al secado y sinterizado de la película.

Después del procedimiento mencionado anteriormente la ecuación corregida es la siguiente:

$$\delta = e^{1,4653} \sqrt{\frac{2KU^{m+1}}{\rho g(m+1)}} + 0,0234 \quad (3.18)$$

Donde las unidades del espesor están en  $\mu\text{m}$ , las de  $K$  son  $\frac{\text{gr}}{\text{cm}^{m+1} \text{min}^{1-m}}$ , las de  $U$  son  $\text{cm}/\text{min}$ ,  $m$  es adimensional, las de  $\rho$  son  $\text{gr}/\text{cm}^3$  y las de  $g$  son  $\text{cm}/\text{min}^2$ .

---

<sup>4</sup>Si la gráfica se hubiera ajustado a otro tipo de curva (cúbica, exponencial, etc.) no existiría correlación entre el espesor teórico y el comportamiento parabólico de las variables dependientes.

## 3.2. Adecuación de la materia prima para la formación de películas delgadas por el proceso de recubrimiento por inmersión

En esta investigación se partió de materias primas arcillosas lateríticas de origen local, además se conoce que estas arcillas contienen aluminosilicatos, hidróxidos de aluminio e impurezas de otros cationes tales como el hierro[30].

Se analizaron muestras con el fin de encontrar la arcilla con el mayor contenido de alúmina. La muestra seleccionada se caracterizó y se lavó. El proceso de lavado se llevó a cabo mediante dispersión y sedimentación de la arcilla en agua, aprovechándose la diferencia de densidades y del potencial zeta de las especies termodinámicas presentes. Finalmente se caracterizó la arcilla lavada.

El objeto de obtener fracciones arcillosas gibsíticas enriquecidas es por que los aluminosilicatos y el hidróxido de aluminio son como se mencionó en la revisión bibliográfica precursores de la mullita.

### 3.2.1. Selección de una arcilla con alto contenido de alúmina

Se analizaron un total de diecinueve muestras, las cuales se identificaron con la siguiente nomenclatura: D1 a D15, M3A, M3L, M5A y M5L. Las últimas cuatro muestras se identificaron diferente porque corresponden a muestras arenosas (identificadas con una "A") y limosas (identificadas con una "L").

#### Análisis de FRX

Las muestras se caracterizaron por FRX para conocer de una manera rápida los cationes presentes en éstas, obtener un análisis químico cualitativo<sup>5</sup> y poder elegir la muestra que contenga mayor contenido de alúmina con el objeto de formar a altas temperaturas la mayor cantidad de mullita.

En la figura 3.5 se grafican las cuentas/s de cada elemento para cada una de las muestras. En esta gráfica se observan cuatro curvas diferentes, cada una de ellas corresponde a un elemento. Los elementos que se grafican son aluminio, silicio, fierro y trazas. Estas últimas se les llamó así debido a su baja concentración en la arcilla y corresponden al Ti, Mn, Zn y Zr. Aunque cabe señalar que el Fe y las trazas son impurezas en la materia prima.

Las curvas del fierro y del aluminio son proporcionales en estas muestras, es decir una muestra que tiene alto contenido de fierro tendrá alto contenido de aluminio y viceversa. Las muestras que tienen el mayor contenido de silicio son la D6, la D11 y la M3A, las que

---

<sup>5</sup>Para obtener un análisis cuantitativo es necesario preparar una curva de calibración variando los porcentajes en peso de cada uno de los cationes y hacer una gráfica de cuentas/s contra porcentaje en peso.

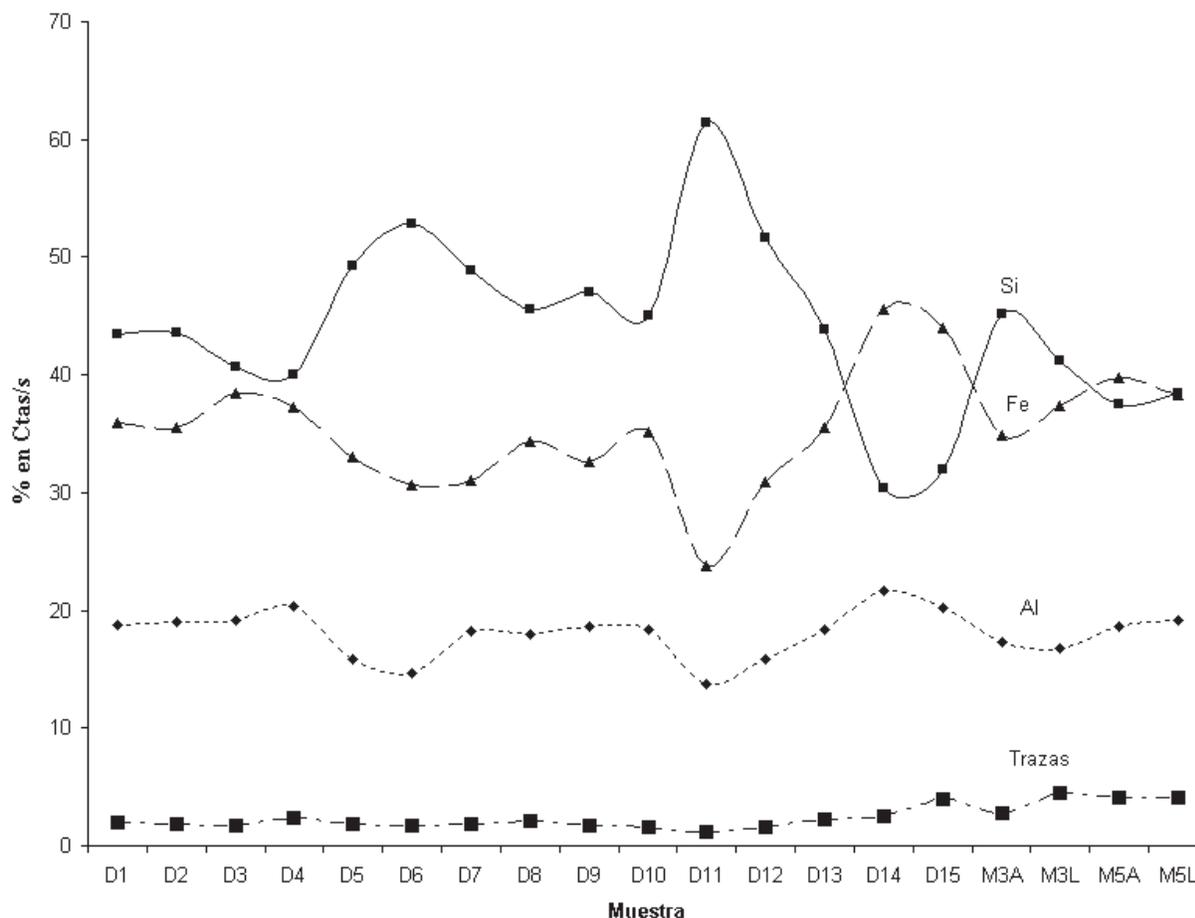


Figura 3.5: Análisis químico obtenido por FRX del muestreo de arcillas.

tienen mayor contenido de hierro son la D14 y la D15 y las que tienen mayor contenido de aluminio son la D4, la D14 y la D15. Las muestras de mayor interés en este trabajo son las que contienen más aluminio, siendo obvio que la muestra D14 es la que más lo contiene, pero es necesario que también tenga la mayor relación Al/Si.

En la figura 3.6 se grafica la relación Al/Si para cada muestra. En este análisis también se nota que la muestra D14 tiene la mayor relación Al/Si, siendo esta de 0.7123. Por lo cual la muestra D14 es la seleccionada y con la que se va a trabajar.

Las muestras limosas (M3L y M5L) tienen una relación Al/Si ligeramente mayor que las arenosas (M3A y M5A).

Un problema que existe en los yacimientos de minerales para la industria cerámica es que la ley o concentración de este no es constante. La solución que se da en la práctica, es

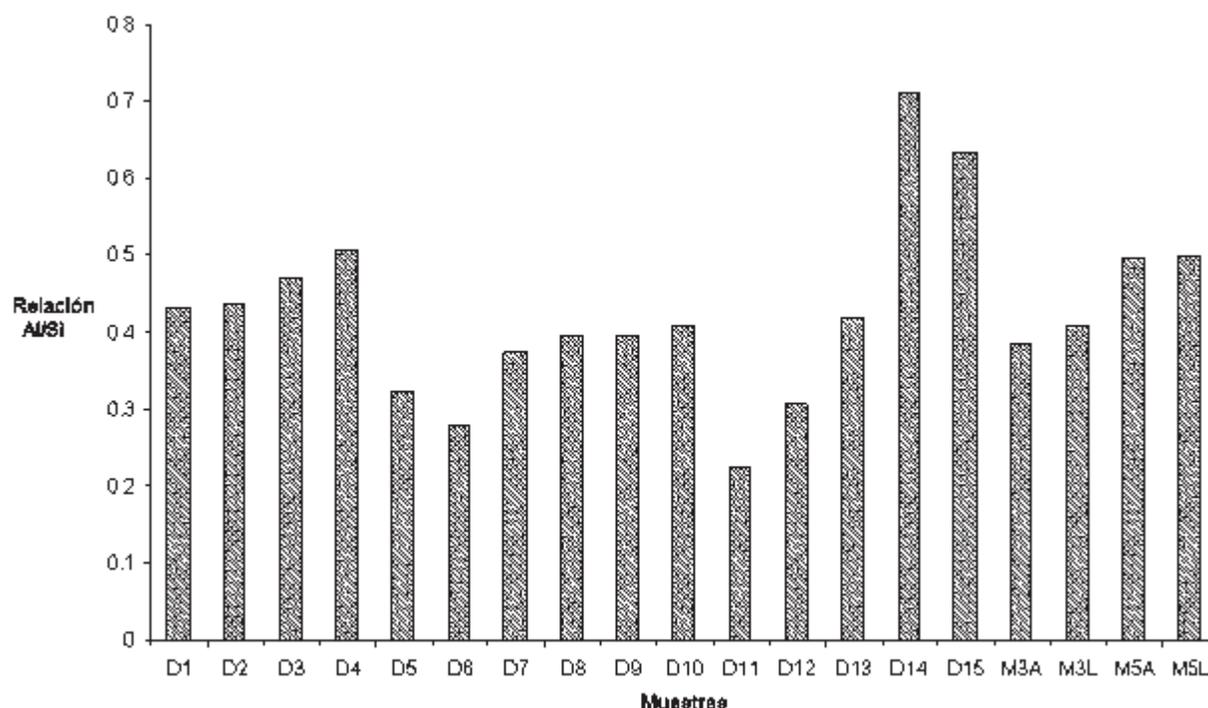


Figura 3.6: Relación Al/Si de las muestras, obtenido por FRX.

mezclar las diferentes muestras obteniéndose una concentración promedio.

### 3.2.2. Caracterización de la arcilla seleccionada (D14)

Una vez seleccionada la arcilla D14 basado en el criterio de la mayor relación Al/Si, ésta se caracterizó por MEB y DRX.

#### Análisis por DRX

En la figura 3.7 se presenta el difractograma de esta muestra, en el cual se grafica el número de cuentas contra  $2\theta$ . Las fases termodinámicas encontradas e indexadas son la caolinita, halloysita, gibsita y hematita. Debido a lo ancho de los picos, esta arcilla (D14) es parcialmente amorfa o desordenada.

Las fases en un difractograma se identifican mediante los planos que difractan. Los picos de mayor intensidad reportados en la literatura de las fases presentes en la muestra son los siguientes: La caolinita tiene dos picos de máxima intensidad (100%) los cuales son los planos (001) y (002) que corresponden a los ángulos de difracción  $2\theta$  de  $12.46^\circ$  y  $24.99^\circ$ .

Sin embargo el pico del plano (110) con una intensidad teorica del 60% es mas grande que los planos más intensos, esto se debe a que sufre interferencia constructiva (traslape), del plano (100) de la halloysita y del plano (110) de la gibsitita. La halloysita solo tiene un pico de máxima intensidad que corresponde al plano (100), cuyo ángulo es de  $21^\circ$ . La gibsitita tiene un pico de máxima intensidad que corresponde al plano (002) cuyo ángulo es  $18.5^\circ$ . Por último la hematita tiene un pico de máxima intensidad que corresponde al plano (104), cuyo ángulo es de  $34.5^\circ$ .

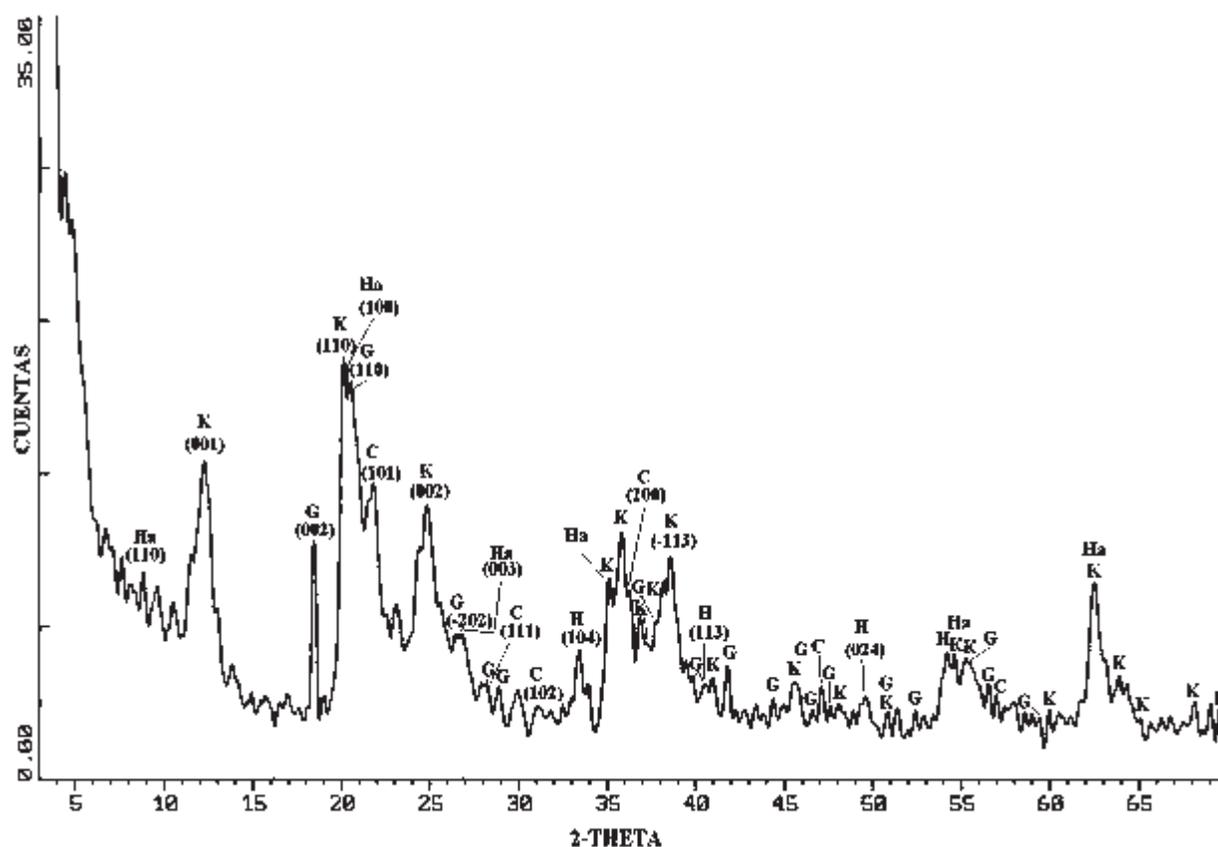


Figura 3.7: Indexación del patrón de difracción de la arcilla D14, donde K: caolinita. Ha: Halloysita, C: cristobalita. G: gibsitita y H: hematita.

### Análisis por MEB

Mediante MEB se realizaron microanálisis en diferentes puntos de la muestra D14 (figura 3.8). En este microanálisis se cuantificaron el aluminio, el silicio, el fierro, el titanio y el

oxígeno. Como se puede observar en las curvas de cada elemento existe poca variación en la composición de un punto a otro. Un análisis estadístico de estas composiciones se observa en la tabla 3.1, donde se reporta el promedio, la mediana, el mínimo, el máximo, la varianza y la desviación estandar<sup>6</sup> de cada uno de los elementos. Los elementos con mayor concentración en la arcilla son el aluminio, silicio y fierro. La relación en peso Al/Si es 0.94, lo cual quiere decir que se analizaron puntos donde se encontraba la caolinita o la halloysita<sup>7</sup>.

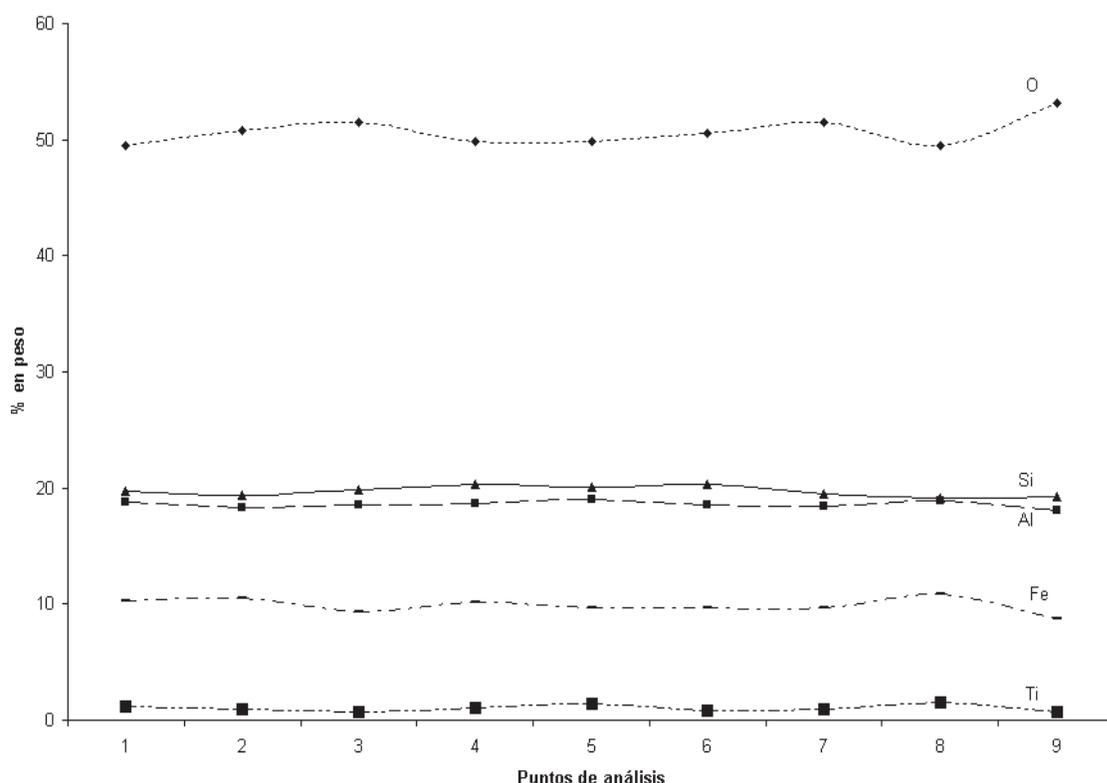


Figura 3.8: Resultados de microanálisis obtenidos de MEB en diferentes puntos de la muestra D14.

Los datos de la figura 3.8 tienen una variación estadística típica, ya que 2/3 de los puntos analizados caen dentro de  $\bar{x} \pm S$ , donde  $\bar{x}$  es el promedio y  $S$  es la desviación estándar y menos del 5% de los puntos caen fuera de  $\bar{x} \pm 2S$  esto quiere decir que existen suficientes

<sup>6</sup>Estas variables se calcularon mediante el programa *statistica for windows, release 5.0*.

<sup>7</sup>La relación en peso Al/Si determinado estequiométricamente de la caolinita es 0,96 y para la halloysita es 0,97.

datos para seguir las leyes normales de distribución.

Se obtuvieron micrografías (MEB) para observar la morfología de las muestras. En la figura 3.9 se observa una fotografía de la muestra D14 obtenida por MEB a una ampliación de 500X, donde se observa que está compuesta de aglomerados de distinto tamaño y diferente textura, tratándose por lo tanto de un material polifásico.

Tabla 3.1: Análisis estadístico de los microanálisis obtenidos por MEB de la arcilla D14.

	Al	Si	Fe	Ti	O
Promedio	18.6133	19.7356	9.8711	1.0278	50.6933
Mediana	18.6	19.75	9.69	0.95	50.6
Mínimo	18.11	19.18	8.74	0.67	49.47
Máximo	18.99	20.36	10.87	1.5	53.19
Varianza	0.0846	0.1861	0.4169	0.0888	1.4849
Desviación estandar	0.2908	0.4314	0.6457	0.2981	1.2186

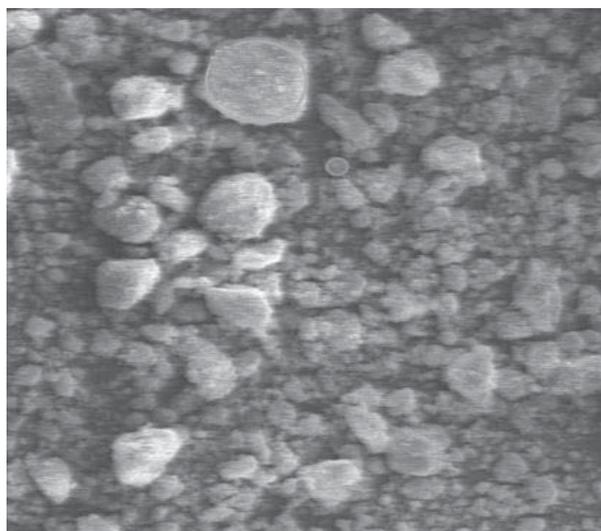


Figura 3.9: Microfotografía tomada de la muestra D14 por MEB a 500X.

### 3.2.3. Caracterización de la arcilla lavada (FSD14)

La caracterización de la arcilla lavada se efectuó mediante DRX, MEB y MET. Con estas técnicas se obtuvo lo siguiente: Determinación de fases, microanálisis, nanoanálisis y perfil de concentraciones ("linescan").

#### Determinación de fases presentes en la arcilla lavada

##### *Análisis de DRX*

La figura 3.10 ilustra los difractogramas de la muestra lavada y la muestra en bruto, en la que aparecen las siguientes fases: caolinita, halloysita, gibsita y hematita.

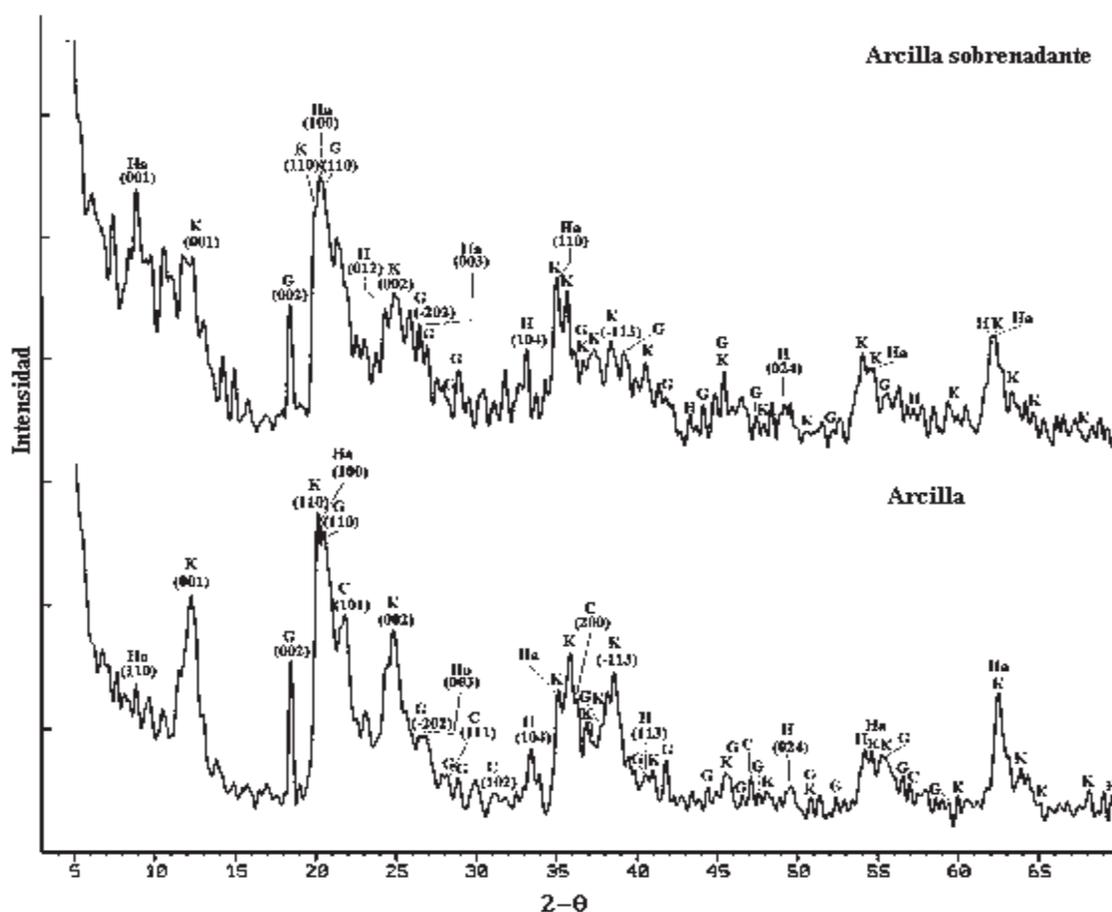


Figura 3.10: Difractogramas de la arcilla lavada (FSD14) y la arcilla en bruto (D14) donde K: caolinita, Ha: Halloysita, G: gibsita, y H: hematita.

Es instructivo comparar esta fracción separada con la muestra sin lavar. La concentración de la fase halloysítica se enriquece mientras que la fase caolinitica disminuye, después del lavado. La halloysita en general tiene un tamaño de partícula menor al de la caolinita y la densidad de la halloysita es de  $2.14 \text{ gr/cm}^3$  mientras que el de la caolinita es de  $2.6 \text{ gr/cm}^3$ .<sup>8</sup> Por lo cual la razón de que la halloysita se enriquece en la fase sobrenadante es que las suspensiones de partículas finas tienden a ser más estables que las suspensiones de partículas gruesas, y de acuerdo al principio de Arquímedes la halloysita al tener menor densidad tiende a permanecer suspendida mientras que la caolinita al tener mayor densidad tiende a sedimentar.

### *Análisis EELS*

El filtrado de energía en MET genera imágenes (mapeo). El filtrado de energía se realiza mediante la selección de una área de la gráfica de espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS) que corresponda a un elemento.

En la figura 3.11 se exponen una serie de micrográficas obtenidas mediante EFTEM (filtrado de energía en microscopía electrónica de transmisión). En las figuras 3.11a, 3.11b y 3.11c se presenta el mapeo del aluminio, del oxígeno y del silicio respectivamente. La figura 3.11e muestra una combinación de los mapeos de las tres figuras anteriores: el color rojo corresponde al aluminio, el color verde al oxígeno y el azul al silicio. Esta combinación de colores permiten observar las siguientes fases: Aluminio metálico, silicio metálico, gibsita y caolinita o halloysita. Las partículas de aluminio y silicio metálicos se encuentran de color rojo y azul respectivamente. La gibsita presenta un color amarillo, resultado de la combinación del color rojo y verde. En la esquina superior derecha se observa un agregado de gibsita, de forma tabular con dimensiones de  $100 \text{ nm}$  por  $200 \text{ nm}$ . La caolinita o halloysita presentan un color azul claro (cian), resultado de la combinación del color azul con el verde. En la figura 3.11d se muestra el mapeo del carbón, donde se observan agregados de éste y además se encuentra rodeando agregados de aluminio y de silicio.

### *Microscopía electrónica de transmisión en alta resolución.*

En alta resolución se encontraron tres nanopartículas con un diámetro promedio de  $17,69 \text{ nm}$ , como se puede ver en la figura 3.12a. Las distancias interplanares de dos de éstas nanopartículas son  $2,88$  y  $4,86 \text{ \AA}$ . La otra nanopartícula aparece en estado amorfo debido a que previamente se hizo incidir el haz de electrones sobre ésta por tiempo prolongado.

La transformada rápida de Fourier (FFT) de la figura anterior se muestra en la figura

---

<sup>8</sup>Para mayor detalle sobre propiedades físicas de la caolinita y la halloysita véase la sección 1.5.1, página 26.

3.12b. En la FFT se observan puntos de difracción y un círculo difuso. Los puntos de difracción indican que las nanopartículas son monocristalinas. El círculo difuso indica que hay material amorfo, el cual se encuentra rodeando a las nanopartículas.

En la figura 3.12c aparecen los nanoanálisis de las nanopartículas y del material amorfo. En los nanoanálisis de las nanopartículas se observa que los elementos en mayor proporción son el oxígeno, aluminio y silicio, mientras que en pequeñas cantidades se encuentran el magnesio, el hierro y el cobalto. Como la concentración de aluminio y silicio en las nanopartículas es semejante se infiere que éstas corresponden a la caolinita o a la halloysita. En la tabla 3.2 se muestran los nanoanálisis y distancias interplanares de las nanopartículas, la caolinita y la halloysita, esto con el objeto de identificar si las nanopartículas son de caolinita o halloysita. Como los valores de la caolinita están más próximos a los de las nanopartículas entonces se deduce que las nanopartículas corresponden a la caolinita.

En el material amorfo los elementos con mayor proporción es el oxígeno y silicio, y en menor cantidad se encuentra el aluminio, el cobalto y el calcio. Del alto contenido de silicio resulta que esta matriz corresponde a sílice amorfa.

Tabla 3.2: Datos de porcentaje en peso y distancias interplanares de nanopartículas, caolinita y halloysita.

	Al (gr)	Si (gr)	O (gr)	d <sub>1</sub> (Å)	d <sub>2</sub> (Å)
Experimental	23,595	28,396	44,2853	2,88	4,86
<b>Caolinita</b>	23,595	24,498	64,802	2,551	4,41
Halloysita	23,595	24,417	80,501	2,54	4,36

En la figura 3.12d se muestran las nanopartículas amorfizadas, resultado de la interacción del haz de electrones con éstas por tiempo prolongado. Las nanopartículas de caolinita alcanzaron temperaturas mayores a los 600°C, que es la temperatura a la cual la caolinita se deshidrata para formar metacaolin. Las muestras cerámicas se calientan debido a su baja conductividad eléctrica. Los electrones al pasar por la muestra sufren una gran resistencia eléctrica, lo cual se manifiesta en un aumento de la temperatura.

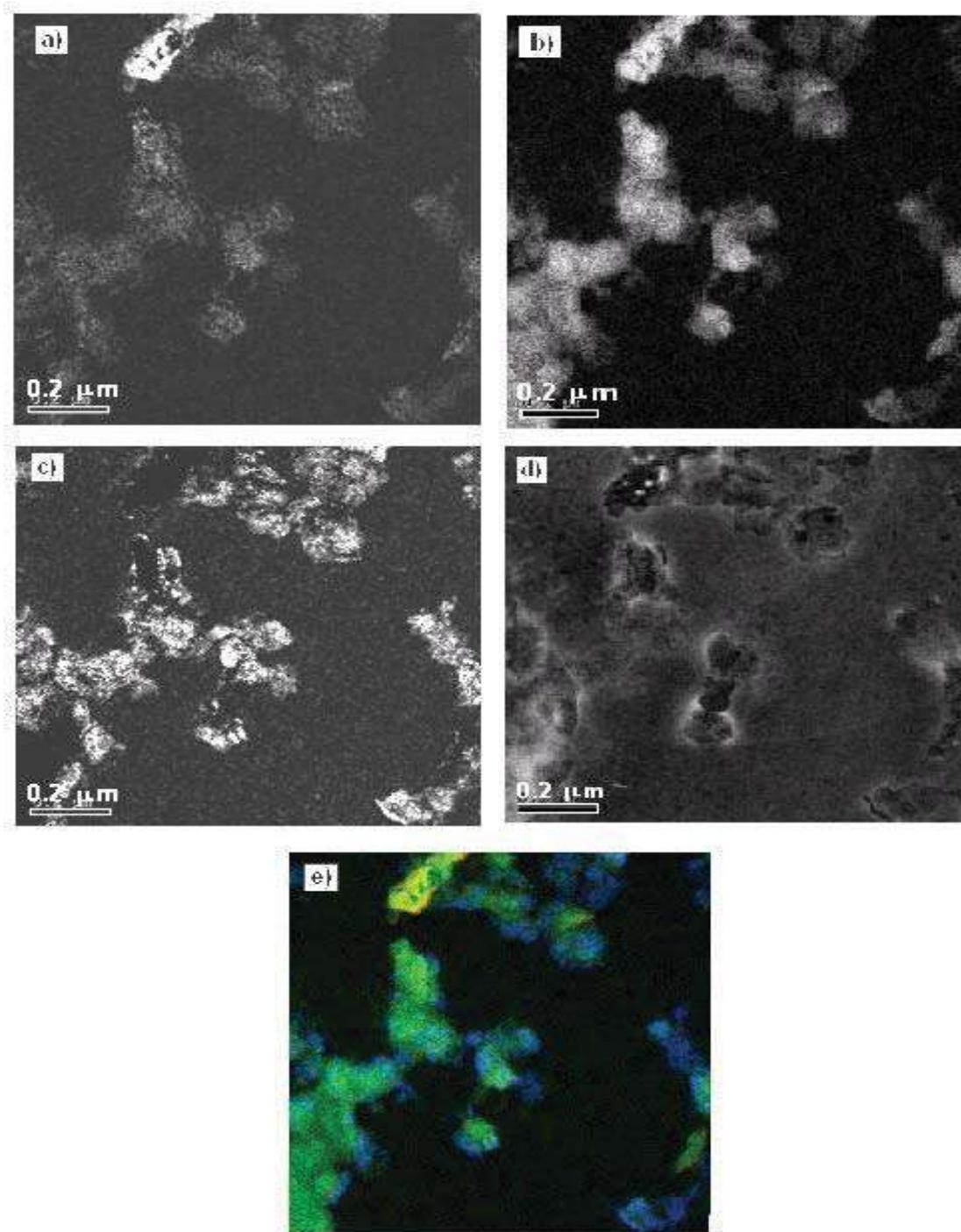


Figura 3.11: Imagen de filtrado de energía en microscopía electrónica de transmisión. a) Mapa de Al, b) mapa de O, c) mapa de Si, d) mapa de C y e) combinación de los mapas de Al, O y Si, los colores que les corresponden son rojo, verde y azul respectivamente.

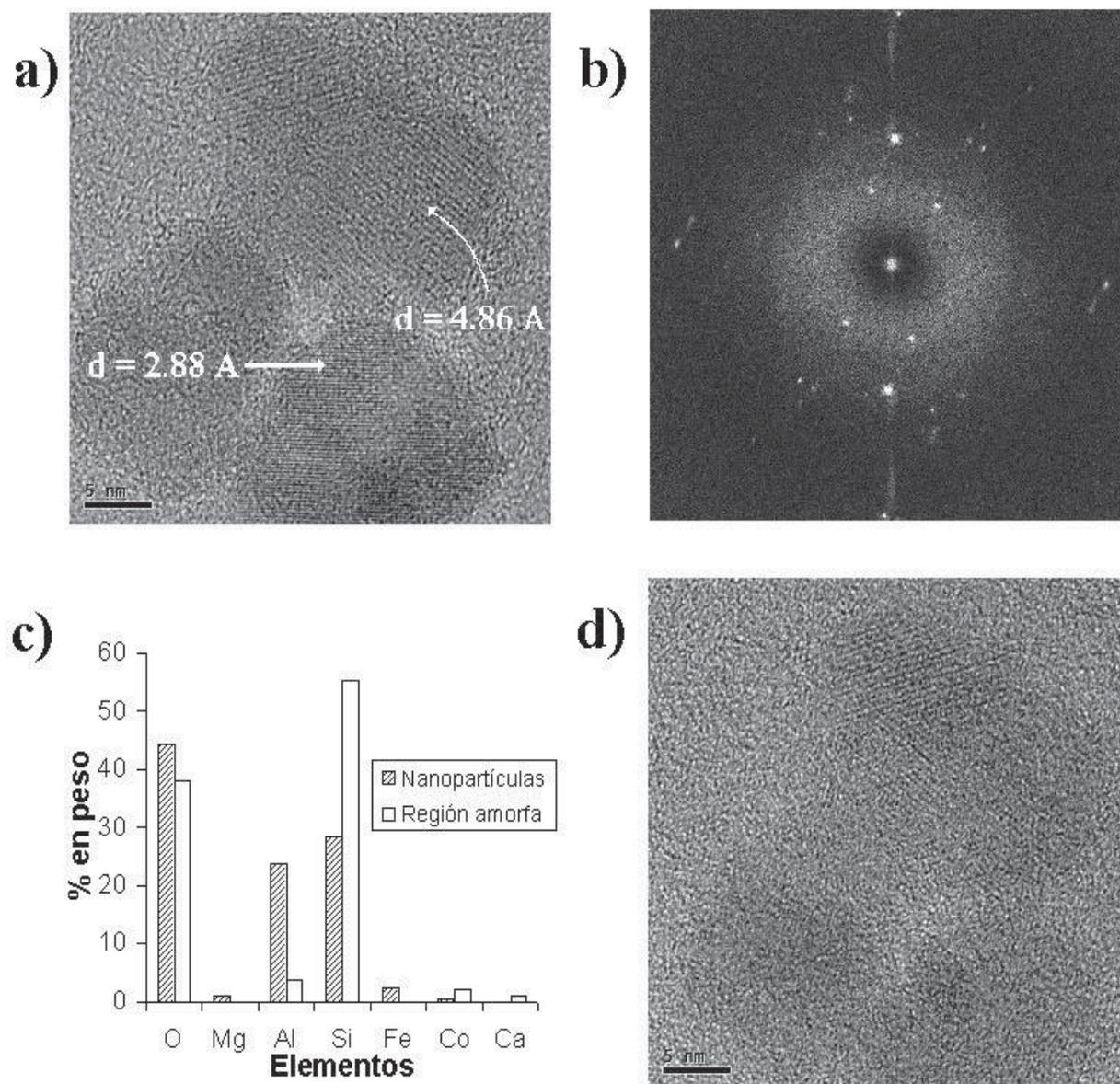


Figura 3.12: a) Imágenes de alta resolución de caolinita. b) FFT, c) nanoanálisis y d) amorfización de partículas.

*Microanálisis por microscopía electrónica de barrido*

En la figura 3.13 se presentan 10 microanálisis realizados en 10 puntos diferentes de la arcilla lavada. La concentración en cada punto de análisis al compararse con los demás es muy similar. En la tabla 3.3 se exponen los análisis estadísticos de los diez microanálisis realizados en la arcilla lavada. En este análisis estadístico se puede observar que las composiciones de cada elemento tienen una variación estadística típica, ya que aproximadamente 2/3 partes de las composiciones se encuentran en el rango  $\bar{x} \pm S$  y menos del 5% caen fuera de  $\bar{x} \pm 2S$ .

La morfología de las partículas de la fase sobrenadante se muestra en la figura 3.14 consistente en agregados de partículas tabulares.

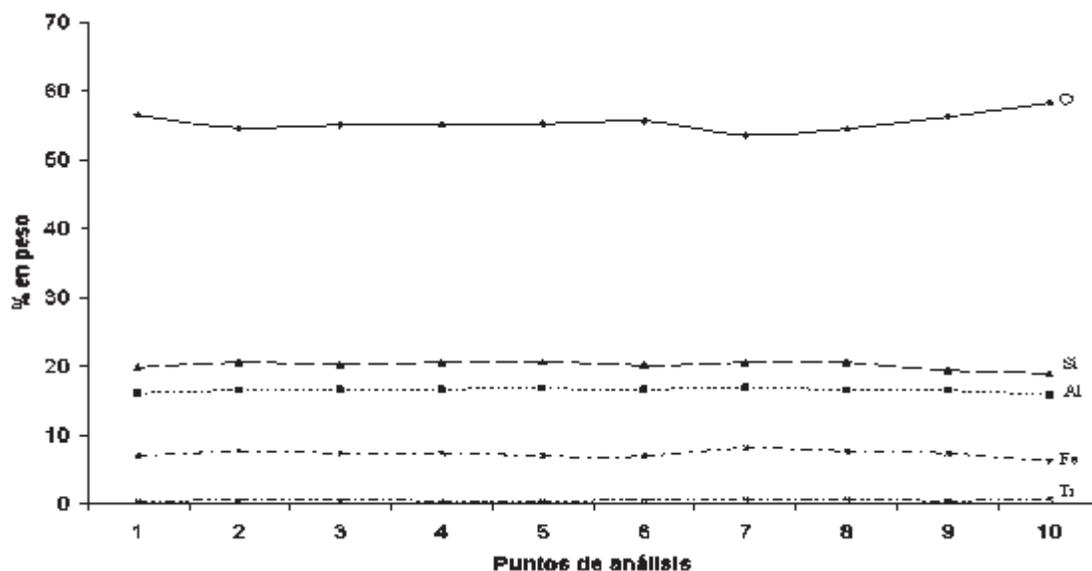


Figura 3.13: Microanálisis obtenido por MEB en diez puntos diferentes de la arcilla lavada.

El objeto del lavado de la arcilla D14 es disminuir las impurezas, por lo cual se comparan las concentraciones promedio de la arcilla D14 y la arcilla lavada (FSd14). En la figura 3.15 se muestra el porcentaje en peso de los elementos que se encuentran en estas arcillas (Al, Si, Fe, Ti y O). El fierro es el principal contaminante de la arcilla D14 la cual contiene 9.8711% en fierro y el proceso de lavado solo disminuyó la concentración de éste en un 26.32%. El titanio es otro de los contaminantes de mayor proporción y se encuentra en la arcilla D14 con un porcentaje de 1.0278% con el lavado disminuyó la concentración un 44.44%, el aluminio se encuentra en una concentración del 18.6133% después del lavado disminuyó su concentración en un 11.32%, la concentración de silicio aumenta ligeramente

en un 2.24 %. Debido a la disminución de la concentración del aluminio y el ligero aumento del silicio, la relación Al/Si en peso disminuyó de 0.9431 a 0.8181.

Tabla 3.3: Análisis estadístico de los microanálisis obtenidos por MEB de la arcilla lavada.

	Al	Si	Fe	Ti	O
Promedio	16.506	20.175	7.273	0.571	55.474
Mediana	16.61	20.415	7.375	0.585	55.1
Mínimo	15.76	18.93	6.23	0.42	53.6
Máximo	16.92	20.7	8.15	0.77	58.3
Varianza	0.1156	0.3508	0.0146	0.0888	1.7104
Desviación estandar	0.34	0.5923	0.5286	0.1208	1.3078

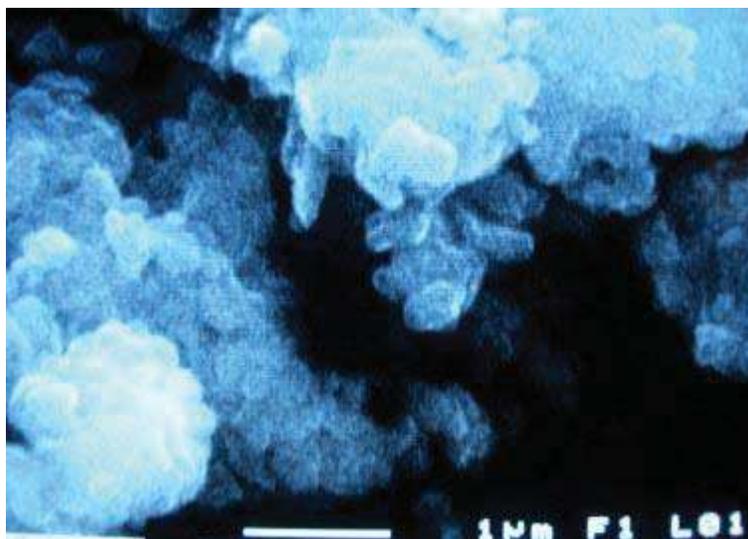


Figura 3.14: Microfotografía tomada por MEB de la arcilla lavada (20000x).

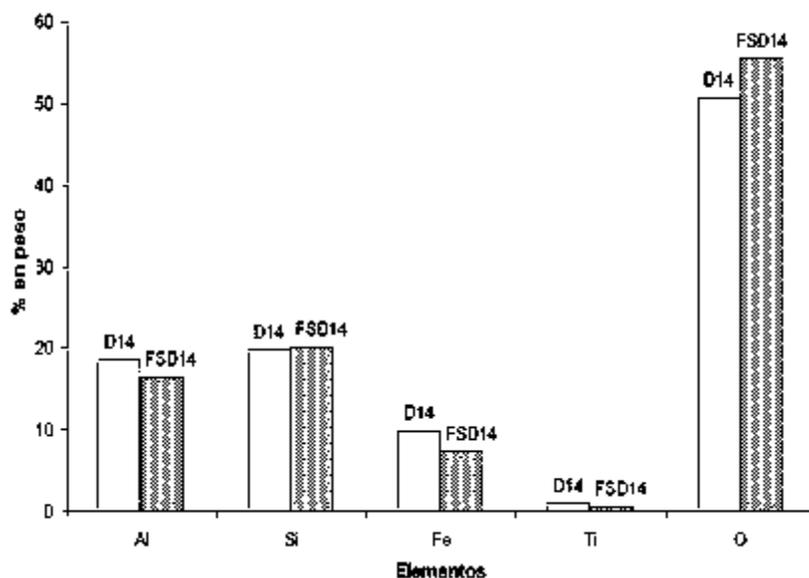


Figura 3.15: Microanálisis de la arcilla D14 y FSD14.

*Microanálisis en microscopía electrónica de transmisión*

Los elementos que se encontraron en la arcilla lavada con MET mediante EELS son Al, Si, O, Fe, Mg, Ca, K, Na, Ti, Mn, Zn, Zr, Cl y S. Los microanálisis se realizaron en 42 puntos, cuantificándose el porcentaje en peso del Al, Si, O y Fe. El análisis estadístico de estos microanálisis se muestran en la tabla 3.4, donde se reporta el promedio, la mediana, el mínimo, el máximo, la varianza y la desviación estandar. En estos datos se observa que no hay una variación estadística típica en las composiciones de los elementos ya que no se cumple el hecho de que 2/3 de las composiciones deben estar dentro  $\bar{x} \pm S$ , y menos del 5 % deben caer fuera de  $\bar{x} \pm 2S$ .

En la figura 3.16 representa la relación Al/Si en peso en cada uno de los 42 microanálisis, los cuales son exactos para cada punto de análisis pero el promedio no representa la composición global de la arcilla.

En la figura 3.17 se muestra una imagen en modo STEM en campo oscuro de la arcilla lavada, (figura 3.17a) así como una ampliación de una región de esta misma imagen (figura 3.17b). A la imagen ampliada se le realizaron seis microanálisis, los cuales se reportan en la tabla 3.5.

Tabla 3.4: Análisis estadístico de los microanálisis obtenidos por MET de la arcilla lavada.

	Al	Si	Fe	O
Promedio	12.1475	19.7528	8.6215	59.4751
Mediana	7.8625	20.796	2.2765	59.6385
Mínimo	0.0	0.0	0.0	20.15
Máximo	43.936	53.888	45.684	100.0
Varianza	105.5265	139.7793	138.0087	290.6982
Desviación estandar	10.2726	11.8228	11.7477	17.0498

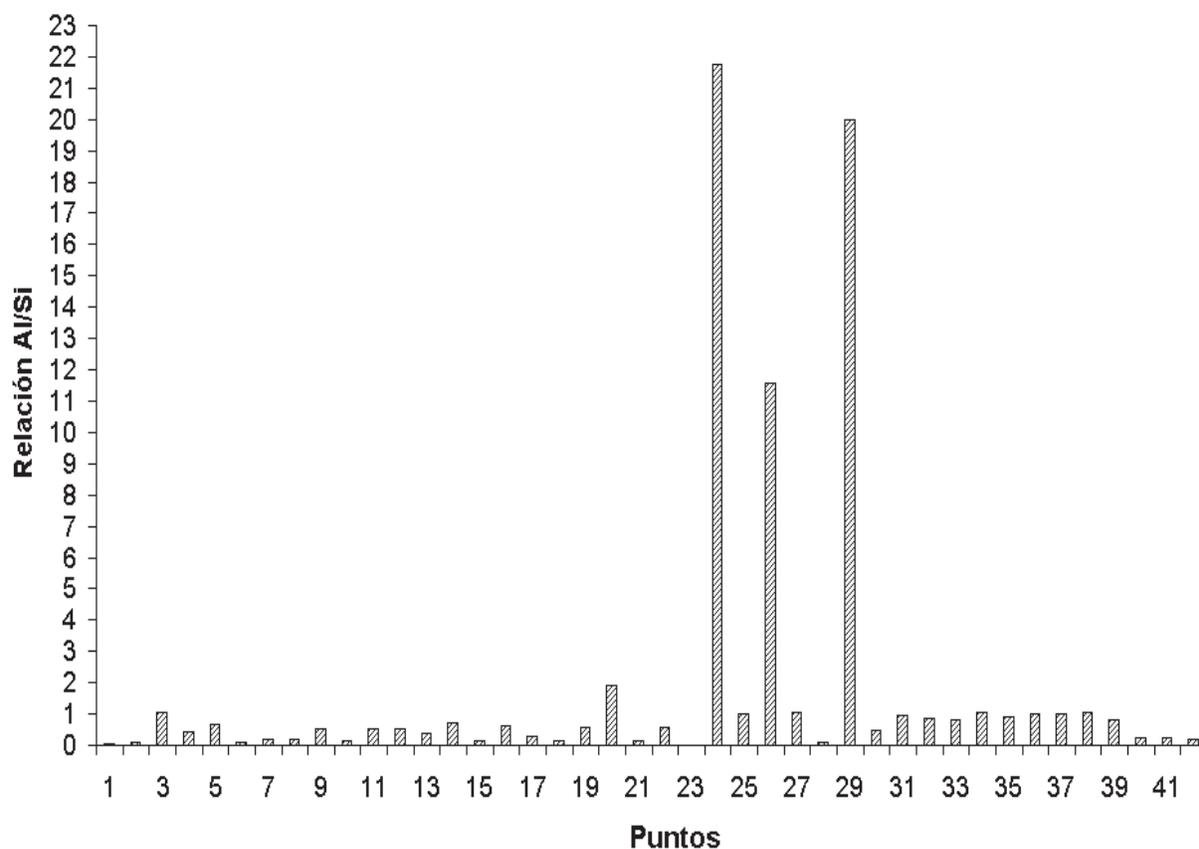


Figura 3.16: Relación Al/Si en peso de los 42 microanálisis realizados a la arcilla lavada.

Estos análisis se hicieron mediante EELS. De acuerdo a la composición de cada elemento en cada microanálisis es posible determinar que fases termodinámicas se encuentran presentes. Así en los puntos uno, dos, cuatro y seis cuyos elementos en mayor proporción son el silicio y el oxígeno, la fase que se encuentra en mayor proporción en estos puntos es la silice. En los puntos tres y cinco los elementos en mayor proporción son el aluminio, el silicio, el fierro y el oxígeno. El aluminio y el silicio se encuentran aproximadamente en la misma proporción por lo que hay caolinita o halloysita, mientras que el fierro se encuentra formando hematita.

Tabla 3.5: Microanálisis obtenidos de la fotografía 3.17b.

Punto	Al	Si	Fe	O
1	0,946	20,169	0,0	79,181
2	2,135	28,669	0,05	69,144
3	12,174	11,355	29,212	47,257
4	2,811	6,799	0,0	90,389
5	11,753	17,122	19,011	52,111
6	3,696	35,949	0,22	60,133

*Perfil de concentración de un agregado de partículas de fierro*

En la figura 3.18a se muestra un agregado de fierro. La imagen del agregado de fierro fue tomada en modo STEM en campo oscuro y con alto ángulo angular (HAADF), en esta imagen las zonas blancas corresponden al fierro, mientras que las zonas grises y negras pertenecen al aluminio y al silicio.

Microanálisis en modo "linescan" (figura 3.18b) se realizó a lo largo de este agregado (6  $\mu\text{m}$ ), cuantificándose el fierro, el silicio y el aluminio. El fierro se encuentra en mayor proporción y en pequeñas cantidades se encuentra el silicio y el aluminio.

En la figura 3.18c se muestran las fases presentes en este agregado, determinadas a partir del perfil de concentraciones. El fierro que es la fase en mayor proporción se encuentra en las zonas blancas, la cristobalita se localiza en las zonas negras, la gibsita se encuentra en las zonas grises oscuras frecuentemente rodeando a partículas de cristobalita y el caolín se encuentra en las zonas grises claras.

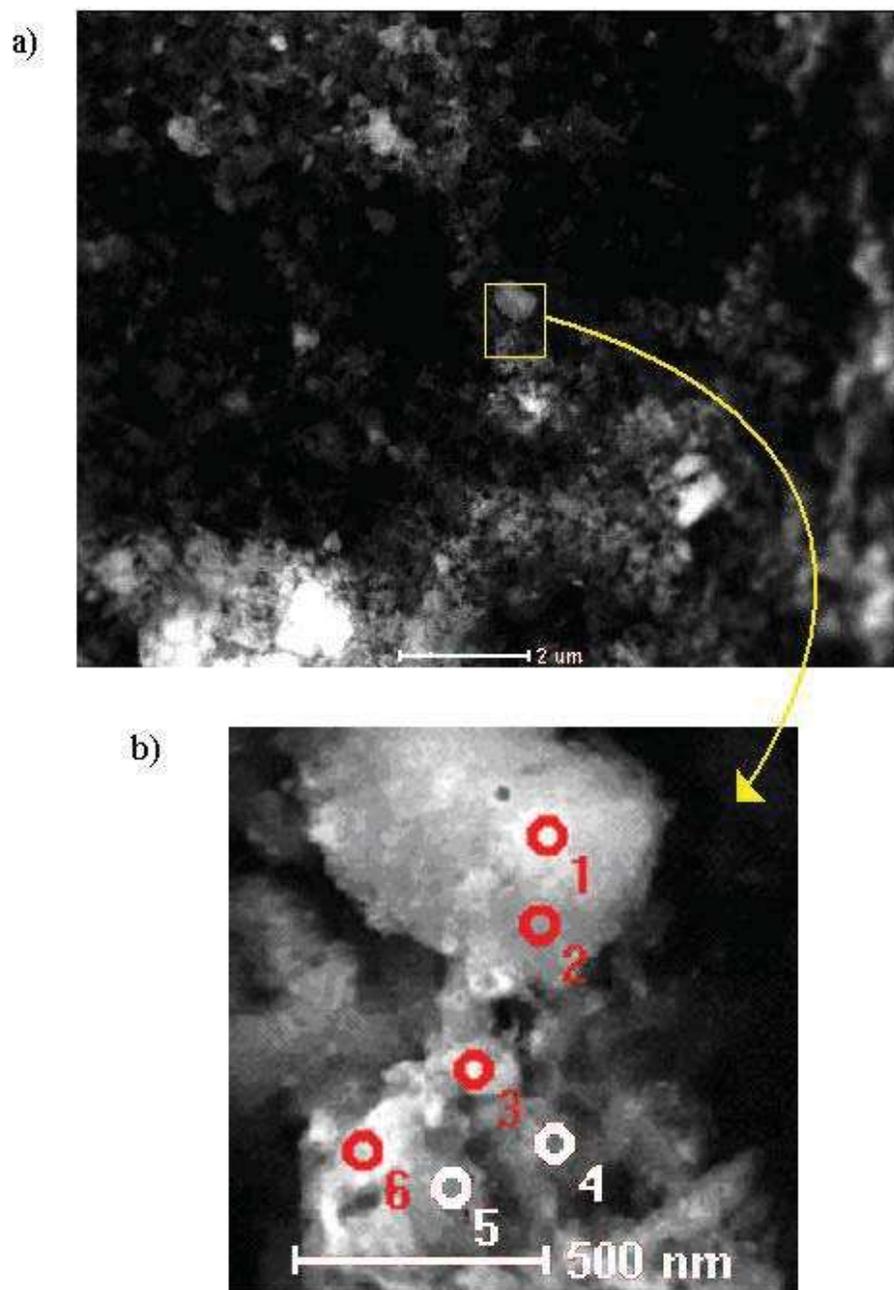


Figura 3.17: a)Imagen tomada en MET de muestra de la arcilla lavada y b)amplificación de ésta.

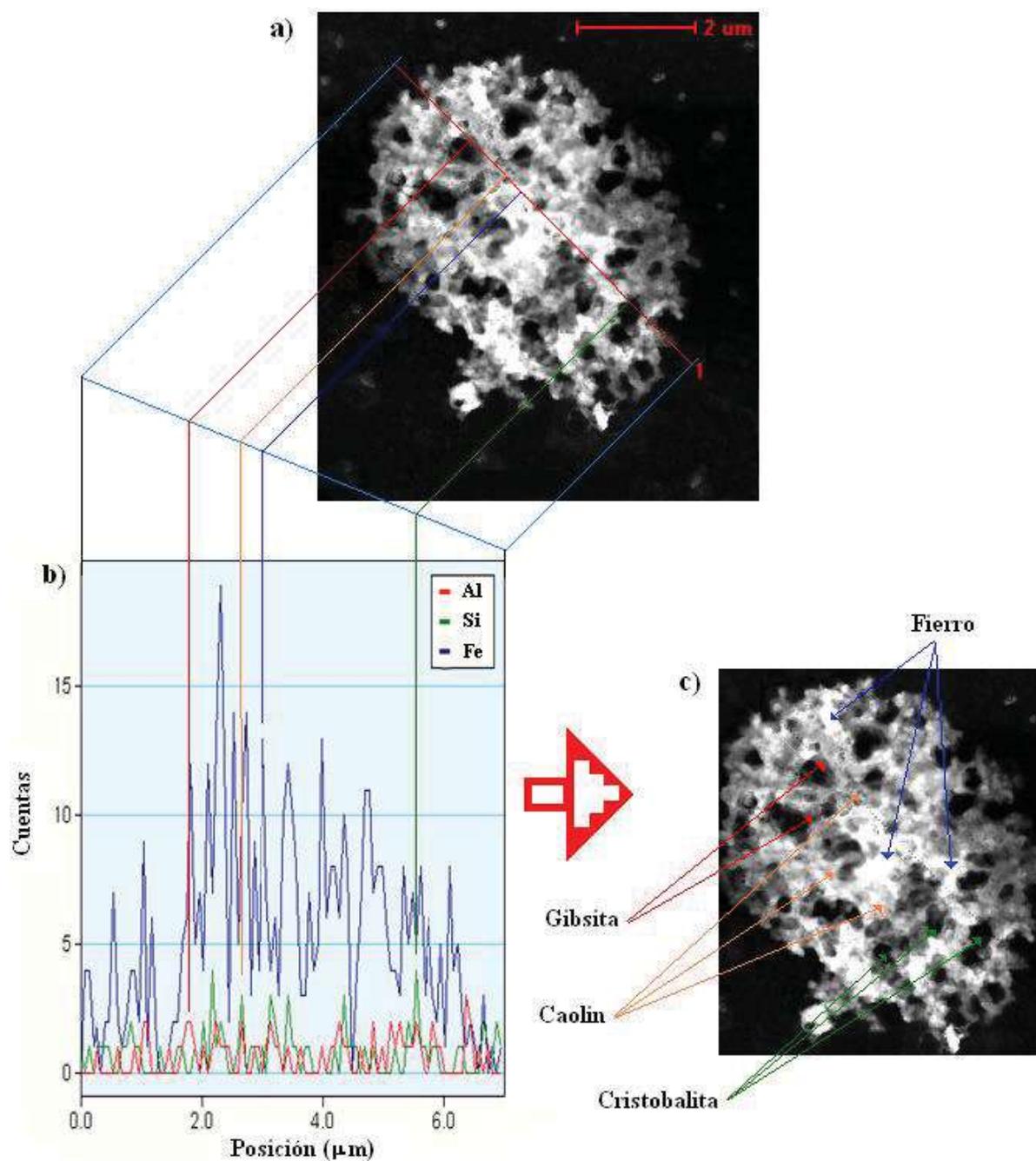


Figura 3.18: a)Imagen de un agregado de partículas de Fe tomada en modo STEM, en campo oscuro y de alto ángulo anular (HAADF), b) perfil de concentración de Al, Si y Fe, y c) determinación de fases a partir del perfil de concentraciones.

### 3.2.4. Cambios de fase durante la cocción de la arcilla lavada

Es importante conocer las transformaciones de fase que se dan a diferentes temperaturas en la arcilla laterítica tratada, en especial los cambios que ocurren en las fases precursoras de la mullita, esto debido a que uno de los objetivos de la tesis es la formación de películas delgadas de mullita. La ruta de mullitización depende de la naturaleza de la mezcla de los precursores. La temperatura de mullitización disminuye conforme se incrementa la homogeneidad de la mezcla de los precursores y entre más pequeño es el tamaño de partícula, ya que las distancias de interdifusión química son menores. Las reducciones de temperatura se logran si los reactantes de alúmina y sílice se mezclan a escalas muy finas. En este caso como se ha observado en los resultados de MET las fases presentes en la arcilla lavada están mezcladas a nivel nanométrico.

#### Cambios de fase con la temperatura registrados por difracción de rayos X

En la figura 3.19 se muestran difractogramas de la arcilla lavada a 25, 800, 900, 1000, 1100, 1200 y 1300 °C. A 25 °C, la muestra es parcialmente amorfa, y como ya se ha mencionado las fases presentes en ésta son: halloysita, caolinita, gibsita y hematita.

A 800 y 900 °C, la única fase cristalina es la hematita, el resto del material es amorfo.

A los 1000 °C, comienza la cristalización de la mullita, procedente de la reacción entre la gibsita y la sílice amorfa. Esta sílice amorfa se observó en MET.

A los 1100 °C, ya ha cristalizado la mullita y la cristobalita, provenientes de la reacción entre la gibsita y la sílice amorfa, y la descomposición del metacaolín.

A los 1200 °C, la cristobalita alcanza un máximo, mientras las demás fases permanecen casi constantes.

A los 1300 °C, la sílice empieza a disolverse en la mullita, lo cual produce una disminución en la intensidad de los picos de la cristobalita y la mullita. Al mismo tiempo, el material comienza a vitrificarse, lo cual se observa en la disminución en los picos de la hematita. La vitrificación se debe al efecto de las impurezas, lo cual produce una disminución en la temperatura de fusión del material.

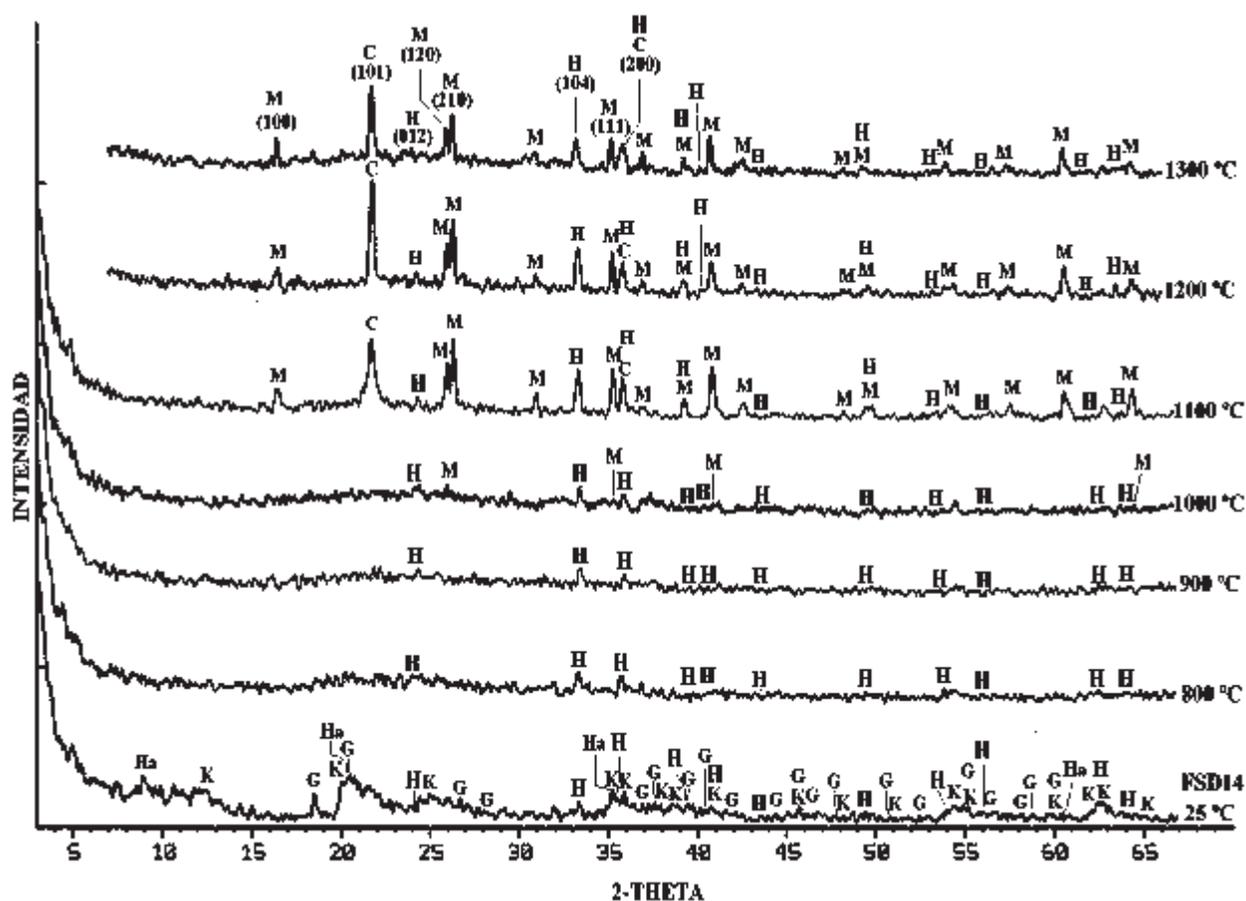


Figura 3.19: Evolución de las fases presentes en la arcilla lavada, observada por DRX, donde K: caolinita, Ha: halloysita, G: gibsita, H: hematita, M: mullita, C: cristobalita

### Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

La secuencia de reacciones que tienen ocurrencia en la muestra FSD14 se complementaron mediante análisis termogravimétrico (TG), derivada de la curva termogravimétrica (DTG) y análisis térmico diferencial (ATD), los cuales se muestran en la figura 3.20. La curva TG muestra el cambio de peso respecto de la temperatura. La temperatura DTG muestra la rapidez de cambio de peso respecto al tiempo como una función de la temperatura:

$$\frac{dw}{dt} = f(T)$$

ATD muestra los cambios de temperatura respecto de la temperatura.

La curva (DTG) permitió observar de manera clara el inicio y término de las reacciones

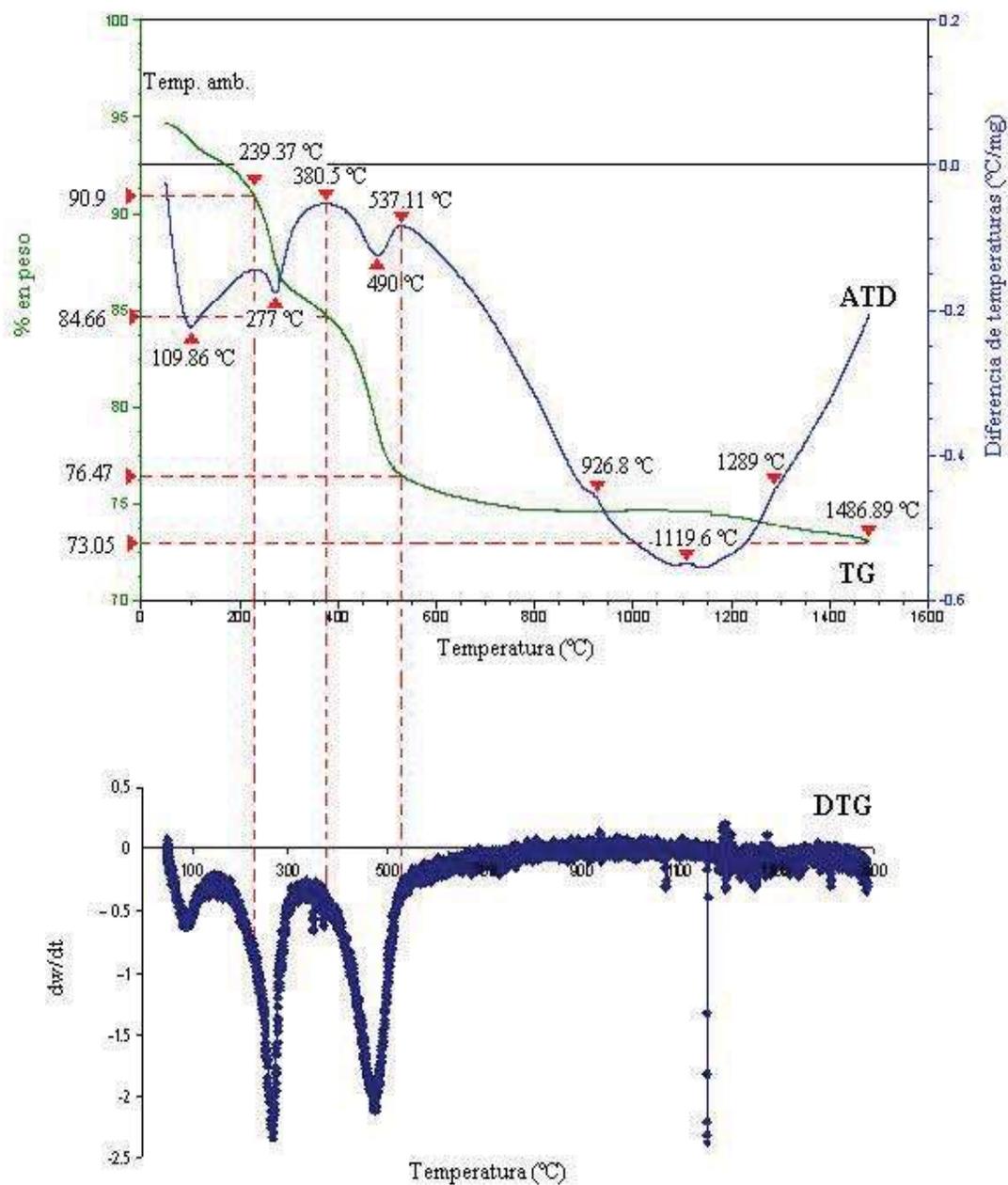


Figura 3.20: Evolución térmica de fase de la arcilla lavada, obtenida mediante TG, DTG y ATD.

de desorción y deshidratación.

La temperatura de los picos en la curva ATD se les llama punto de máxima diferencia temperatura y se denotará como  $T_p$ . La temperatura de inicio del cambio de fase se denotará como  $T_i$  y la de término como  $T_f$ .

Las transiciones de fase endotérmicas ocurridas entre 25 y 537.11 °C se traslapan y no llegan a la línea basal en las curvas de DTG y ATD. En los siguientes párrafos se usó la siguiente notación para facilitar el análisis de las curvas DTG y ATD:  $T_i$  y  $T_f$  se tomaron en el punto máximo de las curvas concavas del ATD. Las reacciones exotérmicas y endotérmicas se denotan con los símbolos  $\Delta$  y  $\nabla$  respectivamente, los picos grandes y pequeños se denotan con una G y una P respectivamente y los picos simétricos y asimétricos se denotan con una S y una A respectivamente.

### *Desorción de agua*

La primera transición de fase que ocurre en la arcilla lavada es la desorción de agua. En la tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos de las curvas ATD, DTG y TG de la desorción de agua en arcilla lavada y los obtenidos por Blazec<sup>9</sup> y Balek<sup>10</sup> en caolines. Balek reportó una muestra que contiene impurezas de anatasa, óxido de hierro y cuarzo. La desorción de agua en la arcilla lavada es similar a la de Balek, la temperatura del pico endotérmico es el mismo, 110 °C. La arcilla lavada tiene mas agua adsorbida, ya que el cambio de peso es del 9.1 %, mientras que el cambio de peso en la muestra de Balek es del 4 %. El efecto endotérmico en la arcilla lavada es grande y asimétrico mientras que en la muestra de Balek el efecto endotérmico es pequeño y simétrico.

Tabla 3.6: Resultados de análisis térmico de la desorción de agua en la arcilla lavada comparados con la literatura.

Referencia	$T_p$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta W$ (%)	Efecto
<b>Arcilla lavada</b>	109.86	25	239.37	9.1	$\nabla$ GA
<b>Blazec</b>	90	30	115	—	$\nabla$ PS
<b>Balek</b>	110	25	350	4	$\nabla$ PS

<sup>9</sup>Véase la cita [32], p 107.

<sup>10</sup>Véase la cita [33], p. 391.

*Deshidratación de la gibsita*

La segunda transición de fase que ocurre en la arcilla lavada es la deshidratación de la gibsita. En la tabla 3.7 se muestra el análisis térmico de la deshidratación de la gibsita en la arcilla lavada y los obtenidos por Blazec<sup>11</sup> y Wefers<sup>12</sup>. Wefers menciona que la cinética del proceso de deshidratación está influenciado por el tamaño de la partícula de la gibsita, la velocidad de calentamiento y la presión de vapor del agua alrededor del hidróxido. Los datos reportados por Wefers son de una muestra cuyo tamaño promedio de partícula es de 5  $\mu\text{m}$ .

Tabla 3.7: Resultados del análisis térmico de la deshidratación de la gibsita de la arcilla lavada comparados con la literatura.

Referencia	$T_p$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta W$ (%)	Efecto
<b>Arcilla lavada</b>	277	239.37	380.5	6.29	$\nabla$ PS
<b>Blazec</b>	320-330	270	—	—	$\nabla$
<b>Wefers</b>	326.85	226.85	476.85	—	$\nabla$

El tamaño de partícula de la gibsita presente en la arcilla lavada es muy fino<sup>13</sup>, por lo cual la reacción de deshidratación empieza y termina antes que en las muestras de Blazec y Wefers. Sin embargo, la deshidratación de la gibsita en la arcilla lavada es más semejante a la muestra de Wefers. La temperatura del pico endotérmico en la curva ATD de la gibsita en la arcilla lavada es de 277 °C y en la muestra de Wefer es de 326.85 °C. Las temperaturas de inicio de reacción coinciden aproximadamente en ambas muestras, en la arcilla lavada es de 239.37 °C y en la muestra de Wefer es de 226.85 °C. Mientras que las temperaturas finales son muy diferentes, estas son: en la arcilla lavada es de 380.5 °C y en la muestra de wefers es de 476.85 °C. Por último se observó que el efecto endotérmico de la gibsita en la arcilla lavada es pequeño y simétrico.

La cantidad de gibsita en la arcilla lavada es de 18,17 gr por cada 100 gr de muestra. Este cálculo se realizó partiendo del 6.29% de agua que perdió esta al deshidratarse.

La gibsita además tiene pérdidas por ignición del 3.42% en el rango de temperaturas de 537,11 a 1486,89 °C. Wefers<sup>14</sup> reporta pérdidas por ignición de la gibsita en el rango de temperatura de 600 a 1300 °C.

La gibsita en la arcilla lavada se deshidrata en el rango de temperaturas de 239,37 a 380,5 °C, como se presentó en los análisis de TG, DTG y ATD. Después de los 380 °C,

<sup>11</sup> Véase la cita [32], p. 182.

<sup>12</sup> Véase la cita [21], p. 49.

<sup>13</sup> En la sección 3.2.5, página 93 se expone la distribución de tamaño de partícula de la arcilla lavada.

<sup>14</sup> Véase la cita [21], p. 46.

a temperaturas en el rango de 800 a 1000 °C, en DRX (figura 3.19) no se observan fases de alúmina, por lo que la alúmina se encuentra en estado amorfo. Sin embargo, Stumpf<sup>15</sup>, reportó tres rutas diferentes de la descomposición de la gibsita para formar  $\alpha$ -alúmina y en estas rutas se presenta la formación de fases intermedias. Estas rutas de deshidratación dependen del tamaño de partícula, de la temperatura y de la presión. La ruta que describe Stumpf para una gibsita con tamaño de partícula fino y en aire sufre las siguientes transformaciones de fase: se forma la fase  $\chi$  a los 300 °C y termina a los 500 °C, la formación de la fase  $\kappa$  comienza a los 800 °C y termina a los 1150 °C y por último comienza la formación de la  $\alpha$ -alúmina. Sin embargo mediante TG, DTG y ATD no se observan la fase  $\chi$  y la fase  $\kappa$  en la arcilla lavada, y mediante DRX tampoco se observa la formación de la fase  $\kappa$ —No se hizo análisis de DRX en la región de temperaturas donde se forma la fase  $\chi$ —. Del análisis anterior se discurre que en la ruta de descomposición de la gibsita en la arcilla lavada no se forman fases intermedias cristalinas, es decir una vez deshidratada la gibsita se forma alúmina amorfa la cual finalmente reacciona con la sílice para formar mullita.

#### *Formación de metacaolín*

La tercera transición de fase que ocurre en la arcilla lavada es la formación de metacaolín o la deshidratación de la caolinita y la halloysita. En la curva de ATD, de la arcilla lavada se observa que las reacciones de deshidratación de la halloysita y de la caolinita se traslapan, observándose un solo pico. En la tabla 3.8 se muestran los resultados obtenidos de la formación del metacaolín y los obtenidos por Blazec y Balek.

La caolinita es una arcilla muy estudiada, existen numerosos artículos acerca de la historia térmica de ésta y la influencia del tamaño de partícula. Balek<sup>16</sup> reportó una muestra de caolinita con impurezas de anatasa, óxido de fierro y cuarzo, y una morfología de partículas muy finas. Blazec<sup>17</sup> reportó la formación del metacaolín a partir de caolinita y halloysita.

La formación de metacaolín a partir de caolinita y halloysita es semejante a la muestra de caolinita de Balek. Las temperaturas del pico endotérmico en la curva de ATD son para la arcilla lavada y la muestra de Balek de 490 °C y 493 °C respectivamente. Las temperaturas de inicio y termino de reacción coinciden aproximadamente en ambas muestras. El efecto endotérmico de la formación de metacaolín en la arcilla lavada y en la muestra de Balek es el mismo, este efecto es grande y simétrico.

---

<sup>15</sup>Véase Stumpf, H. C., et. al., *Industrial and Engineering Chemistry*, 42, pp. 1398-1403, 1950, citado en [21], p. 46.

<sup>16</sup>Véase la cita [33], p. 391.

<sup>17</sup>Véase la cita [32], p. 202.

Tabla 3.8: Resultados del análisis térmico de la formación del metacaolin en la arcilla lavada comparados con la literatura.

Referencia	$T_p$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta W$ (%)	Efecto
<b>Arcilla lavada</b>	490	380.5	537.11	8.19	$\nabla$ GS
<b>Caolinita</b>					
<b>Balek</b>	493	400	520	9	$\nabla$ GS
<b>Blazec</b>	500-580	—	—	—	$\nabla$ GA
<b>Halloysita</b>					
<b>Blazec</b>	570	—	—	—	$\nabla$ G

### Formación de mullita

A partir de los 537,11 °C la mayoría del material es amorfo excepto la hematita. La estructura del material se mantiene hasta los 904,3 °C donde se empieza a formar la mullita, esta mullita proviene de la sílica amorfa y de la alúmina amorfa proveniente de la gibsita, y de los análisis de DRX se deduce que es mullita primaria.

La mullita a los 1100 °C está totalmente cristalizada. La mullita proviene de la descomposición del metacaolin y de la reacción entre la alúmina amorfa y la sílice amorfa. En la tabla 3.9 se muestran los resultados obtenidos del análisis térmico de la formación de mullita y el obtenido por Mendelovici<sup>18</sup>

Mendelovici reporta la formación de mullita a partir de metacaolin a bajas temperaturas, pero con la formación de la espinela como una fase intermedia. Mientras que en la arcilla lavada no se observa la formación de espinela debido a la gran cantidad de sílice que hay en ésta.

Tabla 3.9: Resultados del análisis térmico de la formación de mullita en la arcilla lavada comparados con la literatura.

Referencia	$T_p$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta W$ (%)	Efecto
<b>Arcilla lavada</b>					
<b>Mullita primaria</b>	926.8	904.3	951.86	—	$\Delta$ PS
<b>Mullita</b>	1119.6	1105.1	1123.75	—	$\Delta$ PS
Mendelovici	1000-1100	—	—	—	$\Delta$

<sup>18</sup>Véase la cita [34], p. 1388.

En la arcilla lavada, los precursores de mullita son arcillas (caolinita y halloysita) y mezclas de óxidos (gibsita y sílice amorfa). El tamaño promedio de partícula de los precursores de mullita es de 240 nm. En la caolinita y halloysita la mezcla entre el aluminio y el silicio es a nivel molecular, mientras que la mezcla de óxidos es a nivel nanométrico por lo cual la temperatura de mullitización es baja.

La arcilla lavada contiene alta concentración de sílice, por lo cual existe una rápida cristalización de la mullita y ausencia de la fase espinela. La fase espinela no aparece debido a que no se forma la alúmina cúbica ( $\gamma$  alúmina). Esta alúmina de transición es un sustrato para una nucleación epitáctica de la espinela.

Satoshi<sup>19</sup> reportó el efecto de la relación alúmina/sílica sobre la cristalización de la mullita, preparó muestras con relaciones alúmina/sílica en peso de 50/50, 60/40, 72/28 y 82/18 a partir de sulfato básico de aluminio y humo de sílice mediante precipitación homogénea, encontrando que con la relación 50/50 la formación de espinela es mínima y la cristalización de la mullita es rápida, al aumentar la relación a un 60/40 se observa la espinela y disminuye la rapidez de cristalización de la mullita. Finalmente encontró que al aumentar la relación alúmina/sílice aumenta la cantidad de espinela y disminuye la rapidez de cristalización de la mullita. Además en el caso de la relación 82/18 que excede la relación alúmina/sílica estequiométrica de la mullita se presenta la fase  $\theta$ -alúmina. Huling y Messing<sup>20</sup> estudiaron los factores que controlan la transformación de fases de los geles de aluminosilicato de espinela en mullita, utilizando una variedad de geles híbridos. Además demostraron que la formación de espinela es promovida a 1000 °C por la nucleación epitáctica sobre la  $\gamma$  alúmina dado que existe similitud entre las estructuras de ambos cristales. Ellos concluyen que la mullita o la espinela se forma en el sistema de precursor a nivel molecular, en donde las condiciones del proceso con heterogeneidad química producen una segregación de la alúmina, la cual se convierte en la alúmina cúbica ( $\gamma$  alúmina). Esta alúmina de transición es un sustrato para una nucleación epitáctica de la espinela. El crecimiento de la espinela, sin embargo, procede sin importar la escala de la mezcla de alúmina sílica en los materiales amorfos que contienen los núcleos de espinela.

La temperatura de formación de la mullita y la ruta de mullitización en la arcilla lavada, a partir de la caolinita, halloysita, la gibsita y sílice amorfa corresponde a la secuencia de mullitización del tipo I de Schneider<sup>21</sup> y al tipo D de Okada<sup>22</sup>.

El tipo I de Schneider corresponde a una mezcla de los precursores de mullita a nivel atómico. El tipo D de Okada corresponde a las reacciones de hidrólisis en condiciones con-

---

<sup>19</sup>Véase la cita[24], p. 104.

<sup>20</sup>Véase Huling, J. C. y Messing, G. L., *Epitactic Nucleation of Spinel in Aluminosilicate Gels and its Effect on Mullite Crystallization*, Journal of American Ceramic Society, 74[10], 2374-2381, 1991, citado en [24], p. 103.

<sup>21</sup>Schneider., H., et. al., *Mullite Precursor Phases*, Journal of European Society, 11, 87-94, 1993, citado en [24], p. 88.

<sup>22</sup>Véase Okada, k. y Otsuka, N., *Formation Process of Mullite*, pp. 375-387, Ceramic Transactions, Vol. 4, Mullite and Mullite Matrix Composites, American Ceramic Society, 1990, citado en [24], p. 87.

troladas con un catalizador ácido y una cantidad adecuada de agua, también corresponde a la pirólisis por atomización si las soluciones se utilizan con una cantidad adecuada de agua y un catalizador ácido. Las temperaturas de inicio de formación de mullita son alrededor de los 1000 °C.

En la tabla 3.10 se muestra un resumen de los cambios de fase ocurridos en la arcilla lavada obtenidos de las gráficas TG, DTG y ATD (figura 3.20).

Tabla 3.10: Resumen de cambios térmicos correspondientes a las gráficas TG, DTG y ATD.

Substancia	Reacción	$T_p$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta W$ (%)	Efecto
<b>Agua</b>	Desorción	109.86	25	239.37	9.1	$\nabla$ GA
<b>Gibsita</b>	Deshidratación	277	239.37	380.5	6.29	$\nabla$ PS
<b>Caolinita</b>	Deshidratación	490	380.5	537.11	8.19	$\nabla$ GS
Halloysita	Deshidratación	490	380.5	537.11	8.19	$\nabla$ GS
<b>Alumina amorfa y silica amorfa</b>	Mullitización	926.8	904.3	951.86	—	$\Delta$ PS
Metacaolin	Mullitización	1119.6	1105.1	1123.75	—	$\Delta$ PS
<b>Todas las fases</b>	Vitrificación	1289	1255.6	1321.2	—	$\Delta$ PS
<b>Pérdidas por ignición</b>	Desorción	—	537.11	1486.89	3.42	—

En la figura 3.21 se muestra un resumen de las transformaciones de fase de la muestra FSD14, encontradas en base a la tabla 3.10 y DRX (figura 3.19). La halloysita y la caolinita a los 380.5 °C se deshidratan para formar metacaolin, el cual a los 1105.1 °C se descompone y forma mullita y cristobalita. La gibsita a los 239.37 °C se deshidrata formando alumina amorfa, y a los 904.3 °C esta alumina amorfa reacciona con silice para formar mullita primaria. La mullita primaria es posible que también se forme a partir del metacaolin. La mullita primaria (mullita tetragonal) finalmente se reestructura y se forma mullita (mullita ortorrómbica). La hematita no sufre transformaciones de fase durante la cocción y permanece constante.

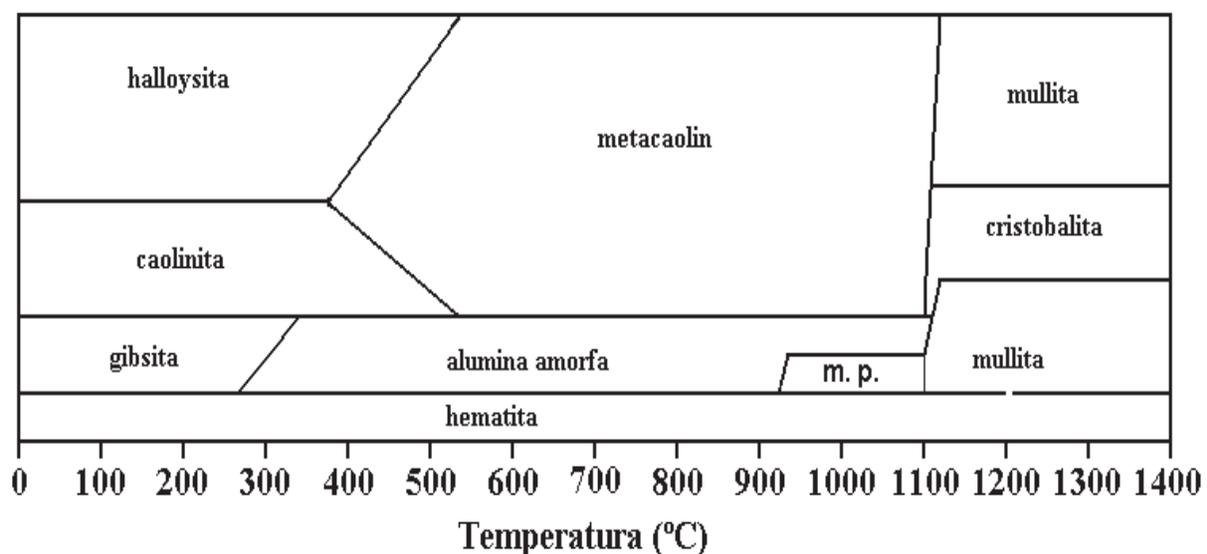


Figura 3.21: Esquemización de fases encontradas en base a la tabla 3.10 y los resultados de DRX. La nomenclatura m. p. se refiere a la mullita primaria.

### 3.2.5. Investigación sobre estabilidad y reología de suspensiones de la arcilla lavada.

En los siguientes párrafos se discuten algunos parámetros que inciden en la estabilidad y reología de las suspensiones.

#### Potencial zeta

La gráfica del potencial zeta respecto del pH se muestra en la figura 3.22, para la arcilla lavada. Las suspensiones para la medición del potencial zeta se prepararon en el rango de pH de 2 a 10.

Las suspensiones en el rango de pH desde 0 a 6 heterocoagulan, lo cual es posible demostrar ya que a este intervalo de pH la hematita y la gibsita tienen carga positiva mientras que la halloysita y la caolinita tienen carga negativa (ver la figura 1.14).

Las suspensiones a pH mayor de 6 tienen carga negativa, esto debido a que pH básico la gibsita, hematita, halloysita y caolinita tienen carga negativa.

Las fases termodinámicas que forman parte de este material arcilloso se trataron de separar usando la información electrocinética de cada fase y de la arcilla sobrenadante (fig. 1.14) y de la suspensión (fig. 3.22). El punto isoeléctrico de la hematita se encuentra a un pH de 6.4, pero sin embargo a este pH la arcilla sobrenadante tiene un potencial de  $-3$  mV, por lo cual no solo la hematita tiende a sedimentarse sino las demás fases también. El punto isoeléctrico de la gibsita se encuentra a un pH de 5, mientras que la arcilla lavada tiene un rango de carga cero entre el pH de 0 a 6, por lo tanto son materiales que heterocoagulan.

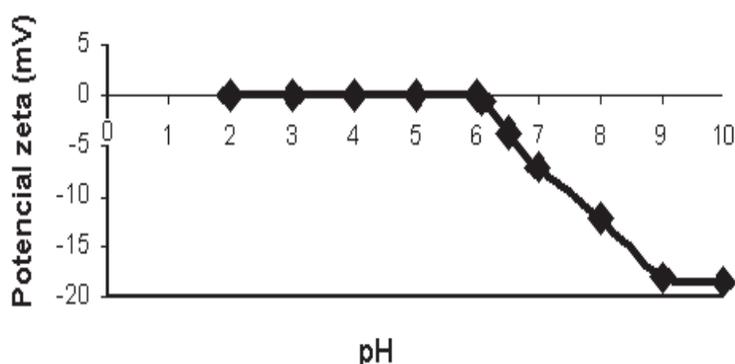


Figura 3.22: Gráfica de potencial zeta vs pH, de la arcilla lavada.

### Distribución de tamaño de partícula

En la figura 3.23 se observa una gráfica de fracción promedio acumulada contra el diámetro de partícula. El tamaño promedio de partícula de la arcilla lavada es de 240 nm. El 95 % de las partículas tienen un tamaño de partícula menor de 850 nm y las partículas más grandes tienen un tamaño alrededor de 5  $\mu\text{m}$ .

De la experiencia en el manejo de materiales que contienen mezclas de varias fases termodinámicas, se sabe que cada fase tiene una distribución de tamaño de partícula diferente, más sin embargo al mezclarse diferentes fases resulta una sola distribución de tamaño de partícula. Así mismo la mezcla de halloysita, caolinita, gibsita y hematita dió como resultado una sola distribución de tamaño de partícula.

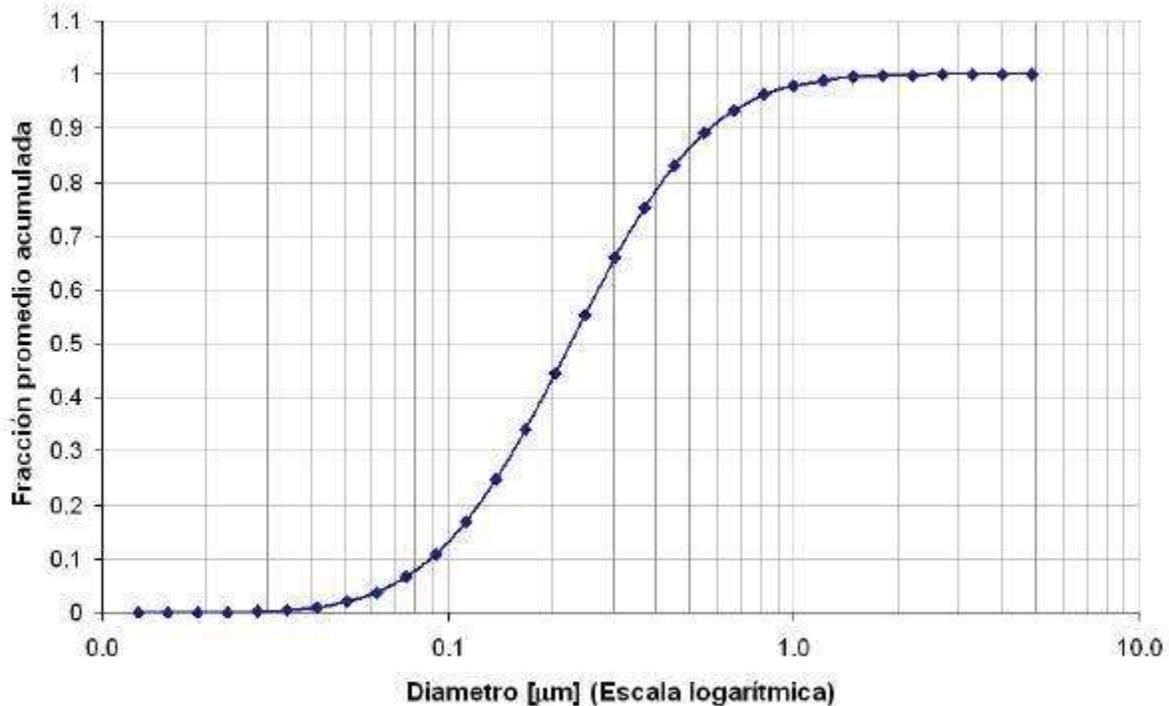


Figura 3.23: Distribución del tamaño de partícula de la arcilla lavada.

### Viscosidad y densidad

En la figura 3.24 se muestran curvas a diferentes concentraciones de suspensiones (10 y 18 %) donde se grafica la viscosidad (cp) contra velocidad (RPM). De acuerdo a la forma de las curvas estas suspensiones arcillosas se comportan como un fluido pseudoplástico. Es

decir la viscosidad de las suspensiones disminuye a medida que se aumenta la velocidad de flujo.

La densidad de estas suspensiones son las siguientes: 1,066 gr/cm<sup>3</sup> para una concentración del 10%, y 1,11 gr/cm<sup>3</sup> para una concentración del 18%. En estos resultados se observa que la densidad aumenta a medida que la concentración de la suspensión aumenta, lo cual es lógico ya que la arcilla tiene mayor densidad que el agua.

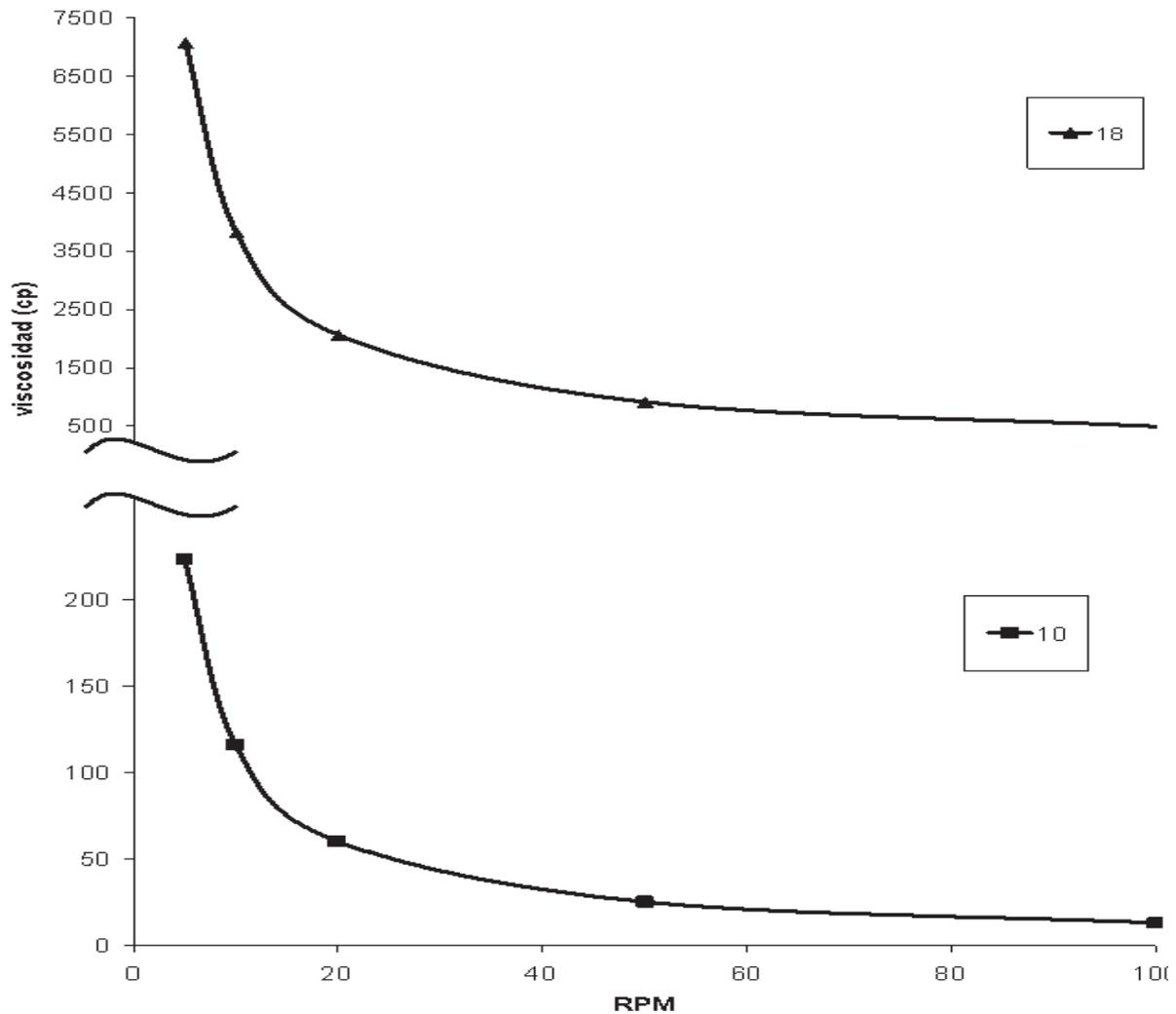


Figura 3.24: Gráficas de viscosidad contra velocidad, para suspensiones con diferente concentración.

**Estabilidad de las fases coloidales en la arcilla lavada**

De los resultados anteriores es evidente que cada coloide esta formado por todas las fases y se encuentra en equilibrio termodinámico (figura 3.25). Las pruebas son las siguientes: El conjunto de las fases muestra un potencial zeta neto, la distribución de tamaño de partícula que se obtuvo es como si solo estuviera presente una fase termodinámica y mediante MET se observó la variación de concentración a nivel nanométrico de las diferentes fases, por ejemplo en escasos 80 nanómetros estan presentes dos o más fases termodinámicas.

La razón de la mezcla nanométrica es la siguiente: En la naturaleza, el PH de los suelos es ácido, cuando hay lluvia ácida o formación de ácidos orgánicos. Entonces los minerales presentes en la arcilla se mezclaron al heterocoagular a pH ácidos y con el tiempo llegaron a un equilibrio.

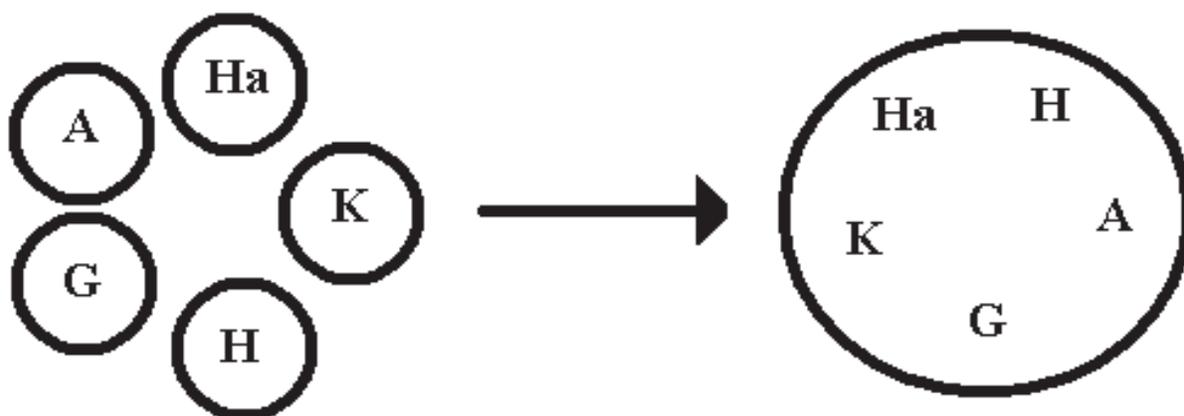


Figura 3.25: Esquema propuesto de mezcla de fases en un coloide, en estado de equilibrio y su comportamiento.

### 3.3. Aplicación del modelo matemático para la producción de películas delgadas

#### 3.3.1. Validación y predicción del modelo

La ecuación 3.18 se validó con seis experimentos realizados a diferentes velocidades de retirado del sustrato (5,58, 12,6 y 17,4 cm/min) y concentraciones de la suspensión de arcilla lavada (10 y 18 %). Esta ecuación es la siguiente:

$$\delta = e^{1,4653} \sqrt{\frac{2KU^{m+1}}{\rho g(m+1)}} + 0,0234$$

Donde las unidades de  $\delta$  están en  $\mu\text{m}$ , las de  $K$  son  $\frac{\text{gr}}{\text{cm}^{m+1}\text{min}^{1-m}}$ , las de  $U$  son  $\text{cm}/\text{min}$ ,  $m$  es adimensional, las de  $\rho$  son  $\text{gr}/\text{cm}^3$  y las de  $g$  son  $\text{cm}/\text{min}^2$ .

En la tabla 3.11 se desglosan las condiciones en las que se llevó a cabo cada experimento y se anexan los valores de los espesores medidos experimentalmente ( $\delta_{exp}$ ). La viscosidad y densidad de suspensiones con concentraciones de 10 y 18 % en peso de arcilla lavada se muestra en la sección 3.2.5, página 93.

Tabla 3.11: Experimentos realizados para validar el modelo

No.	% peso	$K \left( \frac{\text{gr}}{\text{cm}^{m+1}\text{min}^{1-m}} \right)$	$m$	$\rho \text{ (gr/cm}^3\text{)}$	$U \text{ (cm/min)}$	$\delta_{exp} \text{ (\mu m)}$
1	10	609.54	-0.9409	1.066	5.58	0.28
2	10	609.54	-0.9409	1.066	12.6	0.35
3	10	609.54	-0.9409	1.066	17.4	0.54
4	18	19306.34	-0.8905	1.11	5.58	1.37
5	18	19306.34	-0.8905	1.11	12.6	1.51
6	18	19306.34	-0.8905	1.11	17.4	1.6

Donde  $K$  y  $m$  forman parte del modelo de la ley de potencia que representa el comportamiento viscoso de fluidos pseudoplásticos.

Los espesores teóricos se graficaron contra los espesores experimentales (figura 3.26). La ecuación entre los espesores teóricos y experimentales es  $\delta_{teórica} = 1,0043 \delta_{experimental} + 1E^{-5}$ , en un caso ideal esta debe ser  $\delta_{teórica} = \delta_{experimental}$  y al compararse ambas la diferencia es despreciable. El coeficiente de correlación se uso como otro parámetro para determinar la diferencia entre los espesores teóricos y experimentales el cual es de 0,9768, esto quiere decir que los espesores teóricos son muy semejantes a los calculados. Si el coeficiente de correlación fuese uno todos los puntos estarían sobre la línea negra.

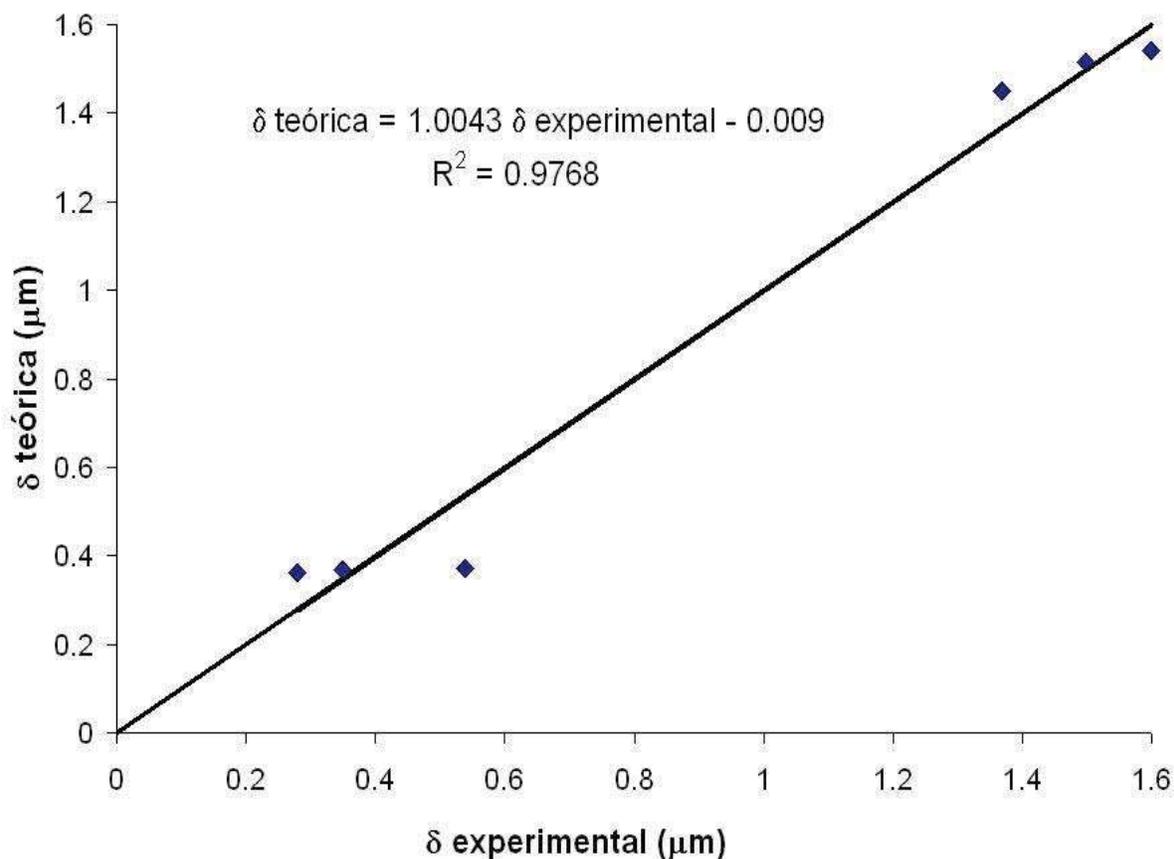


Figura 3.26: Gráfica de espesores teóricos contra espesores experimentales.

Predicciones del modelo matemático del proceso de recubrimiento por inmersión se presentan en la figura 3.27, donde se grafican espesores contra velocidad de retirado del substrato. Los espesores se calculan mediante la ecuación 3.18 y la concentración de la suspensiones es de 10 y 18%. En esta gráfica se nota que a medida que se aumenta la velocidad de retirada del substrato, el espesor de la película delgada también aumenta, pero la variable que más influye en los espesores de las películas delgadas es la viscosidad. Por ejemplo: La diferencia de espesor ( $\Delta\delta$ ) entre 5 y 60 cm/min para una concentración de la suspensión del 18% en peso es de  $\sim 0,2 \mu\text{m}$ . Mientras que la diferencia de espesor ( $\Delta\delta$ ) entre las concentraciones 10 y 18% en peso a una velocidad de 5 cm/min es de  $\sim 1 \mu\text{m}$ .

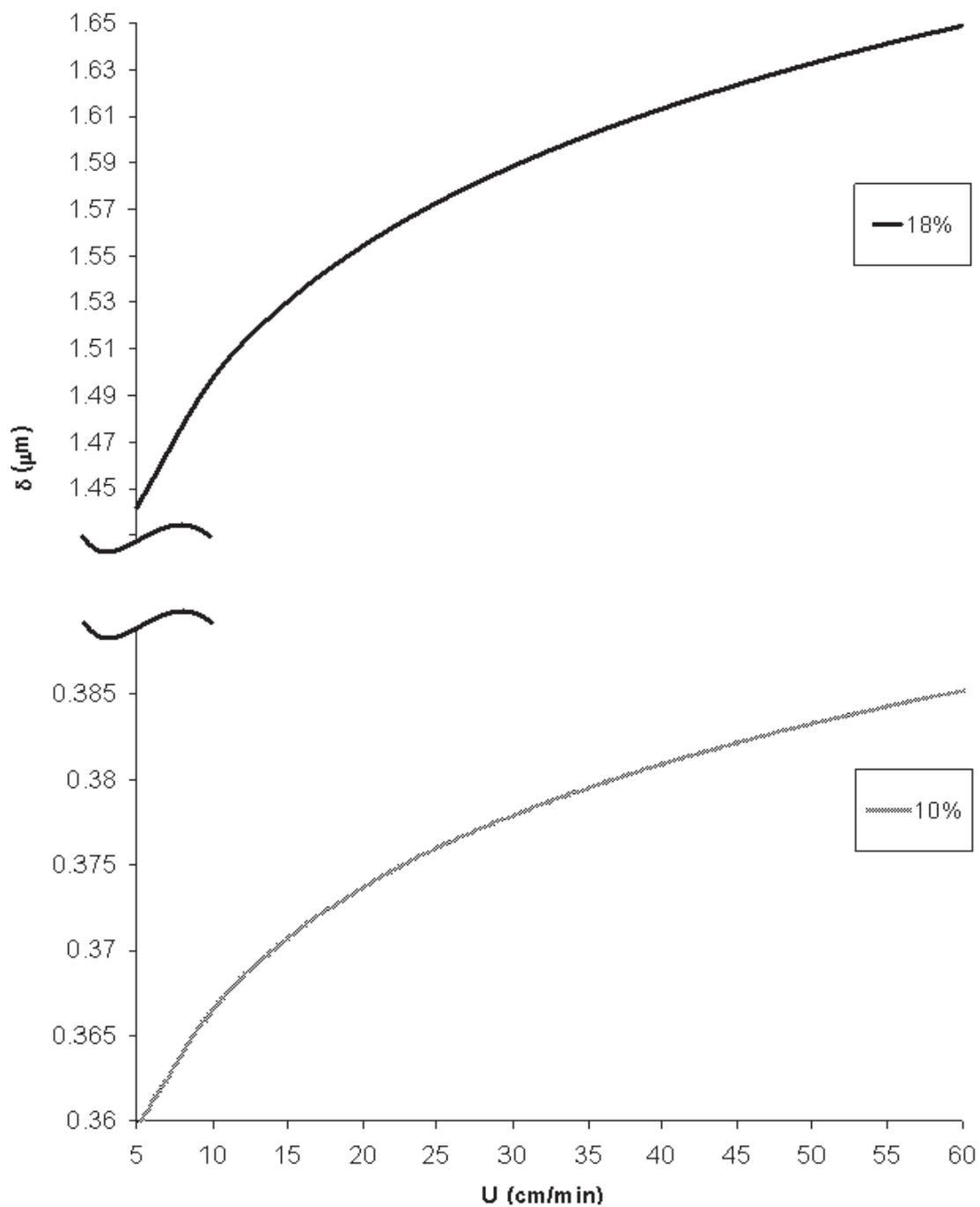


Figura 3.27: Predicción de espesores a diferente velocidad.

### 3.4. Caracterización de las películas delgadas formadas

Las películas delgadas se formaron mediante el método de recubrimiento por inmersión, a partir de suspensiones de la arcilla lavada envejecidas. Estas películas se caracterizaron mediante MEB y DRX, y se analizó la microdureza Vickers y sus propiedades ópticas en el rango de luz visible. Las propiedades ópticas que se midieron son transmitancia, absorban-  
cia y reflectancia.

En la figura 3.28 se muestran tres películas delgadas formadas a partir de la suspensión del 10 % en peso de arcilla, sobre substratos de vidrio pirex. En la figura 3.28a corresponde a una película delgada en la cual no hay buena adherencia con el substrato. Para aumentar la adhesión entre la película y el substrato se usaron aditivos. El primer aditivo que se usó fue resina acrílica, de la cual se adicionaron 10 gotas por cada 100 ml de suspensión. La película delgada obtenida se muestra en la figura 3.28b, en la que aún se puede observar desprendimientos en la película. En segundo lugar se adicionaron organosilanos y un catalizador. La concentración del organosilano es de 0,7 ml de PDM por cada 100 ml de suspensión y la concentración del catalizador es de 70,5  $\mu\text{lt}$  por cada 100 ml de suspensión. Esta vez la película formada (figura 3.28c) presentó buena adherencia.

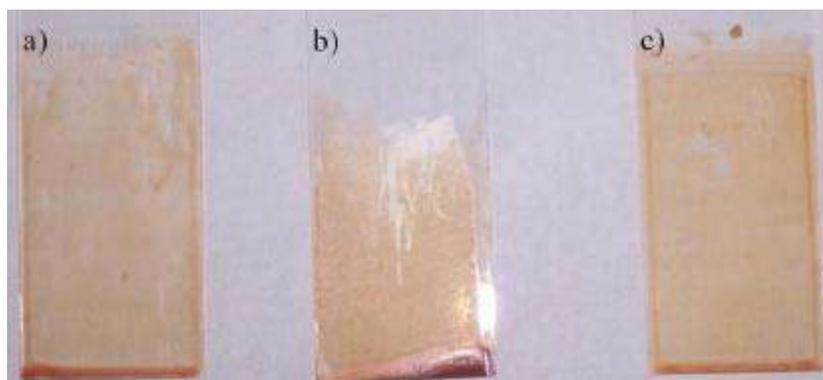


Figura 3.28: Películas formadas a partir de una suspensión del 10 % en peso. a) Sin agregar aditivos, b) resina acrílica y c) organosilanos.

En la figura 3.29 se presentan otras tres películas delgadas formadas a partir de suspensiones más concentradas, sobre substratos de vidrios pirex. La adherencia en estas películas se mejoró variando la concentración en las suspensiones. En la figura 3.29a se observa una película obtenida a partir de una suspensión con una concentración del 31,61 % en peso de arcilla. A esta concentración ocurrió una gran cantidad de desprendimiento de la película. Después la concentración de la suspensión se disminuyó a un 30,8 % en peso de arcilla, lo cual mejoró la adherencia entre la película y el substrato (figura 3.29b). Finalmente la concentración de la suspensión se ajustó a un 30 %, obteniéndose una película con buena

adherencia con el substrato (figura 3.29c). A estas concentraciones se observó que la adherencia es inversamente proporcional a la concentración de la suspensión, es decir a menor concentración mayor adherencia y viceversa.



Figura 3.29: Películas formadas a partir de suspensiones de diferentes concentraciones: a)31,61%, b)30.8% y c)30%.

Las películas delgadas se produjeron a partir de las condiciones óptimas encontradas anteriormente, sobre substratos redondos de sílice amorfa<sup>23</sup>.

La película producida a partir de una suspensión con concentración del 10% en peso se muestra en la figura 3.30a, después de quemarse a 1300 °C. En esta película se puede observar una gran cantidad de defectos de borde producidos por la geometría del substrato. El espesor de ésta película es de 5  $\mu\text{m}$  y se midió con un micrometro. El espesor calculado teóricamente es 0.372  $\mu\text{m}$ , para este cálculo se usó la ecuación 3.18 derivada para este proceso y los datos reportados en la tabla 3.11, página 96 para una velocidad de retirada del substrato de 17.4 cm/min. El espesor experimental difiere del teórico debido a que la suspensión para la formación de esta película se dejó envejecer. El envejecimiento es un factor muy importante que se debe tomar en cuenta en la fabricación de las películas ya que aumenta la viscosidad de las suspensiones.

En la figura 3.30b se muestra la película obtenida a partir de una suspensión con concentración del 30% en peso y quemada a 1300 °C. El espesor de ésta película es de 14  $\mu\text{m}$ . El espesor calculado teóricamente es 2.42  $\mu\text{m}$ , y los valores de K y m son: 88674.76  $\frac{\text{gr}}{\text{cm}^{m-1}\text{min}^{1-m}}$  y -0.8149 respectivamente, siendo la velocidad de retirada del substrato también de 17.4 cm/min. El espesor experimental difiere del teórico por las mismas razones de la película obtenida con una concentración del 10%.

<sup>23</sup>Se usó sílice amorfa con el objeto de que el substrato soportara la elevación de la temperatura a 1300 °C y que en la película se formara mullita.

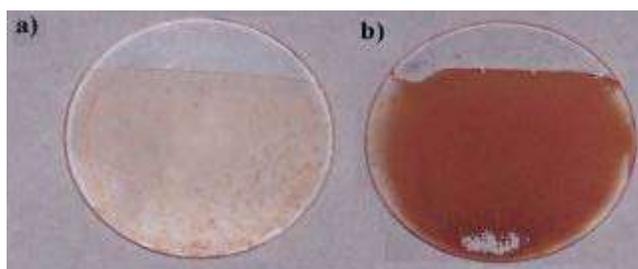


Figura 3.30: Películas delgadas obtenidas a partir de suspensiones con una concentración del a) 10 % y b) 30 % en peso.

### 3.4.1. Análisis por DRX

En DRX se observaron las fases que se encuentran en las películas delgadas (figura 3.31), después de ser quemadas a 1300 °C. Estas fases son: mullita, cristobalita, hematita y sílice amorfa, esta última proviene del sustrato. El análisis de DRX se obtuvo de la película formada a partir de una suspensión con concentración del 30 % y con un espesor de 14  $\mu\text{m}$ . En la figura 3.32 se muestra el análisis de DRX, de la película formada a partir de una suspensión con concentración del 10 % y un espesor de 5  $\mu\text{m}$ , donde sólo se observa la sílice amorfa del sustrato. Cullity<sup>24</sup> reporta la dependencia entre la fracción de intensidad difractada y la profundidad de penetración del haz de rayos X. Él estudió una muestra de cobre en la cual obtenía el 95 % de la información del patrón de difracción, para una penetración del haz de rayos X de 25.4  $\mu\text{m}$ .

### 3.4.2. Análisis por MEB

En la figura 3.33 se expone una vista general de la superficie de las películas donde se observan fracturas, las cuales se producen principalmente por la inversión cristalina de la cristobalita de  $\alpha$  a  $\beta$  y en menor proporción por la diferencia de expansión térmica entre la película y el sustrato. Las expansiones térmicas de la mullita y de la sílice amorfa son  $5,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  y  $0,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , respectivamente<sup>25</sup>.

<sup>24</sup>Véase la cita [35], específicamente el tema sobre penetración de los rayos X en una muestra.

<sup>25</sup>véase la cita [14], p.429.

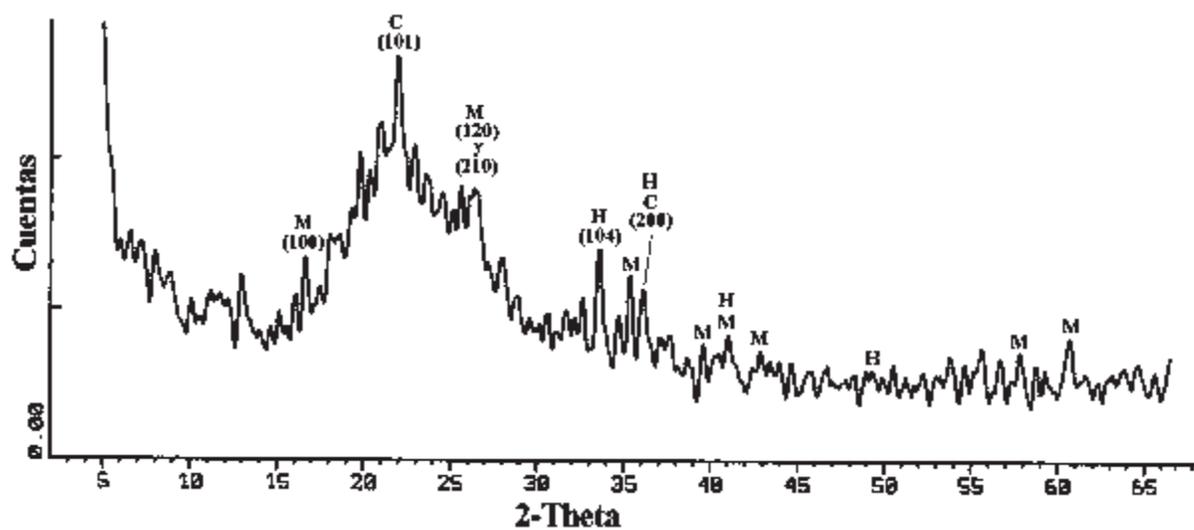


Figura 3.31: Patrón de difracción de una película obtenida a partir de una suspensión con concentración del 30% en peso, donde M: mullita, C: cristobalita y H: hematita.

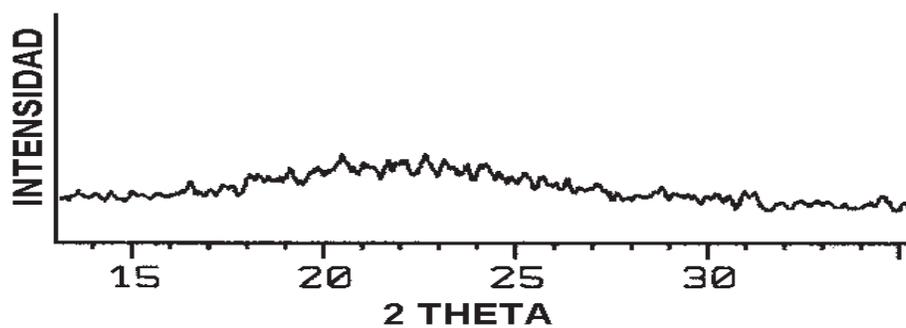


Figura 3.32: Patrón de difracción de sílice amorfa.

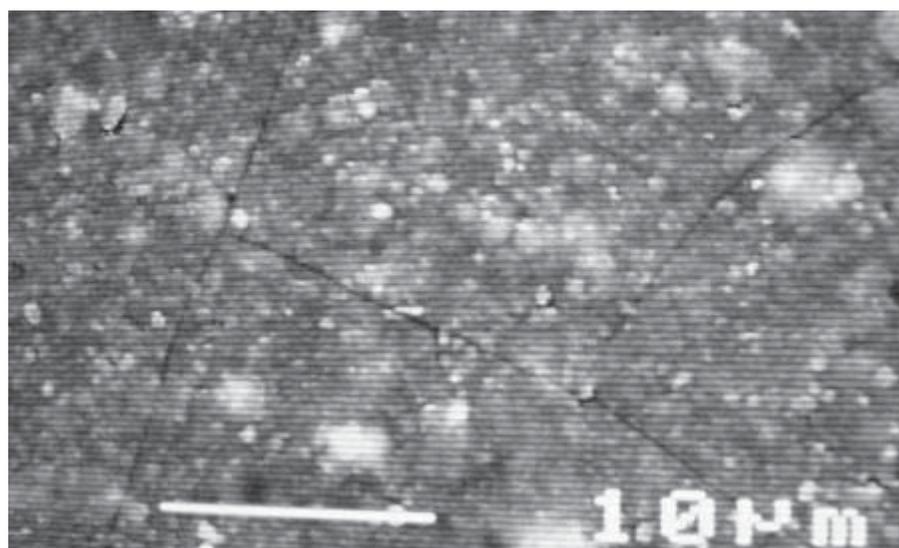


Figura 3.33: Microestructura superficial de las películas formadas.

### 3.4.3. Microdureza

En la figura 3.34 se representan 3 curvas de microdureza Vicker (GPa) en función de la carga (N). Los valores de microdureza, de las películas delgadas se encuentran en el rango de 15 a 9 GPa en el rango de cargas de 0,49 a 2,6 N. Estos valores son más altos que el del sustrato de sílice amorfa cuyo valor de microdureza es de 6,5 GPa en promedio. La disminución de la microdureza con la carga en las películas se atribuye a la interacción de éstas con el sustrato. Los valores de las películas delgadas son comparables con los reportados por Okada y Otzuka[14], quienes prepararon películas delgadas de mullita sobre sustratos de sílica amorfa a partir de TEOS y nitrato de aluminio noahidratado. Estas películas presentaron una microdureza de 16 GPa en el rango de cargas de 0,245 a 0,98 N y disminuyó gradualmente hasta 9,8 GPa con el incremento de carga desde 0,98 a 4,9 N. Las películas producidas en este trabajo presentan menor dureza que las de Okada y Otzuka debido a la presencia de impurezas (hematita y cristobalita).

### 3.4.4. Propiedades ópticas

En la figura 3.35 se muestra la transmitancia, la reflectancia y la absorbancia, en el rango de luz visible(400 a 700 nm). Estas propiedades ópticas medidas son de las películas de 5 y 14  $\mu\text{m}$ . El vidrio de sílica antes de recubrirse presenta una transmitancia en promedio del 88 %. La película de 5  $\mu\text{m}$  (figura 3.35a) presenta una transmitancia del 86 % a una

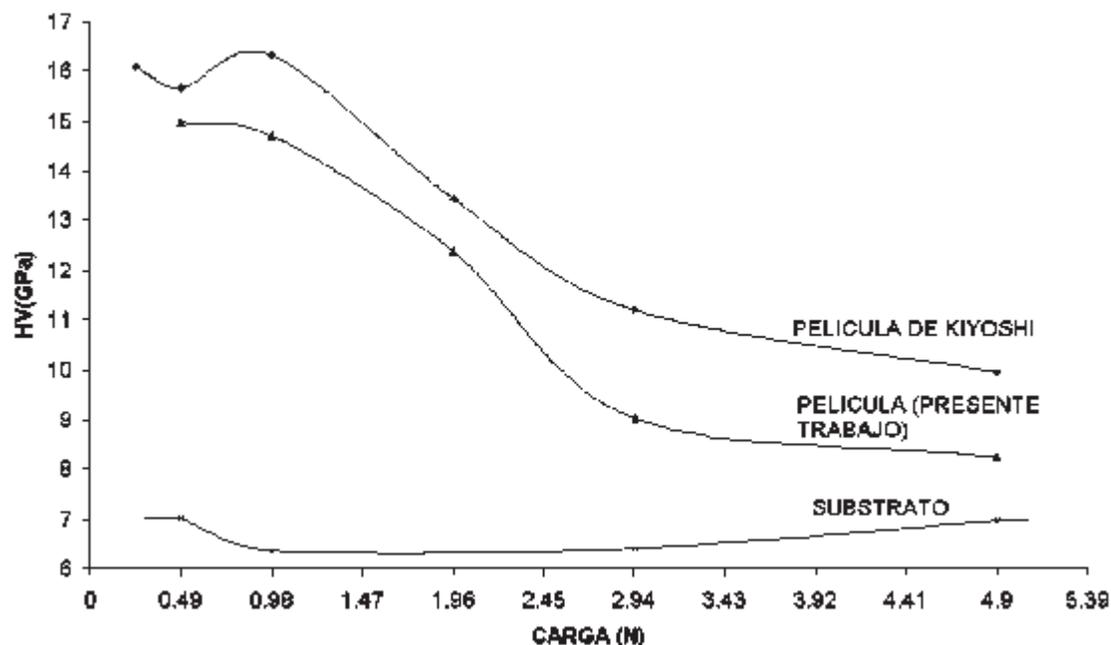


Figura 3.34: Curvas de microdureza Vickers en función de la carga, de las películas y el sustrato.

longitud de onda de 700 nm y disminuye gradualmente a 65% a 400nm, la reflectancia es en promedio del 8% en el rango de 400 a 700 nm y la absorbancia es del 4% a 700 nm y disminuye a 27,5% a 400 nm.

Okada y Oztuka[14] reportaron la transmitancia de una película de mullita con un espesor de 6  $\mu\text{m}$  obtenida mediante TEOS y nitrato de aluminio nonahidratado. Esta película presenta una transmitancia de 78% a 700 nm y gradualmente disminuye a 54.5% a 400 nm. Al comparar la película de 5  $\mu\text{m}$ , con esta reportada por Okada y Oztuka se nota que la transmitancia de la película de 5  $\mu\text{m}$  es mayor.

En la película de 14  $\mu\text{m}$  (figura 3.35b) la transmitancia es del 40% a 700 nm y disminuye a un 17% en el rango de 400 a 550 nm, en este rango toma los mismo valores que la reflectancia. La reflectancia es del 30% a 700 nm. La absorbancia es del 30% a 700 nm, y aumenta a un 85% en el rango de 400 a 550 nm.

Las propiedades ópticas en la región de luz visible dependen del espesor de la película. Así, la transmitancia es inversamente proporcional al espesor, la absorbancia es directamente proporcional al espesor y la reflectancia es directamente proporcional al espesor en la región de 550 a 700 nm, entre 400 y 550 la reflectancia no varía con el espesor.

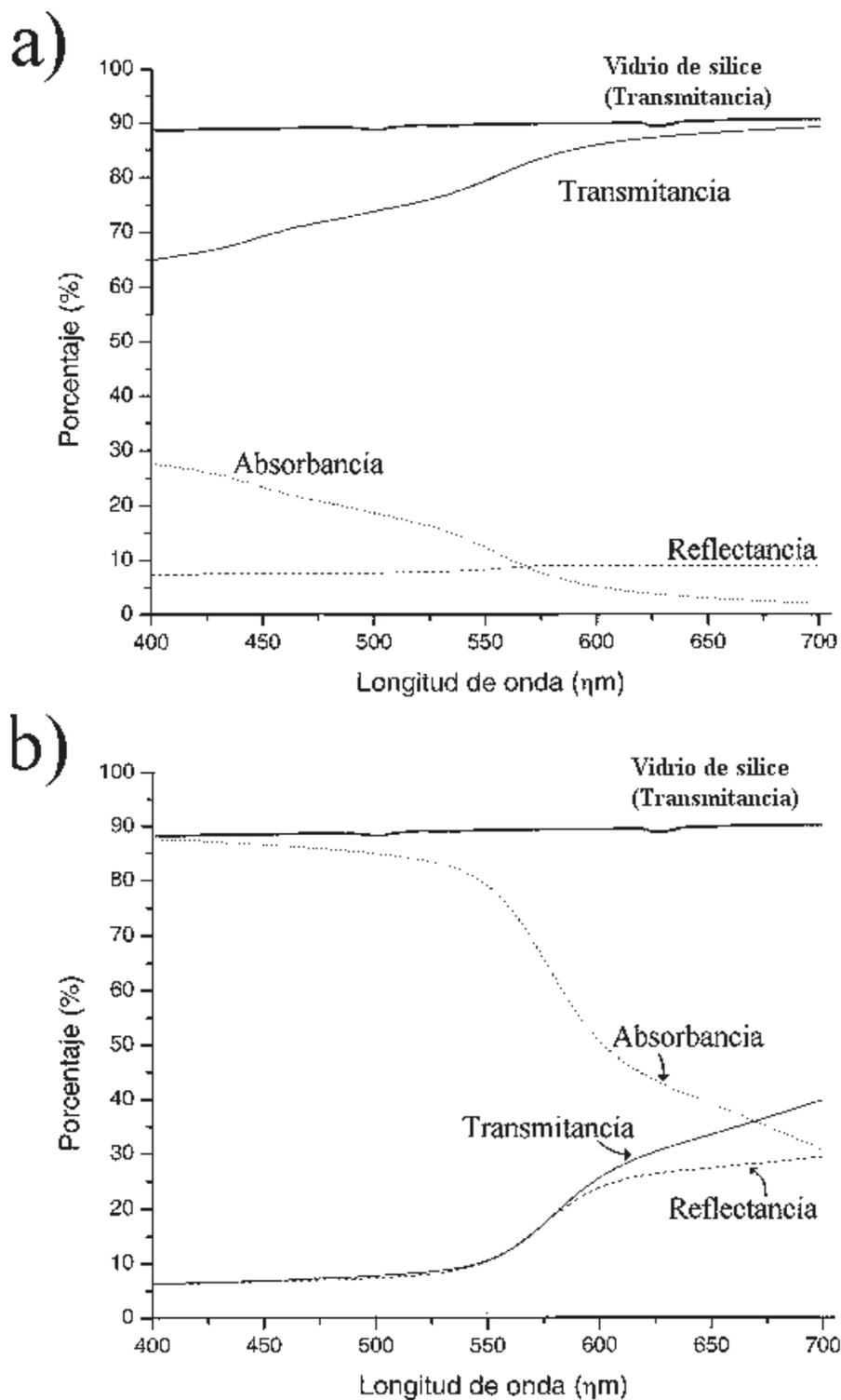


Figura 3.35: Efecto del espesor en las propiedades ópticas de películas delgadas. a)  $5\ \mu\text{m}$  y b)  $14\ \mu\text{m}$

# Conclusiones

## a) Modelo, Validación y Predicciones

- Se derivó una ecuación matemática con el objeto de predecir espesores de películas delgadas, realizadas mediante el método de recubrimiento por inmersión. La ecuación es la siguiente:

$$\delta = e^{1,4653} \sqrt{\frac{2KU^{m+1}}{\rho g(m+1)}} + 0,0234$$

La derivación de esta ecuación se hizo a partir de balances de masa y balances de momento, y esta en función de parámetros reológicos de la suspensión y de la velocidad de retirada del sustrato.

- El modelo matemático se validó a partir de películas obtenidas con dos diferentes concentraciones de suspensiones (10 y 18% en peso de sólidos) y tres velocidades de retirado del sustrato (5.58, 12.6 y 17.4 cm/min), obteniéndose un coeficiente de correlación entre los espesores experimentales y calculados de 0.9768.

### *Utilidad del Modelo*

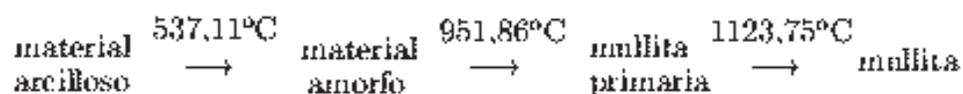
- El modelo matemático permitió hacer predicciones de espesores de películas formadas. Este modelo predijo un comportamiento parabólico en la formación de espesores de películas como función de la velocidad de retirada del sustrato. Esta predicción fue posteriormente encontrada de manera experimental. La planeación de experimentos para fabricar películas delgadas con espesores pre-determinadas se basó en las predicciones del modelo.

### b) Adecuación y Caracterización de la Materia Prima para el Proceso de Recubrimiento por Inmersión

1. La arcilla en bruto caracterizada y empleada en la formación de películas delgadas resultó ser una caolinita impurificada con halloysita, gibsita y hematita. Con una composición de:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37.73 %,  $\text{SiO}_2$  45.3 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  15.14 % y  $\text{TiO}_2$  1.83 % .
2. La fracción arcillosa con granulometría más fina fue separada mediante procedimientos de lavado y sedimentación. Esta fracción sufrió un enriquecimiento en halloysita (fase menos densa y más fina) y disminución de la caolinita en virtud de sus propiedades físicas.

Su posterior caracterización mediante TEM y mediciones electro-acústicas arrojó dimensiones de partículas con tamaño promedio de 240nm.

El comportamiento térmico evolutivo de las fases arcillosas es como sigue: Indicando



bajas temperaturas de mullitización (esta secuencia de transformaciones son similares a las reportadas en el tipo I de Schneider y el tipo D de Okada).

### c) Estabilidad y reología de suspensiones

- A partir de mediciones de potencial zeta se encontró que la mezcla de fases coloidales (halloysita, caolinita, gibsita y hematita) se comportó como un solo agregado con una carga global. Esta medición global de la carga resultó ser semejante a la suma de las cargas de los constituyentes individuales.
- En los análisis de viscosidad se determinó que las suspensiones se comportan como un fluido pseudoplástico. El comportamiento reológico deducido de las curvas de viscosidad en función de la velocidad de giro indican un comportamiento pseudoplástico típico que presenta el fenómeno adelgazamiento por deformación ("Shear thinning"), es decir, la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad.

### d) Películas delgadas

- Las películas delgadas producidas están constituidas por vidrio, mullita, cristobalita y hematita. La observación microscópica (MEB) en perfiles de las películas delgadas muestra fracturas concoidales típicas de fracturas del vidrio. Se observan también patrones de fisura en la superficie del vidrio atribuidas a la inversión cristalina de la cristobalita.

- La microdureza Vickers de las películas delgadas se encontró en el rango de 15 a 9 GPa superior a la sílice amorfa y comparable a la reportada por Okada y Oztuka quienes fabricaron películas delgadas de mullita obtenidas por una ruta de hidrólisis de xerogeles con reactivos de alta pureza.
- Las películas delgadas resultaron más transparente cerca de la región del infrarrojo cercano y menos transparentes cerca de la región del ultravioleta. Encontrándose también una clara dependencia entre el espesor de las películas con la transmitancia de la luz. Espesores de 5  $\mu\text{m}$  alcanzaron una transmitancia del 88 % mientras que en espesores de 14  $\mu\text{m}$  la transmitancia fue del 40 %.

### e) Aplicaciones

- Las películas producidas podrían ser usadas en donde se requiera resistencia al ataque químico y resistencia a la temperatura, inferiores al reblandecimiento del vidrio presente. Otra aplicación se deriva de sus propiedades ópticas, fundamentalmente de la alta transparencia en la región visible.

# Bibliografía

- [1] R. B. Bird, W. E. Steward y E. N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Reverte, 1960.
- [2] W. J. Beek y K. M. K. Muttzall. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons.
- [3] James O. Wilkes, *Fluid Mechanics for Chemicals Engineers*. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [4] Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*. segunda edición, México, Pearson, 1998.
- [5] B. M. Deryagin y S. M. Levi, *Film Coating Theory*, Moscú, The Focal Press, 1959.
- [6] Quéré, D., *Fluid coating on a fiber*, Annu. Rec. Fluid Mech., 31, pp. 347-384, 1999.
- [7] Lisa C. Klein, *Sol-Gel Coatings*. Academic Press, 1991.
- [8] H. Altenburg, J. Plewa, et. al., *Thick Films of Ceramic, Superconducting, and Electro-Ceramic Materials*, Pure Appl. Chem. 2002.
- [9] L. Carreras, S. Bueno y F. Montalà, *Aplicaciones decorativas de las técnicas de deposición física de vapor*, Grupo TTC. Dep. de recubrimientos avanzados, <http://www.grupttc.com/decorativas.pdf>
- [10] A. Luque Estepa: *Procesos de Fabricación*. [http://www.gtc.us.es/aluque/doc/MEMS3\\_PROC.pdf](http://www.gtc.us.es/aluque/doc/MEMS3_PROC.pdf)
- [11] Raymond Chang, *Química*, séptima edición, México, Mc Graw Hill, 2003.
- [12] Helmut Dislich, *Thin Films from the Sol-Gel Process*, Federal Republic of Germany. Schott Glasswerke Mainz.
- [13] <http://www.science.unitn.it/gcsmfo/facilities/dip-coating.htm>
- [14] Okada, K. y Otsuka N., *Preparation of Transparent Mullite Films by Dip-Coating Method*, Department of Inorganic Materials. Tokyo Institute of Technology.
- [15] Chesters. J. H., *Refractories: Production and Properties*, 1973.

- 
- [16] Días, R. L. A. y Torrecillas, R., *Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio, 41, [5], pp. 459-470, 2002.
- [17] Kingery, W. D., *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, London, 1960.
- [18] <http://mineral.galleries.com/default.htm>
- [19] <http://www.mindat.org/min-1808.html>
- [20] Grimshaw, R. W., *The Chemistry and Physics of Clays*, Halsted Press Book, cuarta edición, USA, 1971.
- [21] Wefers, K. y Bell, G. M., *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Research Laboratories, St. Louis, Illinois, 1972.
- [22] Davis, R. F., *Mullite*, Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials. Oxford, England, 1991.
- [23] Anderson, J. C., et. al., *Ciencia de los materiales*, Limusa, México, D. F., 2000.
- [24] Satoshi Sugita Sueyoshi. *Síntesis y caracterización de precursores de mullita obtenidos vía precipitación homogénea*, tesis de doctorado, (2001).
- [25] Maron y prutton *Fundamentos de fisicoquímica*, Limusa, 1999.
- [26] <http://www.zeta-meter.com/redelile.pdf>
- [27] Ivan Sondi y Velimir Pravdić, *The Colloid and Surface Chemistry of Clays in Natural Waters*, Croatica Chemical Acta, 1998.
- [28] Stephan, E. A., *Examination of Deep Bed Filtration*. Dissertation. The University of Akron, 1999.
- [29] Pan, Z., *Interactions of cationic dendrimers with hematite mineral*, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 238, pp.123-126, 2004.
- [30] J. Neuzil y J. Serrato, *The Developing of Cristobalite and Kaolinized Volcanic Rocks in San Andres Mountains in Michoacán (México)* , The Six Meeting of the European Clay Groups. 1-10 Septiembre, 1987.
- [31] *Manual de prácticas de laboratorio para el curso de termodinámica I*, división de ciencias, ingeniería y humanidades, Escuela de Ingeniería Química, UMSNH, Morelia, 1999.
- [32] Blazek, A., *Thermal Analysis*, Van Nostrand Reinhold Company. London, 1973.

- [33] Balek, V. y Murat, M., *the Emanation Thermal Analysis of Kaolinite Clay Minerals*, *Termochimica Acta*, V. 282, 1996.
- [34] Mendelovici, E., *Comparative Study of the Effects of Thermal and Mechanical Treatments on the Structures of Clay Minerals*, *Journal of Thermal Analysis*. V. 49, No. 3, 1997.
- [35] Cullity, B. D., *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co., 1978.