

Resistencia adhesiva interfacial de vidrios laminados con películas delgadas semiconductoras

J. O. Aguilar, O. Gómez-Daza, M. T. S. Nair y P. K. Nair
*Departamento de Materiales Solares, Centro de Investigación en Energía
Universidad Nacional Autónoma de México
Temixco, Morelos 62580 México*

A. Brito L.
*Gerencia de Materiales y Procesos Químicos, Instituto de Investigaciones Eléctricas
Temixco, Morelos*

(Recibido: 4 de noviembre de 2003; Aceptado: 19 de mayo del 2004)

En este trabajo se presenta la caracterización mecánica de vidrios laminados con películas delgadas semiconductoras (PDS) para el control de la radiación solar, mediante pruebas de resistencia de adhesión por corte compresivo. Las PDS utilizadas en los vidrios laminados se obtuvieron por el método de depósito por baño químico y fueron de sulfuro de zinc (ZnS), sulfuro de cobre (CuS) y selenuro de cobre (Cu_{2-x}Se). Las películas de ZnS se utilizaron como sustrato para mejorar la adhesión del CuS y Cu_{2-x}Se al vidrio. Como referencia, también se depositó CuS y Cu_{2-x}Se sobre vidrio sin la película de ZnS. Se llevó a cabo el depósito del CuS durante 2 y 4 h y posteriormente se depositó una película delgada de Cu_{2-x}Se durante 5 min. Este tipo de películas depositadas en los vidrios laminados se utilizan como controladores de la radiación solar para el ahorro de energía en edificaciones y en la industria automotriz. Los espectros de transmitancia óptica muestran una amplia gama de parámetros de control solar que van del 20% (ZnS-CuS 4h-D) al 60% (CuS 2h-S) en la región del espectro visible (380-780 nm) y del 5% (ZnS-CuS 4h-D) al 25% (CuS 2h-S) en la región espectral del cercano infrarrojo (780-2500 nm).

La prueba de adhesión por corte compresivo consiste en aplicar una carga de compresión a un vidrio laminado de tres capas; vidrio / poly vinyl butiral (PVB) / vidrio. El sistema de sujeción del vidrio tiene un ángulo de inclinación de 45°. La carga máxima soportada por el vidrio laminado, dividida entre el área del mismo, proporciona la magnitud del esfuerzo máximo soportado antes de que ocurra la falla y se utiliza para caracterizar su resistencia de adhesión o "Resistencia Adhesiva". Los resultados obtenidos mostraron que las PDS utilizadas en los vidrios laminados no disminuyeron la adhesión de éstos, en comparación con un vidrio laminado simple y en algunos casos, se tuvieron valores mayores (10 MPa) a los requeridos por las normas utilizadas en la industria. Se observó que las películas de ZnS mejoran hasta en un 30% la adhesión de los laminados y disminuye ésta al depositar las películas de CuS. Se considera que los valores de resistencia adhesiva obtenidos son aceptables para su aplicación en ventanas de edificaciones. Esto facilitan el ahorro de energía eléctrica por acondicionamiento de aire por la reducción en la carga térmica, además de proporcionar resistencia al impacto de proyectiles y cargas de viento durante huracanes y tormentas.

Palabras clave: Vidrios laminados; Películas delgadas; CuS, ZnS

The mechanical characterization of laminated solar control of semiconductor thin films on glass as coating by shear compressive adhesive tests is presented. The coating of zinc sulphide (ZnS), copper sulphide (CuS) and copper selenide (Cu_{2-x}Se) laminated glass were obtained by chemical bath deposition method. The ZnS thin film was used here as a coating on the glass substrates to improve adhesion of the CuS and Cu_{2-x}Se thin films to the substrate. As reference, it was also deposited CuS and Cu_{2-x}Se thin films on glass without ZnS. Thin films of similar semiconductors or metals deposited in laminated glass are used as solar control radiation for energy saving in buildings and in automotive industry. The optical transmittance spectra show a wide range of solar control parameters: 20% - 60% in the visible region and 5% - 25% in the near infrared region, depending on the duration of deposition of CuS thin film.

The shear-compressive stress adhesion test consist of applying a compression load to three ply laminated glass: glass / poly vinyl butyral (PVB) / glass placed at slope of 45° supported on a hard surface. The ratio of the maximum load to the total applied area of laminated glass is taken as the maximum adhesion strength. For the measurement of adhesion strength we used the maximum shear stress that can be supported by the laminated glass assembly without the separation, by sliding one over the other, of the layers. The results obtained showed that the semiconductor thin film used in laminated glass did not reduce the adhesion strength when compared with a simple laminated glass, and in some cases, a higher adhesion strength than that required by the standards used in the industry, is obtained. Further, the ZnS thin film improve the adhesion strength of the laminated glass up to 30% while CuS thin film shows a reverse effect. We consider that the obtained values of adhesion strength are acceptable for their applications in architectural windows. This facilitates saving of electric power used for air conditioning while providing resistance to the impact of projectiles and wind loads during hurricanes and storms

Keywords: Laminated glass; Thin films; CuS and ZnS

1. Introducción

Un vidrio laminado (simple) consiste en dos vidrios claros unidos por una hoja polimérica de PVB mediante calor y presión y son utilizados en una amplia variedad de aplicaciones, tales como ventanas residenciales para protección contra huracanes y tormentas tropicales, terremotos y otros fenómenos meteorológicos. En otras aplicaciones previenen o minimizan el daño contra ataques que involucran proyectiles de armas de fuego. También se emplean en los parabrisas de los automóviles para seguridad de los ocupantes en caso de accidente. Según sea su aplicación, también se aprovechan otras características de los vidrios laminados tales como, el bloqueo de los rayos ultravioleta (UV) y del cercano infrarrojo (CIR), atenuación del ruido (control acústico) y aislamiento térmico. El polímero más comúnmente utilizado para laminación de vidrios es el PVB, el cual absorbe energía durante el impacto de proyectiles y evita el desprendimiento de fragmentos de vidrio, minimizando el riesgo de accidentes y daños en el inmueble durante fenómenos climatológicos severos.

La adhesión entre el vidrio y el polímero (PVB) juega un papel muy importante en la absorción de energía de los vidrios laminados cuando éstos son sometidos a impactos por proyectiles. La energía cinética del proyectil se absorbe en gran medida a causa del estiramiento o deformación del PVB, distribuyéndola en todo el laminado. La delaminación o separación de las hojas de vidrio del PVB disminuye con el aumento de la adhesión y viceversa, por tanto una adhesión alta ocasiona una reducción de absorción de energía. La escala industrial cualitativa para medición de adhesión es la “pummel”, y consiste en golpear repetidas veces un vidrio laminado a 0°C, siguiendo un patrón establecido. La adhesión esta relacionada inversamente por la cantidad de vidrio desprendido del laminado y sus valores van de 0 para la más baja hasta 10 para la más alta. Los valores de adhesión para parabrisas automotrices van de 3 a 6 pummel.

Varios autores [1-6] han trabajado en la medición de adhesión de vidrios laminados simples -vidrio/PVB/vidrio- con diversos métodos, sin embargo no se conoce la influencia que tienen las películas semiconductoras en la resistencia adhesiva de los laminados. Con esta investigación se pretende cuantificar la influencia de las PDS en la adhesión de los vidrios laminados mediante pruebas experimentales de corte-compresivo, con el propósito de proponer su aplicación en ventanas arquitectónicas y automotrices que combinen los beneficios de seguridad y control de la radiación solar.

2. Experimental

Existen diversos métodos estandarizados para caracterizar la adhesión [7,8], sin embargo en este trabajo se utiliza en método reportado por Jagota [1] y colaboradores, el cual consiste en aplicar una carga normal a un vidrio laminado de tres capas; vidrio/PVB/vidrio. El sistema de

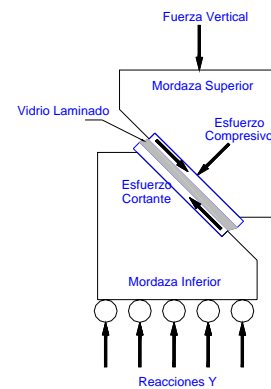


Figura 1. Dispositivo para pruebas de adhesión por corte compresivo.

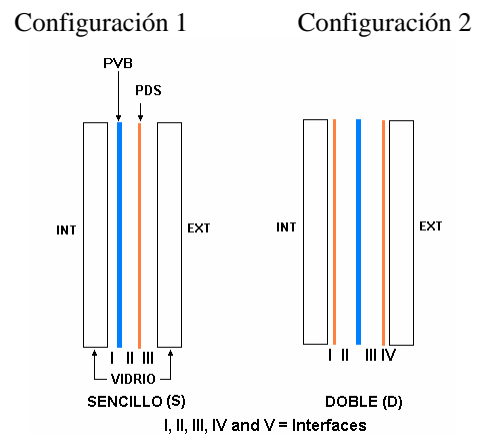


Figura 2. Tipos de vidrios laminados utilizados.



Figura 3. Dispositivo para pruebas de adhesión por corte compresivo (IIE, Temixco, México).



Figura 4. Máquina Universal y sistema de adquisición de datos utilizados en las pruebas de adhesión por corte compresivo (IIE, Temixco, México).

Tabla 1. Películas Delgadas Semiconductoras depositadas en los vidrios laminados

Tipos de PDS
1. vidrio (v) / PVB / vidrio (sencillo)
2. v / ZnS / PVB / v (doble, ZnS)
3. v / ZnS + CuS depositado por 2 y 4 horas / PVB / v (simple)
4. v / ZnS+CuS por 2 y 4 horas + Cu _{2-x} Se por 5 minutos / PVB / vidrios (simple)
5. v / ZnS + CuS depositado por 2 y 4 horas / PVB / v (doble)
6. v / ZnS + CuS por 2 y 4 horas + Cu _{2-x} Se por 5 minutos / PVB / v (doble)

sujeción del vidrio tiene un ángulo de inclinación de 45°, por tanto la carga normal aplicada se descompone en dos fuerzas, una de compresión y otra de corte (ver figura 1). La fuerza máxima aplicada al vidrio laminado, dividida entre el área del mismo, proporciona la magnitud del esfuerzo máximo soportado antes de que ocurra la falla o delaminación, y se utiliza para cuantificar su resistencia adhesiva. Los valores de resistencia adhesiva obtenidos por Jagota ^[1] para vidrios laminados preparados en condiciones óptimas estuvieron en el intervalo de 6 a 9 MPa.

2.1 Preparación de los vidrios laminados.

Nair ^[9-13] y colaboradores desde 1989 han desarrollado diversas PDS por medio del método de depósito por baño químico, para aplicaciones en celdas solares y para el control de la radiación solar. En este trabajo se utilizan PDS para el control de la radiación solar que tienen propiedades ópticas que permiten el ahorro de energía al ser utilizadas en ventanas de edificaciones y automóviles. Se ha mostrado en el laboratorio del CIE-UNAM (México) que la técnica de depósito químico es adecuada para obtener las películas delgadas semiconductoras sobre áreas grandes del orden de 1 m², sobre sustratos de vidrio o de plástico, utilizando reactivos de grado industrial. La desventaja principal es la relativamente larga duración de depósito, de algunas horas (2-6) para espesores de 100 nm, requeridos para la presente aplicación. Se sugiere ésta técnica como una tecnología alternativa para la producción en escala semi-industrial de vidrios laminados.

Una vez depositadas las PDS sobre los vidrios mediante la técnica de depósito por baño químico se procedió a ensamblar los vidrios laminados e iniciar los procesos de pre-laminación y laminación. Los ensambles utilizados se

presenta en la figura 2. La pre-laminación consiste en colocar los vidrios laminados en una bolsa hermética a la cual se le aplica vacío por medio de una bomba mecánica, posteriormente se hornea a 90°C durante 30 minutos y finalmente se enfría a temperatura ambiente. Posterior al pre-laminado se laminan en una autoclave a una presión de 13 kg/cm² y 130°C durante 30 minutos. Este último proceso se realizó en la empresa Sekisui S-Lec de México en una autoclave industrial, para tener las mismas condiciones de laminación que los vidrios laminados comerciales.

Posteriormente al laminado, los vidrios se cortaron con rueda de diamante para obtener un corte fino y evitar fractura de los mismos, en dimensiones de 25 x 25 mm. Dado que las pruebas de resistencia adhesiva son destructivas, primero se debe realizar la caracterización óptica a los vidrios laminados. Se obtuvieron los espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular de los vidrios laminados en distintas configuraciones, figura 2 y tabla 1, utilizando un espectrofotómetro marca Shimadzu UV 3101PC que cubre las regiones ultravioleta (UV 300-380 nm), visible (VIS 380-780 nm) y cercano infrarrojo (IR 780-2500 nm).

2.2 Caracterización mecánica de los vidrios laminados

Las pruebas de adhesión por corte compresivo se llevaron a cabo en el laboratorio mecánico de la Gerencia de Materiales y Procesos Químicos perteneciente al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) en Temixco, México. Es en éste laboratorio donde se realizan pruebas de control de calidad a vidrios laminados de las empresas Sekisui S-Lec de México y Sekurit México. Ésta última compañía es proveedora de vidrios laminados (parabrisas)

Tabla 2. Esfuerzos cortantes máximos de los vidrios laminados.

Tipo de vidrio laminado	Esfuerzo Cortante (MPa)
vidrio (v) / PVB / v	9.0
v / ZnS / PVB / v (doble)	12.9
v / CuS 2h / PVB / v (simple)	11.4
v / CuS 2h / Cu _{2-x} Se / PVB / v (simple)	11.3
v / ZnS / CuS 2h / PVB / v (simple)	10.3
v / ZnS / CuS 2h / Cu _{2-x} Se / PVB / v (simple)	11.3
v / ZnS / CuS 2h / Cu _{2-x} Se / PVB / v (doble)	13.6
v / ZnS / CuS 4h / Cu _{2-x} Se / PVB / v (simple)	10.6
v / ZnS / CuS 4h / Cu _{2-x} Se / PVB / ZnS / v (doble)	11.2

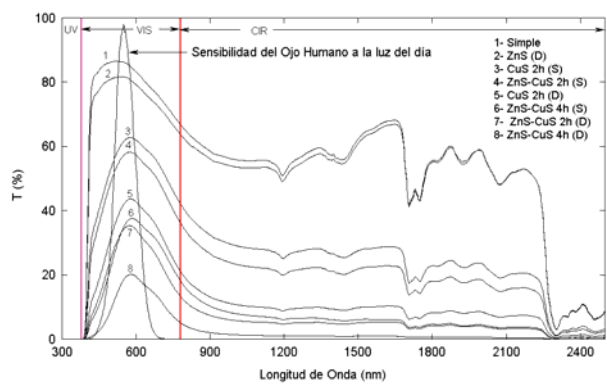


Figura 5. Patrones de transmitancia óptica de los vidrios laminados.

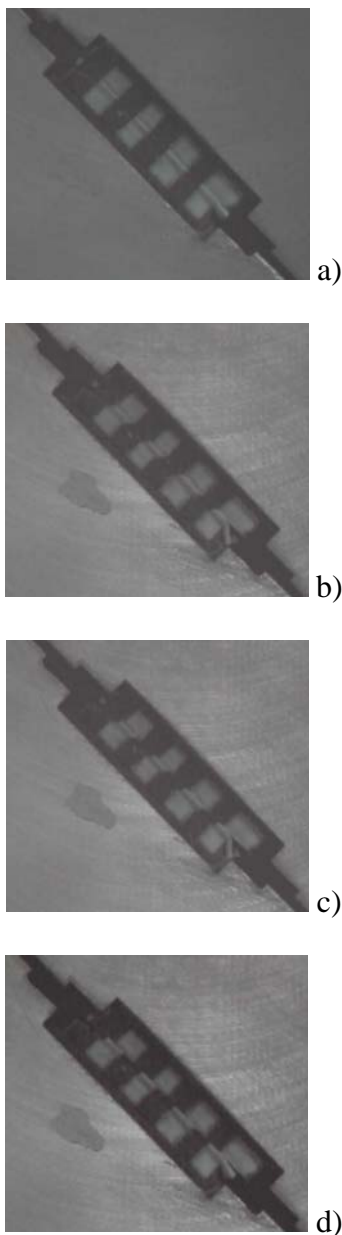


Figura 6. Secuencia de la prueba de resistencia de adhesión.

de varias empresas automotrices importantes en el país. Se cuenta con una metodología establecida por Sekurit para realizar las pruebas de adhesión. Las condiciones de las pruebas son: $22 \pm 2^\circ\text{C}$, $55 \pm 5\%$ de humedad relativa y 6 mm/min para la velocidad de aplicación de la carga. El tiempo de ambientación de los vidrios laminados es de 2 h como mínimo. Esta prueba está aceptada como una guía para cuantificar la adhesión, aunque en una situación real el vidrio laminado se encuentre a temperaturas muy distintas al momento de impacto.

Se utiliza una máquina universal Instron con capacidad de 5 toneladas y un sistema de adquisición de datos para la medición de la carga aplicada (kgf) y al dividir ésta entre el área del laminado se obtiene el esfuerzo cortante (cizalladura) máximo en el que ocurre la falla o delaminación, que en este caso, se utiliza para caracterizar la resistencia adhesiva. El sistema de adquisición de datos muestra un gráfico de carga contra tiempo, en donde se puede apreciar la carga máxima al cual inicia la falla (delaminación). Su valor representativo se toma como el valor medio de un mínimo de cinco probetas. La fuerza de adherencia entre el vidrio y la hoja de PVB ha de ser $\geq 1000 \text{ N/cm}^2$ (10 MPa), según las normas internas establecidas por varias empresas fabricantes de automóviles.

Las figuras 3 y 4 muestran el dispositivo para pruebas de adhesión por corte compresivo y el sistema de adquisición de datos con el cual se realizó la experimentación.

3. Resultados y Análisis de Resultados

3.1 Propiedades ópticas de los vidrios laminados

La figura 5 muestra que en la configuración (D) la transmitancia óptica es menor respecto a un vidrio con configuración (S). Se observa que los vidrios que incorporan ZnS presentan típicamente 5% de reducción en la transmitancia respecto a los que fueron depositados directamente sobre vidrio. La razón principal de ésta reducción, es un ligero aumento del espesor del CuS cuando se deposita sobre ZnS, sin necesidad de esperar la creación de una capa de nucleación que se requiere cuando se deposita directamente sobre vidrio. La figura 5 muestra que el vidrio laminado ZnS-CuS 4 h-S y el ZnS-CuS 2 h-D tienen una transmitancia en el visible muy similar. Siendo el ZnS transparente a luz visible, la absorción óptica de los vidrios laminados se debe a la presencia de CuS. Al hornearse a una temperatura de 140°C durante el proceso de laminado, el CuS se convierte en un semiconductor cristalino con alta conductividad de $> 10^3 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$. La forma de las curvas de transmitancia óptica de la figura 5 se deben a: (i) el aumento del coeficiente de absorción con el aumento de la energía de fotón (o reducción en la longitud de onda) en la región de absorción óptica en longitudes de onda menores que corresponde a su brecha de energía, y (ii) la reducción en la transmitancia con el aumento de la longitud de onda en longitudes de ondas largas, debido a reflexión y absorción asociado a la alta

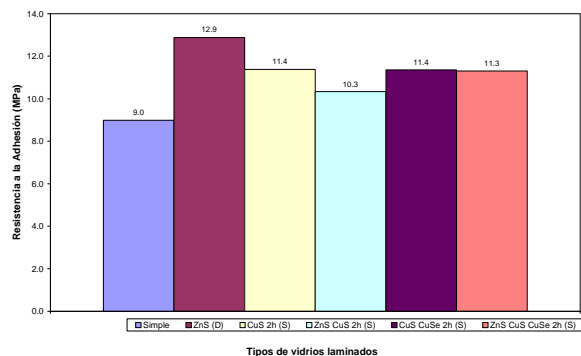


Figura 7. Resistencia a la adhesión de vidrios laminados con CuS con 2 horas de depósito en un solo lado como película de control solar principal.

concentración de portadores de carga. El efecto global por la presencia de las PDS de ZnS-CuS y CuS en los vidrios laminados es la modificación de la transmitancia óptica de manera selectiva. La transmitancia en la región visible (380-780 nm) es notablemente mayor que en la región ultravioleta (300-380 nm), y en el cercano infrarrojo (780-2500 nm) es $< 10\%$, excepto en el caso de 2 h de depósito de ZnS-CuS y CuS. Dependiendo del espesor de las PDS, la transmitancia óptica a una longitud de onda de 565 nm, que corresponde a la máxima sensibilidad del ojo humano, esta en el intervalo de 20% (ZnS CuS 4h-D) a 62% (CuS 2h-S).

La absorción óptica de los vidrios laminados evaluados utilizando el procedimiento descrito en la norma ISO 9050:2003^[14] se encuentra en el intervalo de 50 a 80%. La mayor parte de esta energía absorbida por el vidrio laminado, se disipa principalmente al exterior de la habitación o del vehículo debido a un alto valor ($> 23 \text{ W/m}^2/\text{K}$) del coeficiente convectivo de transferencia de calor en el exterior. Las características ópticas de este tipo de vidrios hacen que tengan potencial aplicación en el ahorro de energía, porque disminuyen la demanda de acondicionamiento de aire en edificaciones o vehículos.

3.2 Resistencia adhesiva interfacial de los vidrios laminados

Se utilizaron cinco vidrios por lote para la caracterización de la adhesión y en la tabla 2 se presentan los valores de los esfuerzos cortantes máximos de los vidrios laminados, obtenidos mediante la prueba de resistencia al corte – compresivo, de los cuales se puede utilizar el valor medio de las mediciones como representativo de la resistencia al corte. En la figura 6 (a), (b), (c) y (d) se muestra la secuencia de la prueba de resistencia de adhesión de los vidrios laminados. En (a) se observa el inicio de la prueba, donde se aplica al laminado una precarga de 3 kg/cm^2 para una firme sujeción. Las figuras 6 (b) y (c) muestran el deslizamiento relativo del laminado al ir aplicando la carga, y finalmente 5(d) muestra el momento en el que ocurre la falla del laminado,

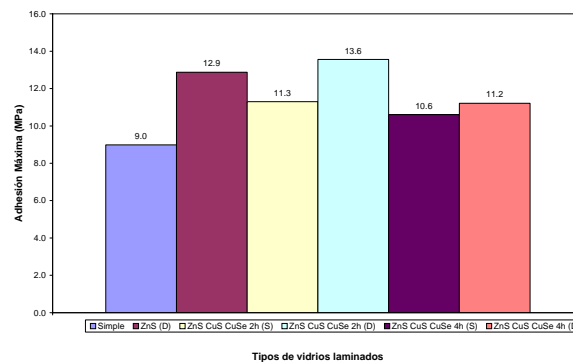


Figura 8. Resistencia a la adhesión de vidrios laminados con CuS con 2 y 4 horas de depósito en uno y ambos lados como película de control solar principal.

aproximadamente en el intervalo de 9 a 13 MPa. El tiempo de duración de la prueba va desde los 12 a los 18 segundos, dependiendo de la resistencia adhesiva del laminado. Los valores de resistencia adhesiva interfacial se obtuvieron mediante un sistema de adquisición de datos diseñado especialmente para éste propósito, al que solo se necesita ingresar el área de cada probeta de vidrio laminado para que proporcione el valor del esfuerzo cortante máximo al que falla el laminado. Los resultados de resistencia adhesiva interfacial de los vidrios laminados en la mayoría de los vidrios laminados cumple con las normas de calidad establecidas por Sekurit y con los valores reportados por Jagota^[3] y colaboradores.

La figura 7 muestra que un vidrio laminado sencillo, sin PDS, presenta una adhesión aproximadamente 40% menor de los que incorporan ZnS como sustrato. Es decir, además de mejorar el depósito de la película de CuS sobre el vidrio, el ZnS aumenta considerablemente la adhesión de los vidrios laminados.

Por otra parte, se invierte este fenómeno al incorporar la película de CuS a la de ZnS, donde se muestra que hay una reducción en la resistencia a la adhesión en aproximadamente 10%. No existe diferencia significativa entre los vidrios laminados con CuS + Cu_{2-x}Se y ZnS + CuS + Cu_{2-x}Se. Los vidrios laminados con PDS en un lado comparados con los que tienen las mismas PDS en ambos lados presentan una adhesión menor en los dos casos que se presentan (ver figura 8).

La desviación estándar entre lotes varió desde 0.4 a 2.5, esto es, la resistencia adhesiva de los vidrios laminados no fue consistente y esto puede ser a causa de fallas en los procesos de pre laminación y laminación, al porcentaje de humedad del PVB o a la limpieza de los sustratos de vidrio. Sin embargo, aún con esta variación en la desviación estándar entre lotes, los valores de resistencia adhesiva se consideran satisfactorios para su aplicación comercial.

4. Conclusiones

Se caracterizaron mecánicamente vidrios laminados con PDS y vidrios laminados simples para determinar la

influencia que tienen las PDS en su resistencia de adhesión, y de los resultados obtenidos se concluye que las películas de ZnS mejoran la adhesión del vidrio laminado sencillo hasta en un 40%. Los valores de resistencia adhesiva interfacial de los vidrios laminados con PDS se consideran satisfactorios para su aplicación comercial, ya que en todos los casos fueron mayores que los del vidrio laminado simple, además de que ofrecen selectividad óptica para el control de la radiación solar. Por tanto es factible su aplicación como vidrios laminados de seguridad y de control solar en zonas geográficas de clima cálido y propensas a fenómenos climatológicos como huracanes y tormentas tropicales.

Agradecimientos

Los autores agradecen las facilidades otorgadas por la empresa Sekisui S-Lec de México para la laminación de los vidrios, así como de los ingenieros Miguel Ángel Hernández y Eduardo Chavaje por el soporte técnico. Agradecemos la ayuda del señor Serafín Castro en las pruebas experimentales de adhesión. Jorge O. Aguilar agradece al CONACYT por la beca otorgada para estudios doctorales.

Referencias

- [1] Jagota, S. J. Benninson and C. A. Smith, International Journal of Fracture. **104**, 105 (2000).
- [2] P. Rahul-Kumar, A. Jagota, S. J. Bennison and S. Saigal, International Journal of Solids and Structures. **37** 7281 (2000).
- [3] S. Muralidhar, A. Jagota, S. J. Bennison and S. Saigal, Acta Materiala. **48** 4577 (2000).
- [4] P. Rahul-Kumar, A. Jagota, S. J. Bennison, S. Saigal and S. Muralidhar, Acta Material., **47**,4161 (1999).
- [5] Y. Sha, C. Y. Hui, E. J. Kramer, P. D. Garret and J. W. Knapczyk, J. Adhesion Sci. Technol. **11**, 49 (1997).
- [6] J. R. Hunstberger, J. Adhesion. **13**, 107 (1981).
- [7] F 521-83 (reapproved 1997) Standard Test Methods for Bond Integrity of Transparent Laminates, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- [8] F 1362-97 Standard Strength and Shear Modulus of Aerospace Glazing Interlayer Materials, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- [9] P. K. Nair and M. T. S Nair, Semicond. Sci. Technol. **7**, 239 (1992).
- [10] H. Hu and P. K. Nair, Surface & Coatings Technology. **81**, 183 (1996).
- [11] O. L. Arenas, M.T.S. Nair and P.K. Nair, Semicond. Sci. Technol. **12**, 1323 (1997).
- [12] V. Estrella, R. Mejía, M.T.S. Nair and P.K. Nair, Modern Physics Letters B. **15** 737 (2001).
- [13] P. K. Nair, V.M. Garcia, O. Gomez Daza and M. T. S. Nair, Semicond. Sci. Technol. **16**, 855 (2001).
- [14] ISO 9050:2003 Standard Test Method: Glass in building — Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, ultraviolet transmittance and related glazing factors.