



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS DEL DESGASTE Y LA RESISTENCIA
A LA FATIGA ESTÁTICA DEL VIDRIO
RECUBIERTO CON UNA PELÍCULA DELGADA
DE ÓXIDO DE NIOBIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA MECÁNICA

P R E S E N T A

PATRICIA GONZÁLEZ ZAVALA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedico esta tesis a Dios,
a mis Padres Adolfo y Patricia
y a mi esposo Juan Carlos,
por su apoyo y confianza
durante la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por todo lo que he logrado.

Agradezco a mi padre Adolfo por su comprensión en los momentos difíciles, por haberme dado la herencia más valiosa e inagotable que es mi carrera universitaria. Gracias a su ejemplo, que siempre ha sido mi inspiración, he llegado a donde he querido.

Agradezco a mi madre Patricia, por que siempre me ha apoyado, escuchado y animado a lograr mis metas y que gracias a su ejemplo cada día quiero ser una mejor persona en todos los aspectos de mi vida.

Agradezco a mi esposo Juan Carlos Ocaña Aguirre por su apoyo, ayuda y comprensión durante toda la realización de esta tesis.

A mi abuelita Soledad por sus sabios consejos, su apoyo moral y por el cariño que siempre me ha brindado.

Agradezco a mi hermano Manuel, por todo el apoyo que me brindó y porque sin él yo no sería quien soy hoy.

Agradezco al Dr. Stephen Muhl Saunders por su gran apoyo, su asesoría, paciencia y por el tiempo dedicado a la realización de esta tesis.

Agradezco sinceramente todo el apoyo y la ayuda que me han brindado todos los integrantes del grupo PLASNAMAT del Instituto de Investigaciones en Materiales, especialmente a:

M. en I. Jair Giovanni Ramírez González por su ayuda en la realización de las películas delgadas; al Dr. Ovidio Yordanis Peña Rodríguez por su ayuda en la construcción del aparato de flexión estática, y en general a la Quím. Perla N. Rojas, a la Dra. Sandra Rodil Posada, al Ing. Omar Pizano Montoya, a Ing. Wendy Olga López Yopez, a M. en C. Fermín Maya Romero y a Dr. David Turcio Ortega, por contestar mis dudas y ayudarme a aprender más.

Gracias a todos mis tíos, primos y sobrinos por todo su cariño, apoyo y amistad que en cada reunión me dieron fuerzas para seguir a pesar de todo. Agradezco especialmente a mi primo Ángel y a mi prima Irma por su comprensión y buenos consejos.

Agradezco a mi suegra Antonia (que en paz descanse) por todo su apoyo y cariño. Y a todas mis cuñadas, con cuños y sobrinos de la familia Ocaña Aguirre por su comprensión y apoyo al final de mi carrera.

INDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN	2
ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS	3
JUSTIFICACIÓN.....	4
OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 1 “ANTECEDENTES”	5
Fatiga estática sobre el vidrio	5
Degradación del vidrio debido a la humedad.....	6
Algunas propiedades mecánicas del vidrio	8
Películas delgadas (óxido de niobio).....	9
CAPÍTULO 2 “FUNDAMENTOS TEÓRICOS”	11
Propiedades del vidrio.....	11
Resistencia a la fractura del vidrio.....	13
Fatiga estática	14
Estadística de la fatiga.....	17
Distribución de Weibull.....	18
Pruebas de Ajuste.....	20
Variabilidad	22
Prueba de diferencia de medias	23
Prueba T de <i>Student</i>	23
Prueba T de pares	24
Desgaste	25
Medición del desgaste por medio del sistema de <i>Ball Cratering</i>	26

Procesos de <i>PVD</i> (deposición física en estado de vapor).....	27
<i>Sputtering</i>	28
<i>DC Sputtering</i>	29
<i>Magnetron Sputtering</i>	30
<i>Sputtering</i> reactivo	31
Propiedades de la película de óxido de niobio	32
CAPÍTULO 3 “DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL”	33
Ensayos de fatiga estática	33
Diseño del Dispositivo de Flexión Estática.....	34
Partes del Dispositivo de Flexión Estática diseñados en <i>Solid Edge</i>	39
Partes que conforman el Dispositivo de Flexión Estática.....	46
Descripción individual y dimensional de cada componente que conforma el Dispositivo de Flexión Estática.....	49
Determinación del intervalo de pesos a utilizar en los experimentos.....	51
Diseño del método de abrasión y envejecimiento aplicados	52
Procedimiento de abrasión y envejecimiento utilizado	55
Descripción del procedimiento aplicado.....	59
Equipo de <i>Sputtering</i> y condiciones de depósito	61
Operación del equipo y procedimiento de depósito.....	63
Determinación de la resistencia al desgaste	65
<i>Ball Cratering</i>	65
Procedimiento y operación del equipo de <i>Ball Cratering</i>	66
CAPÍTULO 4 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”	67
Resistencia a la fatiga estática.....	67
Desgaste abrasivo	71
CONCLUSIONES.....	73

ANEXOS.....	74
Anexo 1 “Resultados de las pruebas de ajuste”	75
Anexo 2 “Pruebas de desgaste abrasivo con el aparato de <i>Ball Cratering</i> ”	80
REFERENCIAS.....	82

RESUMEN

El fenómeno de la fatiga estática se puede describir como la pérdida gradual de la resistencia de un cerámico sometido a una carga constante y a un ambiente húmedo. Esta tesis tiene como objetivo principal el de analizar esta propiedad en probetas de vidrio con y sin un recubrimiento de óxido de niobio.

El recubrimiento de óxido de niobio fue depositado mediante la técnica de DC Magnetron Sputtering, en donde para la creación del plasma se utilizó oxígeno y argón. El óxido de niobio fue seleccionado como un material adecuado para esta aplicación dado su alta estabilidad química, buenas propiedades mecánicas y su alta transmisión óptica en el espectro visible.^[9]

La resistencia del vidrio a la fatiga estática fue determinada mediante la medición de los tiempos de falla de las probetas sometidas a una carga constante y a un ambiente húmedo. Para obtener dichas mediciones fue necesario diseñar y construir un aparato denominado "Dispositivo de Flexión Estática". El diseño fue realizado en Solid Edge y está basado en las especificaciones de la norma ASTM C158-84. El Dispositivo de Flexión Estática fue diseñado siguiendo un método iterativo de diseño de maquinaria, cuenta con varios sistemas integrados y aplica a las probetas una prueba de flexión con diferentes cargas estáticas. El aparato nos permite medir los tiempos de falla de las probetas para poder determinar, la resistencia a la flexión de las mismas.

Todas las probetas, antes de ser probadas en el Dispositivo de Flexión Estática, fueron sometidas a un proceso de abrasión sistemática y a un proceso de envejecimiento sumergiéndolas en agua durante 24 hrs. Gracias a esta normalización de las probetas fue posible comparar, mediante herramientas gráficas y la prueba t de pares, si los tiempos de falla de las probetas con recubrimiento eran mayores que los tiempos de falla de las probetas sin el recubrimiento.

Para comprobar la efectividad del Dispositivo de Flexión estática fue necesario comparar los datos experimentales obtenidos con los reportados en la literatura en donde se realizaron estudios similares obteniéndose resultados alentadores.

En estos experimentos fue posible observar que el promedio de los tiempos de fractura de las probetas recubiertas es mayor que el de las probetas sin recubrimiento, mientras la carga de flexión no exceda cierto valor, lo cual nos indica que el recubrimiento proporciona una protección superficial a los vidrios recubiertos a pesar de que la película depositada sea muy delgada.

Otro objetivo en esta tesis fue el de determinar la resistencia al desgaste del vidrio con y sin una película delgada de óxido de niobio por medio de la técnica de *Ball Cratering* que utiliza un método de desgaste abrasivo. Mediante esta técnica fue posible determinar que una película delgada de óxido de niobio de 200 nanómetros de espesor protege de manera efectiva al vidrio del desgaste abrasivo.

INTRODUCCIÓN

Una de las características más importantes a considerar en la industria del vidrio es su resistencia a la fractura. Durante mucho tiempo se han hecho diversas pruebas para entender mejor las causas de su proverbial susceptibilidad a la fractura, con el fin de poder producir vidrios más fuertes en una forma más sistemática.

Muchos vidrios usados en la industria contienen numerosos componentes, entre los cuales el sílice (SiO_2) es el ingrediente principal. El sílice vítreo es ampliamente usado para hacer instrumental para laboratorio, cubiertas de lámparas, y en la manufactura de semiconductores.

En muchas aplicaciones el vidrio está sujeto a esfuerzos y es entonces esencial diseñar objetos de vidrio teniendo un buen entendimiento de los factores que afectan su resistencia. Si esto no es tomado en cuenta, las consecuencias pueden ser muy serias.

La susceptibilidad del vidrio al agrietamiento por el esfuerzo de degradación fue observada primeramente por Grenet [23] a finales del siglo XIX, quien notó un tiempo de falla retardado y una dependencia del intervalo de peso con la resistencia. Este fenómeno fue denominado más tarde como “fatiga estática” y es uno de los fenómenos que más afecta la resistencia del vidrio.

El fenómeno se manifiesta como una pérdida gradual de la resistencia del vidrio cuando este es sometido a una carga constante en un ambiente que contenga humedad. Es debido principalmente a la degradación superficial que el vidrio sufre al ser expuesto a las moléculas de agua.

Precisamente para evitar la degradación superficial, se colocó, mediante una técnica de deposición física de vapor denominada “DC Magnetron *Sputtering*”, una película delgada de óxido de niobio sobre la superficie de las probetas de vidrios; que mejora la resistencia del vidrio al fenómeno de la fatiga estática, debido a que funciona como una barrera entre el vidrio y la humedad.

Para probar que la película delgada efectivamente mejoraba la resistencia del vidrio fue necesario diseñar y construir el Dispositivo de Flexión Estática. El Dispositivo mide, mediante una prueba de flexión, la resistencia del vidrio con y sin recubrimiento, para que posteriormente los valores de resistencia puedan ser comparados.

Adicionalmente se realiza un análisis comparativo de la resistencia al desgaste entre el vidrio con y sin una película delgada de óxido de niobio, por medio de una técnica de abrasión controlada denominada “*Ball Cratering*”.

ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS

CAPÍTULO 1 “ANTECEDENTES”

En este capítulo se describe brevemente el fenómeno de la fatiga estática así como el fenómeno de degradación del vidrio debido a las condiciones medioambientales. Se describen también de manera introductoria algunas propiedades mecánicas del vidrio, de las películas delgadas y del óxido de niobio que es el material utilizado como recubrimiento protector para el vidrio.

CAPÍTULO 2 “FUNDAMENTOS TEÓRICOS”

Este capítulo se describe mas a detalle el fenómeno de la fatiga estática, las propiedades del vidrio, su resistencia a la fractura y los fundamentos teóricos del análisis estadístico que se lleva a cabo a los datos obtenidos en los experimentos realizados, como son las pruebas de ajuste y la prueba de diferencia de medias. Este análisis estadístico nos permitirá determinar si el vidrio recubierto resiste más a la fatiga estática que el vidrio sin recubrimiento.

Se presenta la descripción del fenómeno de desgaste y se describen los principios de funcionamiento de del sistema de *Ball Cratering* para la realización de pruebas de desgaste abrasivo y el sistema de *Sputtering* para la creación de películas delgadas.

CAPÍTULO 3 “DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL”

En este capítulo se describe la metodología de diseño del Dispositivo de Flexión Estática. Se describe individual y dimensionalmente cada una de las partes que lo conforman, así como de los sistemas adicionados conforme a las necesidades que se presentaban durante los primeros experimentos realizados para medir la resistencia del vidrio a la fatiga estática. Finalmente se presenta al Dispositivo de Flexión Estática en su configuración final y sus principios de operación.

Se diseña el Aparato de Abrasión Sistemática y un método de abrasión y envejecimiento que es aplicado a las probetas antes de realizar las pruebas de flexión, justificando la necesidad de su aplicación.

En este capítulo también se describe a detalle los procedimientos llevados a cabo para la obtención de los datos y la operación de los equipos de *Sputtering*, *Ball Cratering* y el Dispositivo de Flexión Estática.

CAPÍTULO 4 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

Este capítulo desglosa los resultados obtenidos en todos los experimentos llevados a cabo por las diferentes pruebas. En él se discute y evalúa la utilidad y el funcionamiento global del Dispositivo de Flexión Estática y del Aparato de Abrasión sistemática en base a los resultados obtenidos.

Se discuten los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas y se presentan las conclusiones generales a las que se llegó finalmente después de terminado todo el proceso de experimentación y el análisis de los resultados.

JUSTIFICACIÓN

Esta tesis tiene como propósitos principales los de aportar información útil y novedosa con la cual sea posible tener una mejor comprensión de los procesos de degradación y el fenómeno de fatiga estática en el vidrio, así como el de mejorar la resistencia del vidrio mediante un recubrimiento de óxido de niobio que lo proteja de la degradación superficial causada por la humedad del ambiente. Dicho recubrimiento fue depositado mediante la técnica de DC magnetron *sputtering*.

Entender la naturaleza del fenómeno de la fatiga en el vidrio se ha convertido en una cuestión vital para las industrias que quieren utilizar al vidrio como un material manufacturable. Actualmente no existen publicaciones que nos aporten más información sobre la fatiga estática en el vidrio; ya que desde el inicio de los años 90's a la fecha no se han publicado nuevos artículos relacionados con la fatiga estática. Aunque en estos artículos la fatiga estática ha sido presuntamente explicada, el estudio de un fenómeno tan importante para la industria merece ser retomado.

Existe poca información sobre las propiedades mecánicas de las películas de dióxido de niobio depositadas sobre vidrio. Además no hay ninguna publicación en la que se trate de incrementar la resistencia del vidrio a la fatiga estática mediante una película delgada de óxido de niobio, depositada con la técnica de *sputtering*. Son muy pocos los estudios realizados sobre desgaste abrasivo por medio de la técnica de *Ball Cratering* sobre una película delgada de óxido de niobio. Por lo que proporcionar una respuesta científica, a esta carencia de información es una de las motivaciones principales de esta tesis.

Actualmente las películas delgadas son usadas en las industrias que ya están familiarizadas con el proceso de deposición de películas delgadas. Por lo que es importante que México cuente con información científica que permita que la industria de nuestro país se desarrolle en esta área y avance a la par de otras naciones.

OBJETIVOS

- Diseñar y construir un dispositivo que permita medir la resistencia del vidrio al fenómeno de la fatiga estática.
- Analizar la propiedad de la resistencia a la fatiga estática del vidrio con y sin un recubrimiento de óxido de niobio depositada mediante DC magnetron *sputtering*.
- Determinar la resistencia al desgaste del vidrio con una película delgada de óxido de niobio por medio de la técnica de *Ball Cratering*.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

FATIGA ESTÁTICA SOBRE EL VIDRIO

La susceptibilidad del vidrio al agrietamiento por el esfuerzo de degradación fue observada primeramente por Grenet [23] a finales del siglo XIX, quien notó que el vidrio fallaba después de transcurrido un tiempo de haberle aplicado una determinada carga constate y no inmediatamente como se esperaría. A este fenómeno lo identificó como un tiempo de falla retardado en el vidrio. También notó que existía una dependencia entre la carga aplicada al vidrio y los valores de la resistencia del mismo, pero no fue capaz de explicar estas observaciones.

Por el año de 1920, ya se sabía que la resistencia del vidrio y de otros materiales frágiles estaba limitada por la presencia de pequeñas grietas [11]. Bajo los efectos de un esfuerzo, las pequeñas grietas crecen y se convierten en grandes grietas hasta alcanzar un tamaño crítico, lo que representa el punto en el que el material se fractura catastróficamente. También era bien sabido que los ambientes húmedos reducen la resistencia del vidrio. Además, el vidrio sometido a una carga menor de la que corresponde a su esfuerzo máximo no tiene una vida infinita, sino que falla repentinamente después de un cierto tiempo. Entender la naturaleza de esta “fractura retardada” se convierte en una cuestión vital para las industrias que quieren usar al vidrio como un material ingenieril.

Estas fueron las condiciones en las que Sheldon Wiederhorn, comenzó sus investigaciones sobre el crecimiento de grietas en el vidrio. En dos artículos, el primero publicado en 1967 y el segundo en 1970 [1], Wiederhorn se convirtió en el primero en cuantificar la velocidad del crecimiento de las grietas.

El trabajo de Wiederhorn fue la culminación de una secuencia de avances que ocurrieron durante un periodo de aproximadamente 120 años. A mediados de los 1890's, Brodmann condujo unos experimentos sobre la resistencia del vidrio y encontró que los especímenes cuya superficie fue atacada por una solución de ácido Fluorhídrico (HF), eran

significativamente más fuertes que los especímenes probados sin este ataque. Estos resultados dieron la primera evidencia reportable de que el vidrio falló debido a defectos superficiales.

El próximo gran avance ocurrió en 1920 cuando Griffith estableció inequívocamente que el vidrio fallaba debido a defectos superficiales y que la resistencia del vidrio está determinada por la densidad y la severidad de dichos defectos. Pasaron más de dos décadas antes de que Orowan claramente acertara que la energía superficial relevante de una fractura dependía del medio ambiente en el que se mide. Gurney mostró entonces que las fracturas eran propiciadas por la humedad y que este fenómeno podría ser explicado en términos de conceptos termodinámicos. Subsecuentemente Stuart and Anderson extendieron esas ideas para modelar la fractura retardada usando una teoría basada en conceptos químicos [11].

En 1960 W. D. Kingery, en su libro denominado "*Introduction to Ceramics*", define a la fatiga estática como la disminución de la resistencia del vidrio con la aplicación de una carga, y sin la aplicación cíclica de dicha carga [43].

Para metales, la fatiga ha sido definida como la pérdida de resistencia creada por daño microestructural generado durante la aplicación de una carga cíclica. Para cerámicos y vidrios, este fenómeno es observado también, pero sin la aplicación de una carga cíclica. La razón es que una reacción química, más que un fenómeno mecánico es la que está involucrada en este comportamiento. Dos observaciones clave pueden hacerse acerca de este fenómeno: a) ocurre en ambientes que contengan agua y b) ocurre a temperatura ambiente.

DEGRADACIÓN DEL VIDRIO DEBIDO A LA HUMEDAD

Diversos experimentos demuestran que la fatiga en el vidrio es más evidente cuando en la atmósfera que rodea al vidrio existe agua en forma de vapor, y es menos evidente cuando el vidrio está en vacío o en una atmósfera perfectamente seca [21]. La naturaleza química de este proceso es también evidente por su dependencia de la temperatura. A bajas temperaturas, cuando la tasa de ataque del vapor de agua disminuye, los resultados son cercanos a aquellos obtenidos en el vacío.

La dependencia con el tiempo de la resistencia mecánica es explicada por medio del concepto de esfuerzo de degradación. Vidrios de sílice envejecidos por la absorción de la

humedad en el ambiente y la reacción de hidrólisis (ver Figura 1.1), convierten una delgada capa superficial del vidrio en una especie de gel.

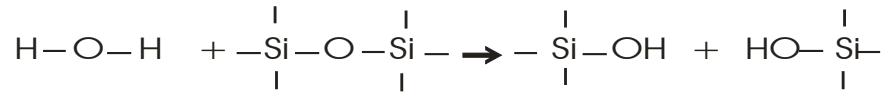


FIGURA 1. 1 REACCIÓN DEL GRUPO HIDROXILO.

Por medio de una reacción química con la red de silicatos, una molécula de agua forma dos unidades de hidroxilos. Los hidroxilos no están unidos uno con otro, por lo que hay un rompimiento en la red de silicatos. Cuando esta reacción ocurre en la punta de una grieta superficial, la grieta se propaga a escala atómica.

En ausencia de un esfuerzo aplicado, el proceso de degradación ocurre uniformemente en toda la superficie del vidrio, incluyendo en los defectos y las microgrietas (Figura 1.2(a)). Esto tiene como resultado un incremento en el radio de curvatura de la punta de una grieta y un pequeño aumento en la resistencia mecánica (Figura1.2 (b)).

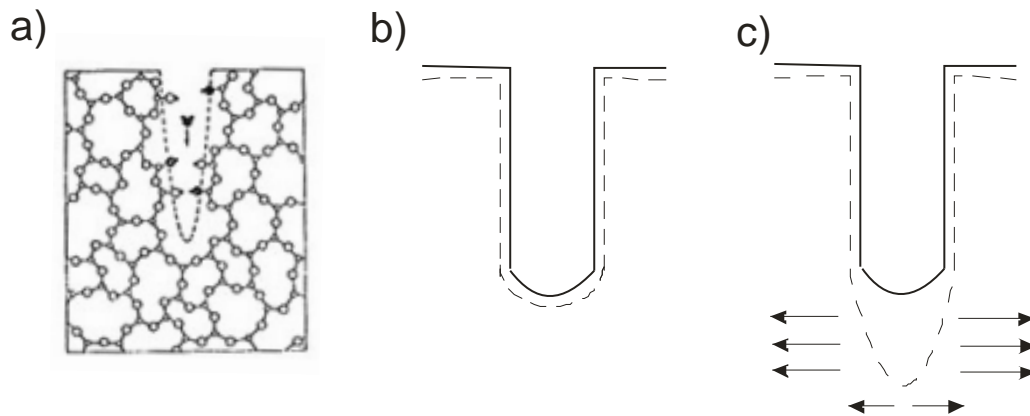


Figura 1. 2 Fatiga estática sobre vidrio: a) modelo bidimensional de una fisura producida por agua en el vidrio SiO₂; b) ataque uniforme sobre la fisura en la ausencia de esfuerzo; c) ataque preferencial en la punta de la fisura bajo esfuerzo de tracción.

En contraste, si un esfuerzo de tracción es aplicado de tal manera que es insuficiente para causar una fractura inmediata, la reacción progresa mucho más rápido en la punta de las grietas donde los enlaces entre oxígeno y silicio son extendidos. La aceleración local del proceso causa el crecimiento de la grieta y se inicia la fractura (Fig.1.2(c)).

Esto nos lleva a la conclusión de que la superficie del vidrio juega un papel determinante en la resistencia mecánica del vidrio. Este fenómeno de degradación superficial química y mecánica causa una importante reducción en las propiedades mecánicas del vidrio [21].

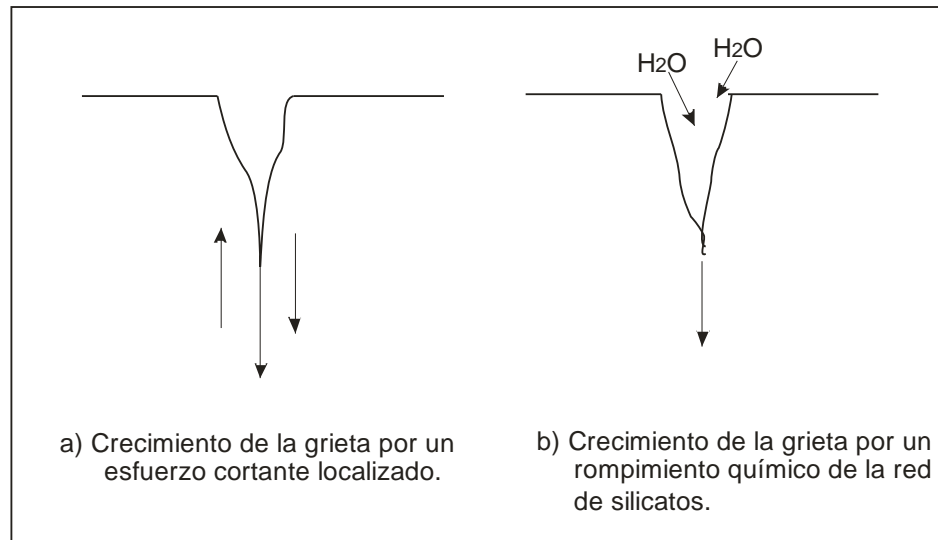


Figura 1. 3 Comparación entre: a) la fatiga cíclica en metales y b) la fatiga estática en el vidrio [4].

La fatiga cíclica en metales y la fatiga estática en cerámicos son comparadas en la Figura 1.3. Debido a la naturaleza química de los mecanismos presentes en los cerámicos y en el vidrio, este fenómeno es encontrado predominantemente a temperatura ambiente. A temperaturas relativamente altas (por encima de los 150°C), la hidrólisis es tan rápida que hace difícil el monitorear los efectos. A esas temperaturas, otros factores como la deformación viscosa, pueden también contribuir. A bajas temperaturas (por debajo de los -100 °C), la hidrólisis es muy lenta como para producir un efecto significativo en periodos prácticos de tiempo.

ALGUNAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL VIDRIO

En los diferentes tipos de vidrio y cerámicos la fractura ocurre en la región elástica, es decir que presentan una fractura frágil. Además una característica del vidrio es que resiste mucho más sometido a compresión que a tensión.

Un parámetro para medir la resistencia del vidrio es el módulo de ruptura, que es similar en magnitud a la resistencia a la tensión. Una manera sencilla y frecuentemente usada para producir la falla en el vidrio y medir su resistencia a la ruptura es mediante una prueba de flexión.

Para comprender las razones del comportamiento mecánico del vidrio debemos considerar la concentración de esfuerzos en la punta de las grietas. Griffith asume que para materiales puramente frágiles existirán numerosas grietas en la superficie y/o en el interior. Es posible demostrar que el mayor esfuerzo (σ_m) en la punta de una grieta es:

$$\sigma_m \cong 2\sigma \left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}$$

Donde σ es el esfuerzo aplicado, c es el tamaño de la grieta y ρ es el radio de la punta de la grieta. Debido a que el radio de la punta de la grieta puede ser tan pequeño como el espacio interatómico, la intensificación del esfuerzo puede ser muy grande. El proceso de producción y la manipulación normal del vidrio hacen inevitable la aparición de las grietas descritas por Griffith. Debido a esto, los materiales frágiles son relativamente débiles a tracción. Una carga de compresión tiende a cerrar las grietas y consecuentemente, no disminuye la resistencia inherente a los enlaces interatómicos del material.

La ausencia de deformación plástica en el vidrio y en los cerámicos tradicionales en escala macroscópica concuerda con una ausencia similar en la escala microscópica. Esto se ve reflejado en los bajos valores característicos de fractura tenaz (0.7 - 0.8 MPa/m² para el vidrio que contiene sosa [4]).

PELÍCULAS DELGADAS (ÓXIDO DE NIOBIO)

Las películas delgadas son fabricadas mediante la deposición de átomos individuales sobre un sustrato. Su espesor es típicamente menor a unas cuantas micras. Históricamente Bunsen y Grove [27] obtuvieron las primeras películas delgadas metálicas en un sistema de vacío en 1852.

Las películas delgadas son ampliamente usadas en la actualidad para fabricar dispositivos, revestimientos ópticos y partes decorativas. Las películas delgadas también son necesarias para desarrollar nuevos dispositivos ópticos, también en aquellas áreas en donde son necesarios recubrimientos duros y películas resistentes al desgaste. Mediante variaciones en el proceso de deposición, así como mediante modificaciones en las propiedades de la película durante la deposición, puede ser obtenido un intervalo de propiedades inusuales que no es posible obtener en los materiales.

Los materiales de películas delgadas tendrán las siguientes características especiales:

- Propiedades únicas en el material que son el resultado del proceso de crecimiento atómico.
- Efectos de tamaño, incluyendo efectos de tamaño cuántico caracterizados por el espesor, la orientación cristalina, y aspectos de multicapas.

Los materiales son frecuentemente sinterizados de polvo de los recursos materiales. El tamaño de partícula de estos polvos es del orden de $1\mu\text{m}$ de diámetro. Las películas delgadas son sinterizadas de átomos o pequeños grupos de átomos. Estas partículas ultrafinas son generalmente enfriadas súbitamente sobre el sustrato durante el crecimiento de la película, y este aspecto de no-equilibrio puede dar paso a la formación de materiales exóticos. Una variedad de fases cristalinas anormales han sido reportadas en las películas delgadas. Una fase amorfa que no es característica de un material puede ser observada en una película delgada. Otras estructuras que pueden ser encontradas en las películas delgadas son unas estructuras en forma de islas, de capas ultra-delgadas o una estructura de fibras.

Gracias a una estructura anormal acompañada de efectos debidos al tamaño, las películas delgadas pueden mostrar diferentes características en términos de resistencia mecánica, propiedades magnéticas y propiedades ópticas entre otras. Inherentemente las películas delgadas se caracterizan por tener esfuerzos internos grandes de entre 10^7 a 10^8 N/m^2 y la densidad de estos defectos en la red puede ser mayor que 10^{14} dislocaciones/ m^2 . Estos defectos en la red tienen como consecuencia el incremento de la resistencia elástica. Los valores de resistencia obtenidos en películas delgadas pueden llegar a ser 200 veces mayor que la encontrada en el correspondiente material [10].

Algunas películas pueden ser altamente resistentes a la absorción de la humedad. La resistencia a la humedad es determinada por la elección del material a utilizar, pero depende también de la microestructura de la película delgada y puede ser influenciada también por la tecnología de depósito elegida y los parámetros elegidos [22].

El óxido de niobio, en su estequiometría Nb_2O_5 , es un cerámico que presenta una alta resistencia a la corrosión. Su temperatura de fusión es de 1520°C y la densidad es de 4.47 g/cm^3 . Por su alta transparencia en el visible, el Nb_2O_5 es comúnmente utilizado en lentes para cámaras, recubrimientos sobre vidrios para pantallas de computadoras y por sus propiedades dieléctricas en condensadores cerámicos [9].

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES DE VIDRIO

La palabra vidrio incluye todos los materiales que son estructuralmente similares a un líquido pero que tienen una viscosidad tan grande a temperatura ambiente que pueden ser considerados como sólidos. Un sólido es un material rígido; y no fluye cuando es sujeto a fuerzas moderadas. Más cuantitativamente, un sólido puede ser definido como un material con una viscosidad mayor a los 10^{14} Pa*s. El vidrio, a temperatura ambiente tiene una viscosidad mayor a los 10^{58} Pa*s por lo que es considerado un sólido [19]. Es importante mencionar que la viscosidad del vidrio varía enormemente con la composición y la temperatura.

Además de ser un sólido, el vidrio es un sólido amorfo [19] (ver Figura 2.1). Un material es amorfo cuando no existe un ordenamiento de largo alcance en sus átomos, es decir que no hay un patrón de acomodamiento entre las moléculas que lo constituyen en una escala más allá de unas cuantas veces el tamaño de estas moléculas. Por ejemplo, la distancia promedio entre los átomos de silicio en el sílice vítreo (SiO_2) es de alrededor de 3.6Å , y no hay un ordenamiento entre estos átomos a una distancia alrededor de los 10Å .

La Figura 2.1(a) muestra esquemáticamente la estructura bidimensional de una red ordenada de SiO_2 , que contrasta con la estructura desordenada del sílice vítreo como se muestra en la figura 2.1 (b) [31].

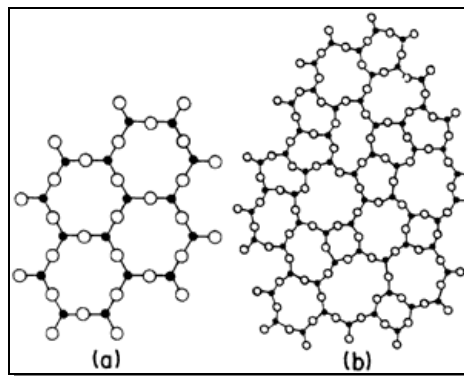


Figura 2. 1 (a) Estructura bidimensional de una red ordenada de SiO_2 . (b) Estructura amorfa del sílice vítreo.

En todos los silicatos cristalinos los tetraedros de oxígeno-silicio son las estructuras básicas. Cada uno de estos tetraedros puede tener desde cero, uno, dos, tres y hasta cuatro

tetraedros enlazados en sus esquinas mediante enlaces oxígeno-silicio, dependiendo de la concentración de los óxidos presentes. En el sílice vítreo (SiO_2) las cuatro esquinas de cada tetraedro tiene enlaces oxígeno-silicio que conectan a otros tetraedros, resultando una interconexión tridimensional. Zachariasen [41] propuso que esta estructura carecía de simetría o periodicidad, y este modelo de estructura amorfa es generalmente aceptado como la mejor descripción del sílice vítreo.

Muchos autores insisten en las siguientes definiciones: “Un vidrio es un material formado mediante enfriamiento desde su estado líquido normal, que se ha convertido en más o menos una estructura rígida gracias a un progresivo aumento de su viscosidad”, o que, “el vidrio es el producto inorgánico de una fusión que ha sido enfriado hasta una condición rígida sin haber cristalizado” como está establecido por los estándares para el vidrio de la ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Esta última definición resulta ser la más aceptada [19].

Muchos de los vidrios comercialmente importantes son los llamados vidrios óxidos y el sílice es casi siempre el componente presente en mayor cantidad [36]. La fundición continua a grandes escalas de materia prima barata (cenizas de sosa Na_2CO_3 y arena sílica) a $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$, hacen posible la formación de estos productos a alta velocidad y bajo costo. Algunas composiciones de vidrio comercial se muestran en la Tabla 2.1.

Aplicación	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	PbO	Na_2O	K_2O
Contenedores	72.2	1.9	1.5	9.6	—	14.6	—
Ventanas	72.0	1.3	3.5	8.2	—	14.3	—
Bulbos de lámparas	71.5	2.0	2.8	6.6	—	15.5	1.0
Vidrio plomado	56.0	—	—	—	29.0	2.0	13.0

Tabla 2. 1 Composición de algunos vidrios comerciales.

El vidrio que contiene cal (CaO) y sosa cáustica (Na_2O) es probablemente el más barato y el más usado de todos los vidrios hechos comercialmente [20]. La mayoría de los contenedores para beber, las ventanas de vidrio, y lámparas fluorescentes e incandescentes están hechos de este tipo de vidrio. Tiene buena durabilidad química, resistencia eléctrica elevada y un buen espectro de transmisión en la región del visible. Los portaobjetos utilizados como probetas en esta tesis son de este tipo de vidrio (ver Tabla 2.2).

Composición	Porcentaje aproximado
SiO ₂	73 %
Na ₂ O	14 %
CaO	7 %
MgO	4 %
Al ₂ O ₃	2 %

Tabla 2. 2 Composición química del vidrio que contiene cal (CaO) y sosa caústica (Na₂O). Este vidrio es utilizado en los experimentos de fatiga estática del presente trabajo.

Para el vidrio los esfuerzos típicos de fractura para contenedores comerciales están en el intervalo de entre 50 y 150 MPa, estos valores pueden ser comparados con los 3,000 MPa de algunos aceros de alta resistencia, lo que nos indica que el vidrio es un material frágil, y como otros materiales frágiles es más débil en tracción que en compresión [36]. Esto es debido a que la fuerza de tracción provoca la separación de las paredes que conforman las grietas superficiales, facilitando así su crecimiento. Si sometemos el vidrio a una fuerza de compresión, este resistirá la aplicación de una mayor fuerza debido a que el espacio entre las paredes de las grietas se reduce.

RESISTENCIA A LA FRACTURA DEL VIDRIO

La resistencia a la fractura del vidrio está determinada por la resistencia de los enlaces entre sus componentes individuales. Eso aplica, claro, si ninguna otra clase de defectos están presentes; por esta razón la resistencia definida de esta manera es llamada la resistencia teórica a la fractura [31].

La resistencia medida experimentalmente en el vidrio se encuentra varios órdenes de magnitud por debajo del valor teórico de la resistencia. En general, los datos de la resistencia a la tracción o resistencia a la flexión reales, que deben ser contrastados con la resistencia teórica, se encuentran en la región de entre los 5×10^7 y los 20×10^7 N/m². Bajo condiciones especiales de medición, se han encontrado valores experimentales de resistencia mayores, por ejemplo los de Anderegg [32], quien encontró una resistencia arriba de los 2.46×10^{10} N/m² con el sílice vítreo, y los reportados por Hasegawa [33], quien midió 1.06×10^{10} N/m² con un vidrio borosilicatado, a pesar de que ellos habían calculado una resistencia teórica para estos vidrio de 1.20×10^{10} N/m².

Para láminas de vidrio se sabe que cuando decrecen sus dimensiones, existe un incremento correspondiente de la resistencia a la tracción. Una baja resistencia a la tracción con respecto a la resistencia a la flexión también nos indica que la medición de la resistencia está íntimamente relacionada con las dimensiones de la superficie sometida al esfuerzo [31]. Si se ensaya la resistencia de fibras de vidrio de determinada composición, se observa que, en promedio las fibras más cortas son más resistentes que las largas. La resistencia de los cerámicos y los vidrios depende de la probabilidad de encontrar una imperfección que rebase cierto tamaño crítico. Para los componentes más grandes, o para las fibras más grandes, aumenta esa probabilidad. El resultado es que la resistencia de los componentes o las fibras más grandes probablemente sea menor que la de componentes o fibras más cortos [4].

Cuando el vidrio se rompe, la fractura casi siempre se origina a partir de un solo punto situado en algún lugar sobre la superficie. Es muy inusual encontrar una fractura que comience en un punto interno, a menos que el vidrio tenga una calidad tan pobre que contenga inclusiones externas [36].

Puede asumirse también que son principalmente los defectos de la superficie quienes son responsables por la baja resistencia del vidrio común. Al detener el avance de los defectos superficiales es posible aumentar la resistencia del vidrio.

Una manera de detener el crecimiento de los defectos superficiales es atacar la superficie del vidrio con ácido Fluorídrico. Este ácido tiene dos efectos, primero puede redondear la punta de la grieta y con esto lograr la disminución de los esfuerzos acumulados en la punta, evitando así que la grieta se propague. El segundo efecto es que en algunos lugares de la superficie del silicio existen enlaces libres, estos enlaces pueden ser ocupados durante algún tiempo por el Flúor y evitar que se lleve a cabo la reacción entre el silicio y la molécula de agua que propicia que la grieta crezca.

FATIGA ESTÁTICA

El vidrio es notable por ser inerte químicamente y por ser en general resistente a la degradación; por lo tanto, es usado en la industria química y en el laboratorio cuando es necesaria una ausencia de reactividad química. A pesar de esto, el vidrio es extremadamente susceptible al agrietamiento por el esfuerzo de degradación, causado por el agua contenida en el medio ambiente. Este fenómeno es conocido en la literatura como fatiga estática o fractura retardada [1].

Un objeto de vidrio que está siendo sometido a una fuerza constante (análisis estático), falla solo después de un cierto tiempo de haber estado bajo los efectos de dicha fuerza, es decir que, falla hasta que el esfuerzo alcanza el valor crítico necesario para que el defecto tenga longitud crítica para producir la falla.

Cuando se incrementa el esfuerzo subcrítico en un defecto, la consecuencia es que cualquier esfuerzo, por mínimo que sea, tiende a acrecentar el tamaño del defecto. Si por el transcurso del tiempo, el defecto alcanza el tamaño crítico, la fractura ocurre espontáneamente [31]. Este fenómeno retardado es también designado como fatiga y puede ser también medido y analizado dinámicamente o cíclicamente.

De acuerdo con Charles y Hillig [39], con respecto al esfuerzo de degradación, la reacción es acelerada en la punta de una grieta, que es el lugar en donde el esfuerzo es máximo. Si se asume que el vidrio reacciona con el H_2O , entonces el defecto se prolonga hasta que alcanza la longitud crítica para que se produzca la fractura. Por otro lado, Doremus [34] demostró que por medio de la molécula de agua la punta de la grieta se vuelve afilada, que igualmente es un efecto deteriorante dado que un radio de curvatura pequeño amplifica el esfuerzo.

La reacción de la molécula de agua con el vidrio puede también conducir al efecto contrario, es decir que un defecto puede estar tan degradado que se incrementa el radio de curvatura en la punta de la grieta. Esto corresponde a un acortamiento de la grieta y tiene el efecto de

incrementar la resistencia. Este fenómeno es llamado envejecimiento, y es de esperarse particularmente con un almacenamiento libre de esfuerzos. Esto explica las observaciones de que el vidrio puede romperse más fácilmente justo después de ser rayado que después de haber transcurrido un tiempo de almacenamiento [31].

Finalmente, debe ser mencionado que, de acuerdo con Okal [35] la energía superficial del vidrio disminuye con la presencia del agua que igualmente puede conducir a una fractura temprana.

La fatiga estática en el vidrio ocurre cuando existe una disminución gradual de su resistencia debido a la presencia de un esfuerzo y a que se encuentra en una atmósfera que contiene agua. Este fenómeno disminuye unas tres o cuatro veces la resistencia que podría tener el vidrio si no estuviera sometido a estas condiciones de humedad.

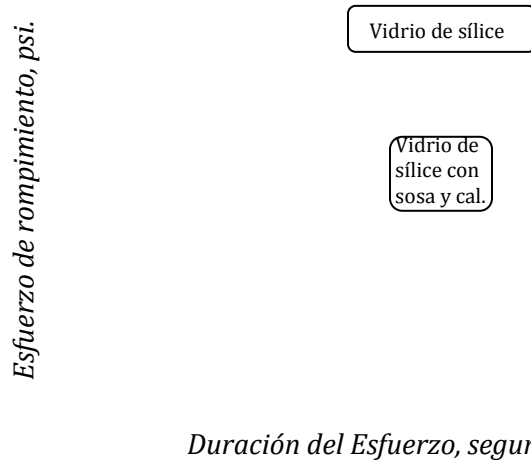
R.E.Mould and R.D.Southwick [7] definen el fenómeno de la fatiga estática como la disminución gradual de la resistencia bajo carga constante. R.E. Mould [15], en otra de sus publicaciones, llegó a la conclusión de que la fatiga estática en el vidrio sobre el cual se ha hecho una abrasión superficial, es el resultado de los cambios en la forma y tamaño de las grietas en la abrasión, bajo la acción combinada de un esfuerzo y las condiciones ambientales.

De las investigaciones acerca de la fractura, los siguientes puntos pueden ser deducidos acerca del fenómeno de la fatiga:

- La fatiga ocurre solo en la presencia de agua.
- La fatiga no ocurre a bajas temperaturas, debido a que la reacción química involucrada es activada térmicamente y a bajas temperaturas esta reacción es muy lenta.
- Los aumentos en la temperatura promueven la fatiga.
- La fatiga es independiente del tamaño del defecto.

Además del daño superficial en las muestras y los efectos de la humedad, es bien sabido que la resistencia medida en una muestra de vidrio depende marcadamente de la duración o del intervalo de aplicación de la carga usada para probar dicha muestra [7]. Este efecto ha sido probado por muchos investigadores [16,17,18].

La siguiente gráfica ilustra este efecto (ver Gráfica 2.1):



Gráfica 2. 1 Disminución en la resistencia de dos tipos de vidrio contra la respectiva duración de la carga aplicada (probetas húmedas) [43].

Para muestras que fueron probadas húmedas, Baker y Preston [17] encontraron que el esfuerzo para una carga aplicada por un tiempo corto (0.01 segundos), fue aproximadamente tres veces más grande que el esfuerzo medido sobre las muestras en donde la carga duró un día[7].

La norma ASTM C 158 – 84 nos indica como medir la resistencia del vidrio y advierte que las condiciones superficiales y la calidad del vidrio, en cuanto al número y la severidad de las discontinuidades concentradoras de esfuerzos o grietas en su superficie, tienen un efecto considerable sobre la resistencia obtenida. Dichas condiciones superficiales pueden ser un factor de interferencia fortuita en las mediciones o pueden representar una parte inherente de la resistencia característica que se está midiendo.

Debido a esto y para minimizar los efectos de la manipulación, transportación e historia previa a los experimentos, la norma sugiere usar una abrasión controlada y reproducible como un proceso de normalización de las condiciones superficiales de cada probeta, para que las pruebas sean comparables [7].

Se realizaron varios tipos de abrasión a las probetas hasta encontrar el método de abrasión más uniforme y reproducible. El método aplicado en los experimentos realizados para el presente trabajo es descrito detalladamente en el Capítulo 3 en el tema de “Diseño del método de abrasión y envejecimiento aplicados”.

ESTADÍSTICA DE LA FATIGA

A pesar de que se encuentra reportado mucho trabajo experimental relacionado con la resistencia del vidrio, los resultados son difíciles de interpretar. Muchas de estas dificultades provienen de la inherente naturaleza compleja del vidrio y de las múltiples variables que afectan el resultado de una prueba de resistencia a la flexión.

Cuando se evalúa la resistencia de los materiales cerámicos, se necesita un método estadístico. La resistencia de los cerámicos y los vidrios depende del tamaño y la distribución de las imperfecciones. En los materiales metálicos o poliméricos, que pueden tener deformaciones plásticas relativamente grandes, el efecto de las imperfecciones y la distribución de tamaño de las mismas no se nota tanto como en los cerámicos y los vidrios. En estos materiales, las grietas que se inician en la imperfección se achatan por deformación plástica. Así para materiales dúctiles, la función de distribución de la resistencia es angosta y se aproxima a una distribución de Gauss. Sin embargo la resistencia de los cerámicos y los vidrios varía en forma considerable; es decir, si se ensaya una gran cantidad de muestras idénticas de vidrio, los datos estarán muy dispersos, debido a cambios en la distribución de los tamaños de imperfecciones. La resistencia de los materiales frágiles, como los cerámicos y los vidrios, no es gaussiana; se apega a la distribución de Weibull. Esta distribución es un indicador de la variabilidad de la resistencia de los materiales, debido a una distribución de los tamaños de las imperfecciones. La distribución Weibull es una forma muy popular para representar las distribuciones de resistencia en los materiales frágiles [4].

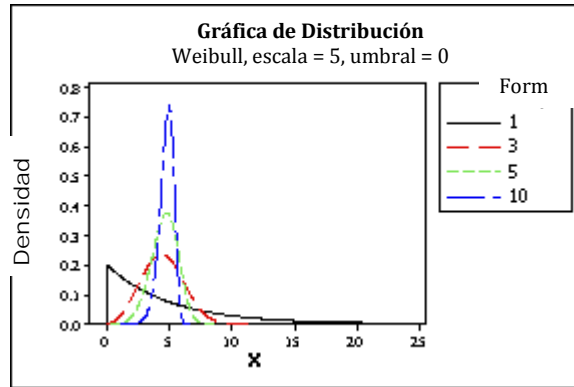
DISTRIBUCIÓN DE WEIBULL

La distribución de Weibull es una distribución probabilística continua que fue descrita a detalle por primera vez por el sueco Walodi Weibull en 1951. Sin embargo fue primeramente identificada por Fréchet (1927) y primeramente aplicada por Rosin & Rammler (1933) [49,50].

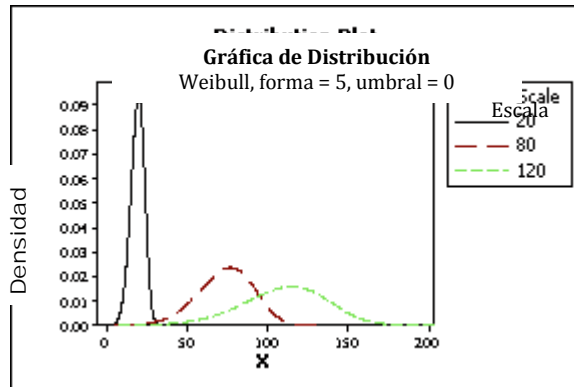
La distribución de Weibull es una de las distribuciones de “tiempo de vida” más ampliamente usadas en ingeniería para el análisis de falla. Tiene una aplicación muy extensa en la ingeniería, las investigaciones médicas, en finanzas y en climatología [42]. Es comúnmente usada para modelar datos de tiempo de falla y es utilizada en los artículos que fundamentan la presente investigación [19, 44].

La distribución de Weibull es muy versátil, debió a que puede adquirir las características de un amplio rango de distribuciones como la Normal, Log-Normal y la Exponencial, etc. [49,50], en base a los valores de sus parámetros.

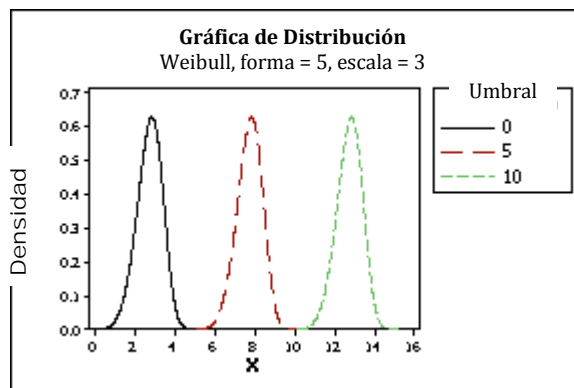
La distribución de Weibull es descrita por los parámetros de forma, escala y umbral (Gráficas 2.2, 2.3 y 2.4).



Gráfica 2.2 Efectos del parámetro de forma.



Gráfica 2.3 Efectos del parámetro de escala.



Gráfica 2.4 Efectos de parámetro de umbral.

El umbral nos da un estimado del tiempo en el que los primeros tiempos de falla pueden ocurrir. El parámetro del umbral localiza a la distribución a lo largo de una escala de tiempo y tiene las mismas unidades.

LA FORMA MÁS GENERAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE WEIBULL ES LA DENOMINADA DISTRIBUCIÓN DE WEIBULL 3-PARÁMETROS, QUE POR CUESTIONES DE PRACTICIDAD DENOMINAREMOS WEIBULL-3; ES DENOMINADA ASÍ PORQUE EN ELLA LOS PARÁMETROS DE ESCALA, FORMA Y UMBRAL ADQUIEREN UN VALOR.

LA FUNCIÓN DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD DE WEIBULL-3 ESTÁ DADA POR:

$$f(T) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{T - \gamma}{\eta} \right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{T - \gamma}{\eta} \right)^{\beta}}$$

donde,

$$f(T) \geq 0, T \geq 0 \text{ or } \gamma, \beta > 0, \eta > 0, -\infty < \gamma < \infty,$$
$$f(T) \geq 0, T \geq 0 \text{ or } \gamma, \beta > 0, \eta > 0, -\infty < \gamma < \infty,$$

y,

- η = parámetro de escala,
- β = parámetro de forma,
- γ = parámetro de umbral,
- T = *tiempos de falla*.

LA DISTRIBUCIÓN DE WEIBULL 2-PARÁMETROS SE OBTIENE DE HACER $\gamma = 0$. LA DISTRIBUCIÓN DE WEIBULL 1-PARÁMETRO SE OBTIENE DE HACER $\gamma = 0$ Y $\beta =$ CONSTANTE [49,51].

PRUEBAS DE AJUSTE.

Es necesario saber si los tiempos de falla de las probetas de vidrio siguen una distribución de Weibull. Por lo que una manera muy socorrida y muy conveniente para examinar el ajuste de los datos a la distribución de Weibull es por medio de una prueba de ajuste que lleva a cabo el software estadístico MINITAB [42], en donde utiliza la forma logarítmica de la función de densidad de probabilidad, junto con el método de mínimos cuadrados, para proporcionar el valor de los parámetros de esta distribución.

La prueba es denominada “*Distribution ID plot (Right Censoring)*”, que nos permite determinar que distribución se ajusta mejor a los tiempos de falla obtenidos en los experimentos comparando que tan cercanos están los datos obtenidos de la línea recta que forma la distribución correspondiente.

El software estadístico MINITAB calcula dos valores de bondad de ajuste que ayudan a evaluar que tan adecuada es la distribución para describir el comportamiento de los datos:

- El estadístico de Anderson-Darling (A-D): La distribución con el menor valor del estadístico de Anderson-Darling tiene el ajuste más cercano a los datos.
- El coeficiente de correlación (R^2): Este coeficiente adquiere valores de entre -1 y +1. Mientras más cercano a +1 sea el coeficiente de correlación, más cercanos a la línea estarán los datos.

La prueba de Anderson-Darling nos permite determinar si los datos de una F provienen de una distribución en específico. La fórmula para el estadístico de Anderson-Darling (A-D) para determinar si los datos $\{Y_1 < \dots < Y_N\}$ vienen de una distribución con función acumulativa (F) es:

$$(A-D)^2 = -N - S$$

Donde “N” es el número de datos y “S” es igual a:

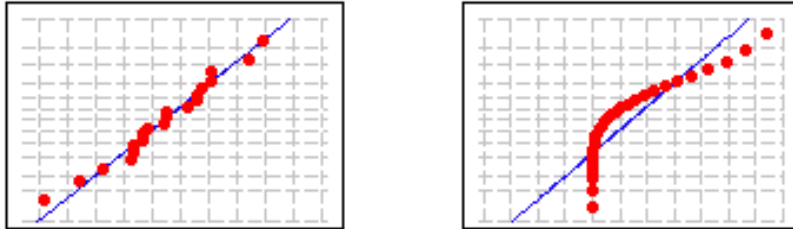
$$S = \sum_{k=1}^N \frac{2k-1}{N} [\ln F(Y_k) + \ln (1 - F(Y_{N+1-k}))]$$

El estadístico A-D se puede comparar contra el estadístico A-D obtenido de otras distribuciones para determinar un valor “p” correspondiente a cada función acumulativa (F) analizada [52,53].

El estadístico de A-D calcula la fuerza de esta correlación; si dicha correlación está por debajo del valor crítico (valor $p < 0.1$), se rechaza la hipótesis nula de que la población tiene una distribución F .

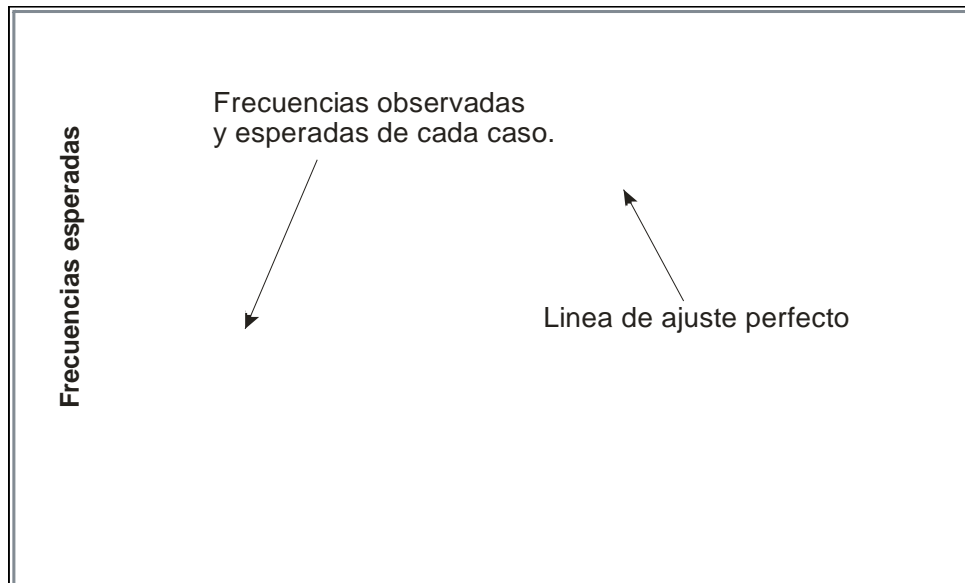
Los resultados de la aplicación de esta prueba de ajuste pueden ser consultados en el Anexo 1 y en el Capítulo 4 del presente trabajo.

Es posible observar el grado de ajuste de los datos a la distribución de Weibull-3 en forma gráfica, en donde los datos que pertenecen a una distribución de Weibull-3 se ajustan a la línea recta (ver Gráfica 2.5).



Gráfica 2. 5 Gráficas de probabilidad. A la izquierda los datos se ajustan a la distribución de Weibull-3 y a la derecha los datos no se ajustan a la distribución.

Si el ajuste de los datos a la recta probabilística fuera perfecto (ver Gráfica 2.6) los puntos formarían una recta de 45° (frecuencia observada igual a frecuencia esperada). Como los datos obtenidos se ajustan aproximadamente a la forma de la recta, los tiempos de falla de las probetas de vidrio tienen la forma de una distribución de Weibull-3 (ver Anexo 1).



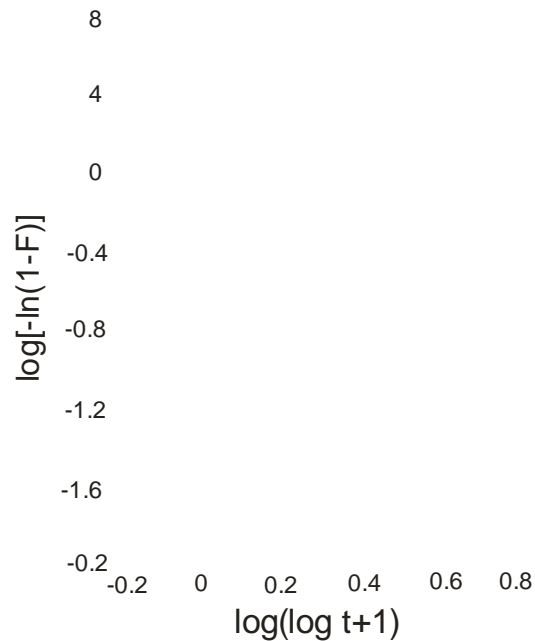
Gráfica 2. 6 Gráfica de probabilidad.

El grado de ajuste a la línea recta se mide mediante un coeficiente de correlación. Si el coeficiente de correlación obtenido en esta prueba es cercano a 1 la población se asemeja a una curva de Weibull-3.

VARIABILIDAD

Se sabe, gracias a la investigación bibliográfica realizada, que el tratamiento en la superficie y la historia de la muestra influyen fuertemente en los tiempos de fractura de vidrio probados bajo la misma humedad relativa y un mismo esfuerzo relativo. Además de que los tiempos de fractura de las muestras que son probadas bajo idénticas condiciones y que fueron sometidas a tratamientos idénticos, continúan teniendo una dispersión muy grande. Esto es debido a que una característica principal de la resistencia a la tracción del vidrio es que los valores medidos en una muestra con especímenes aparentemente idénticos y tratados en la misma forma, casi siempre muestran una considerable variación. Un coeficiente de variación del 10 al 15% no es inusual. De hecho, R.H. Doremus [19] reporta coeficientes de variación para vidrio con sosa y cal de entre 16 y 28%. Esto no es una peculiaridad del vidrio. Es una característica general de todos los materiales frágiles.

Un ejemplo de esta variación en los datos experimentales lo podemos observar en la gráfica que nos presenta G.S. Friedman [44], de la distribución del logaritmo de los tiempos de fractura para barras de vidrio borosilicatado tipo Pyrex, medidas bajo condiciones idénticas:



Gráfica 2. 7 Logaritmo de la probabilidad de los tiempos de falla en función de la fracción de muestras de barras Pyrex borosilicatado que fallan, para una humedad relativa de 65% y a una temperatura de 25°C [44].

En este ejemplo, los tiempos de falla tienen un intervalo de entre 5 órdenes de magnitud. A pesar de esta gran dispersión, en la gráfica de probabilidad, la línea recta sugiere que la distribución del logaritmo de los tiempos de falla es una distribución normal. Es decir que los tiempos de falla siguen una distribución log-normal que es similar a Weibull.

PRUEBA DE DIFERENCIA DE MEDIAS

Lo siguiente en el análisis es determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre los tiempos de falla de las probetas con y sin el recubrimiento de óxido de niobio, además de verificar si efectivamente son más grandes los valores de los tiempos de falla de las probetas recubiertas. Para averiguarlo se utilizó la prueba t de *Student*.

PRUEBA T DE *STUDENT*

La prueba t de *Student* para dos muestras analiza la diferencia entre dos medias poblacionales [13]. Una diferencia estadísticamente significativa entre las medias aritméticas de las probetas con y sin recubrimiento probaría que la película delgada de óxido de niobio influye sobre el valor de resistencia del vidrio a la fatiga estática. Se espera probar que las probetas con recubrimiento son más resistentes a la fatiga estática que las probetas sin recubrimiento.

El procedimiento utilizado por la prueba t usa como hipótesis nula que la diferencia entre las dos medias poblacionales es cero ($H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$). Es decir que las medias son iguales ($H_0: \mu_1 = \mu_2$). Esta hipótesis es comparada con una hipótesis alternativa que nos dice que las medias poblacionales son diferentes ($H_a: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$ ó $H_a: \mu_1 \neq \mu_2$), o que una media poblacional es mayor que otra ($H_a: \mu_1 > \mu_2$). Si el valor “p” de esta prueba es menor que el nivel de significancia elegido ($\alpha = 0.1$), se rechaza la hipótesis nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) [42].

Se conoce a α como el nivel de significancia; el valor máximo que se suele dar α es 0.1, lo cual significa que se rechaza un 10% de las veces la hipótesis nula siendo cierta.

El valor “p” determina que tan apropiado es rechazar la hipótesis nula de que las medias de los tiempos de fractura de las probetas con y sin recubrimiento son iguales. El valor “p” adquiere valores que están entre 0 y 1. Mientras más pequeño sea el valor “p”, más pequeña es la probabilidad de que las probetas sean iguales.

PRUEBA T DE PARES

La prueba t de pares de datos es una prueba de hipótesis sobre la diferencia entre pares de observaciones que están relacionadas o que no son independientes [42].

Muchos análisis estadísticos están basados en la suposición de que las muestras son independientes; otros son diseñados para evaluar muestras que no son independientes, como es el caso de la prueba t de pares.

Una muestra independiente es aquella muestra que es seleccionada al azar, por lo que las observaciones de esta muestra no dependen de los valores observados en otra muestra, es decir que las muestras no presentan relación alguna entre si.

Debido a que, para todas las pruebas siempre se utiliza el mismo tipo de vidrio en las probetas y que se les somete a la misma prueba de fatiga estática, siendo la única diferencia entre ellas los 200 nanómetros de óxido de niobio depositados, las muestras no son

independientes, por lo que la prueba t de pares es la adecuada para evaluar los tiempos de falla de las probetas obtenidos.

La prueba t de pares no requiere que las dos muestras tengan varianzas iguales. Lo que si requiere esta prueba es que n el número de observaciones sea igual en ambas muestras. Es necesario mencionar que debido a que en este trabajo se obtuvo un promedio de 15 probetas con recubrimiento y un promedio de 25 probetas sin recubrimiento para cada carga aplicada, fue necesario tomar en cuenta solo algunas probetas sin recubrimiento. Es decir que en las pruebas t de pares se están omitiendo datos debido al requerimiento de igualdad de observaciones.

DESGASTE

La corrosión (o degradación en el caso del vidrio) y el desgaste son fenómenos que afectan a la superficie de los materiales. Aplicando tratamientos superficiales o recubrimientos se puede lograr que un material mejore sus propiedades y su resistencia a la corrosión [38].

Cuando dos sólidos están en contacto y movimiento relativo, el proceso de remoción de material de una o ambas superficies por efectos mecánicos es llamado desgaste. El comportamiento de un material ante el desgaste, es un fenómeno muy complicado en el que están involucrados varios mecanismos y factores, que son externos al material desgastado.

El desgaste es un efecto inevitable de las superficies que se encuentran en contacto, sometidas a carga y en movimiento relativo. Existen diferentes tipos de desgaste como son el desgaste abrasivo, adhesivo, erosivo, corrosivo, etc. El proceso de desgaste que es de interés en este trabajo es el desgaste abrasivo, ya que es el que se lleva a cabo en el sistema de *Ball Cratering*.

El desgaste abrasivo puede ser descrito como el daño a una superficie por un material duro. Dependiendo de la severidad también puede ser llamado rayado. Existen dos situaciones generales en las cuales puede ocurrir este desgaste:

- En el primer caso el material duro es una de las superficies que está siendo frotada (abrasión por dos cuerpos) como sucede en las operaciones mecánicas de afilado, molienda, corte y maquinado.
- En el segundo caso, el material duro es un tercer cuerpo, generalmente una partícula pequeña de arena o abrasivo que puesta entre las dos superficies de los cuerpos sólidos tiene la suficiente dureza para desgastar a una o ambas superficies (abrasión por tercer cuerpo).

Este último caso es el tipo de desgaste abrasivo que se propicia con la técnica de *Ball Cratering*. En el proceso de desgaste abrasivo las asperezas de la superficie más dura presionan sobre la superficie más blanda, dándose el flujo plástico del material blando alrededor de las asperezas duras.

MEDICIÓN DE DESGASTE POR MEDIO DEL SISTEMA DE *BALL CRATERING*

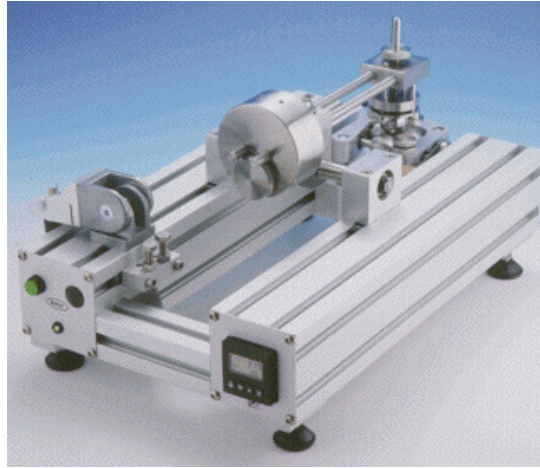


Figura 2. 2 Aparato de Ball Cratering.

El sistema de cráter por bola o *Ball Cratering* es utilizado para medir el desgaste (Figura 2.2). La muestra es colocada en un brazo con contrapeso al cual se le aplicaron cargas de entre 20 y 80[gr] para los experimentos en este trabajo.

Por la geometría del cráter realizado por la bola de radio R_b en la superficie de la muestra es que se puede encontrar el volumen desgastado en términos de los diámetros d y D , definidos en la Figura 2.3:

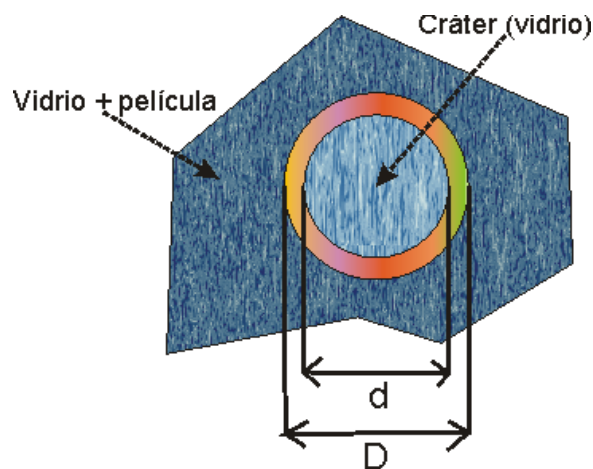


Figura 2. 3 Cráter obtenido por Ball Cratering.

Para cumplir con uno de los objetivos planteados en este trabajo que es el de determinar la resistencia del vidrio al desgaste, se realizaron pruebas en el aparato de *Ball Cratering* sobre probetas de vidrio con y sin recubrimiento. Una vez obtenidos los cráteres, se midieron los diámetros en un microscopio con ocular graduado.

Conociendo el diámetro de los cráteres y el radio de la bola utilizada, se calculó la profundidad de los cráteres por medio de la ecuación:

$$h = R_b - \sqrt{R_b^2 - (D/2)^2}$$

Donde la altura h es la profundidad del cráter, R_b es el radio de la bola y D el diámetro del círculo del cráter [38] (Ver Figura 2.4).

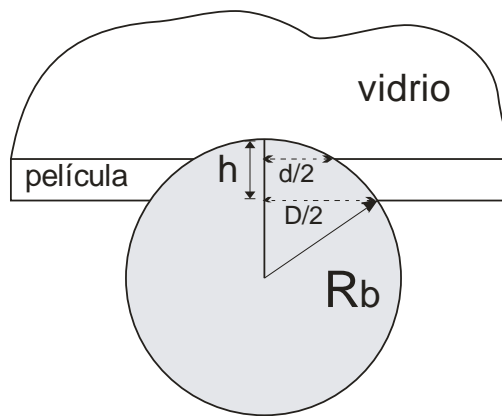


Figura 2. 4 Profundidad del cráter.

El volumen desgastado o volumen del cráter (V_c) se calculó con la ecuación del volumen desgastado en función de la altura h del cráter y el radio de la bola (R_b):

$$V_c = \frac{1}{3} \pi h^2 (3R_b - h)$$

Los resultados de estas pruebas pueden ser consultados en el Anexo 2 del presente trabajo.

PROCESO DE PVD (DEPOSICIÓN FÍSICA EN ESTADO DE VAPOR)

Algunas de las primeras películas delgadas producidas por evaporación térmica fueron hechas por Faraday [24] en 1857 cuando calentó alambres de metal en una atmósfera inerte[22]. La deposición en vacío de películas metálicas por la evaporación térmica del calentamiento de alambres de platino fue desarrollado por Nahrwold [25] en 1887 y solo un año después, esta técnica fue usada por Kundt [26] para producir películas delgadas y así poder medir los índices de reflexión de los metales.

Sputtering es una de las técnicas de PVD (deposición física en estado de vapor) en la que se arrancan átomos de un material-blanco mediante el bombardeo de este por iones energéticos de un gas inerte [9]. Es el proceso en vacío más antiguo para producir películas delgadas [22], y fue descubierto hace más de 120 años por Grove en 1852 en Inglaterra [27] y Plücker 1858 en Alemania [28] durante experimentos de descargas con gases.

Poco tiempo después en 1877, el *sputtering* metálico fue aplicado en la producción de espejos [29], y posteriormente fue usado para varios artículos decorativos con películas de metales nobles. Alrededor de 1930 fue usado para aplicar películas eléctricamente conductoras para los discos usados en los fonógrafos de Edison [22].

SPUTTERING

Sputtering es un fenómeno de transferencia de momento mediante el bombardeo con iones energéticos sobre la superficie de un blanco, ver Figura 2.5 (a), y aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como consecuencia que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados, así se produce la fase de vapor por el arranque mecánico de los átomos o moléculas que constituye el blanco, ver Figura 2.5 (b).

Las especies pulverizadas viajan dentro de una cámara de vacío para condensarse sobre un sustrato.

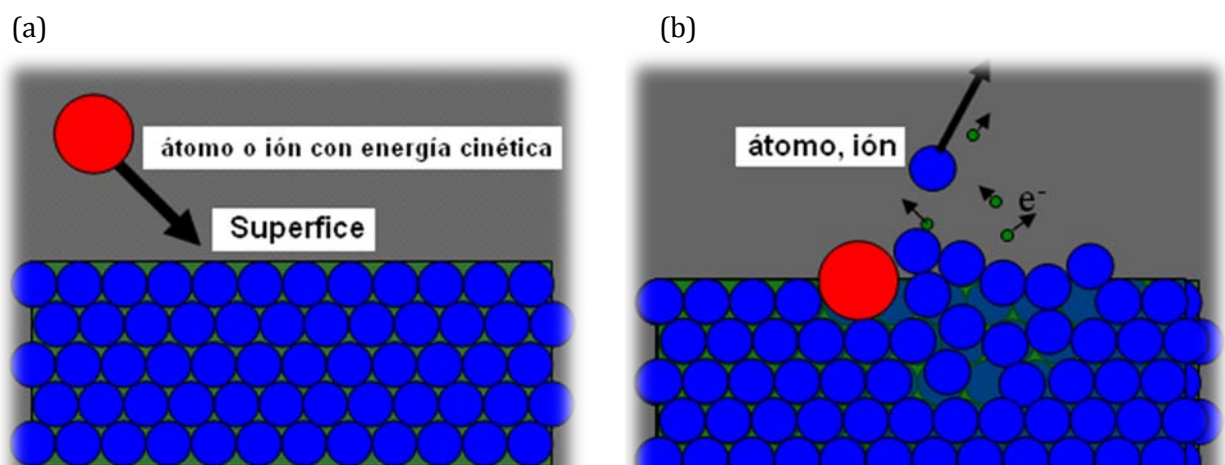


Figura 2.5 Esquema del proceso de intercambio de momento en el blanco para generar el sputtering (a) antes del impacto y (b) después del impacto [14,9].

El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento del *sputtering* ("*sputter yield*") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. El rendimiento depende de los siguientes factores: energía y masa de los iones incidentes, el número atómico del blanco, el calor de sublimación del blanco, la presencia de elementos aleantes y compuestos en el blanco y el ángulo de incidencia de los iones incidentes [14].

DC SPUTTERING

El sistema DC *sputtering* (Figura 2.6) cuenta con un par de electrodos planos. Uno de los electrodos es llamado cátodo y el otro ánodo. La superficie frontal de cátodo es cubierta con los materiales blanco que serán depositados. El sustrato está situado en el ánodo. El blanco y el sustrato se encuentran en una cámara de vacío que se lleva a presiones que están normalmente entre 1.33×10^{-2} y 1.33×10^{-5} Pa.

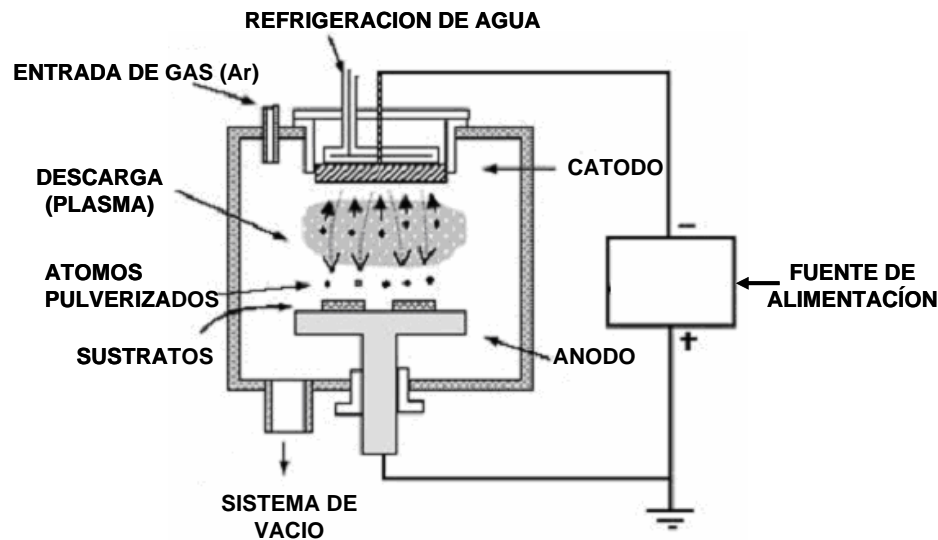


Figura 2. 6 Sistema DC Sputtering [14].

El vacío dentro de la cámara se realiza por medio de una bomba mecánica y una bomba de alto vacío o bomba turbomolecular. La bomba mecánica se utiliza para iniciar la evacuación del aire de la cámara hasta llegar a presiones del orden de 13.3 Pa, luego se activa la bomba turbomolecular, logrando así bajar la presión de vacío a menos de 1.33×10^{-4} Pa.

La cámara de *sputtering* es parcialmente llenada con gas, típicamente de argón a 1.33 Pa. Al inducir una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo (blanco) en presencia del gas inerte los electrones fluyen y chocan con los átomos del gas hasta inducir la formación de un plasma, este plasma se compone de iones y electrones libres capaces de moverse en forma independiente. Los iones positivos del plasma bombardean al blanco del cual se quieren arrancar átomos neutros que serán depositados sobre un sustrato o lugar a recubrir [9].

MAGNETRON SPUTTERING

El magneto de este sistema está compuesto por un juego de imanes permanentes detrás del cátodo y un sistema de enfriamiento, tal como se muestra en la Figura 2.7. Este sistema busca aumentar la densidad del plasma cercano al blanco por la combinación de campos eléctricos y magnéticos. El blanco está polarizado negativamente y el campo magnético se genera mediante los imanes permanentes. Este proceso es muy similar al sistema convencional pero se asiste magnéticamente, lo que posibilita un confinamiento de los electrones secundarios, que a la vez permiten aumentar el promedio de colisiones ionizantes, incrementando así la velocidad de pulverización y la tasa de depósito del material sobre los sustratos [14].

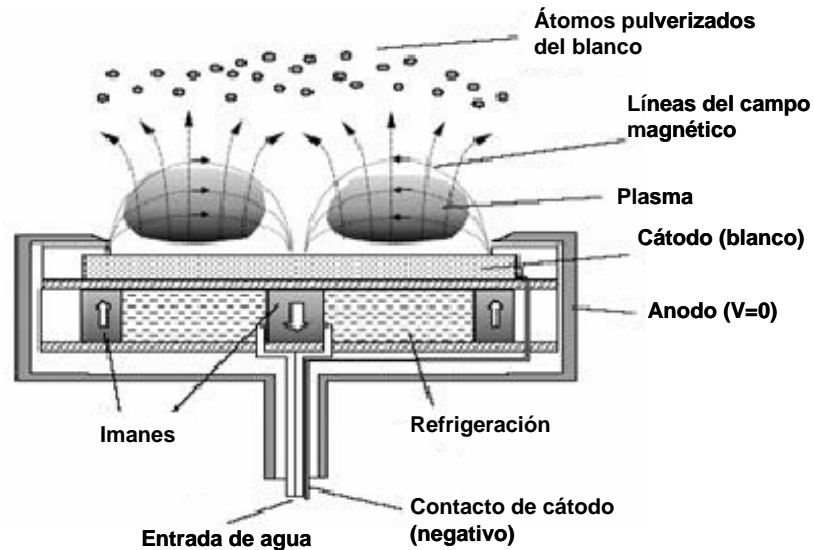


Figura 2. 7 Magneto convencional utilizado en un sistema de Sputtering.

SPUTTERING REACTIVO

En esta tesis se utilizó el proceso de *sputtering* reactivo, que como su nombre lo indica, se realiza en presencia de un gas reactivo. Se utiliza una mezcla de dos o más gases inertes y reactivos. En los experimentos realizados en este trabajo se mezcla argón y como gas reactivo oxígeno.

La proporción del gas reactivo en la mezcla es importante, porque puede cambiar la composición del depósito, así como el rendimiento del *sputtering*. Por lo tanto, la proporción de gas reactivo puede incidir en la variación las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas del recubrimiento. Razón por la cual, para los depósitos se mantuvo la misma proporción entre oxígeno y argón durante la deposición de las películas delgadas en las probetas.

Cuando un gas reactivo está presente en el proceso de depósito se produce la reacción correspondiente (que en este caso es la oxidación) del material depositado (niobio) sobre el sustrato (probeta de vidrio). Es decir que en la cámara, los gases de oxígeno y argón son ionizados por la descarga eléctrica y bombardean el blanco, los átomos neutros arrancados del blanco se transportan hacia el sustrato, y este material depositado sobre el sustrato, al reaccionar con el oxígeno presente en la cámara, forma el recubrimiento del óxido deseado. Las propiedades de este recubrimiento dependen entre otras condiciones, de la cantidad de gas reactivo en la cámara.

En el proceso reactivo con una fuente de potencia de corriente directa, si la concentración de oxígeno en la cámara es mayor de la necesaria para producir el recubrimiento oxidado, parte del oxígeno reacciona con el blanco formando una capa de óxido, haciendo que se modifique la descarga, el rendimiento del proceso y las características del depósito. La formación del compuesto sobre el blanco, producida por el *sputtering* reactivo, es conocida también como envenenamiento del blanco.

Cuando la cantidad del gas reactivo es pequeña, la velocidad de deposición del óxido es similar a la del metal y sobre el sustrato se deposita un recubrimiento en donde la composición depende de la cantidad de gas reactivo en la cámara. Para la realización de las películas de óxido de niobio se utilizó una proporción de $O_2/Ar = 3/10$. Donde el flujo es medido en sccm (*standard cubic centimeters per minute*).

PROPIEDADES DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO DE NIOBIO

J. G. Ramírez[9] realizó ensayos de nanoindentación a películas delgadas de óxido de niobio depositadas por medio de la técnica de *sputtering* y bajo las mismas condiciones de depósito que las utilizadas en este trabajo. Gracias a estos ensayos fue posible conocer que el módulo de elasticidad de las películas se encuentra entre 90 y 120 GPa, y que los valores de dureza varían entre 4 y 5 GPa y justifica esta variación aludiendo a la porosidad del recubrimiento. De acuerdo con Fenker M. [45], la dureza de las películas delgadas de óxido de niobio está entre los 3 y 6 GPa.

En este mismo trabajo, J. G. Ramírez [9] reporta que un recubrimiento igual al utilizado en el presente trabajo tiene la mayor resistencia a la polarización (3211 ± 254 KOhms), la menor corriente de corrosión (12.5 ± 2.4 nA) e incluso el menor porcentaje de porosidad (0.12%), de entre los recubrimientos caracterizados; por lo que este recubrimiento fue seleccionado para realizar los experimentos de fatiga estática. También demuestra gráficamente que la presencia de esta película disminuye la corriente de corrosión del sustrato, por lo que disminuye su velocidad de corrosión.

La película delgada de óxido de niobio está formada por granos columnares [9] (ver Figura 2.8). Entre los granos de la película formada existen espacios que le dan una cierta porosidad a la película. La porosidad de las películas juega un papel importante en la resistencia a la corrosión de las muestras, ya que estos poros son canales de difusión que permiten que la solución corrosiva llegue al sustrato. Este proceso genera el mecanismo de corrosión que se basa en la difusión corrosiva del medio hacia el sustrato, corrosión en la interface película-sustrato y pérdida de adherencia del recubrimiento.

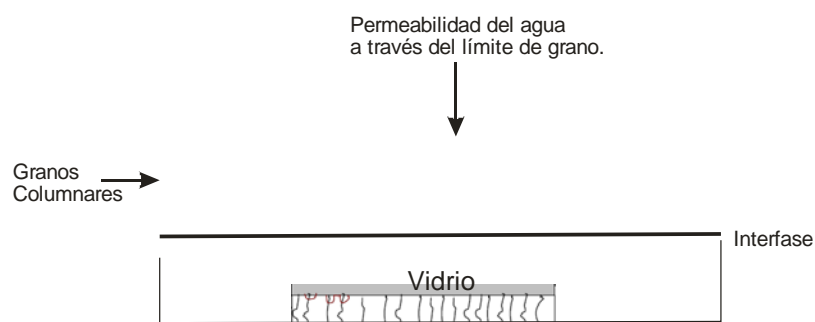


Figura 2. 8 *Mecanismo de corrosión de la película de óxido de niobio.*

CAPÍTULO 3

DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

ENSAYOS DE FATIGA ESTÁTICA

Para la realización de este trabajo se decidió utilizar el método simple para estudiar la fatiga sobre vidrio, que es una prueba estática en la cual una carga constante es aplicada sobre un grupo de muestras y el tiempo de fractura de cada muestra es registrado [19]. Dicha prueba puede ser hecha en flexión, tracción simple o carga diametral; la flexión es la más sencilla para vidrio plano y tubos, además de que requiere de un equipo de prueba simple. Para esta tesis se construyó un aparato capaz de llevar a cabo una prueba de flexión sobre vidrios planos.

A pesar de que la prueba estática es una de las más cercanas a las situaciones prácticas y la menos complicada en cuanto a principios, tiene algunas desventajas. Dicha prueba requiere un gran número de muestras para cada una de las condiciones experimentales para definir la relación esfuerzo – tiempo de fractura, debido a la gran dispersión en los tiempos de fractura para cada condición en particular. A menudo es difícil o costoso obtener el número requerido de muestras. Para cumplir con los objetivos planteados, no es necesario obtener una gráfica detallada de la relación esfuerzo-tiempo, ya que para demostrar un aumento en la resistencia de las probetas gracias al recubrimiento, solo requerimos obtener una tendencia similar a la tendencia reportada sobre la relación esfuerzo-tiempo de fractura (ver Gráfica 2.1). Sin embargo, las pruebas estáticas deben ser realizadas suficientes veces y por tiempos suficientemente largos para permitir que la diferencia entre los resultados sean estadísticamente significativas.

La fatiga también puede ser medida mediante una prueba dinámica en la que se aplica a la probeta una carga que aumenta uniforme y progresivamente hasta que se produce la fractura. Este método requiere de menos muestras y menos tiempo, pero es necesaria una máquina capaz de aplicar una fuerza lineal, uniforme y progresiva [19]. Puesto que no se cuenta con una máquina capaz de aplicar dicha fuerza, se decidió analizar el fenómeno de la fatiga sobre el vidrio por medio de una prueba estática. Debido principalmente a que es relativamente sencillo construir el aparato necesario para llevar a cabo dicha prueba. Esta prueba de flexión es el equivalente a una prueba de tracción sobre la superficie de una de las caras de la probeta de vidrio [6].

Debido a que el fenómeno de la fatiga estática se ha establecido como el resultado de una disminución de la resistencia a la fractura cuando el vidrio es sometido a una carga en una atmósfera que contenga agua [19], esta prueba de flexión nos permite determinar el tiempo que tarda en romperse el vidrio con y sin un recubrimiento superficial. Mediante la película de óxido de niobio se pretende inhibir el fenómeno de degradación en la superficie de la probeta de vidrio, con lo que se esperarí un consecuente aumento en el tiempo de fractura.

DISEÑO DEL DISPOSITIVO DE FLEXIÓN ESTÁTICA

La metodología de diseño utilizada para la construcción del Dispositivo de Flexión Estática se ilustra en la Figura 3.1:

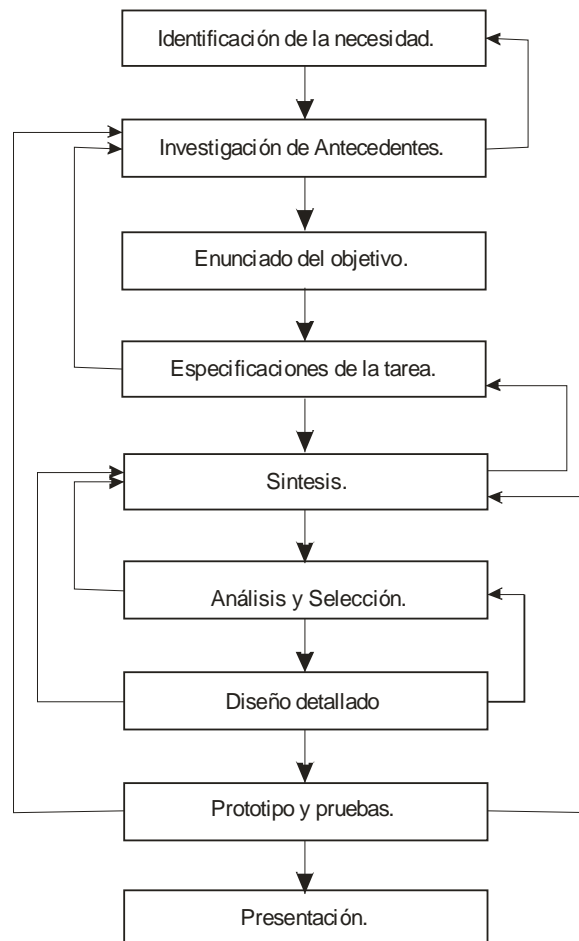


Figura 3. 1 La Metodología de Diseño [47,48] utilizada es un proceso iterativo.

En esta sección se explica a detalle cada paso de la metodología utilizada, sin olvidar que este es un método iterativo, por lo que el diseño fue perfeccionado hasta obtener su configuración final que se explica a continuación:

➡ *Identificación de la necesidad.*

Primeramente se identificó la necesidad de medir la resistencia a la fatiga estática del vidrio de tal manera que se pudiera comparar entre la resistencia del vidrio sin ninguna protección y la del vidrio con un recubrimiento de óxido de niobio.

➡ *Investigación de antecedentes.*

Se buscó información de cómo se había medido la fatiga estática del vidrio anteriormente. Fue hallada la norma ASTM C 158 – 84 “*Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure*” [6], que nos permite determinar la resistencia del vidrio plano mediante una prueba de flexión, que provoca que el rompimiento de la probeta comience en una de las superficies, por lo que es una prueba adecuada para comparar la efectividad del recubrimiento delgado que será depositado en una superficie de la probeta. En esta norma se especifican las dimensiones y geometrías de las partes que llevan a cabo la flexión de un vidrio plano, por lo que resultó un buen antecedente para la construcción del aparato.

➡ *Enunciado del objetivo.*

- El objetivo define de una manera más razonable y realista el problema. El objetivo planteado es el de diseñar y construir un dispositivo denominado “Dispositivo de Flexión Estática” que mide la resistencia del vidrio al fenómeno de la fatiga estática mediante una prueba de flexión normalizada; en donde una de las superficies del vidrio es sometido a un esfuerzo de tracción y el tiempo de fractura es registrado.

-

➡ *Especificaciones de la tarea.*

-

En las especificaciones de la tarea se establecieron las condiciones de entrada y salida del dispositivo. En un principio se planteó que se deberían poder colocar varias probetas a la vez debido a que la medición de la resistencia es un promedio estadístico. Posteriormente se determinó que eran 4 probetas, debido a los materiales con los que se contaba en el laboratorio; como consecuencia tiene como salida cuatro tiempos de falla distintos.

Las características y dimensiones del aparato fueron determinadas con base en la norma [6] y a los materiales disponibles en el laboratorio.

Se estableció que la probeta sería un portaobjetos de vidrio; que representa la escala 1: 3/10 del largo de la probeta utilizada en la norma (Ver figuras 3.2 y 3.3).



Figura 3.2 Probeta de la Norma ASTM C158-84.

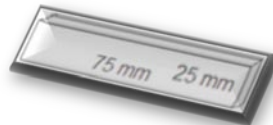


Figura 3.3 Probeta (Portaobjetos) utilizado con un espesor de aproximadamente 1 mm.

A partir de las dimensiones de la probeta y con base en la norma [6] y a la escala elegida, se definieron las dimensiones de las demás piezas que realizan directamente la prueba de flexión. Estas son las barras de flexión, el distribuidor de fuerza, el balín y las barras de apoyo (ver Figura 3.27).

Era necesario construir el aparato con materiales resistentes a la corrosión debido a que las pruebas de flexión se realizan en un ambiente con mucha humedad. Al mismo tiempo los materiales utilizados requieren de ser mínimamente deformable a la aplicación de fuerzas de carga e impacto moderadas pero repetitivas, ya que se probaron más de 1000 portaobjeto.

Los Aceros Inoxidables son una gama de aleaciones que contienen un mínimo de 11% de Cromo. El Cromo forma en la superficie del acero una película pasiva, extremadamente delgada, continua y estable. Esta película deja la superficie inerte a las reacciones químicas. Esta es la característica principal de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable [54].

El acero inoxidable que se utilizó para la fabricación de las partes principales de la prueba de flexión (Figura 3.25) es el acero inoxidable tipo Austenítico 316, debido a que este tipo de acero tiene una excelente resistencia a la corrosión por a su contenido de cromo, níquel y molibdeno. Además de que tiene la suficiente dureza para resistir las cargas que le serán aplicadas [54, 55].

Faltaba resolver el problema de la distribución y aplicación adecuada de fuerzas, es decir, diseñar el resto de los componentes del sistema.

➡ *Síntesis.*

En el diseño de máquinas, los primeros pasos de diseño por lo general implican la síntesis del tipo de configuraciones cinemáticas adecuadas que proporcionen los movimientos necesarios.

Funcionamiento básico del Dispositivo de Flexión Estática:

La probeta se coloca encima de las dos barras de apoyo para que tenga apoyados los extremos. Sobre ella se colocan las barras de flexión y un distribuidor de fuerza por medio de los cuales se distribuyen la carga. Se aplica una carga y se activa el cronómetro que empieza a contar el tiempo que tarda la probeta en romperse.

La probeta falla a un determinado tiempo y hace que caigan los elementos que constituyen la prueba de flexión; deteniendo el cronómetro. Inmediatamente después se registra el tiempo de falla, y la humedad para esa probeta.

La norma establece que las esquinas de apoyo para sostener la probeta y las de aplicación de la carga deben ser cilíndricas y de un acero lo suficientemente resistente para prevenir la deformación de las mismas al momento de aplicar la carga. La prueba requiere de un distribuidor de fuerzas, que tenga una punta de palanca en el centro de su eje transversal (balín de apoyo) para asegurar una distribución equitativa de la carga en medio de las dos esquinas de apoyo.

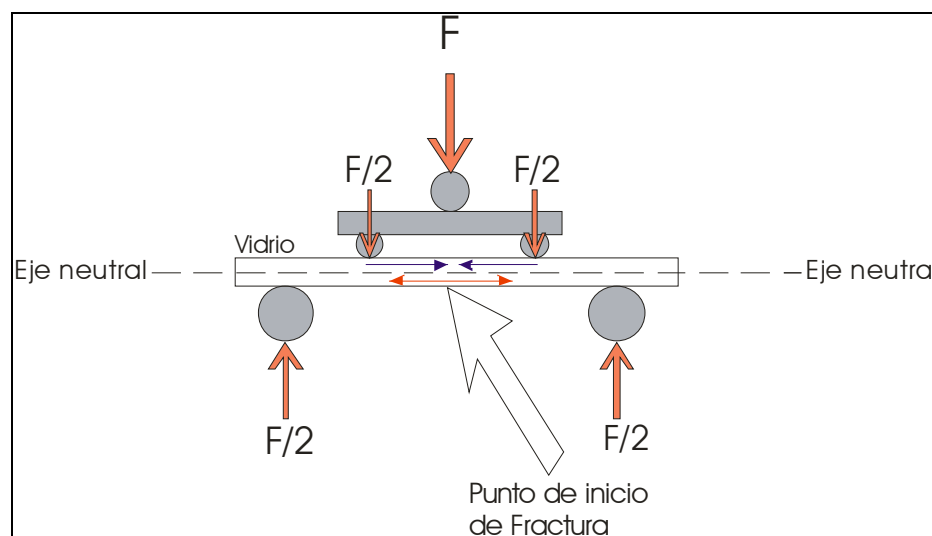


Figura 3. 4 Prueba de Flexión.

En la prueba, las fuerzas de flexión deben producir un esfuerzo que actúe paralelo al eje central de la probeta de vidrio que es sometida a tracción por encima de la línea del eje neutral y bajo compresión por debajo del eje [36] (ver Figura 3.4).

Para aplicar la fuerza requerida sobre el balón, se pensó en colocar una barra rectangular con una hendidura en forma de media esfera en uno de sus extremos para apoyarla sobre el balón denominada barra de peso (ver Figura 3.17). En medio de esta barra de peso existe un barreno del cual se sujeta una pesa pendiente de un alambre. Es llamada la barra de peso por la doble función que realiza de sostener y aplicar el peso en la prueba. Debido a que la barra de peso debe ser colocada en medio de las barras de apoyo que sostienen la probeta, se pensó que el otro extremo de la barra estaría sujeto por una barra transversal a las barras de apoyo (ver Figura 3.15).

Para sostener las barras de apoyo se utilizarían dos placas de acero perforadas, las cuales sostendrían los extremos de las barras (ver Figura 3.5 y 3.6). Estas placas son llamadas la estructura de soporte, que consistiría de dos placas de acero con 8 orificios en los cuales se introducen las barras de apoyo para llevar a cabo 4 pruebas de flexión simultáneas.

Todos los elementos que constituyen al Dispositivo de Flexión Estática no están fijos, sino que cada pieza tiene un lugar en donde embona para permitir que las fuerzas involucradas actúen libremente sobre la probeta.

➡ *Análisis y selección.*

En este paso se analizaron las soluciones planteadas en el paso anterior y se seleccionó la solución más adecuada.

Al observar el funcionamiento general de las piezas, se advirtió que al romperse alguna de las 4 probetas, la barra transversal que sujeta las barras de peso transmitiría las vibraciones de dicha caída a las demás pruebas, por lo que se decidió seccionar la barra transversal en cuatro partes, de modo que cada barra de peso estaría apoyada en una barra transversal (ver Figura 3.20 y 3.22).

Además se había pensado que la barra de peso y la barra transversal se sujetarían por medio de dos placas de acero rectangulares soldadas a la barra de peso (ver Figura 3.19), pero al analizar esta solución se decidió que era mejor realizar una hendidura triangular a

la misma barra de peso, en la cual embonaría la barra transversal (ver Figura 3.20 y 3.22), ahorrando material y facilitando la fabricación.

Para permitir que los pesos colgantes sujetos a las barras de peso pendieran libremente, se montó todo el aparato sobre una estructura de acero existente en el laboratorio que colocaba el aparato a 50 centímetros del suelo. Esta estructura metálica permite que el operador trabajara a una altura adecuada para maniobrar y supervisar todo el sistema.

Otra modificación importante fue hecha en la estructura de soporte, ya que en lugar de estar constituida únicamente por 2 láminas fue construida con 4 láminas de acero en forma de caja para mayor soporte y el correcto empotramiento de los elementos.

➡ *Diseño detallado.*

El prototipo virtual se realizó en el software de diseño Solid Edge, tomando en cuenta los materiales disponibles en el laboratorio y especificaciones de la norma [6].

PARTES DEL DISPOSITIVO DE FLEXIÓN ESTÁTICA DISEÑADOS EN SOLID EDGE.

- Dos placas de acero de 350 x 350 x 6 mm que forman las paredes de la estructura de soporte (ver Figuras 3.5 y 3.6).

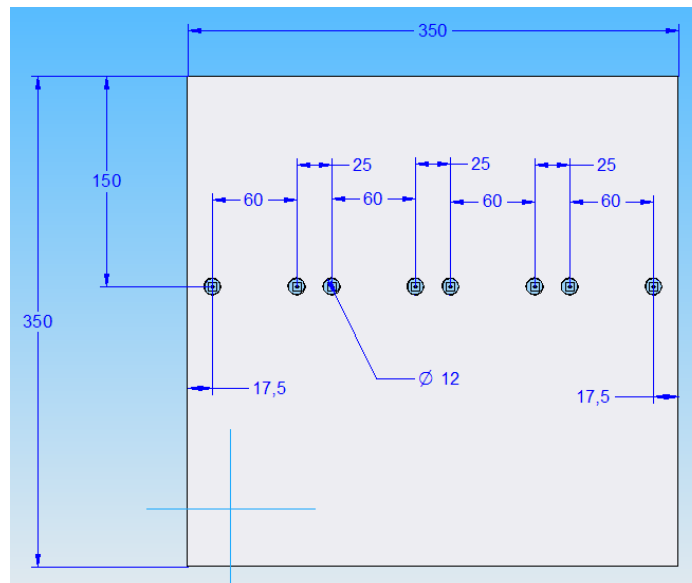


Figura 3.5 Dimensiones en milímetros de las placas de acero perforadas.

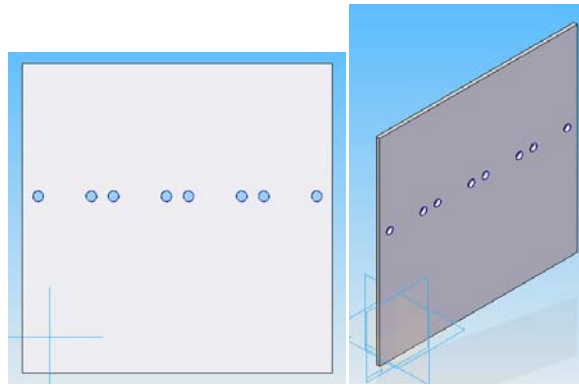


Figura 3.6 Estructura de soporte.

- 8 Barras cilíndricas de acero de 250 milímetros de largo, que son las barras de apoyo para la probeta (ver Figuras 3.7 y 3.8).

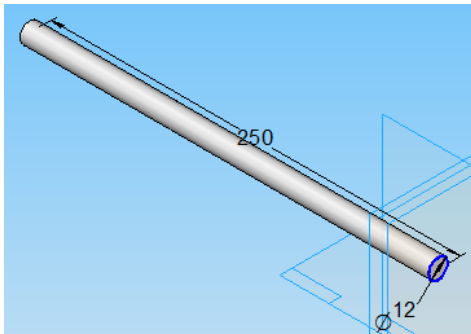


Figura 3.7 Dimensiones en milímetros de la Barra de apoyo.

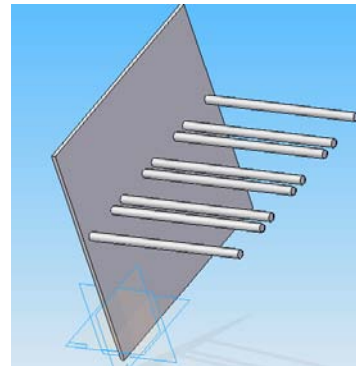


Figura 3.8 Posición de las barras a apoyo.

- 8 Barras cilíndricas de acero de 40 milímetros de largo, que son denominadas barras de flexión, cuya función es la de distribuir la fuerza aplicada y transmitirla hacia la probeta (ver Figuras 3.9, 3.10 y 3.11).

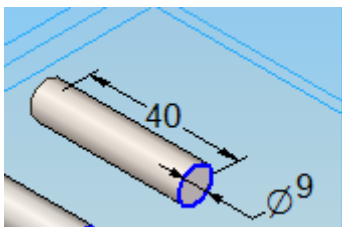


Figura 3.9 Dimensiones en milímetros de la barra de flexión.

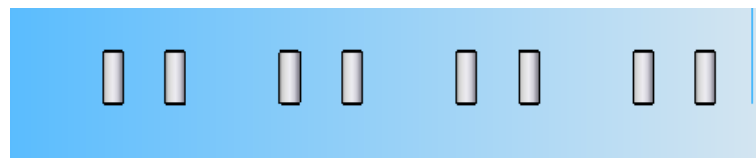


Figura 3.10 Barras de flexión.

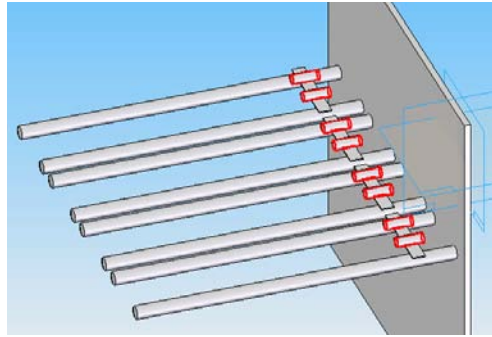


Figura 3.11 Barras de flexión colocadas sobre los portaobjetos y en medio de las barras de apoyo.

- 4 Barras de sección cuadrada que distribuyen la fuerza aplicada hacia las barras de flexión (ver Figuras 3.12 y 3.13).

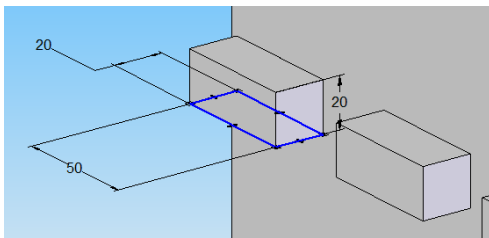


Figura 3.12 Dimensiones en milímetros de los distribuidores de fuerza.

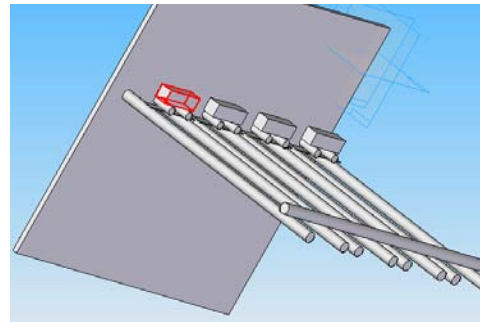


Figura 3.13 Distribuidores de fuerza.

- 1 Barra cilíndrica de acero de 33 cm de largo, denominada barra transversal, que posteriormente fue seccionada en 4 partes (ver Figuras 3.14, 3.15 y 3.22).

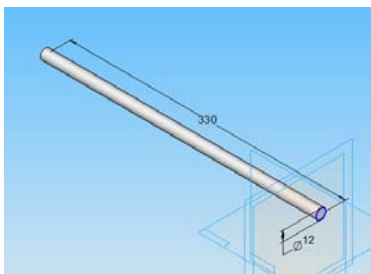


Figura 3.14 Dimensiones en milímetros

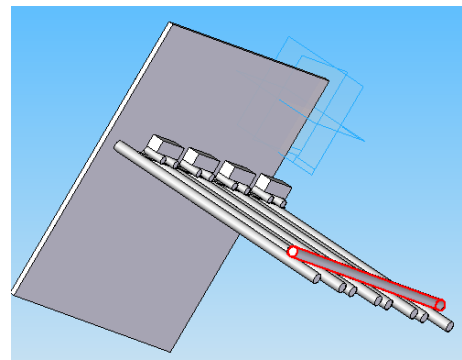


Figura 3.15 Posición de la barra transversal.

de la barra transversal.

- 1 Barra de sección cuadrada, denominada barra de peso, con un orificio que se muestra en las Figuras 3.16 y 3.17.
- 2 Placas rectangulares, que van soldadas a la barra de peso (ver Figura 3.17).

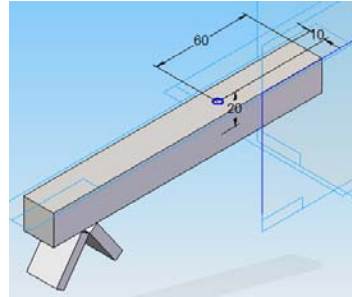
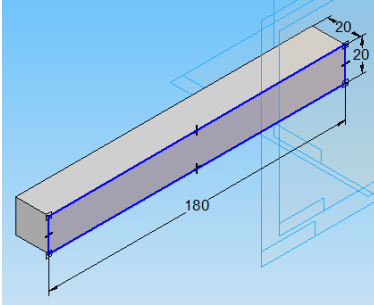


Figura 3.16 Dimensiones de la Barra de peso.

Figura 3.17 Orificio de la barra de peso.

Finalmente, la Figura 3.18 nos muestra el diseño virtual del Dispositivo de Flexión Estática terminado:

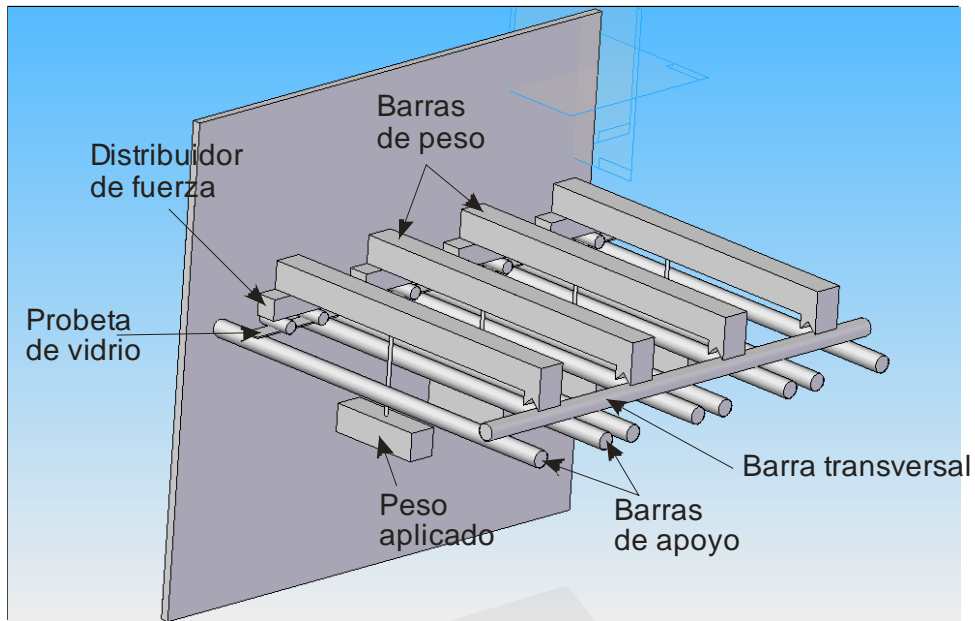


Figura 3.18 Diseño virtual del Dispositivo de Flexión Estática con las 4 pruebas de flexión preparadas.

La Figura 3.18 muestra la estructura completa de las prueba de flexión aplicándose virtualmente. Es posible apreciar que de la barra de peso cuelga una carga y todos los elementos diseñados están en su lugar.

➡ *Prototipos y pruebas.*

Una vez diseñada la estructura principal del aparato y establecidas las dimensiones requeridas, se procedió a elaborar los planos de las piezas. Las piezas se fabricaron en el taller de manufactura del Instituto de Investigaciones en Materiales. Durante la fabricación se realizaron algunas adaptaciones al diseño original que ya han sido mencionadas anteriormente, como es que la estructura de soporte fue construida en forma de caja y no solo de dos placas que sostienen las barras de apoyo. Otra modificación importante fue que a la barra de peso no se le soldaron dos placas para sostenerse de la barra transversal, sino que sobre la misma barra de peso se realizó una hendidura para ahorrar material y facilitar su fabricación (Figura 3.17 y 3.18). Además se añadieron diferentes sistemas según las necesidades que se fueron presentando.

Se diseñó el sistema de pesos para poder aplicar la carga en la prueba de flexión. El sistema de pesos consiste de recipientes llenos de municiones de plomo, sujetos a cada una de las barras de peso mediante alambre.

La carga aplicada en cada experimento puede ser ajustada a los valores requeridos mediante la adición o sustracción de municiones de plomo en cada contenedor. Dichos contenedores fueron pesados en una báscula para que pudiera ser aplicado el peso requerido durante los experimentos.

Se advirtió la necesidad de alinear las 4 pruebas; para esto se utilizó una lámina de aluminio apoyada sobre las 8 barras de apoyo, entre la pared del aparato y las barras transversales (ver Figura 3.24).

Debido a que se esperaba que los tiempos de falla de las probetas presentaran variabilidad y dispersión considerables, se construyó el sistema de registro de tiempo de falla que nos permite registrar el tiempo exacto de rompimiento de cada probeta. El sistema fue ideado y construido con la colaboración del Dr. Ovidio Yordanis Peña Rodríguez.

El sistema consta de 4 interruptores normalmente abiertos atornillados sobre una lámina. Estos interruptores se encuentran conectados en la entrada con una fuente de 8 volts de corriente directa y en la salida con un puerto serial. El puerto serial está conectado a la computadora que tiene un programa con 4 cronómetros virtuales (ver Figura 3.19).

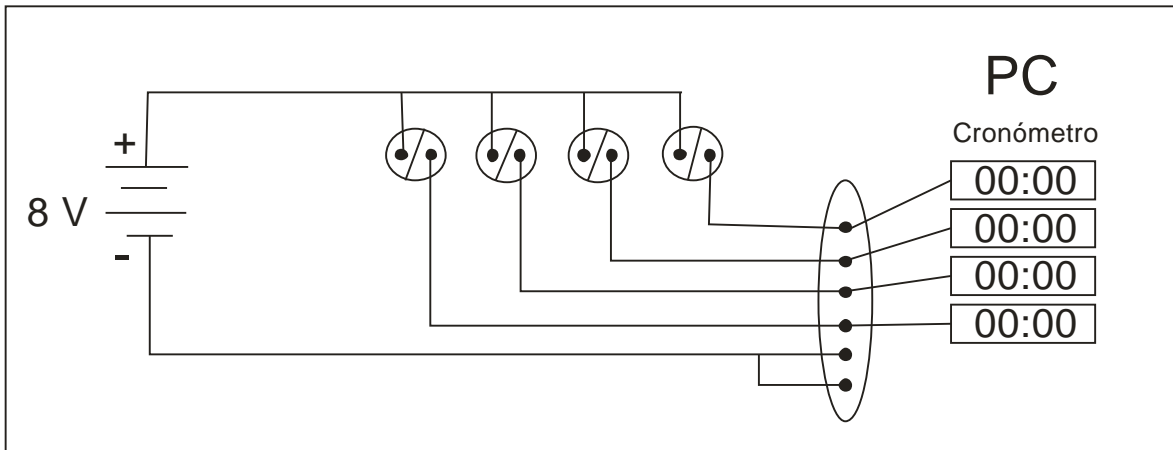


Figura 3.19 Sistema de cronómetros, circuito de interruptores.

El funcionamiento del sistema de registro del tiempo de falla se describe a continuación: Las probetas se colocan en el aparato de flexión estática, se aplica la carga en la prueba de flexión y se ponen en marcha los cronómetros de la computadora. Cuando alguna de las probetas falla, la barra de peso presiona el interruptor correspondiente, lo cual cierra el circuito y la fuente manda un impulso eléctrico de 8 volts a la computadora que provoca que el cronómetro correspondiente se detenga y de este modo se registra el tiempo de falla de la probeta.

La configuración en la que se llevaron a cabo los primeros experimentos es la que se muestra a continuación:

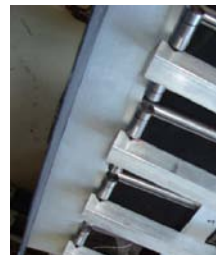


Figura 3.20 *Dispositivo de Flexión Estática en donde se realizan 4 pruebas de flexión simultaneas.*

Fue necesario implementar un sistema de amortiguamiento debido a que se observó que en el momento en el que una de las probetas se rompía todo el aparato vibraba y alteraba el estado de las demás probetas sometidas a flexión.

El amortiguamiento se logra por medio de un hule espuma grueso en el fondo de la estructura principal; y de colocar las pesas lo más cerca del suelo posible para que su caída no perturbe demasiado a las demás probetas sometidas a flexión.

Para evitar que las probetas de vidrio recibieran un impacto considerable al iniciar el experimento al momento de aplicarles la carga, fue necesario colocar unas ligas en el alambre de sujeción del peso. Gracias a dichas ligas, es posible aplicar gradualmente la carga sobre las probetas y con esto evitar un impacto.

Se observó la necesidad de tener un mejor control de las condiciones atmosféricas por lo que se construyó un sistema de control atmosférico (Ver figura 3.21). Debido a que las variaciones en la humedad afectan de manera importante el valor de resistencia del vidrio, el experimento de flexión se lleva a cabo con una cara de la probeta que es sometida a tensión completamente sumergida en agua desionizada, gracias a los elementos de tensión superficial (ver figura 3.23 y 3.24).

Adicionalmente, para procurar un control todavía mayor de la humedad durante el experimento, el aparato cuenta con una tapa de acrílico para cubrir por completo el dispositivo de flexión estática. Dentro del dispositivo fueron colocados 2 recipientes con agua desionizada para mantener un nivel de humedad superior al del laboratorio. Se instaló un medidor de humedad por medio del cual se registran las condiciones atmosféricas cerca de la zona de experimentación en el momento en el que las probetas fallan.

Durante los primeros experimentos se observó que la falla se producía siempre en diferentes partes de la probeta, tendiendo hacia un lado u otro indistintamente. Por lo que para los siguientes experimentos se pusieron marcas en las probetas y en el aparato de flexión estática para asegurar que la probeta y todos los elementos del aparato de flexión estática siempre estuvieran colocados exactamente en las mismas posiciones. Pero a pesar de las marcas la fractura continuó produciéndose en diferentes partes de la probeta. Sin embargo, cuando se aplicó el método de abrasión sistemática la falla se produjo sin

excepción en la zona de máximo esfuerzo, o sea la zona en la cual se había llevado a cabo la abrasión.

Al presentarse la necesidad de llevar a cabo un método de abrasión uniforme y reproducible en las probetas fue necesario utilizar los componentes de una prueba de flexión para construir el Aparato de Abrasión Sistemática que se describirá a detalle más adelante en este mismo capítulo. Por lo que en su configuración final el Dispositivo de Flexión Estática es capaz de realizar 3 pruebas de flexión simultaneas, en lugar de las 4 pruebas simultaneas planteadas inicialmente en el diseño.

➡ *Presentación.*

La configuración final del Dispositivo de Flexión Estática se describe a continuación.

PARTES QUE CONFORMAN EL DISPOSITIVO DE FLEXIÓN ESTÁTICA.



3.21 Sistema de control atmosférico

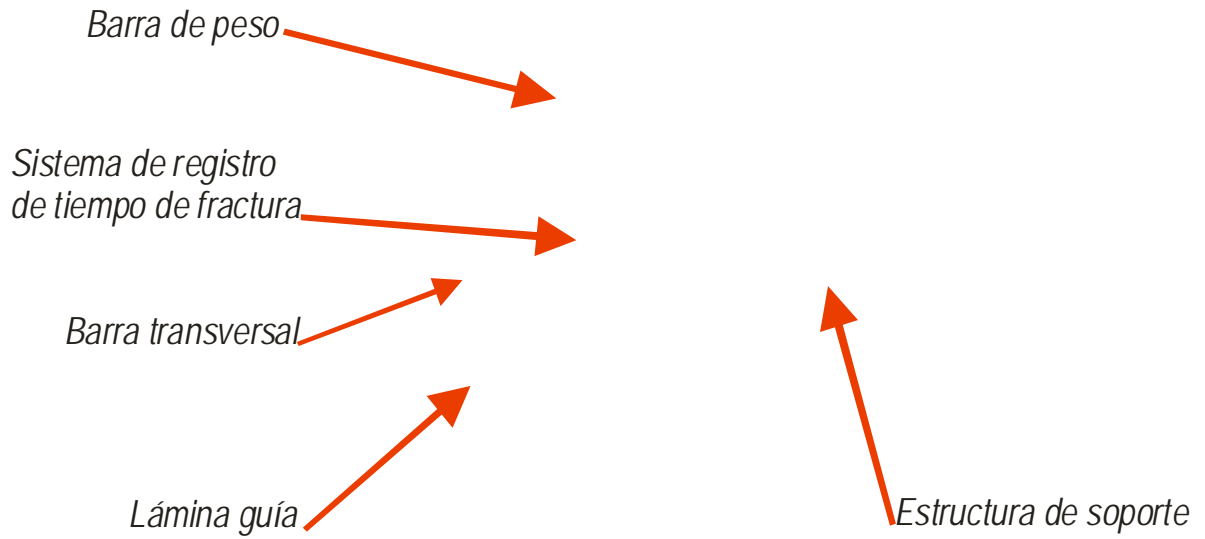


Figura 3.22 Partes del Dispositivo de Flexión Estática.

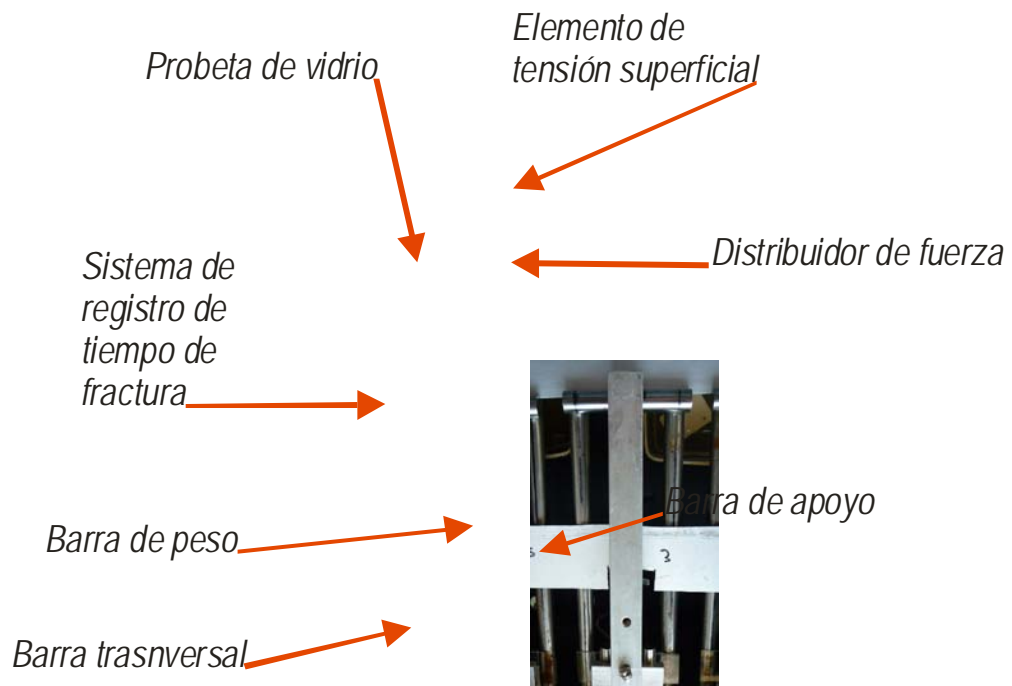


Figura 3.23 Partes de una prueba de flexión.

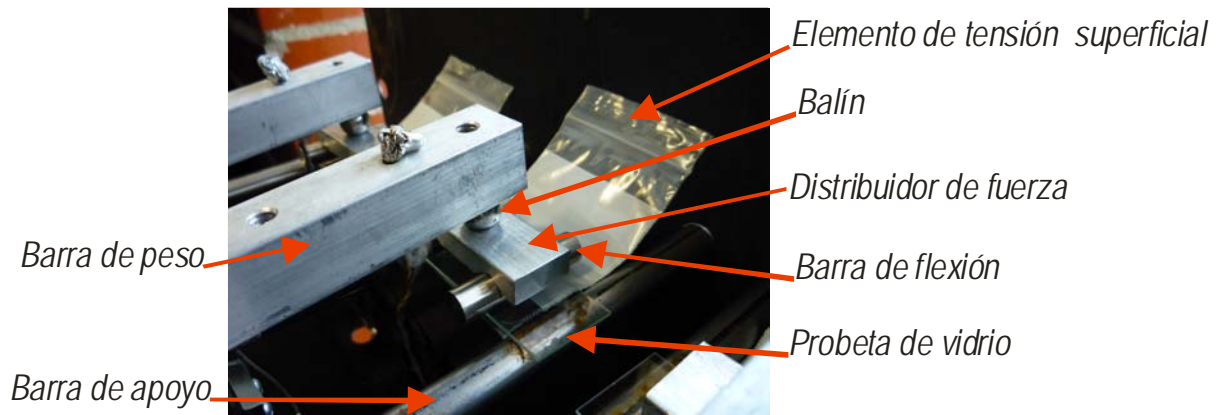


Figura 3.24 Posición correcta de la probeta durante la prueba de flexión.

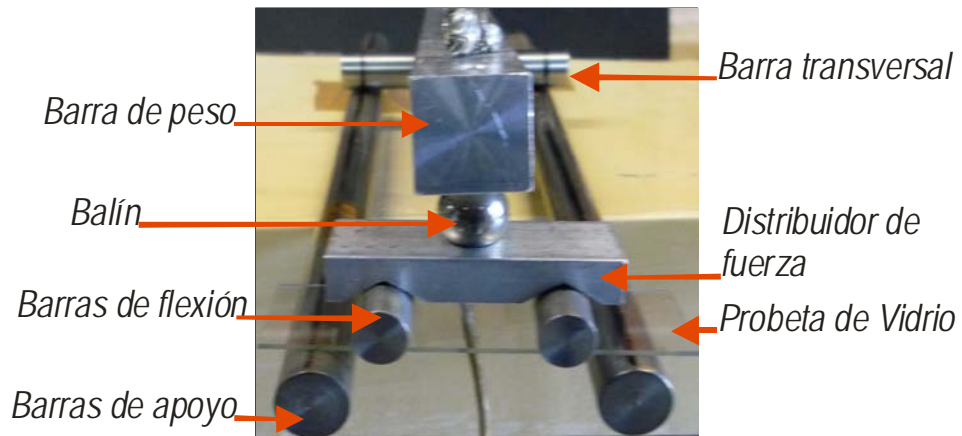


Figura 3.25 Partes principales de la prueba de flexión.



Figura 3.26 Partes de la prueba de flexión.

DESCRIPCIÓN INDIVIDUAL Y DIMENSIONAL DE CADA COMPONENTE QUE CONFORMA EL DISPOSITIVO DE FLEXIÓN ESTÁTICA.

La Estructura de soporte en su configuración final (ver Figura 3.22) es una caja rectangular sin tapa de lámina de acero doblada y soldada de 400x300x160 mm. Esta estructura sirve de soporte principal para todos los elementos que conforman el aparato. En la estructura de soporte se colocan las barras de apoyo, distribuidas de manera uniforme a lo largo de la caja.

La estructura de soporte fue construida de un acero suave (0.25 % de carbono), que además de ser barato, es lo suficientemente resistente para sostener de manera adecuada las barras de apoyo y todos los elementos de la prueba de flexión, y es lo suficientemente deformable para poder doblar la lámina de manera adecuada para darle la forma de caja que tiene en su configuración final (Figura 3.22) [55]. Sin embargo, el acero suave no es muy resistente a la corrosión, por lo que fue necesario proteger al acero con 3 capas de pintura negra anticorrosiva.

Las Barras de apoyo (ver Figuras 3.23, 3.25 y 3.27) son 8 barras redonda de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro y 305 mm de largo, que realizan una parte de la distribución de la carga necesaria para llevar a cabo la flexión y sirven de apoyo para las barras transversales, la serie de interruptores de los cronómetros y la lámina guía. Cada par de barras están separadas 60 mm (la norma indica una separación de 200 mm, pero el aparato esta hecho a una escala 1: 3/10).



Figura 3.27 Barras a apoyo para la prueba de flexión.



Figura 3.28 Barra transversal.

Las Barras Transversales son 4 barras redondas de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ pulgadas de diámetro y 75 mm de largo. Estas barras sirven de apoyo para que las barras de peso se coloquen entre las barras de apoyo (ver figura 3.23 y 3.28).

Las Barras de Flexión son 8 barras redondas de 3/8 pulgadas de diámetro y 40 mm de largo. Estas barras distribuyen la fuerza aplicada y la transmiten directamente hacia la probeta (ver Figuras 3.25 y 3.29).



Figura 3.29 Barras de flexión.



Figura 3.30 Distribuidores de fuerza.

Las Barras de Peso son barras rectangulares de acero inoxidable de 20x20x200 mm, con un orificio por el cual se pasa un alambre y del cual se sujeta el peso colgante o carga de experimentación (ver figuras 3.23 y 3.24).

Los Distribuidores de fuerza son 4 barras rectangulares de 50 x 19 x 80 mm, con una cavidad en forma de una esfera en la parte superior (9 mm de diámetro y 4mm de profundidad) y dos cavidades triangulares en las cuales se colocan las barras de flexión (ver figuras 3.25, 3.26 y 3.30).

Estos cortes triangulares tienen un ángulo interno de 90° en los cuales se apoyan las barras de flexión para transmitir la fuerza aplicada. En la cavidad en forma de esfera truncada se coloca un balón que transmite la fuerza de la barra de peso al distribuidor de fuerza.

Los Balines son 4 de acero de 1/2 pulgadas de diámetro. Sirven para transmitir puntualmente la fuerza que ejerce la barra de peso hacia el distribuidor de fuerza (ver figura 3.25 y 3.26).

La Caja de acrílico es rectangular de 415 x 322 x 200 mm que aísla el sistema de flexión del exterior, permitiendo un mejor control de la humedad que interviene en el experimento (ver figura 3.21).

La Lámina guía mide 360 x 45 x 1.3 mm, permite alinear y colocar en la posición requerida las barras transversales y las barras de peso (ver figura 3.22).

El elemento de tensión superficial (ver figura 3.23 y 3.24) es un pedazo de plástico de 50x90mm que se adhiere a una de las caras de la probeta de vidrio debido a la tensión superficial propia del agua. Gracias a este plástico y a la tensión superficial se forma una capa uniforme de agua en la parte inferior de la probeta. Así es como se logra tener una humedad uniforme en la cara de las probetas que es sometida a tracción a lo largo de todo el experimento.

DETERMINACIÓN DEL INTERVALO DE PESOS A UTILIZAR EN LOS EXPERIMENTOS.

Primeramente se estableció que las probetas deberían romperse en un intervalo de entre $\frac{1}{2}$ hora y 5 horas, que es un intervalo de tiempo razonable para poder llevar a cabo un experimento. Para lo cual se realizaron algunas pruebas con diferentes cargas.

Debido a que la resistencia del vidrio varia en un intervalo amplio de acuerdo a su historia previa, composición y a las condiciones atmosféricas en las cuales se lleva a cabo la falla, se determino utilizar un método empírico y pragmático para determinar el intervalo de cargas a utilizar en los experimentos. El método fue el siguiente:

Si 4 probetas sometidas a flexión fallaban inmediatamente después de aplicarles cierta carga, esta carga se consideraba mayor a la soportada por el vidrio en su resistencia última. Por lo que se fue disminuyendo gradualmente la carga hasta encontrar una con la que casi todas las probetas resistieran por lo menos 1 minuto para que su tiempo de falla pudiera ser correctamente registrado por el Dispositivo de Flexión Estática. A partir de esa carga, se disminuyó o se aumentó el peso de acuerdo a las condiciones experimentales y al tipo de abrasión y envejecimiento aplicado.

Una vez establecida la carga que sería aplicada en el experimento se determinó que si las probetas se rompían en menos de 30 segundos, su tiempo de rompimiento era considerado como instantáneo, debido a que toma aproximadamente 30 segundos colocar el peso a las 3 probetas sin que estas sufran un impacto debido al posicionamiento de la carga.

Cabe destacar que la carga aplicada en los experimentos es precisamente el peso de los contenedores y de las municiones de plomo registrado en la báscula. Pero adicionalmente el dispositivo ejerce un peso de 0.166 kg sobre la probeta debido al peso propio de los elementos que constituyen la prueba de flexión, como son la barra de peso, el distribuidor de fuerza, el balín y las dos barras de flexión.

DISEÑO DEL MÉTODO DE ABRASIÓN Y ENVEJECIMIENTO APLICADOS

R.E.Mould y R.D.Southwick [7] advierten que la naturaleza y severidad de cualquier daño superficial que pudiera estar presente en el vidrio es cuantitativamente el factor más importante que afecta su valor de resistencia, y que a pesar de ser muy cuidadosos en la selección y manipulación de las probetas de vidrio en las pruebas de flexión, estas normalmente mostrarán daños superficiales de diferentes intensidades y en diversos grados.

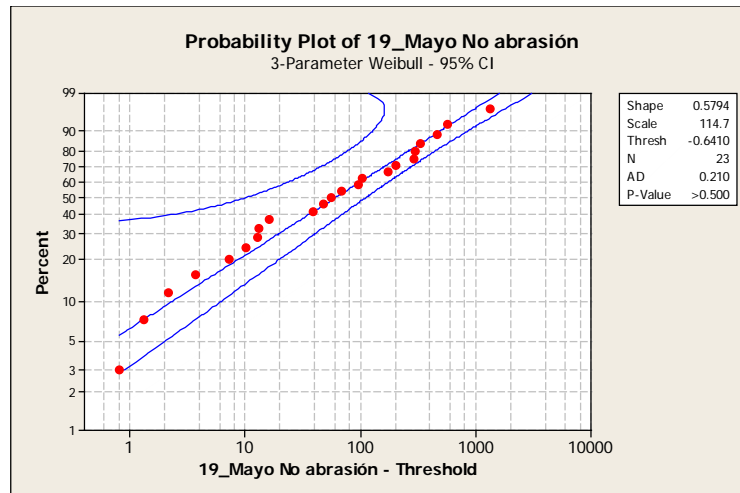
Esto se ve reflejado en una gran variación estadística de los resultados, y la desviación estándar de un grupo de valores de resistencia de probetas supuestamente idénticas suele ser muy grande. Por esta razón, mediciones de resistencia de especímenes con una cantidad incontrolada y desconocida de daño superficial están propensas a una gran variabilidad.

Para comprobar cuanta variabilidad existía entre los tiempos de falla de las probetas de vidrio sin ningún tipo de abrasión y las probetas sometidas al método de abrasión sistemática sugerido por la norma [6], realicé algunos experimentos en el Dispositivo de Flexión Estática con probetas sin abrasión.

En este experimento sin método de abrasión, cada probeta era lijada en los bordes con el fin de eliminar fisuras. Adicionalmente la probeta era minuciosamente revisada bajo el microscopio para descartar aquellas probetas en las que se encontrara cualquier tipo de daño visible obvio.

Se asume que se cuenta con probetas de vidrio de una calidad comercial razonablemente buena. Esto es necesario debido a que el vidrio de mala calidad no tendrá homogeneidad química, y como resultado se tendrán muchos esfuerzos internos, con la consecuente reducción de su resistencia [36].

El análisis estadístico de los resultados de este primer experimento del 19 de mayo del 2008, en donde se aplicaron 3500 gr de carga en la prueba de flexión fueron los siguientes: un coeficiente de correlación (R^2) del 0.997 y un valor bajo del estadístico de Anderson-Darling de 0.664 para la distribución de Weibull 3-parámetros en la prueba de ajuste (ver Capítulo 2, tema: Pruebas de ajuste).



Gráfica 3.1 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas con el procedimiento del 19 de mayo del 2008. Sin abrasión y con 3500 gr aplicados en la prueba de flexión.

Los tiempos de falla de las probetas presentan un buen ajuste a la distribución de Weibull (ver Gráfica 3.1), lo que nos indica que el Dispositivo de Flexión Estática funciona correctamente, pero presentan una desviación estándar mucho más grande que la media (la media de los tiempos de falla de las probetas sin recubrimiento, tratadas con el procedimiento del 19 de mayo del 2008, a las cuales no se les aplicó ningún método de abrasión fue de 180 minutos, y su desviación estándar resultó de 301 minutos). Debido a esto se buscó reducir la variabilidad de los tiempos de falla mediante un método de abrasión y envejecimiento sistemáticos como indica la norma [6]. Según R.E.Mould y R.D.Southwick [7], existen dos posibles métodos para intentar reducir la variabilidad de los datos: usar muestras sin ningún daño superficial o someterlas a algún daño conocido y controlable.

Con el fin de reducir variabilidad la primera proposición resulta ser muy difícil de cumplir ya que en el laboratorio en el cual se realizaron los experimentos solo contamos con portaobjetos con una cantidad incontrolada y desconocida de daño superficial, de los cuales no sabemos nada acerca de su historia previa. Además, en el supuesto caso que pudiéramos utilizar vidrio sin ningún daño superficial, experimentos previos han demostrado que en general, a mayor resistencia, mayor variabilidad. Así es que, mientras el número y magnitud de las grietas presentes en la superficie es reducido, la variación de la resistencia causada por las grietas restantes es aún mayor.

En el vidrio plano normal, Ernsberger [37] contó alrededor de 50,000 sitios con defectos por centímetro cúbico y mostró que los sitios con defectos pueden ser causados por daño mecánico o devitrificaciones superficiales [31]. La devitrificación es el proceso en el cual algunos vidrios inorgánicos no cristalinos pueden transformarse en un sólido cristalino mediante un tratamiento térmico a la temperatura apropiada. Las devitrificaciones superficiales son modificaciones en el arreglo cristalino del vidrio debido a la exposición de este a altas temperaturas[40].

En contraste con el primer método, el segundo parece ser el más viable y efectivo para reducir la variabilidad en la prueba de resistencia para el vidrio. Si alguna forma uniforme y reproducible de daño superficial es infringido sobre la muestra antes de ser probada, y si este daño es más severo que cualquier daño presente previamente en la muestra, la resistencia para todas las muestras puede ser reducida a aproximadamente el mismo valor y reducir considerablemente el valor de la desviación estándar en comparación con el valor que pudiera haberse obtenido sin este daño uniforme y reproducible [7].

Siguiendo especificaciones de la norma ASTM C 158-84, la abrasión se llevó a cabo sobre el área de máximo esfuerzo de tensión superficial en la probeta. Además la norma especifica que tanto la severidad, como la uniformidad de la abrasión deberán ser suficientes para asegurar que la falla se origine sustancialmente en la región de máximo esfuerzo.

R.E.Mould and R.D.Southwick [8] realizaron varios tipos de abrasiones y debido a que no se dispone de un equipo de abrasión por chorro de arena, se decidió realizar un el método de abrasión manual que es utilizado también en este artículo.

PROCEDIMIENTO DE ABRASIÓN Y ENVEJECIMIENTO UTILIZADO.

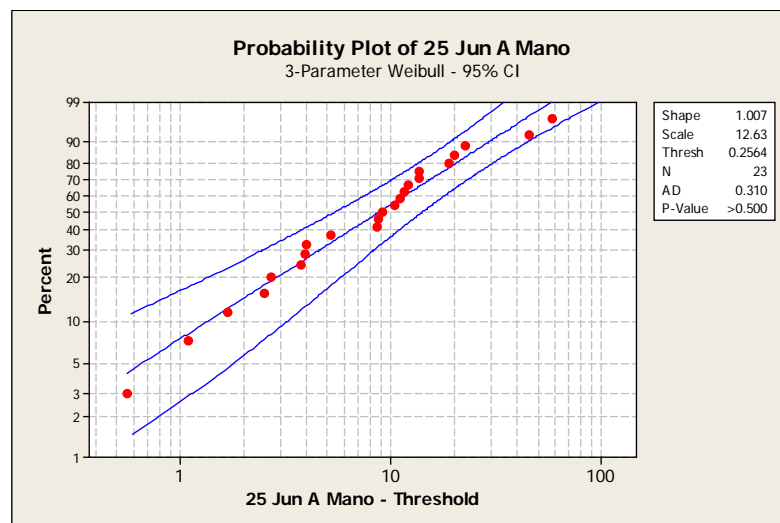
Método de Abrasión manual: Se desliza 4 veces una lija de 120 de ½ pulgada cuadrada sobre el portaobjetos, utilizando los dedos índice y pulgar; rotando la lija 90° en cada pasada, procurando nunca tocar los extremos del portaobjetos. Obteniendo una abrasión con líneas perpendiculares a la dirección de la tensión en el experimento.

Una vez que se estableció este método de abrasión, se encontró un artículo de R.E.Mould[15] en donde se menciona que los cambios en la resistencia del vidrio en la ausencia de esfuerzo, que son encontrados inmediatamente después de realizar una abrasión, se vuelven muy lentos después de 24 horas de exponer a las probetas a la humedad del ambiente. Por lo que después de la aplicación de un procedimiento de abrasión controlado, es necesario llevar a cabo un proceso de envejecimiento [15].

El envejecimiento es un proceso de corrosión debido a la exposición del vidrio a un ambiente con agua, que hace posible que las variaciones en la resistencia del vidrio se vuelvan más lentas y como consecuencia, que se logre aproximar la resistencia a un solo valor.

Este método de envejecimiento fue probado y los resultados son reportados a continuación en el experimento del día 25 de junio del 2008, en donde se aplica un rayado manual con lija y un envejecimiento de 24 horas de exposición al ambiente después del rayado y antes de la prueba de flexión:

Este experimento presenta un coeficiente de correlación (R^2) del 0.992 y un valor bajo del estadístico de Anderson-Darling de 0.832 para la distribución de Weibull 3-parámetros en la prueba de ajuste (ver Capítulo 2, tema: Pruebas de ajuste).



Gráfica 3.2 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas con el procedimiento del 25 de Junio del 2008. Rayado a mano y con 900 gr aplicados en la prueba de flexión.

Los datos presentan un buen ajuste a la distribución de Weibull (ver Gráfica 3.2), pero tienen una desviación estándar ligeramente mayor que la media (la media de los tiempos de falla de las probetas sin recubrimiento, tratadas con el procedimiento del 25 de junio del 2008, las cuales fueron rayadas a mano, fue de 13 minutos y su desviación estándar resultó de 14 minutos). Este resultado dio pie a la búsqueda de un método de abrasión más ambicioso que redujera todavía más la variabilidad de los tiempos de falla, esperando que la media de los datos con la menor variabilidad posible representara de una mejor manera el comportamiento real de los datos obtenidos.

Debido a que la lija era deslizada con la mano, que aplica una fuerza variable en cada rayado se decidió implementar un procedimiento en el cual el rayado se aplicara siempre con la misma fuerza, para lo cual se construyó un aparato que pudiera realizar un tipo de abrasión más uniforme y reproducible siguiendo el principio del método de abrasión sugerido por R.E.Mould y R. D. Southwick. El diseño se explica a continuación:

El aparato de abrasión sistemática (ver figura 3.31), consiste en dos barras de apoyo hexagonales de 30 cm de largo y 2 cm de diámetro. Sobre estas dos barras se colocó una barra de peso que aplica 0.3 kg sobre la probeta mediante una punta de esmerilado fija en uno de los extremos de la barra.

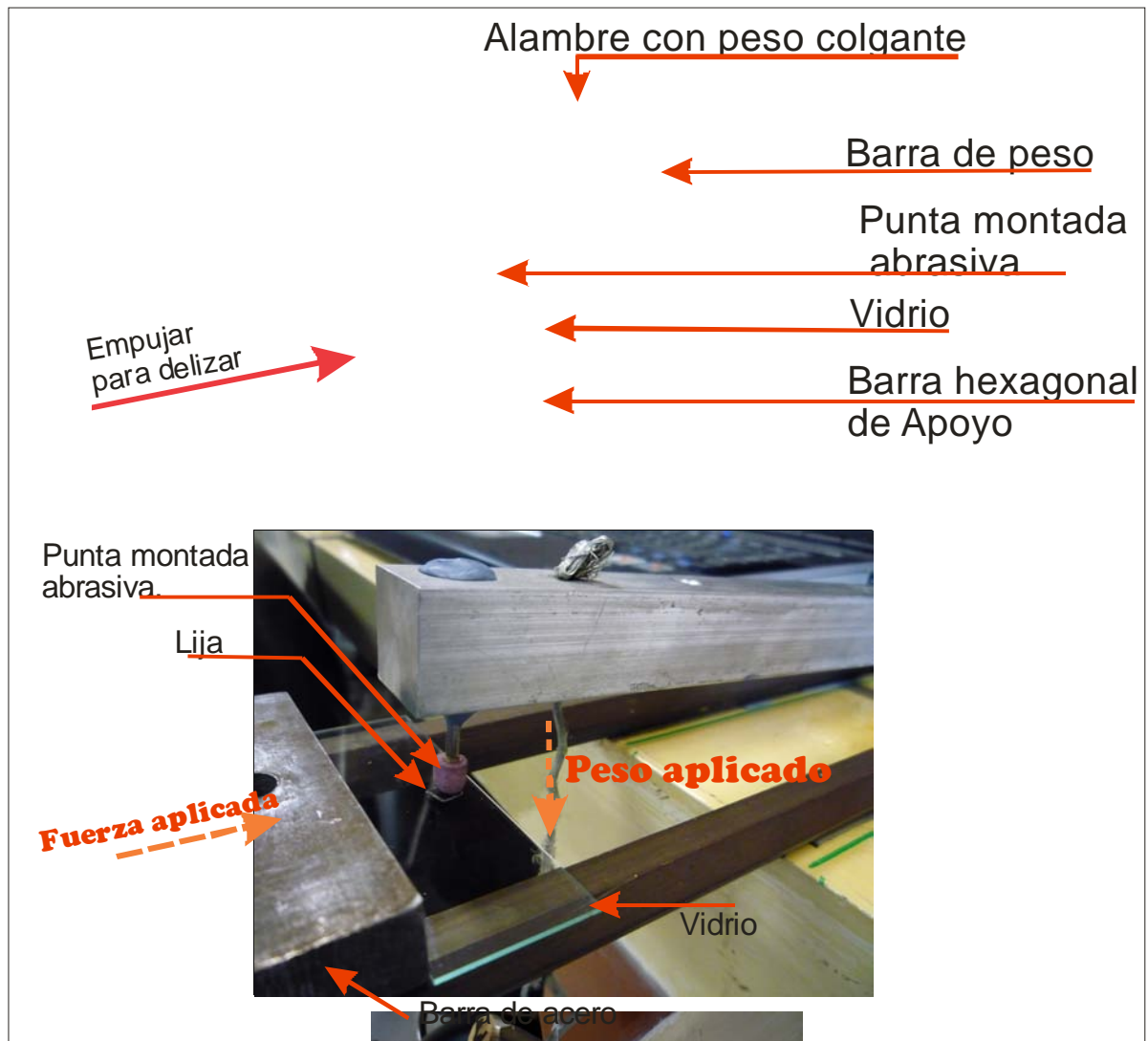


Figura 3.31 Partes del Aparato de Abrasión Sistemática

Una vez construido este aparato se procedió a probar el nuevo método de abrasión sobre las probetas, pero al principio se rayaron todas las probetas con la misma punta montada abrasiva. Después de varios rayados la punta montada se desgastó y el rayado en todas las piezas ya no era uniforme ni reproducible. Entonces se decidió colocar entre la probeta y la punta un pedazo de lija nuevo para cada rayado.

El procedimiento de abrasión se describe a continuación:

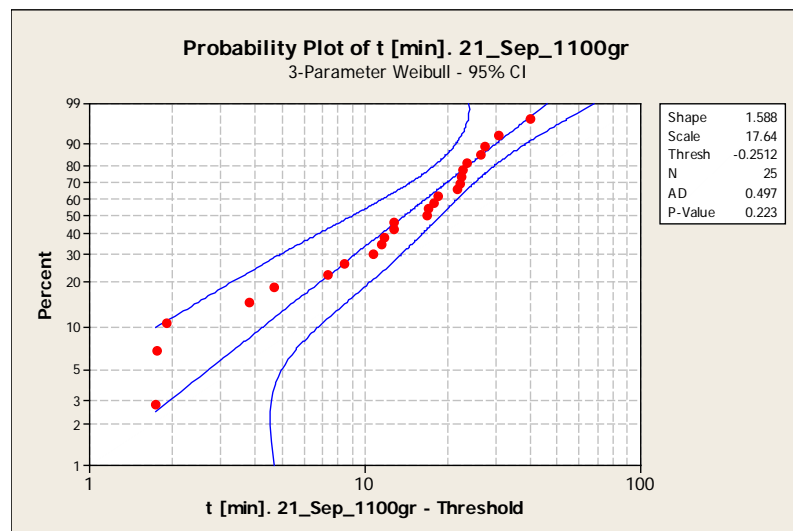
Procedimiento de abrasión:

1. Se toma una probeta previamente marcada y se coloca, en las barras hexagonales.
2. Se coloca un pedazo de lija nuevo del 120 de 4x4 mm en la marca inicial de rayado.
3. Se posiciona la punta montada abrasiva, que está sujeta a la barra de peso sobre el pedazo de lija nueva y se empuja la probeta de vidrio con ayuda de una barra rectangular de acero, a lo largo de la zona destinada para la abrasión.
4. Una vez terminada la abrasión, se levanta la barra de peso y se retira la probeta rayada.

R.E.Mould y R. D. Southwick comprobaron que sumergir las probetas en agua durante 24 horas da como resultado un tratamiento de envejecimiento más reproducible para abrasiones frescas, que el almacenamiento a temperatura ambiente [8]. Por lo que las probetas fueron sumergidas en agua desionizada durante 24 horas después de la abrasión y antes de que se llevara a cabo la prueba de flexión.

En el experimento del 21 de septiembre del 2008, se aplicó una carga de 1400 gr al aparato de flexión y fueron rayadas las probetas con la punta de esmerilado y un pedazo de lija nuevo para cada rayado. Adicionalmente las probetas fueron sumergidas durante 24 horas en agua antes de probarlas en el aparato de flexión estática. Los resultados de los tiempos de falla son los siguientes:

Este experimento presenta un coeficiente de correlación (R^2) del 0.98 y un valor bajo del estadístico de Anderson-Darling de 0.741 para la distribución de Weibull 3-parámetros en la prueba de ajuste.



Gráfica 3.3 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas sin recubrimientos tratadas con el procedimiento del 21 de septiembre, sometidas a una carga de 1100gr en la prueba de flexión.

Los datos presentan un buen ajuste a la distribución de Weibull (ver Gráfica 3.3), y una desviación estándar menor que la media (la media de los tiempos de falla de las probetas sin recubrimiento, tratadas con el procedimiento del 21 de septiembre del 2008, fue de 15.67 minutos, y su desviación estándar resultó de 9.94 minutos), lo que indica que el Aparato de Abrasión Sistemática reduce la variabilidad de los tiempos de falla.

De acuerdo a estos resultados se utilizó para el resto de los experimentos el método en el que se obtuvo la menor dispersión y en el que se llevó a cabo un rayado más uniforme, es decir el procedimiento del 21 de septiembre. En este procedimiento la fuerza de rayado no varía como en el caso del rayado manual. Además, el método de envejecimiento que consisten en sumergir las probetas durante 24 horas en agua antes de la prueba de flexión, es un método recomendado y bien documentado por R.E.Mould y R. D. Southwick [8].

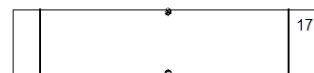
Cabe destacar que otro artículo publicado por R.E.Mould and R.D.Southwick [7] mencionan que un valor muy bajo de resistencia siempre implica daño superficial o grietas severas a pasar de la presencia o ausencia de fatiga estática. Durante los experimentos, si alguna probeta se rompía en menos de 30 segundos se consideraba una falla inmediata y se supone en estos casos que las probetas presentaban un daño superficial importante. Siempre y cuando se estuviera colocando una carga menor a la requerida para alcanzara el valor de la resistencia última del vidrio. Se prepararon 25 probetas de vidrio sin recubrimiento para cada una de las cuatro cargas aplicadas (1100, 1200, 1300 y 1400 gr). Solo se obtuvieron entre 19 y 25 datos de tiempos de falla para cada carga aplicada, debido a que algunas probetas presentaban daño superficial importante pero imperceptible a simple vista y a una complicación que se presentó muy esporádicamente durante las pruebas, como es que al fallar las probetas las piezas caían de tal forma que se atoraban y no se detenía el cronómetro al momento de que ocurría la falla. Se prepararon 15 probetas de vidrio con recubrimiento para cada carga aplicada (1100, 1200 y 1300 gr) debido al tiempo requerido para elaborara las películas delgadas y a que la máquina de *sputtering* es usada por varios estudiantes e investigadores del laboratorio.

DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO APLICADO.

Procedimiento del 21 de septiembre del 2008


1. Observar que la probeta no tenga fisuras o grietas visibles a simple vista y a contraluz. Si presenta fracturas es rechazada.

~ 69 ~



2. Colocar las marcas correspondientes en la probeta:
3. Medir el ancho y el espesor de cada probeta.
4. Se coloca un pedacito de lija del 120 de 4 x 4 mm entre la punta de esmerilado y la probeta.
Realizar el rayado de la probeta con la lija, presionando con la punta de esmerilado, la cual tiene una carga de 0.3 kg. Obteniendo una abrasión con una líneas perpendiculares a la dirección de la tensión en el experimento.
5. Medir la humedad relativa y la temperatura al momento de rayar.
6. Sumergir la probeta en agua desionizada por 24 horas.
7. Colocar las probetas en el dispositivo sin aplicar la carga y hay que dejar que el sistema se estabilice durante 5 min.
8. Se aplica la carga y comienza a correr el cronómetro.

Procedimiento del 23 de octubre del 2008 (preparación previa de las probetas de vidrio a recubrir)

1. Observar que la probeta no tenga fisuras o grietas visibles a simple vista y a contraluz. Si presenta fracturas es rechazado como probeta.
2. Medir el ancho y el espesor de cada probeta.
3. Limpiar las probetas con isopropanol y secarlas con aire comprimido.
4. Colocar las marcas correspondientes: 
5. Se coloca un pedacito de lija del 120 de 4 x 4 mm entre la punta de esmerilado y la probeta.
6. Rayar la probeta con la lija, presionando con la punta de esmerilado, la cual tiene una carga de 0.3 kg. Obteniendo una abrasión con una líneas perpendiculares a la dirección de la tensión en el experimento.
7. Medir la humedad relativa y la temperatura al momento de rayar.
8. Limpiar la probeta con propanol y aire a presión la zona de abrasión.
9. Colocar las muestraran en el porta-sustratos y realizar el depósito de la película de óxido de niobio en el lado en donde se realizó la abrasión.
10. Se deja enfriar la probeta a temperatura ambiente durante 20 min y se sumergen en agua desionizada por 24 horas.

11. Colocar las probetas en el dispositivo sin aplicar carga y dejar que el sistema se estabilice durante 5 min.
12. Se aplica la carga y comienza a correr el cronómetro.

Observaciones durante los procedimientos:

- Se utilizaron portaobjetos prelavados con bordes pulidos.
- Lo que es posible asegurar, al inspeccionar las probetas, es que ninguna fisura en la superficie es mayor en tamaño o profundidad que la abrasión producida.
- Con el procedimiento de abrasión las probetas se rompen sin excepción en la zona de abrasión.
- Las probetas están sumergidas en agua mientras se lleva a cabo la prueba de flexión para tener un mejor control de las condiciones de humedad bajo las cuales se aplica la prueba.

EQUIPO DE SPUTTERING Y CONDICIONES DE DEPÓSITO

Un sistema de *sputtering* magnético CD asistido por plasma consta de los siguientes elementos esenciales:

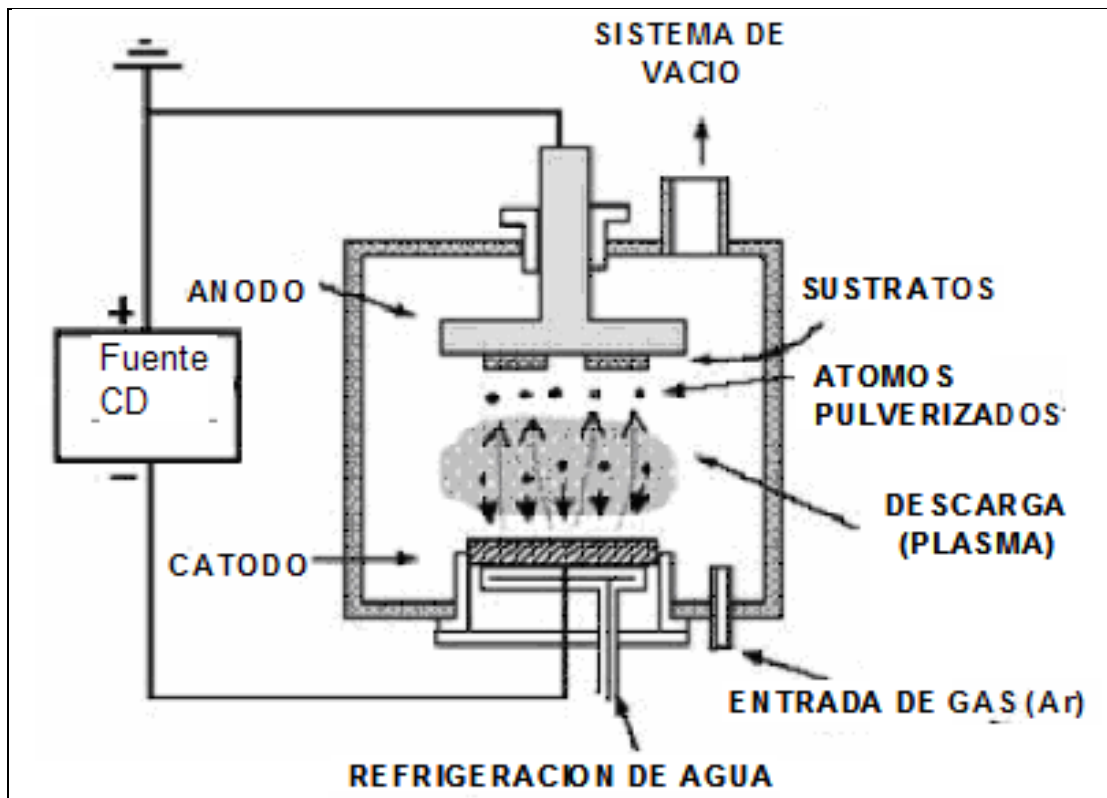


Figura 3.32 Sistema de sputtering magnético CD asistido por plasma

El proceso a seguir para realizar una película delgada de óxido de niobio en la máquina de *sputtering* es el siguiente:

- Se genera un vacío en la cámara.
- La cámara es llenada con gas de argón y oxígeno.
- Se induce una diferencia de potencial entre el ánodo (paredes de la cámara y sustrato) y el cátodo (blanco de Niobio).
- Los electrones fluyen y chocan con los átomos de los gases.
- Se forma un plasma de partículas cargadas que contienen iones y electrones libres capaces de moverse en forma independiente.
- El magneto aumenta la densidad del plasma sobre el blanco por la combinación de campos eléctricos y magnéticos.
- Los iones positivos del plasma bombardean al blanco del cual se arrancan átomos neutros.
- Estos átomos se depositan sobre el sustrato o lugar a recubrir.

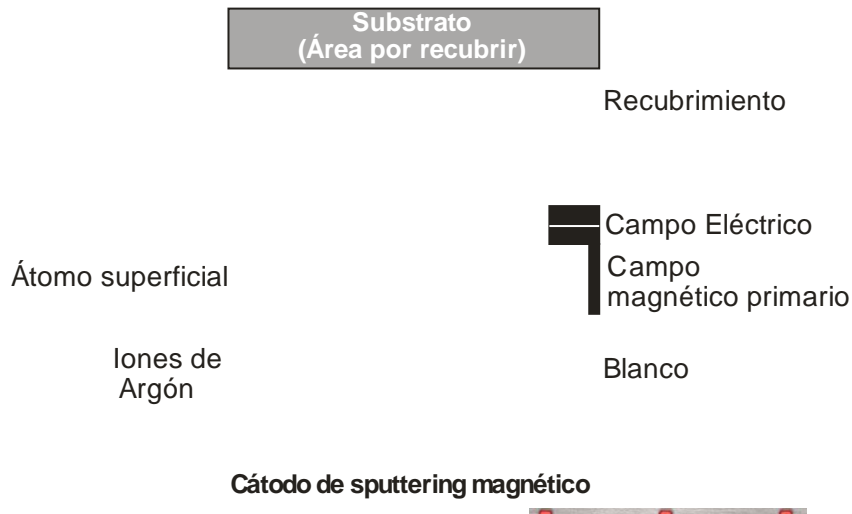


Figura 3.33 Sputtering magnético

CONDICIONES DE DEPÓSITO

- Presión Base = 1.33×10^{-3} Pa
- Presión de trabajo = 3 Pa
- Relación de Flujos O/Ar = 3/10 sccm/sccm
- Potencia de trabajo = 80 Watts

- Distancia entre sustrato y blanco = 5 cm
- Tiempo de depósito = 33 min
- Espesor esperado del depósito = 200 nm

OPERACIÓN DEL EQUIPO Y PROCEDIMIENTO DE DEPÓSITO.

El procedimiento a seguir para depositar una película delgada sobre una de las superficies de la probeta de vidrio fue el siguiente:

Se aisló la cámara de vacío del ambiente y con una bomba mecánica evacuaron los gases, creando un vacío primario dentro de la cámara de alrededor de los 1.33 Pa. Una vez generado el vacío primario se encendió la bomba turbomolecular para continuar evacuando los gases de la cámara. Un medidor de altas presiones denominado medidor iónico es utilizado para verificar que el nivel de presión sea el adecuado para comenzar a depositar. Este equipo alcanza una presión de hasta 1.33×10^{-3} Pa. Esta es la presión base en la que se comienza el procedimiento de depósito.

Una vez que el sistema alcanzó la presión base, se introducen las probetas en el sistema. El sistema tiene una precámara que es adonde se colocan las muestras antes de ser introducidas a la cámara de depósitos. La precámara cuenta con unas pinzas que nos permiten manipular las probetas dentro del sistema.

Las probetas se adhirieron, mediante cinta de carbono de doble cara, a una placa de acero que se atornilla a las pinzas. Fue necesario realizar algunas pruebas para saber que la cinta de carbono debía pegarse solo en las esquinas de las probetas, para que al momento de despegar las probetas, estas sufrieran la menor alteración posible debido a las fuerzas requeridas para despegarlas y que se adhirieran perfectamente a la placa atornillable, ya que si se llegaran a despegar dentro del sistema de vacío es necesario abrir la cámara y comenzar el proceso de encendido del equipo desde el principio.

Una vez colocadas las probetas en las pinzas, estas se introducen en la precámara de vacío, que cuenta con una bomba mecánica para evacuar los gases. Una vez alcanzados los 13.3 Pa en la precámara se abre una válvula de cortina que permite que la cámara de vacío y la precámara estén conectadas. El portamuestras fue colocado frente al blanco de niobio, con una distancia de 5 cm de separación. Entre las probetas y el blanco fue colocado un obturador para evitar un depósito fuera del tiempo. Se verificó el correcto funcionamiento del sistema de enfriamiento del blanco. Una vez colocadas las muestras se procedió a introducir los gases en la cámara de vacío.

El sistema cuenta con un controlador de flujo desde donde fue posible ajustar el flujo de los gases a la proporción requerida, que es de $Ar_2/O_2=10/3$ sccm/sccm. Una vez establecida la proporción de los gases, se permite el flujo de los gases dentro de la cámara, cerrando la válvula de estrangulamiento para restringir el flujo de gas hacia la bomba turbomolecular. Posteriormente hay que justar manualmente la presión por medio de un ajuste milimétrica de la válvula de estrangulamiento hasta tener en la cámara de vacío la presión de trabajo requerida (2.99×10^3 Pa). Después hay que ajustar la fuente de corriente directa a 80 Watts y encenderla. Este flujo de gases y esta corriente eléctrica generan el plasma dentro de la cámara de vacío.

Cuando ya existe plasma en la cámara se mueve el obturador y comienza el tiempo de depósito (se enciende el cronómetro). Una vez cumplido el tiempo de depósito (33 minutos), se apaga la fuente de corriente directa y se detiene el flujo de gases. Se abre la válvula de estrangulamiento. Se cierran las válvulas de los gases y se regresa el portamuestras a la posición de cambio, haciendo vacío en la precámara para introducir las pinzas, y se extraen las muestras del sistema.

Se despegan las muestras de las pinzas, se dejan enfriar las probetas al ambiente durante aproximadamente 20 min. Una vez que las probetas están a temperatura ambiente se colocan en agua desionizada por 24 hrs para ser probadas posteriormente en el dispositivo de flexión estática.

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE

BALL CRATERING

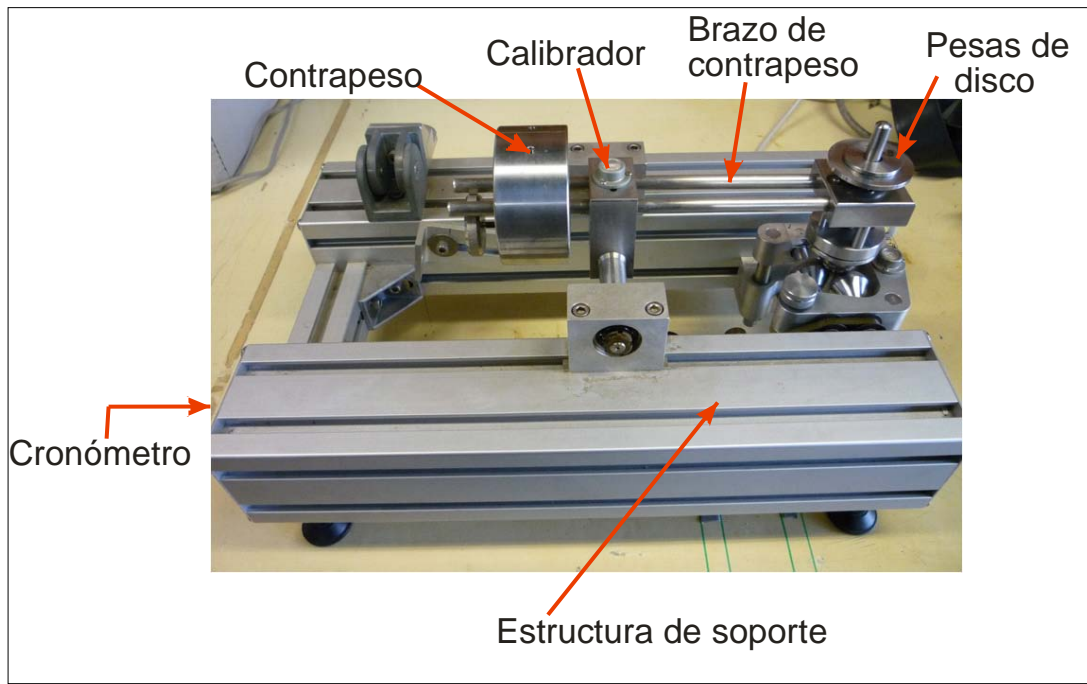


Figura 3.34 Partes que conforman el aparato de Ball Cratering.

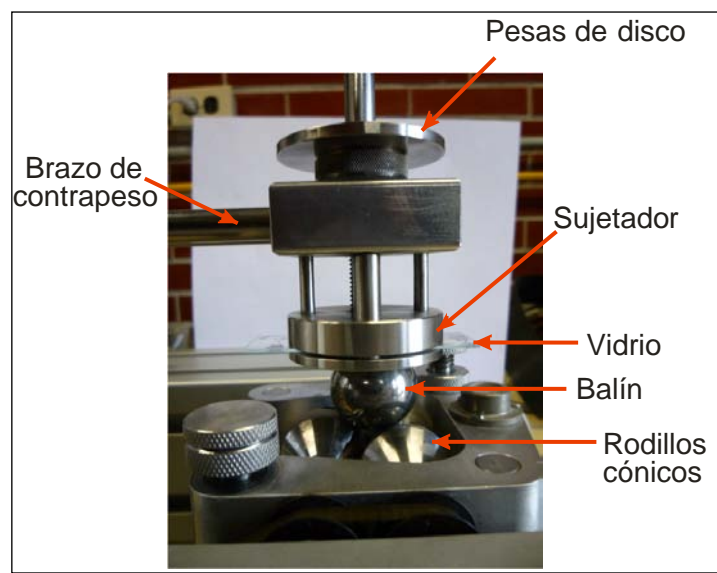


Figura 3.35 Partes del aparato de Ball Cratering

Se realizó un cráter micrométrico por medio de la prueba de Ball Cratering a probetas de vidrio sin recubrimiento utilizando 3 diferentes cargas (21.8, 55.9, y 77.7 gr) y diferente número de revoluciones del balón (20, 40, 60, 80, 100 y 120 revoluciones) con cada carga aplicada.

PROCEDIMIENTO Y OPERACIÓN DEL EQUIPO DE BALL CRATERING:

1. Nivelar el aparato de Ball Cratering ajustando la altura de las patas de apoyo.
2. Calibrar el aparato para que el brazo de contrapeso no agregué carga adicional en la prueba.
3. Colocar la probeta en el sujetador del brazo de contrapeso.
4. Agregar 3 gotas de una suspensión de partículas de diamante en agua (el tamaño aproximado de estas partículas abrasivas es de un micrómetro) entre la bola y los 3 rodillos que la hacen girar.
5. Colocar la carga y comenzar la prueba.
6. Una vez terminada la prueba hay que quitar las pesas colocadas en el brazo de contrapeso.
7. Dibujar las marcas correspondientes que indican donde está el cráter, a que carga y a cuantas revoluciones fue sometido.
8. Observar y medir la marca en el microscopio del durómetro del laboratorio.

Una vez medido el diámetro de los cráteres en el vidrio usando un microscopio óptico, se realizó otra serie de igual número de cráteres pero ahora en las probetas de vidrio recubiertas con la película de óxido de niobio. Para las probetas con película, se siguió el mismo procedimiento para realizar el cráter y para medirlo, excepto que estas probetas presentaron un halo entre el vidrio y la película de una tonalidad diferente a ambos. Para todos los cráteres realicé la medición del ancho aproximado del halo. Además la película depositada sobre el vidrio presentó diferentes tonalidades que representan los diferentes espesores de la película. No es posible mantener un espesor uniforme en la película debido al modo radial en el que se deposita la película en el aparato de *sputtering*, pero se realizó la marca del cráter de cada experimento en la zona que presentaba color morado.

Los cráteres fueron realizados sobre las probetas con película que ya habían sido probadas en el aparato de flexión estática bajo las diferentes cargas.

Los datos de estas mediciones son reportados en forma gráfica en el Capítulo 4 de esta tesis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESISTENCIA A LA FATIGA ESTÁTICA.

Como se tenía proyectado se cumplió con el primer objetivo, puesto que fue diseñado, construido y probado satisfactoriamente el Dispositivo de Flexión Estática que permite medir la resistencia del vidrio al fenómeno de la fatiga estática.

Se utilizó con éxito el método de diseño y se realizaron las iteraciones necesarias hasta obtener la configuración final del Dispositivo de Flexión Estática. Se diseñó y aplicó satisfactoriamente un método de abrasión y envejecimiento adecuado a las probetas antes de someterlas a las pruebas de flexión. Se elaboró el Aparato de Abrasión Sistemática para producir un rayado más uniforme y reproducible que redujo la variabilidad de los tiempos de falla de las probetas considerablemente; debido a que en un primer experimento con probetas sin ningún tipo de abrasión (Procedimiento del 19 de Mayo), se obtuvo una desviación estándar de 301 minutos; por otro lado con la configuración final del aparato de abrasión sistemática se redujo la desviación estándar a un promedio de 25 minutos, lo que demuestra la efectividad del aparato de Abrasión Sistemática.

Una vez construido el Dispositivo de Flexión Estática y diseñada la metodología de abrasión y envejecimiento a seguir, se realizaron pruebas de flexión en las probetas de vidrio sin recubrimiento aplicándoles cuatro cargas diferentes (1100, 1200, 1300 y 1400 gr).

Una vez obtenidos los tiempos de falla para cada probeta, se evidenció mediante las pruebas de mejor ajuste que de entre 11 diferentes posibles distribuciones, el mejor ajuste de los datos lo tiene la distribución de Weibull-3 (ver Anexo 1). Debido a que para esta distribución los tiempos de falla de las probetas obtienen el menor valor del estadístico de Anderson-Darling y el mayor coeficiente de correlación. Los datos se ajustan a una distribución de Weibull-3 en un 97 a 99%. Esto nos indica que el aparato de flexión estática lleva a cabo las pruebas de una manera adecuada ya que los resultados obtenidos coinciden con los reportados en la literatura [4,19,34,44].

Los resultados son similares por ejemplo, a los reportados por R. H. Doremus [19], en cuyos experimentos determina la resistencia media y el coeficiente de correlación de Weibull para la resistencia del vidrio que contiene sosa y cal igual al utilizado en el presente trabajo. En los experimentos de Doremus [19] el coeficiente de correlación R^2 para el ajuste de Weibull varía entre 0.94 y 0.96. En los experimentos llevados a cabo en este trabajo R^2 varía entre 0.93 y 0.97 para la misma distribución de Weibull. Para los tiempos de falla obtenidos durante este trabajo se obtiene un mejor ajuste si se utiliza una variante de la distribución de Weibull, la denominada distribución de Weibull-3 en la cual se obtiene coeficientes de correlación de entre 0.97 a 0.99 de ajuste.

Consecutivamente fueron elaboradas las probetas con el recubrimiento del óxido de niobio y se llevaron a cabo las pruebas de flexión con tres cargas (1100, 1200 y 1300 gr). Una vez obtenidos los tiempos de falla de todas las probetas con y sin recubrimiento se procedió con el análisis.

En cuanto a los resultado obtenidos en la prueba t de pares, se obtuvo un valor de “p” que puede ser analizado de la siguiente manera:

Para el caso en el que se aplica una carga de 1100 gr en la prueba de flexión, el valor de $p=0.054$ es menor al nivel de significancia elegido ($\alpha=0.1$), esto sugiere que los datos no son consistentes con la hipótesis nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$), esto es que, las probetas de vidrio con y sin recubrimiento, para esta carga no se comportan igual.

Un valor de p de 0.054 significa que hay un 5.4 % de probabilidad de que las probetas se comporten igual con y sin el recubrimiento. Por lo que si existe una diferencia estadísticamente significativa en el comportamiento entre las probetas con y sin recubrimiento sometidas a esta carga.

Realizando la misma prueba de t de pares pero ahora con la hipótesis alternativa ($H_a: \mu_1 > \mu_2$) de que el tiempo de fractura de las probetas recubiertas (μ_1) es mayor que el tiempo de fractura de las probetas sin recubrimiento (μ_2), se obtiene un valor $p = 0.027$. Como este valor de p nuevamente es menor que el nivel de significancia elegido, se acepta la hipótesis alternativa que nos indica que si existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias aritméticas de los tiempos de falla de las probetas y que la media de las probetas con recubrimiento es mayor que la media de las probetas sin recubrimiento. Lo que en lenguaje común significa que estadísticamente hablando las probetas recubiertas tardan más tiempo en romperse que las probetas sin recubrimiento, para el caso en el cual se aplicó 1100 gr de carga en la prueba de flexión.

En el caso en el que se aplica una carga de 1200 gr en la prueba de flexión, el valor de p es de 0.133, y a pesar que es mayor al nivel de significancia elegido ($\alpha=0.1$), y que la prueba sugiere que los datos son consistentes con la hipótesis nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$), el valor de p nos indica que hay solo un 13.3 % de probabilidad de que las probetas se comporten igual con y sin el recubrimiento. Por lo que se considera que sí existe una diferencia estadísticamente significativa entre el comportamiento de las probetas con y sin recubrimiento sometidas a esta carga.

Realizando la prueba de t de pares pero ahora con la hipótesis alternativa $H_a: \mu_1(\text{con película}) > \mu_2(\text{sin película})$; se obtiene un valor $p = 0.066$. Como este valor de p es menor que el nivel de significancia elegido ($\alpha=0.1$), se acepta la hipótesis alternativa, lo que nos indica que estadísticamente hablando las probetas recubiertas tardan más tiempo en romperse que las probetas sin recubrimiento, para el caso en el cual se aplicó 1200 gr de carga en la prueba de flexión.

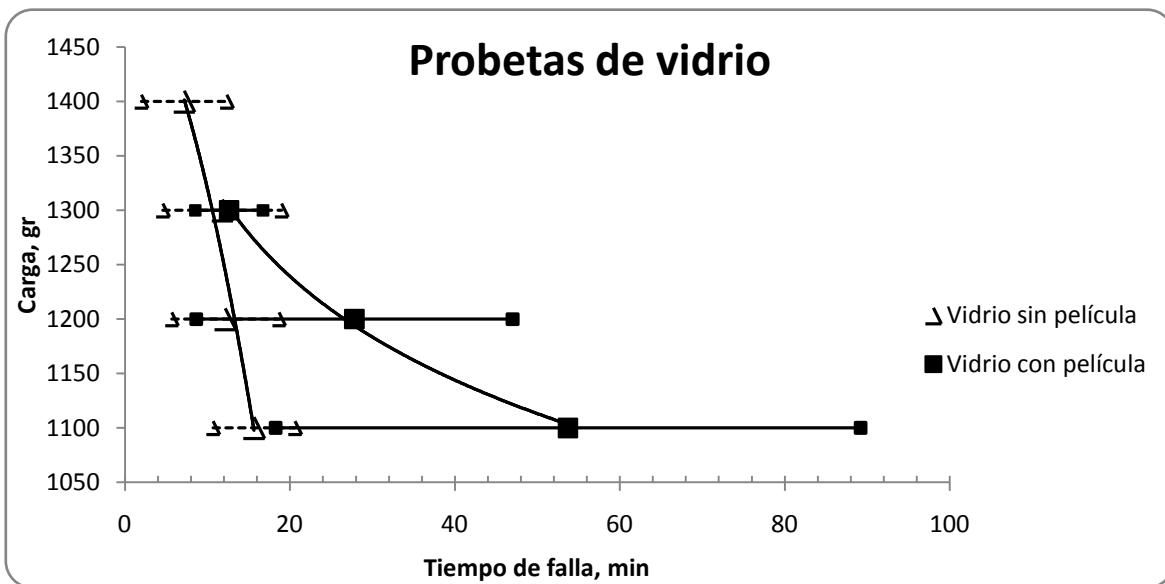
Cuando se aplica una carga de 1300 gr en la prueba de flexión, un valor $p = 0.794$ mayor al nivel de significancia elegido ($\alpha=0.1$), sugiere que los datos son consistentes con la hipótesis nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$), esto es que las probetas de vidrio con y sin recubrimiento, para esta carga se comportan igual. Un valor de p de 0.794 en la prueba de igualdad de medias nos indica que hay un 79.4% de probabilidad de que las probetas se comporten igual con y sin el recubrimiento.

Realizando la misma prueba de t de pares pero ahora con la hipótesis alternativa $H_a: \mu_1(\text{con película}) > \mu_2(\text{sin película})$; se obtiene un valor $p = 0.397$. Este valor de p nos indica que solo hay un 39.7% de probabilidad de que las probetas con recubrimiento resistan más que las probetas sin recubrimiento. Como este valor de p nuevamente es más grande que el

nivel de significancia, se acepta la hipótesis nula, esto quiere decir que las probetas con y sin recubrimiento se comportan igual cuando aplicamos 1300 gr de carga flexionante.

Realizando un análisis general de los resultados obtenidos en la prueba t de pares es posible concluir que existe un aumento del promedio de los tiempos de fractura de las probetas con recubrimiento cuando se flexiona al vidrio aplicando una carga de 1200 y 1100gr, sin embargo, cuando se le aplica una carga de 1300 gr no existe una diferencia estadísticamente significativa en el comportamiento de las probetas con y sin recubrimiento.

Posteriormente se llevó a cabo el análisis gráfico de los resultados obtenidos, para comprobar si efectivamente el depositar una película de óxido de niobio sobre el vidrio aumenta la resistencia de este al fenómeno de la fatiga estática. Este análisis se resume en la Gráfica 4.1.



Gráfica 4.1 Relación existente entre la carga aplicada en la prueba de fatiga estática y el tiempo de falla de las probetas.

En la Gráfica 4.1 cada punto en la curva del vidrio sin película, representa la media aritmética con su intervalo de error de un promedio de 23 tiempos de falla para cada carga aplicada el aparato de flexión.

Para la curva de vidrio con película, cada punto representa la media aritmética con su intervalo de error de un promedio de 14 tiempos de falla de las probetas recubiertas para cada carga aplicada el aparato de flexión.

Los puntos en la Gráfica 4.1 tienen una tendencia similar a los reportados por W. D. Kingery[43] (ver Capítulo 2, Gráfica 2.1), en donde reporta un aumento de la resistencia en dos tipos de vidrio conforme disminuye la carga aplicada.

Es posible observar en la gráfica 4.1 que, como ya se había obtenido en los resultados de la prueba t de pares, existe un aumento del promedio de los tiempos de fractura de las probetas con recubrimiento cuando se flexiona al vidrio aplicando una carga de 1200 y 1100gr, lo que nos indica que el recubrimiento de óxido de niobio protege al vidrio del fenómeno de la fatiga estática a pesar de que tiene un espesor de tan solo 200 nanómetro.

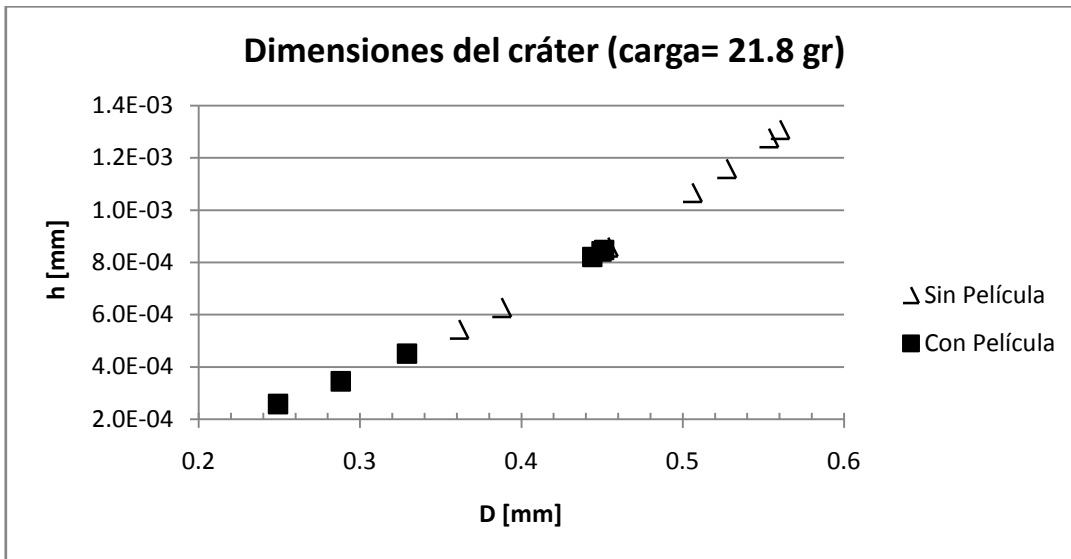
Sin embargo, la protección que proporciona la película disminuye rápidamente conforme se aumenta la carga aplicada, ya que para una carga flexionante de 1100 gr las probetas con recubrimiento resisten en promedio 38 minutos más que las probetas sin recubrimiento, mientras que para una carga de 1200 gr las probetas con recubrimiento resisten un promedio de 15 minutos más que las probetas sin recubrimiento (ver Gráfica 4.1). Pero para el caso en el que se aplican 1300gr de carga en la prueba de flexión, el comportamiento de las probetas con y sin recubrimiento no difiere significativamente en promedio.

Con los resultado obtenidos en estas pruebas, podemos concluir que con una película delgada de óxido de niobio de 200 nanómetro de espesor, el vidrio es más resistente al fenómeno de la fatiga estática siempre y cuando la carga de flexión aplicada sea menor a los 1300gr.

Un tema que pudiera ser retomado para investigaciones posteriores es el de buscar incrementar aún más la resistencia del vidrio, aumentando el espesor del recubrimiento; sin que el vidrio pierda totalmente su capacidad de transmisión en la región del visible.

DESGASTE ABRASIVO

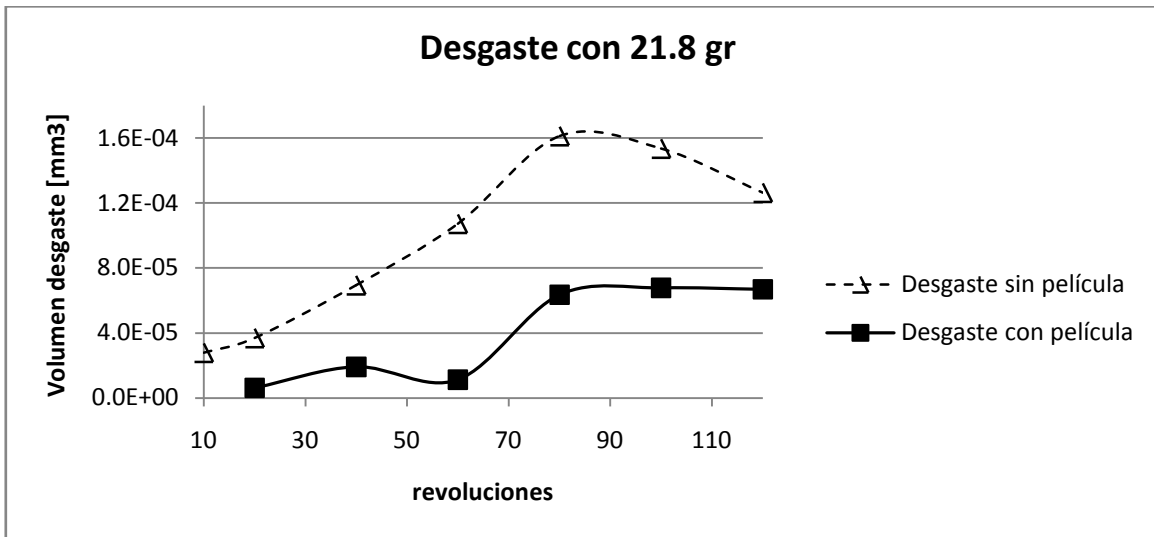
Se realizaron pruebas de desgaste abrasivo en el aparato de Ball Cratering aplicando 3 diferentes cargas (21.8, 55.9 y 77.7 gr). Estas cargas fueron elegidas debido a que el aparato cuenta con pesas de estas denominaciones y a que dicha carga genera un cráter lo suficientemente pequeño para observar los efectos de la película en la probeta y para poder ser medido en el microscopio del durómetro, y al mismo tiempo el cráter es lo suficientemente grande para poder ser identificado a simple vista. La siguiente gráfica nos muestra el comportamiento representativo para las diferentes cargas aplicadas en las pruebas del desgaste (ver Anexo 2):



Gráfica 4.2 Relación diámetro (D) & profundidad del cráter (h) de las probetas con y sin recubrimiento, aplicando un peso de 21.8 [gr] en la prueba de Ball Cratering.

En las gráficas, es posible apreciar que para las cargas aplicadas en el aparato de Ball Cratering la relación diámetro versus la profundidad del cráter es menor para las probetas recubiertas, es decir que aplicando el mismo número de revoluciones para producir el desgaste, se produce un cráter de diámetro menor y de menor profundidad en las probetas con el recubrimiento de óxido de niobio. Lo cual nos indica que el recubrimiento protege al vidrio del desgaste abrasivo.

Una vez obtenidos los valores del volumen de desgaste para cada prueba (Ver Capítulo 2 en el tema de “Medición del desgaste por medio del sistema de Ball Cratering”), se procedió a graficar el volumen de desgaste en las probetas con y sin recubrimiento para diferente número de revoluciones. La gráfica 4.3 nos muestra el volumen de desgaste de las probetas para una carga de 21.8 gr:



Gráfica 4.3 Volumen de desgaste en las probetas con y sin recubrimiento para diferente número de revoluciones aplicando un peso de 21.8 [gr] en el aparato de Ball Cratering.

Los resultados del volumen de desgaste para las demás cargas aplicadas pueden ser consultados en el Anexo 2.

Para la mayoría de los casos, el desgaste que sufre el vidrio con recubrimiento solo representa el 30% del desgaste total del vidrio sin recubrimiento. Es decir que el vidrio recubierto con una película delgada de óxido de niobio, se desgastó aproximadamente un 70% menos para la mayoría de las pruebas. Lo que nos indica que la película delgada de óxido de niobio es una protección efectiva para el vidrio contra el desgaste abrasivo.

Es interesante apreciar que contrario a lo que se esperaba, que es que la bola penetrara más allá del espesor de la película (200 nanómetros) y que cuando se estuviera desgastando solo superficies de vidrio en ambos casos, los valores de volumen desgastado para las probetas con y sin recubrimientos fueran los mismos. Sin embargo, aún después de que la profundidad del cráter es mucho mayor a los 200 nanómetros, las probetas con el recubrimiento presentan un menor volumen de desgaste. Esto debido posiblemente a que durante el proceso de desgaste, algunas partículas de óxido de niobio no simplemente son arrancadas de la probeta, sino que penetran en la estructura del vidrio y por esto siguen protegiendo del desgaste a la probeta de vidrio. Para saber con certeza que es lo que sucede realmente se requiere de una investigación más profunda de este fenómeno en particular.

CONCLUSIONES

En conclusión puede afirmarse que se cumplió con los objetivos planteados, puesto que fue diseñado, construido y probado el Dispositivo de Flexión Estática. Este dispositivo proporciona datos experimentales confiables y útiles para conocer la resistencia del vidrio al fenómeno de la fatiga estática, mediante la medición de los tiempos de fractura de las probetas. Queda corroborado que es necesario aplicar un método de abrasión y envejecimiento sistemático antes de llevar a cabo las pruebas de flexión en el dispositivo para poder reducir la variabilidad de los datos obtenidos.

Acerca de las pruebas de flexión, es posible concluir que existe un aumento en los tiempos de falla de las probetas con recubrimiento, lo que nos indica que, a pesar del daño infringido en las probetas de vidrio debido a la abrasión y la corrosión a la que fueron sometidas antes de ser recubiertas, una película delgada de óxido de niobio de 200 nanómetros de espesor depositada sobre la superficie dañada del vidrio, funciona como una barrera anticorrosiva transparente que lo protege de los efectos de la humedad y aumenta su resistencia.

Acerca del comportamiento del recubrimiento se puede concluir que mientras menos carga apliquemos, mayor es la protección que proporciona al vidrio, tomando en cuenta que existe un límite de carga para que la película marque una diferencia en la resistencia del vidrio.

En este trabajo queda justificado el hecho de que depositar una película delgada de óxido de niobio sobre la superficie del vidrio lo protege de la degradación medioambiental, aumentando su resistencia a la fractura sin que disminuya de manera importante su buen espectro de transmisión en la región del visible.

Gracias a la prueba de Ball Cratering, ha sido probado que el vidrio recubierto con una película delgada de óxido de niobio presenta una mayor resistencia al desgaste abrasivo que el vidrio sin recubrimiento. Debido a que para el mismo número de revoluciones y la misma carga aplicada, el volumen de desgaste de las probetas con recubrimiento representa una tercera parte del volumen de desgaste del vidrio sin recubrimiento. Por lo que podemos concluir que la película de óxido de niobio proporciona al vidrio una protección bastante efectiva contra el desgaste abrasivo.

Una conclusión general de esta tesis, que puede ser de interés y gran utilidad para el sector industrial, es que depositar una película delgada de algún óxido metálico sobre un objeto o utensilio de vidrio prolonga su tiempo de vida útil.



ANEXO 1

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE AJUSTE.

ESTADÍSTICOS DE LA PRUEBA DE AJUSTE

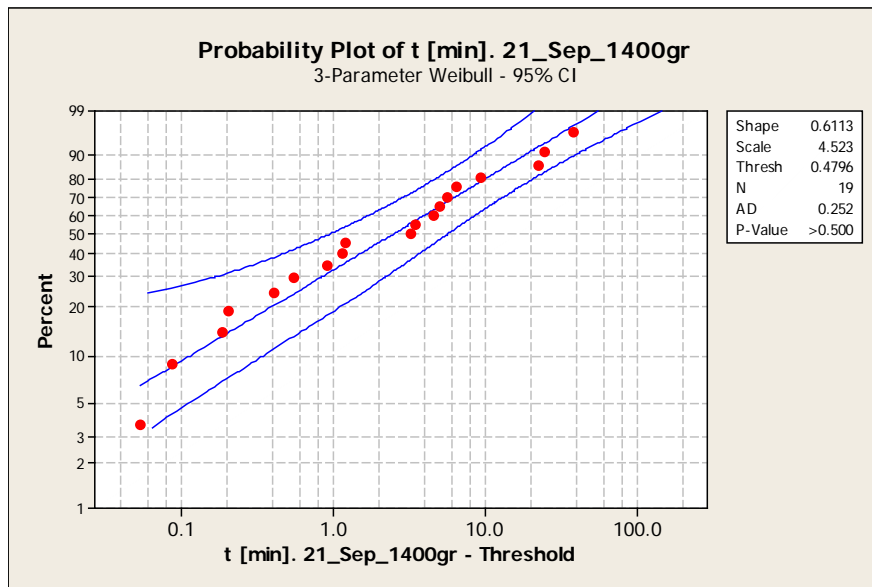
Procedimiento del 21 de Septiembre	Carga: 1400 gr		Carga: 1300 gr		Carga: 1200 gr		Carga: 1100 gr	
	A-D	R ²	A-D	R ²	A-D	R ²	A-D	R ²
Distribución								
Weibull	1.890	0.931	1.378	0.965	1.452	0.959	0.949	0.971
Log normal	0.984	0.975	0.829	0.981	0.999	0.980	1.692	0.934
Exponencial	2.921	*	2.767	*	1.247	*	2.897	*
Loglogistic	1.032	0.969	0.921	0.973	1.161	0.972	1.705	0.932
3-Parameter Weibull	<u>0.785</u>	<u>0.996</u>	<u>0.789</u>	<u>0.990</u>	<u>0.897</u>	<u>0.988</u>	<u>0.741</u>	<u>0.979</u>
3-Parameter Log normal	0.842	0.989	0.813	0.982	0.930	0.982	<u>0.713</u>	<u>0.987</u>
2-Parameter Exponencial	2.085	*	1.598	*	1.203	*	2.603	*
3-Parameter Loglogistic	0.907	0.984	0.883	0.975	1.039	0.977	0.759	0.983
Valor Extremo más pequeño	9.128	0.705	9.527	0.782	5.258	0.807	1.699	0.941
Normal	3.411	0.813	3.223	0.878	2.009	0.899	0.724	0.983
Logistic	3.064	0.819	3.215	0.874	1.933	0.899	0.737	0.980

Tabla 1A.1 Resultados de la prueba "Distribution ID plot (Right Censoring)" del software estadístico MINITAB. Valores del estadístico de Anderson-Darling (A-D) y del coeficiente de correlación (R²) para cada carga aplicada. Probetas SIN recubrimiento.

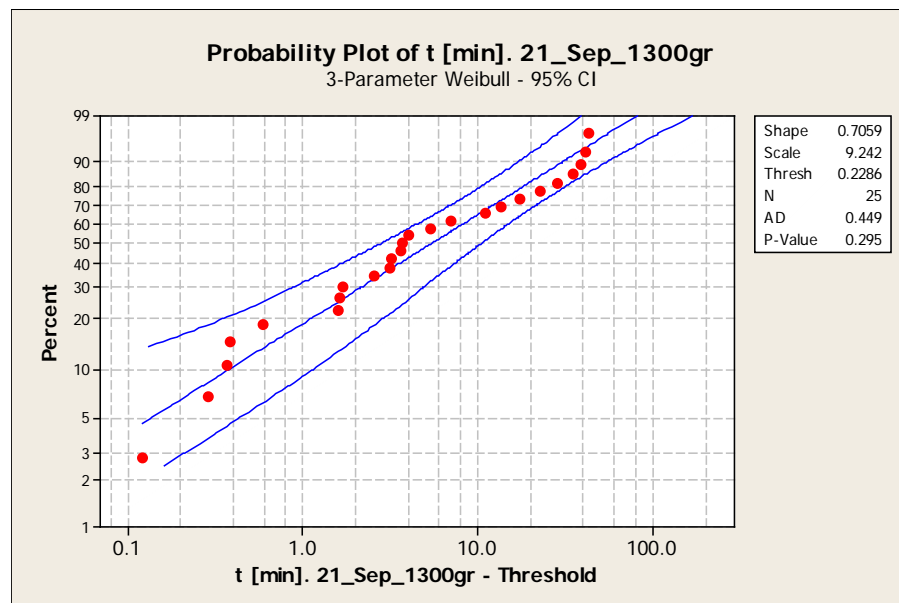
Procedimiento del 23 de Octubre	Peso: 1300 gr		Peso: 1200 gr		Peso: 1100 gr	
	A-D	R ²	A-D	R ²	A-D	R ²
Distribución						
Weibull	1.756	0.911	1.346	0.965	1.623	0.957
Log normal	2.418	0.847	1.020	0.989	1.289	0.968
Exponencial	2.389	*	2.072	*	3.461	*
Loglogistic	2.373	0.849	1.050	0.986	1.347	0.965
3-Parameter Weibull	<u>1.244</u>	<u>0.972</u>	<u>1.010</u>	<u>0.989</u>	<u>1.295</u>	<u>0.973</u>
3-Parameter Log normal	1.249	0.969	<u>1.009</u>	<u>0.990</u>	<u>1.281</u>	0.968
2-Parameter Exponencial	2.642	*	1.710	*	1.784	*
3-Parameter Loglogistic	1.300	0.962	1.034	0.987	1.320	0.965
Valor Extremo más pequeño	1.498	0.958	6.369	0.737	6.459	0.774
Normal	1.251	0.969	2.415	0.836	2.428	0.867
Logistic	1.307	0.962	2.128	0.842	2.349	0.868

Tabla 1A.2 Resultados de la prueba "Distribution ID plot (Right Censoring)" del software estadístico MINITAB. Valores del estadístico de Anderson-Darling (A-D) y del coeficiente de correlación (R²) para cada carga aplicada. Probetas CON recubrimiento.

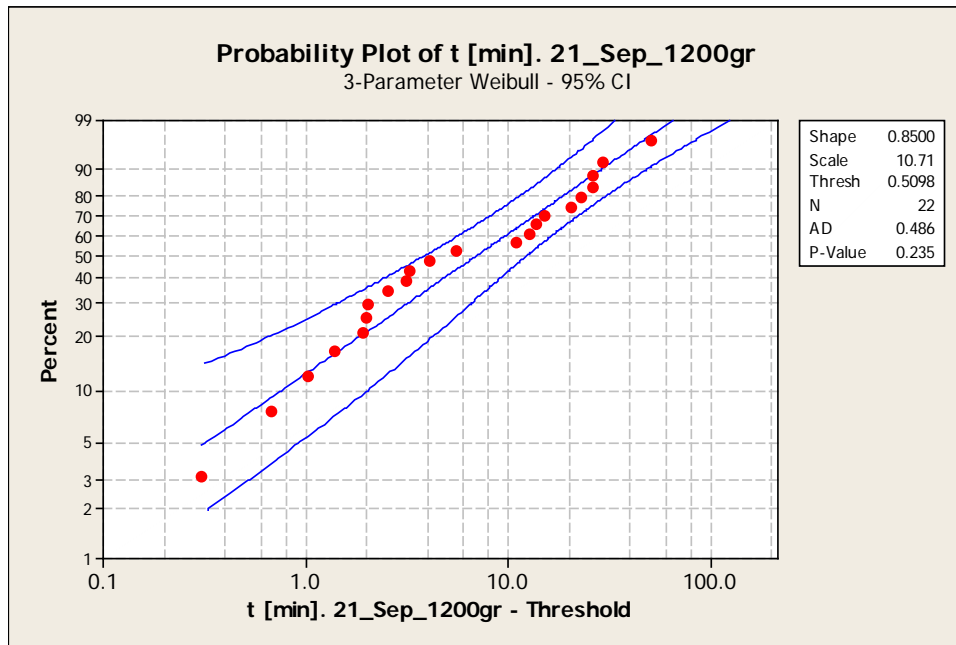
RESULTADOS GRÁFICOS DE LA DISTRIBUCIÓN WEIBULL-3 PARÁMETROS.



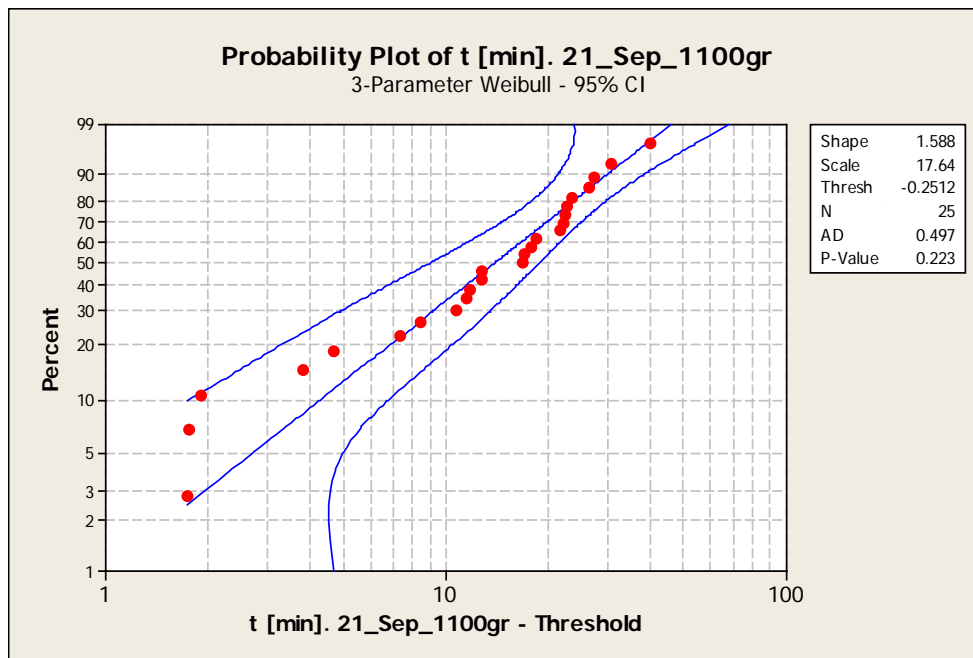
Gráfica 1A.1 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas sin recubrimientos tratadas con el procedimiento del 21 de septiembre, sometidas a una carga de 1400gr en la prueba de flexión.



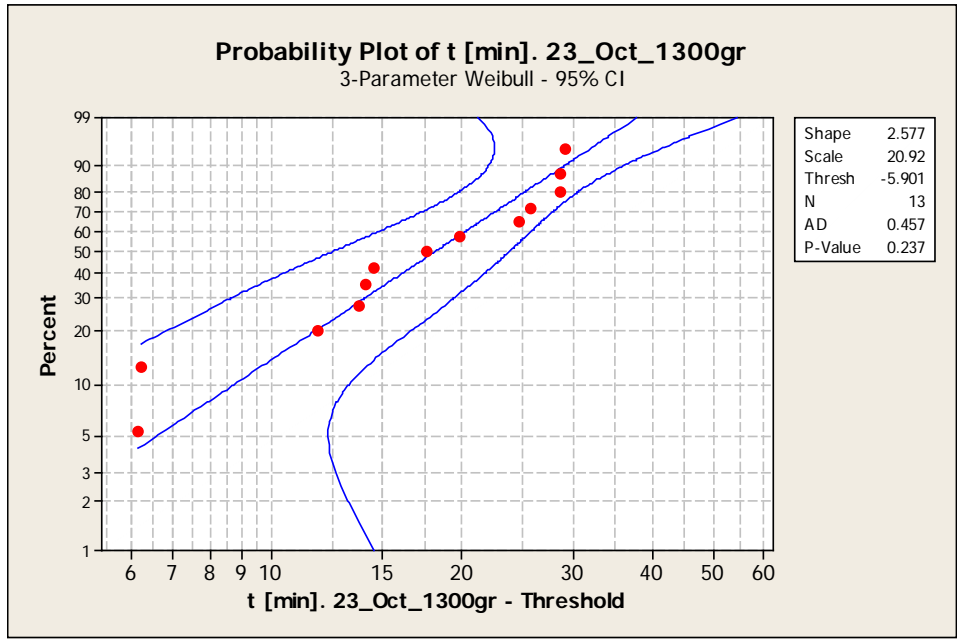
Gráfica 1A.2 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas sin recubrimientos tratadas con el procedimiento del 21 de septiembre, sometidas a una carga de 1300gr en la prueba de flexión.



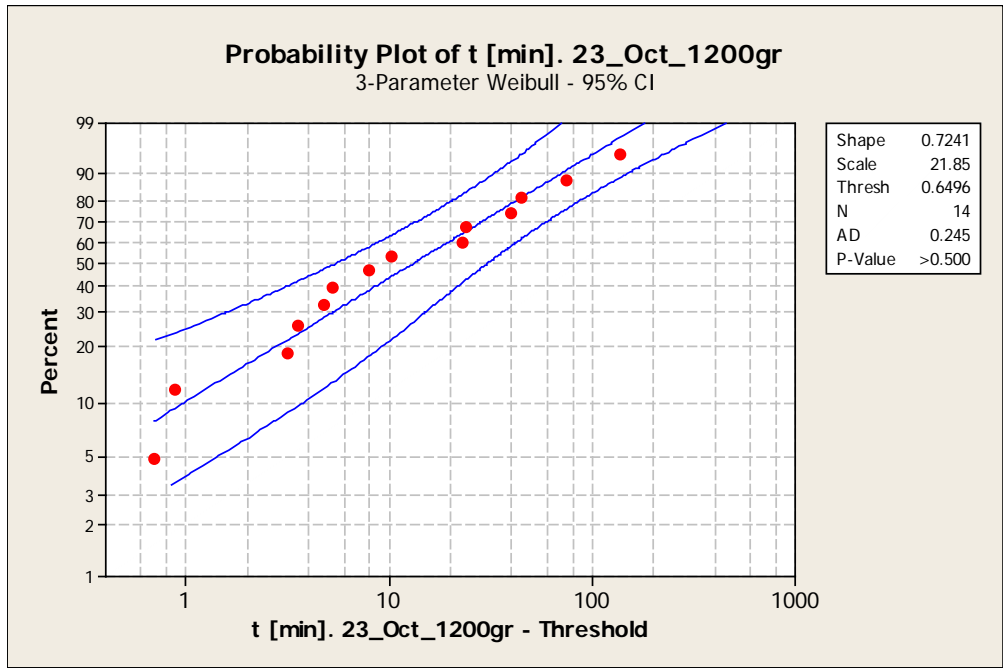
Gráfica 1A.3 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas sin recubrimientos tratadas con el procedimiento del 21 de septiembre, sometidas a una carga de 1200gr en la prueba de flexión.



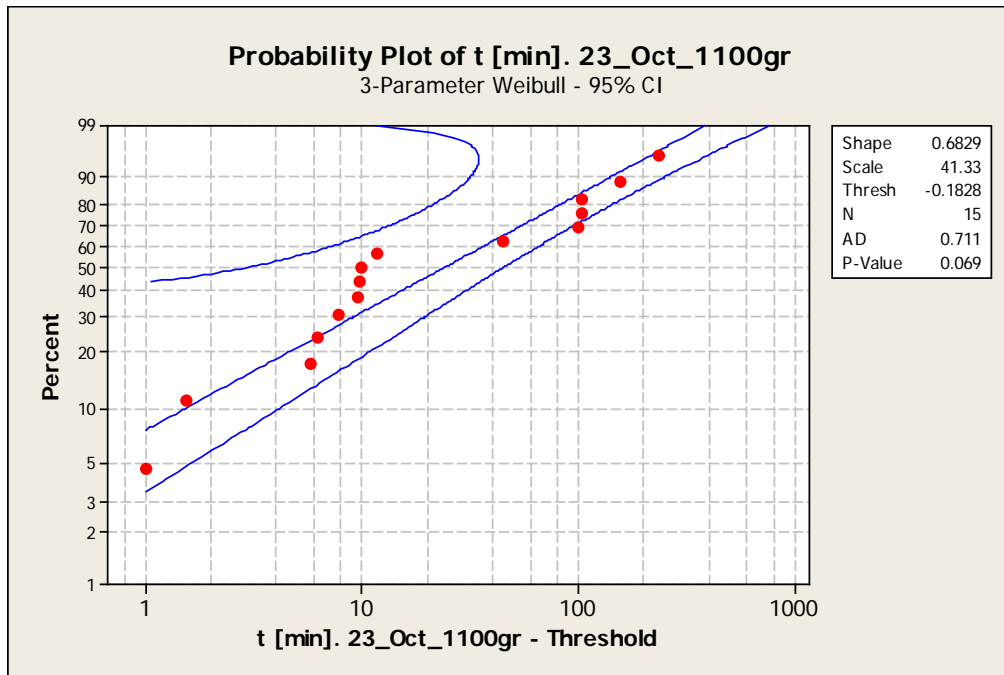
Gráfica 1A.4 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas sin recubrimientos tratadas con el procedimiento del 21 de septiembre, sometidas a una carga de 1100gr en la prueba de flexión.



Gráfica 1A.5 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas con recubrimientos tratadas con el procedimiento del 23 de octubre, sometidas a una carga de 1300gr en la prueba de flexión.



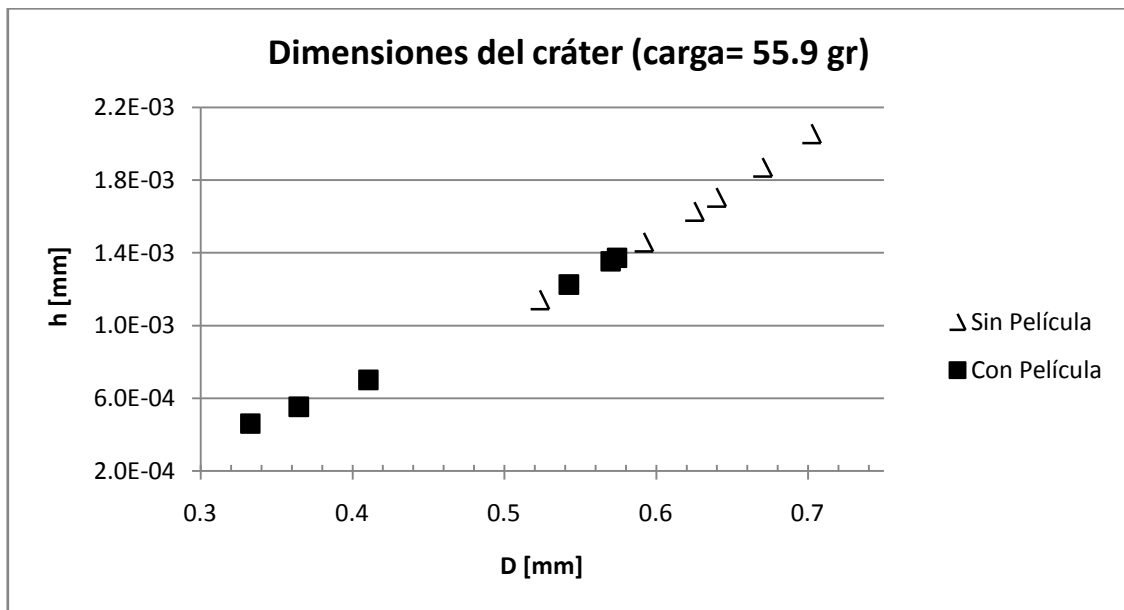
Gráfica 1A.6 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas con recubrimientos tratadas con el procedimiento del 23 de octubre, sometidas a una carga de 1200gr en la prueba de flexión.



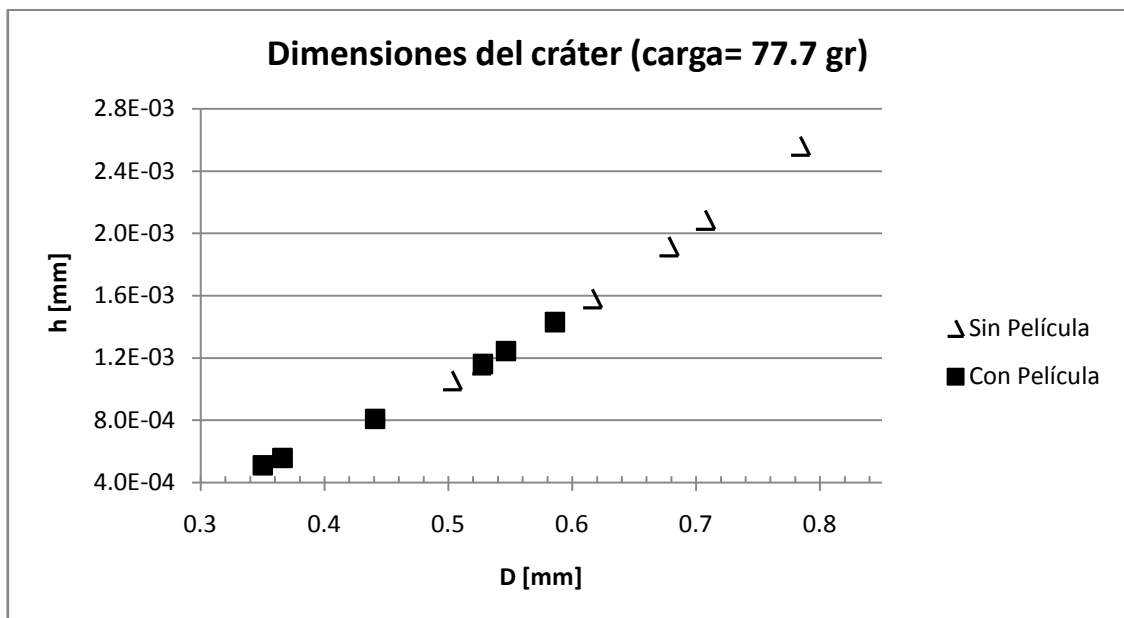
Gráfica 1A.7 Gráfica de Probabilidad de Weibull-3 parámetros para los tiempos de falla de las probetas con recubrimientos tratadas con el procedimiento del 23 de octubre, sometidas a una carga de 1100gr en la prueba de flexión.

ANEXO 2

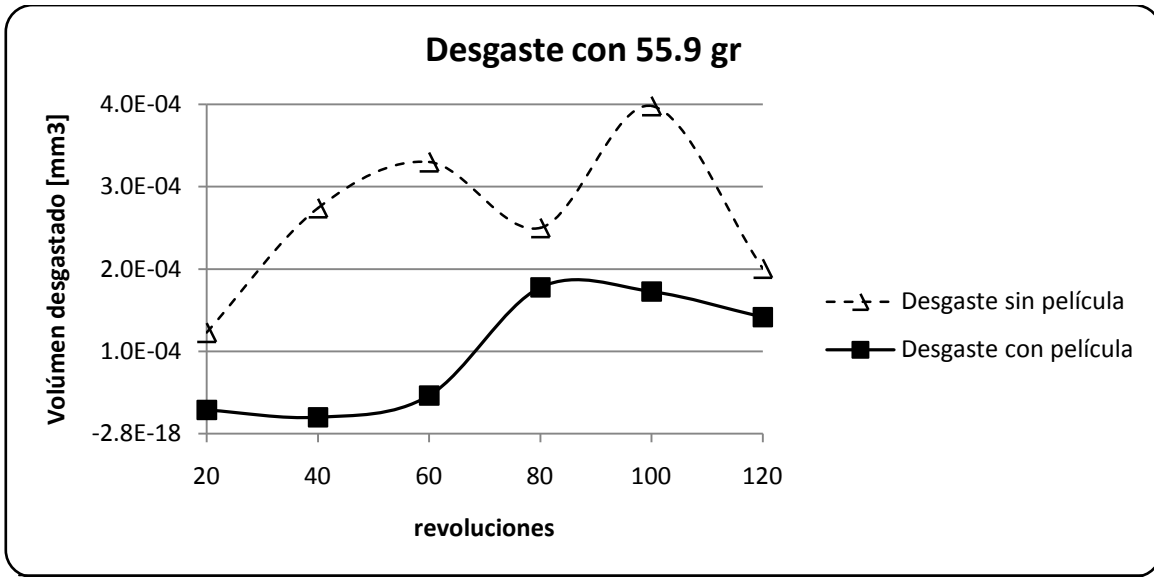
PRUEBAS DE DESGASTE ABRASIVO CON EL APARATO DE BALL CRATERING.



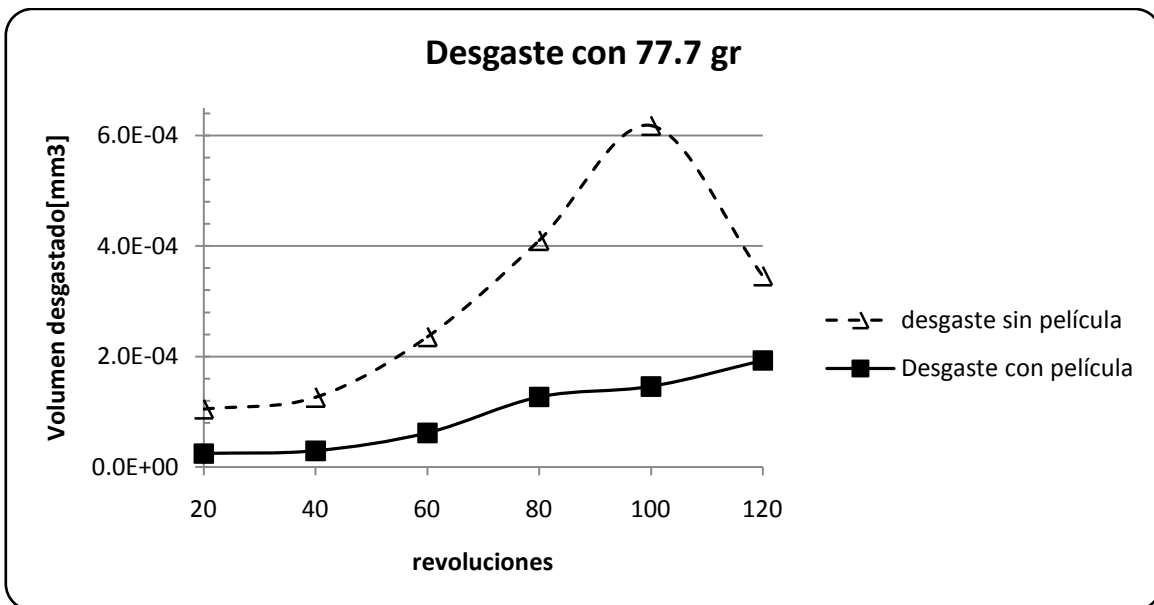
Gráfica A2.1 Relación diámetro (D) & profundidad del cráter (h) de las probetas con y sin recubrimiento, aplicando un peso de 55.9 [gr] en la prueba de Ball Cratering.



Gráfica A2.2 Relación diámetro(D) & profundidad del cráter(h) de las probetas con y sin recubrimiento, aplicando un peso de 77.7 [gr] en la prueba de Ball Cratering.



Gráfica A2.3 Volumen de desgaste en las probetas con y sin recubrimiento para diferente número de revoluciones aplicando un peso de 55.9 [gr] en el aparato de Ball Cratering.



Gráfica A2.4 Volumen de desgaste en las probetas con y sin recubrimiento para diferente número de revoluciones aplicando un peso de 77.7 [gr] en el aparato de Ball Cratering.

REFERENCIAS

1. S.M. Wiederhorn and L.H. Bolz, "*Stress corrosion and static fatigue of glass*", Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234, Journal of American Ceramic Society, October 1970.
2. S.M. Wiederhorn, "*A chemical interpretation of static Fatigue*", Inorganic Materials Division, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234, Journal of American Ceramic Society, Vol.55, No.2. February 1972.
3. Pascual, Roberto, "*Crecimiento y estructura de recubrimientos*", Metallurgical Consulting Services, Calgary, Alberta, Canadá.
4. Askeland Donald R., Phule Pradeep P., "*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*", Editorial Thomson 97 internacional, 2004.
5. Bryce Sydney Richards, "*Novel Uses of Titanium Dioxide for Silicon Solar Cells*", Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052, Australia.
6. "*Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture)*", ASTM Designation: C 158 – 84 (Reapproved 1989).
7. R.E.Mould and R.D.Southwick, "*Strength and Static Fatigue of Abraded Glass Under Controlled Ambient Conditions: I, General Concepts and Apparatus*", Preston Laboratories, Incorporated, Butler, Pennsylvania; Journal of The American Ceramic Society, (1959).
8. R.E.Mould and R.D.Southwick, "*Strength and Static Fatigue of Abraded Glass Under Controlled Ambient Conditions: II, Effect of Various Abrasions and the Universal Fatigue Curve*", Preston Laboratories, Incorporated, Butler, Pennsylvania; Journal of The American Ceramic Society, (1959).
9. Jair Giovanni Ramírez González, , Tesis de Maestría: "*Biocompatibilidad de Películas Delgadas de Óxido de Niobio Depositadas por Sputtering sobre Acero Inoxidable AISI 316L*", Bogotá, Colombia 2008.
10. Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, "*Handbook of sputter deposition technology*". Noyes Publications, U.S.A. 1992.
11. "*Influence of Water on Crack Growth in Glass*", Una recopilación preparada por Edwin Fuller, William Luecke, and Stephen Freiman, 1999.
12. Robert J. Beaver, Barbara M. Beaver; "*Introducción a la Probabilidad y Estadística*", décimo segunda edición, Editorial THOMSON.

13. Cástor Guisande González, Antonio Vaamonde Liste, *"Tratamiento de Datos"*, Editorial Díaz De Santos, 2007.
14. Olaya Flores, Jhon Jairo, *"Recubrimientos de Nitruros Metálicos Depositados con la Técnica de Sputtering Asistido con Campos Magnéticos Variables"*, Tesis de Doctorado en ingeniería. Facultad de química, UNAM (2005).
15. R.E.Mould, *"Strength and Static Fatigue of Abraded Glass Under Controlled Ambient Conditions: III, Aging of Fresh Abrasions"*; Journal of The American Ceramic Society, Vol 43, No.3, 1960.
16. A.J. Holland and W. E. S. Turner, *"Effects of Sustained Loading on Breaking Strength of Sheet Glass,"* J. Soc. Glass Technol., 24 [101] 46-57T (1940).
17. T.C. Baker and F.W.Preston, *"Fatigue of Glass Under Statics Loads"*, J. Appl. Phys., 17 [3] 170-78 (1946).
18. C. Gurney and S. Pearson, *"Effects of Surrounding Atmosphere on Delayed Fracture of Glass,"* Proc. Phys. Soc. (London), 62 [356B] 469-76 (1949).
19. Doremus Robert H., *"Glass Science"*, segunda edición, Editorial John Wiley & Sons Inc., USA 1994.
20. Arun K. Varshneya, *"Fundamentals of Inorganic Glasses"* ed. Academic Press, INC. 1994.
21. J.ZARZYCKI, *"Glasses and the vitreous state"*, Ed. Cambridge University Press.
22. H.K. PULKER, *"Coatings on Glass"*, Second revised edition, Ed. ELSEVIER, 1999.
23. LOUIS GRENET, *"Mechanical Strength of Glass"* Bull. Soc. Enc. Industr. Nat. Paris (Ser. 5), 4,838-48 (1899).
24. M. Faraday, Phil. Trans.,147 (1857)145.
25. R. Nahrwold, Arm. Physik, 31 (1887) 467.
26. A. Kundt, Arm. Physik, 34 (1888) 473.
27. W.R. Grove, Phil. Trans Roy. Soc. London, 142(1852)87.
28. J. Plücker, Pogg. Arm. 103 (1858) 88.
29. P. Wright, Am. J. Sci., 13 (1877) 49.
30. G.K. Wehner and G.S. Anderson, in L.I. Maissel and R. Glang, (Eds.), *"Handbook of Thin Film Technology"*, McGraw-Hill, 1970, Chapter 3; L. Maissel, ibid, Chapter 4.
31. Horst Scholze, *"Glass, Nature, Structure and Properties"*, Ed. Springer-Verlag.
32. Anderegg, F.O., *"Strength of glass fibre"*. Ind. Eng. Chem.31 (1939) 290-298.

33. Hasegawa, H.; Nishihama, K.; Imaoka, M., "Quick loading strength of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass fibers". J. Non-Cryst. Solids 7 (1972) 93-102.
34. Doremus, R. H., "Fatigue in soda-lime silice glass: influence of surface treatment". J. Master. Sci. 15 (1980) 2959-2964.
35. Okal, Y.; Wahl, J.M., "Effect of surface energy on the mechanical strength oh a high-silice glass". J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 456-460.
36. Rawson, Harold, "Properties and Applications of Glass", Ed. Elsevier scientific publishing company. Amsterdam, Oxford, New York, 1980.
37. Ernsberger, F.M., "A study of the origin and frequency of occurrence of Griffith microcracks on glass surfaces". In: Advances in glass technology. New York: Plenum Press 1962. 511-524.
38. M. en C. Martin Flores Martínez, tesis: "Multicapas de TiN/Ti depositadas por espurreo asistido con campos magnéticos variables", Posgrado en ciencias y ingeniería de materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
39. Hillig, W.B.; Charles, R.J.: "Surfaces, stress-dependent surface reactions and strength". In: High strength materials. Zackay, V.F.(Ed.). New York: Wiley 1965, 682-705.
40. William D. Callister, Jr., "Materials Science and Engineering an Introduction", Ed. John Wiley & Sons, Inc., Sexta Edición, United States of America, 2003.
41. W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
42. Minitab Inc. (2006). Minitab Statistical Software, Release 15 for Windows, State College, Pennsylvania.
43. W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
44. G. S. Friedman, K. Cushman, and R. H. Doremus, J. Master. Sci., 17, 994 (1982).
45. Fenker M, Kappl H, Petrikowski K, Bretzler R. "Pulsed power magnetron sputtering of a niobium target in reactive oxygen and/or nitrogen atmosphere", Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1356-1360.
46. K. Jakus, D.C. Coyne, and J. E. Ritter, J. Mater. Sci., 13, 2071 (1978).
47. Norton, Robert L., "Diseño de máquinas", Prentice Hall, primera edición, México 1999.
48. Shigley, Joseph E., "Diseño en ingeniería mecánica", McGraw-Hill, quinta edición, México, 1990.
49. [://www.weibull.com/LifeDataWeb/the weibull distribution.htm](http://www.weibull.com/LifeDataWeb/the_weibull_distribution.htm)

50. Abernethy, Robert B. *“Fundamentos del análisis de Weibull”*, Florida, USA; [://www.mantenimientoplanificado.com/art%C3%ADculos_rcm_archivos/Fundamentos%20an%C3%A1lisis%20Weibull.pdf](http://www.mantenimientoplanificado.com/art%C3%ADculos_rcm_archivos/Fundamentos%20an%C3%A1lisis%20Weibull.pdf)
51. [://en.wikipedia.org/wiki/Weibull_distribution](http://en.wikipedia.org/wiki/Weibull_distribution)
52. Diccionario Estadístico © 1997-2004 por MINING INSTITUTE, S.L. [://www.estadistico.com/dic.html?p=4006](http://www.estadistico.com/dic.html?p=4006).
53. [://es.wikipedia.org/wiki/Prueba de Anderson-Darling](http://es.wikipedia.org/wiki/Prueba_de_Anderson-Darling).
54. Universidad tecnológica de Pereira, Colombia. [://www.utp.edu.co/~publio17/ac_inox.htm](http://www.utp.edu.co/~publio17/ac_inox.htm)
55. [://www.inoxidable.com/corrosion.htm](http://www.inoxidable.com/corrosion.htm)
56. [://es.wikipedia.org/wiki/Acero de construcci%C3%B3n](http://es.wikipedia.org/wiki/Acero_de_construcci%C3%B3n)