

133  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



~~EXAMENES PROFESIONALES~~  
FAC. DE QUIMICA

**PRODUCCION Y CARACTERIZACION DE  
ALEACIONES ALUMINIO-FIERRO.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**I N G E N I E R A Q U I M I C A**

P R E S E N T A

**CLAUDIA**

**RANGEL**

**GONZALEZ**

MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE DE 1997

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**Jurado Asignado**

<b>Presidente</b>	Prof. Vazquez Islas Manuel.
<b>Vocal</b>	Prof. Catellanos Roman María Asunción.
<b>Secretario</b>	Prof. Castaño Meneses Victor Manuel.
<b>1er. suplente</b>	Prof. Martínez Madrid Miguel.
<b>2do. suplente</b>	Prof. Albarián Gómez José Luis.

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Física.

Asesor del tema



Dr. Victor Manuel Castaño Meneses

SUPERVISOR TECNICO



M. en C. Luis Miguel Apatiga Castro

Sustentante



Claudia Rafael González

*Y así, más me parece que la amistad es hija de la naturaleza  
que de la necesidad, y más de la aplicación del ánimo con cierto  
sentido de amar, que del pensamiento de las utilidades que podrá traer.*

*Cicerón.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

**A Dios y a Mis Padres:**

**Quienes me brindaron el ser y el don de la vida.**

**A mis hermanas Diana y Marisol:**

**Por haber aprendido a compartir con ellas mis tristezas y alegrías y por haberme apoyado siempre.**

**Leticia:**

**Con quien comparti y comparto amistad, trabajo, desveladas, travesuras, pasado, presente y futuro.**

**A mis amigos Rosa Maria, Juan Pablo y Bernardo:**

**Por haber aprendido a jugar futbol y por los momentos divertidos que pasamos juntos.**

**Y a todas aquellas personas con las que comparti momentos felices.**

Al Dr. Victor Manuel Castaño Meneses por haberme dirigido la tesis y haberme apoyado en la elaboración de la misma.

Al M. en C. Luis Miguel Apátiga Castro por haberme orientado y brindado su apoyo y ayuda en forma incondicional durante el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Eduardo Andrade y a su equipo de colaboradores el M. en C. E. Pérez Zavala, el Físico Juan Carlos Pineda y al sr. Lázaro Huerta por ayudarme en la caracterización de las muestras con la técnica de RBS.

A la M. en C. Jacqueline Cañetas por la ayuda brindada en la realización de la caracterización de las muestras con la técnica de SEM.

Al sr. Victor Hugo Garcia por depositar las películas de Al sobre el Fe.

Por su ayuda MUCHAS GRACIAS

## PRODUCCION Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Al - Fe.

Capitulo I. Introducción	4
Capitulo II. Sistema Al - Fe.	6
II.1 Difusión.	
II.2 Diagrama de fases del sistema Al - Fe.	
Capitulo III. Principios de Aluminizado.	21
III.1 Recubrimientos con aluminio.	
III.2 Cañón de electrones.	
Capitulo IV. Desarrollo Experimental.	29
IV.1 Procedimiento experimental.	
IV.2 Caracterización de las muestras.	
Capitulo V. Técnicas de Caracterización.	31
V.1 Espectrometría de retrodispersión de Rutherford.	
V.2 Microscopía electrónica de barrido.	
Capitulo VI. Resultados y Discusión.	38
Capitulo VII. Conclusiones.	63
Apéndice.	64
Bibliografía.	65

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN.

La necesidad de mejorar las características de los materiales sin elevar su costo, ha llevado al hombre a buscar nuevas opciones para sustituir algunos materiales disponibles en el mercado, por otros con características semejantes o mejores y que cumplen con la necesidades tecnológicas actuales.

En este trabajo se trata de formar un recubrimiento de  $Al_2O_3$  sobre una superficie de Fe con el fin de utilizarlo en implantes. Dado que el  $Al_2O_3$  tiene propiedades semejantes a las del hueso, se intenta de esta manera reemplazar a los implantes de titanio con recubrimientos de hidroxiapatita, pues además de tener un costo elevado son de importación.

Para conocer la posibilidad de la formación del recubrimiento es necesario saber más sobre el sistema Al-Fe, con el cual se lleva a cabo la experimentación a fin de determinar su coeficiente de difusión en función de la concentración. Por este motivo se hace un estudio de la difusión, así como de los mecanismos y de las variables que influyen, tales como la concentración y la temperatura. Como se verá más adelante, el diagrama de fases muestra la influencia que tienen estas dos variables sobre el sistema Al-Fe, además se pueden identificar puntos característicos tales como eutécticos, peritécticos y cambios alotrópicos entre otros.

## Cap. I Introducción.

Para lograr establecer el sistema Al-Fe se deposita el Al sobre el Fe con un cañón de electrones de trayectoria curva, formándose así un recubrimiento de aluminio o aluminizado. Posteriormente las muestras se someten a un proceso de difusión y se caracterizan con las técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectrometría de retrodispersión de Rutherford. Con estas técnicas se determinan interfases, espesores y perfil de concentración de la muestra, facilitando de esta forma el cálculo del coeficiente de difusión por el método de Matano, el cual considera la variación del coeficiente de difusión con la concentración.

Finalmente se realiza un reporte y un análisis de los resultados obtenidos, además de sugerir mejoras al procedimiento utilizado.

## CAPITULO II

### SISTEMA ALUMINIO-FIERRO.

En este capítulo se estudian los mecanismos de difusión en sólidos y las leyes de Fick, que describen matemáticamente el fenómeno de difusión. En la segunda parte del capítulo se describen las características de un diagrama de fases y se hace una descripción del sistema con el cual se trabajó para realizar la experimentación.

#### II.1 Difusión.

Los tratamientos térmicos realizados a los metales y sus aleaciones así como los cambios estructurales, dependen de la rapidez con la cual los átomos cambian de un lugar a otro en la estructura. Al movimiento de los átomos involucrado, se le conoce con el nombre de *Difusión*.

La difusión se puede definir como el resultado de muchos movimientos al azar de átomos o de moléculas al cambiar de posición dentro de una estructura de un sistema. La difusión en estado sólido tiene lugar a través de las imperfecciones de la red mediante mecanismos, para los cuales la barrera de energía es pequeña. Este fenómeno se puede explicar para soluciones sólidas sustitucionales <sup>1</sup> con los siguientes mecanismos:

---

<sup>1</sup> Una solución sólida sustitucional es aquella en la que uno o varios átomos de la red cristalina de un metal son sustituidos por átomos de otro metal.

## Cap. II Sistema Al - Fe.

1.- Vacancias.- La mayoría de los metales y aleaciones tienen este tipo de mecanismo, en el cual hay un lugar vacío que puede ser ocupado por cualquiera de los átomos que se encuentran a su alrededor, a este lugar se le conoce con el nombre de vacancia. Al ser ocupada ésta por un átomo se provoca que la vacancia se mueva dentro de la red. Cuando una aleación se enfría rápidamente se forman un gran número de vacancias, favoreciendo de esta manera a la difusión.

2.- Átomos intersticiales.- El mecanismo es semejante al de vacancias, solamente que se tiene un soluto compuesto por átomos pequeños localizados en posiciones intersticiales dentro de los átomos del solvente, los cuales son más grandes. La difusión intersticial ocurre cuando los átomos pequeños saltan de un lugar intersticial a otro, de esta manera la energía de activación se incrementa, esto se debe a que es más difícil que el átomo se mueva entre el solvente a un lugar vecino intersticial.

3.- Intercambio de átomos.- Ocurre entre dos átomos adyacentes y también puede realizarse en un anillo de cuatro átomos cambiando de lugar simultáneamente, provocando que se desplacen hacia fuera los átomos vecinos durante el período de transferencia.

De los mecanismos antes mencionados el que requiere menor energía de activación es el mecanismo de vacancia, ya que es más sencillo que un átomo se desplace a un lugar vacío contiguo, a que salte de un lugar intersticial a otro o que forme un anillo y se traslade dentro de la estructura. Los mecanismos intersticial y de

## Cap. II Sistema A1 - Fe.

intercambio de átomos incrementan la dificultad del fenómeno de difusión en el caso de los metales, por lo que es más común el de vacancias.

Matemáticamente el fenómeno de difusión se puede expresar con las *Leyes de Fick*. La primera ley de Fick representa la relación cuantitativa del gradiente de concentración y la cantidad transportada por el fenómeno de difusión. Además de considerarse al coeficiente de difusión constante. Su ecuación es:

$$J = -D (dC / dx)$$

Donde J es el flujo de difusión y este se define como el número de átomos de la especie difundida a través de un plano perpendicular a la dirección de la difusión, además es proporcional al gradiente de concentración  $-dC/dx$ . C es la concentración, x la distancia y D el coeficiente de difusión o difusibilidad, el cual es un factor de proporcionalidad que representa la cantidad difundida, en este caso es constante a una temperatura fija, sus unidades fundamentales son:  $L^2 / \theta$ , donde L es la longitud y  $\theta$  es el tiempo.

La difusibilidad puede estar en función de la concentración y la temperatura, es factible considerarla constante en sistemas gaseosos, pero en sistemas líquidos y/o sólidos, en muy pocas ocasiones lo es.

La segunda ley de Fick es una ecuación para el estudio experimental de la difusión isotérmica y se incorpora el efecto del tiempo, su expresión es:

$$dC / dt = D d / dx (dC / dx) = D d^2C / dx^2$$

Existen dos métodos para determinar el coeficiente de difusión o difusibilidad, en uno de ellos el coeficiente se considera constante y se conoce como el método de Grube. En el segundo que es el método de Matano, el coeficiente se determina en función de la composición.

El método de Grube se aplica cuando la difusibilidad es constante o cuando la composición tiene poco efecto sobre el coeficiente de difusión, aunque también puede aplicarse a las aleaciones que tengan una ligera diferencia en composición. Considerando lo anterior la ecuación se reduce a:

$$dC / dt = D d^2C / dx^2$$

Para resolver esta ecuación, se considera que se tiene dos aleaciones de elementos A y B con poca diferencia en composición, teniendo una de ellas la composición  $C_{A1}$  y la otra  $C_{A2}$  al comienzo de la difusión. La ecuación siguiente relaciona la composición a una distancia  $x$  desde la interfase  $C_{A1}$   $t$  es el tiempo,  $D$  la difusibilidad, y  $\text{erf } x / (2 \sqrt{Dt})$  la función error:

$$C_A = C_{A1} + (C_{A2} - C_{A1}) / 2 [1 + \text{erf } x / 2 (\sqrt{Dt})^2]$$

El método de Grube está basado en la evaluación de la función error en términos de la composición de la muestra en un punto arbitrario ( $C_A$ ).

El método de Matano considera que el coeficiente de difusión depende de la composición. En este método se emplea la integración gráfica. La ecuación que se aplicará será la siguiente:

$$dC / dt = d / dx \mathcal{D} ( C ) dC / dx$$

Se gráfica una curva de concentración en función de la distancia a lo largo de la muestra medida desde un punto de referencia adecuado. En este método se supone que el volumen de átomos por volumen unitario es constante, se determina la sección transversal conocida como intercara de Matano por la cual pasan flujos totales iguales de las formas atómicas. Para calcular el coeficiente de difusión en un punto se hace uso de la gráfica de composición vs. profundidad (fig. 1) para obtener  $dx / dC$  así como el área bajo la curva desde los límites de  $C_1 = 0$  a un valor deseado de  $C$ . La difusibilidad queda definida como (ver Apéndice):

$$\mathcal{D} = - ( 1 / 2t ) ( dx / dC ) \int x dC ,$$

con límites de integración de  $C_1$  a  $C$ .

Cuando el coeficiente de difusión es función de la temperatura se sabe que ésta tiene un efecto de forma exponencial. La ecuación que representa este efecto es:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 \exp ( - Q / RT )$$

Donde  $\mathcal{D}_0$  es un factor de frecuencia,  $Q$  es la energía de activación para el proceso de difusión o bien representa la energía requerida para mover un átomo a otro lugar de la red,  $T$  es la temperatura en unidades absolutas y  $R$  es la constante de un gas ideal. Los valores de  $Q$  y  $\mathcal{D}_0$  son constantes.

Si la interfase original del par difusor se puede identificar, y puede observar que después de haberse sometido el sistema a un proceso de difusión, la interfase no

## Cap. II Sistema Al - Fe.

coincide con la original. A esto se conoce como el efecto de Kirkendall, el cual consiste en soldar dos metales A y B, a los que se les incorpora unos alambres de metal refractario para que no se disuelvan en el sistema. Los metales soldados se calientan y se mantienen durante un largo tiempo casi a punto de fusión. Después se cortan capas paralelas a la soldadura y son analizadas químicamente. Al graficar los datos obtenidos se puede comprobar que hay una difusión de los átomos de las dos especies. Los alambres que fueron colocados se movieron durante la difusión. Este efecto es la confirmación del mecanismo de difusión de vacancias. Además demuestra que el elemento de menor punto de fusión se difunde más rápido, por lo tanto los átomos de los componentes se mueven a distintas velocidades y el flujo de átomos a través de una sección transversal es diferente para las dos especies.

El efecto Kirkendall llevó a Darken a demostrar la relación que existe entre el coeficiente de difusión y la difusibilidad intrínseca, obteniendo la siguiente ecuación:

$$D = C_A D_A + C_B D_B$$

donde  $C_A$  y  $C_B$  son las fracciones mol de A y B,  $D_A$  y  $D_B$  son las difusibilidades intrínsecas de A y B, las cuales dependen de la concentración.

### II.2 Diagrama de fases del sistema Al - Fe.

Una aleación es una solución formada por dos o más elementos químicos metálicos, presenta enlace de tipo metálico y características metálicas. Para conocer

## Cap. II Sistema Al - Fe.

fácilmente las propiedades de los sistemas de aleación se han hecho diagramas de fases, que también se conocen como diagramas constitucionales o de equilibrio y están formados por zonas conocidas como fases. Estos diagramas muestran además los cambios de fase de las aleaciones y composiciones a diferentes temperaturas, la relación que existe entre las mismas, así como las fases intermedias, los intervalos de solubilidad y las transformaciones en estado sólido tales como, las reacciones eutéctica, monotéctica, peritéctica, eutectoide, peritectoide. También muestran los cambios alotrópicos, transformaciones orden-desorden y algunos otros cambios.

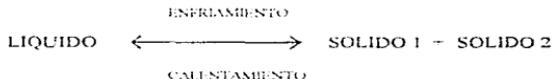
El diagrama de equilibrio binario más simple es el correspondiente al de un sistema de aleación isomorfo, en el cual se observa un tipo de estructura cristalina para todas las proporciones de los componentes, una fase líquida y una sólida. En este tipo de diagrama se pueden reconocer con facilidad dos líneas, la línea *liquidus* en la cual se inicia el fenómeno de solidificación, arriba de esta línea se encuentra una solución homogénea líquida y una línea llamada *solidus* en la que finaliza la misma, debajo de esta línea se encuentra una zona unifásica y cualquier aleación en esta región es sólida. La región limitada por las líneas *liquidus* y *solidus* es una mezcla de una solución líquida y sólida. Estas líneas son reconocidas también en diagramas más complejos.

## Cap. II Sistema Al - Fe.

Los diagramas de fases ayudan a determinar las composiciones y las cantidades relativas de cada una de las fases (en este último caso se aplica la regla de la palanca como herramienta complementaria).

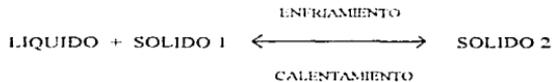
Las transformaciones más frecuentes que se encuentran en los diagramas de fase binarios son las siguientes.

1.- **Reacción Eutéctica.** En esta reacción se supone que hay dos metales completamente insolubles en estado sólido, los sólidos se forman a partir de un líquido. La transformación se localiza dentro del diagrama en un punto llamado eutéctico, el cual se determina con una temperatura y una composición específicas. Su reacción se puede representar de la siguiente forma:



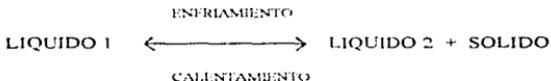
Las aleaciones que se encuentran del lado izquierdo del punto eutéctico se conocen como hipoeutécticas y las que se encuentran a la derecha hipereutécticas.

2.- **Reacción Peritéctica.** Es una reacción que se lleva a cabo isotérmicamente, en este caso una fase líquida y una sólida originan un nuevo sólido. El esquema de la reacción es:

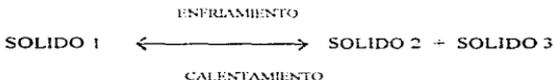


## Cap. II Sistema Al - Fe.

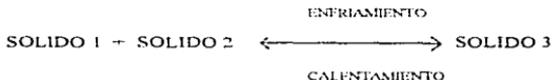
3.- Reacción Monotéctica.- Aquí también se involucran tres fases, una líquida que se transforma en una fase sólida y una líquida. La reacción es:



4.- Reacción Eutectoide.- Se realiza en estado sólido y tiene la siguiente reacción general:



5.- Reacción Peritéctoides.- Se lleva a cabo la reacción entre dos sólidos, los cuales se transforman en un nuevo sólido.



6.- Alotropía.- Esta propiedad se manifiesta en un metal puro que tiene más de una estructura cristalina que depende de la temperatura, la propiedad se representa en el diagrama de fases por un punto o puntos en la línea vertical que representa el metal puro. (ver fig.2)

## Cap. II Sistema Al - Fe.

Muchos de los diagramas de fierro sufren un cambio de solución sólida gamma anillada, como generalmente el tipo de fierro que se encuentra en este intervalo es Fe  $\gamma$ , al área se le conoce como " anillo gamma ".

7.- Transformacion Orden-desorden.- Cuando a un metal puro se le agregan átomos de otra sustancia es necesario que se alcance un equilibrio termodinámico estable, es decir, hasta que la energía libre del sistema se reduzca a su valor mínimo. Para alcanzar el valor mínimo de la energía libre se tienen dos casos:

a) Cuando los átomos no son semejantes y se dispersan formando una mezcla homogénea, la estructura resultante será una disolución sólida ordenada o supered. El mayor ordenamiento se alcanza en una razón atómica simple, en ocasiones una fase ordenada se escribe como una fórmula química, que en los diagramas de fase se designan como una  $\alpha'$ ,  $\beta'$ , etc. El área en la que se encuentra está limitada por una línea puntirrayada.

b) Cuando en una aleación se encuentran los átomos de diferente especie en una posición desordenada y se forma una disolución sólida de tipo sustitucional los átomos del solvente no tienen una posición específica en la estructura reticular del solvente, formándose una mezcla homogénea. A este tipo de disoluciones se les conoce como disoluciones sólidas desordenadas.

## Cap. II Sistema Al - Fe.

En ciertas circunstancias se pueden formar regiones de dos fases entre las soluciones sólidas desordenadas y ordenadas teniendo una estructura cristalina diferente a la fase desordenada de la cual se forma.

8.- Dos metales completamente solubles en estado líquido y completamente insolubles en estado sólido - este tipo de aleaciones tiene un mínimo o máximo, el cual está formado por las líneas *solubus* y *liquidus*, en consecuencia se tendrá un comportamiento semejante al de un metal puro debido a que la solidificación comienza y termina a una temperatura constante en la que no hay diferencia en la composición líquida y sólida.

9.- Dos metales insolubles en estado líquido y estado sólido - Al enfriarse los dos metales que son prácticamente insolubles parecen solidificarse en puntos de congelación individuales en las dos capas distintas con una aguda línea de contacto y con muy poca difusión.

10.- Fase intermedia de fusión congruente - este tipo de transformación se da cuando una fase cambia isotérmicamente y sin ninguna modificación en la composición química, las fases intermedias se les llama aleaciones de fusión congruente. Se les da este nombre por que son aleaciones únicas que se presentan en etapas terminales en un diagrama de fases. Todos los metales puros solidifican congruentemente.

El diagrama de fases del sistema Al-Fe no ha sido determinado completamente, aunque estén localizadas las fases intermedias en equilibrio con ayuda de las temperaturas de reacción definiendo los límites de las mismas.

Las fases de equilibrio que forman este diagrama ( fig. 2 ) son:

L líquido

(  $\alpha$  Fe ) solución sólida con estructura cúbica centrada en el cuerpo ( bcc ) Fe.

Continuación de las fases de equilibrio del sistema Al-Fe:

(  $\gamma$  Fe ) solución sólida con estructura cúbica centrada en la cara ( fcc ) Fe.

FeAl ocurre por medio de un ordenamiento de  $\alpha$  Fe.

Fe<sub>3</sub>Al se forma por un ordenamiento de FeAl.

e tiene un intervalo de composición de ~ 58% at. a ~ 65% at. de Al.

Fe Al<sub>2</sub> Tiene un estrecho intervalo de solubilidad 66% at. al 66.9% at. de Al.

Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> con un intervalo de solubilidad desde ~ 70% at. al ~73% at. de Al.

FeAl<sub>3</sub> con un intervalo de solubilidad arriba desde 74.5%at. al 76.6%at. de Al.

( Al ) Solución sólida con una solubilidad arriba de 0.03 % at. de Fe en Al.

Si se enfría rápidamente la aleación líquida rica en aluminio surgen dos componentes metaestables conocidos:

FeAl<sub>6</sub>, el cual se obtiene con rapidez de extinción moderada.

FeAl<sub>7</sub>, el cual se obtiene con una alta rapidez de extinción

Tabla 1. Reacciones y puntos importantes del sistema Al - Fe.

Reacción	Composición en % átomos de Al	Temperatura, °C	Tipo de reacción
$L + FeAl \leftrightarrow \epsilon$	~ 58 a ~ 65	1232	peritética
$L \leftrightarrow \epsilon + Fe_2Al_3$	~64.5 a ~70.5	1165	eutéctica
$L + Fe_2Al_3 + FeAl_3$	~72 a ~ 75	~1160	desconocida
$L \leftrightarrow FeAl_3 + (Al)$	76.6 a 99.97	655	eutéctico
$\epsilon + Fe_2Al_3 \leftrightarrow FeAl_2$	~ 65 a ~ 70	1156	peritectoide
$\epsilon \leftrightarrow FeAl + FeAl_2$	~ 55 a ~71	1102	eutectoide
$L \leftrightarrow Fe_2Al_3$	71	1169	congruente
$(\alpha Fe) \leftrightarrow FeAl$	23.3	660	tricitrico
$L \leftrightarrow \delta Fe$	0	1538	fusión
$L \leftrightarrow Al$	100	660.452	fusión
$\delta Fe \leftrightarrow \gamma Fe$	0	1394	alotrópico
$\gamma Fe \leftrightarrow \alpha Fe$	0	912	alotrópico
Comp. metaestable			
$L \leftrightarrow FeAl_6 + (Al)$	85.7 a ~ 99.97	649	eutéctico

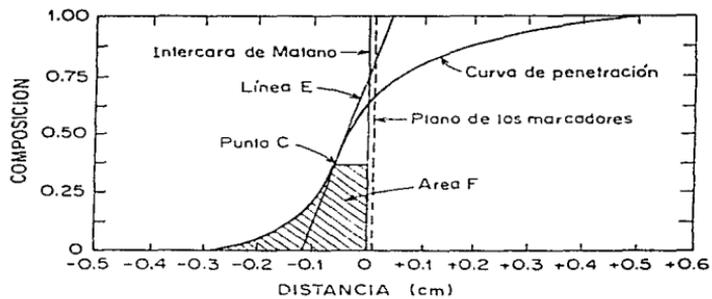


Fig.1 Curva de Penetración.

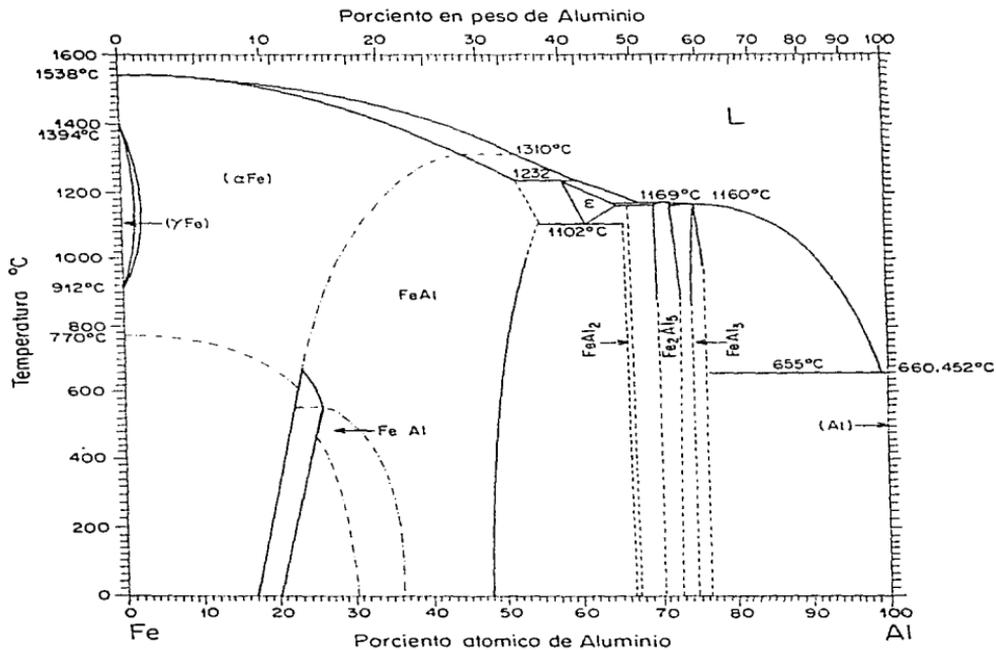


Fig.2 Diagrama de fases Al-Fe.

## CAPITULO III

### PRINCIPIOS DE ALUMINIZADO.

En este capítulo se explica en que consiste un recubrimiento por difusión, se mencionan las características de un recubrimiento por evaporación al vacío y debido a que la técnica de deposición utilizada requiere de un cañón de electrones se describirán los tres tipos de cañones de electrones que existen.

#### III.1 Recubrimientos con aluminio.

Los recubrimientos se aplican generalmente para mejorar las propiedades mecánicas, modificar la composición química, evitar la oxidación y disminuir la corrosión tanto en superficies metálicas como en superficies no metálicas.

El aluminio se utiliza como un recubrimiento de protección para el hierro, aceros y aleaciones del mismo aluminio. También puede aplicarse como un recubrimiento para decoración de superficies metálicas y no metálicas. Al recubrimiento hecho con aluminio se le conoce como *Aluminizado*, su mayor aplicación se encuentra en procesos industriales petroquímicos, en partes de equipos que se encuentran expuestas a gases de combustión, en mecánica de precisión y en óptica.

Debido a que la secuencia experimental se inicia depositando aluminio en hierro, para posteriormente difundirlo a cierta temperatura, se describe primero el

### Cap. III Pricipios de Aluminizado.

recubrimiento por evaporación y después el recubrimiento por difusión, que es el segundo paso.

El recubrimiento de evaporación al vacío se lleva a cabo a alta temperatura y baja presión ( $< 1 \times 10^{-3}$  Torr ). En este proceso se genera vapor del material a depositar (evaporante) por la acción de una fuente térmica (calentamiento por una resistencia o por un haz electrónico), de tal manera que el vapor se condensa sobre la superficie del sustrato, formando de esta manera una película casi uniforme.

Los filamentos utilizados en la evaporación son alambres o láminas resistentes al calor. Se debe considerar que el filamento no forme aleaciones y además que no reaccione químicamente con el evaporante, ya que se pueden formar compuestos volátiles, mismos que se pueden incorporar a la película. Debido a que lo anterior también puede presentarse en los materiales que contienen al evaporante, generalmente se utilizan como contenedores metales refractarios y óxidos, los cuales tienen alto punto de fusión y bajas presiones de vapor, los más empleados son el tungsteno, molibdeno, tantalio y  $Al_2O_3$ .

El método de evaporación es más satisfactorio para los metales (evaporantes) que tienen un punto de fusión bajo y altas presiones de vapor.

Las principales características del recubrimiento son:

- El grado de adhesión de la película es variable.
- No son resistentes a la abrasión.
- Se pueden obtener películas de alta pureza.

### Cap. III Principios de Aluminizado.

- Son suaves.
- Son uniformes.
- De elevado efecto de brillo.

Los recubrimientos por difusión se obtienen al calentar la superficie de un sustrato que tiene depositado un metal, el cual se va a difundir en la red cristalina del sustrato para formar una aleación. El mecanismo de difusión proporciona la adhesión necesaria al revestimiento. Estos revestimientos se caracterizan por formar una aleación en una porción del material depositado en la superficie del sustrato. Algunos ejemplos de métodos de este tipo son: cementación, chapeado, depósito en vacío, depósito por vapor y proyección metálica. Los metales que pueden someterse a un tratamiento de este tipo son el cromo, el aluminio, zinc y estaño.

#### III.2 Cañón de electrones.

Para realizar un recubrimiento de una superficie al vacío es necesario conocer la técnica con la cual se va a evaporar, pudiéndose utilizar una sublimación catódica o un cañón de electrones. Debido a que en el proceso de evaporación se emplea un cañón de electrones para recubrir la superficie del sustrato, esta sección se enfocará principalmente al estudio del cañón de electrones.

Para metales de baja presión de vapor generalmente se usa una sublimación catódica, en la que el evaporante se desintegra en un cátodo, al que se le hace incidir

### Cap. III Principios de Aluminizado.

un arco eléctrico de 400 V aproximadamente. Tiene un intervalo de presión de 0.01 a 0.1 Torr, los depósitos de este tipo tienen granos finos y buena adhesión. Esta técnica se aplica a los metales que no pueden depositarse del modo deseado por otro método.

El cañón de electrones es una técnica en la que se suministra energía utilizando un haz de electrones para evaporar un metal. Este haz es acelerado y dirigido por campos eléctricos de 5 a 10 kV. Los electrones al chocar contra la superficie del material, transforman su energía cinética en energía calorífica, provocando un aumento de temperatura local en la zona del choque que puede ser mayor a 3000°C. Debido a que la energía cedida se efectúa entre partículas cargadas, se pueden enfocar los electrones al incidir sobre la superficie y tener áreas del mismo material a menor temperatura, reduciendo de esta forma la interacción con el material del soporte o contenedor, que pueden ser crisoles de grafito y alúmina. La superficie del soporte y la del evaporante están en contacto sin tener una interacción química, debido a que el material que se está evaporando tiene una corteza sólida que se mantiene en la interfase y separa el material fundido de la superficie del soporte. La fuente de electrones es un alambre trenzado de tungsteno, que funciona como cátodo. Este mantiene su forma y fortaleza a altas temperaturas, además de emitir electrones de manera eficiente. La vida del filamento depende de las posibles reacciones que existan con el vapor del evaporante y de los bombardeos de iones positivos de alta energía.

### Cap. III Principios de Aluminizado.

A causa de lo anteriormente mencionado es recomendable que el filamento se pueda remplazar de una forma fácil

Como se mencionó antes el haz de electrones necesita una diferencia de potencial para ser acelerado. Cuando el campo eléctrico se encuentra entre el cátodo y el evaporante se denomina trabajo-acelerado. La energía del electrón es suficiente para ionizar al gas residual, provocando la disminución del enfoque, para evitar esto, es necesario que en la cámara de vacío exista una presión menor a  $10^{-4}$  Torr.

Existen tres clases de cañones de electrones:

1.- Cañón de electrones tipo trabajo - acelerado ( Fig. 3A ) - Tienen un cátodo en forma de anillo, el cual se localiza junto al evaporante de tal manera que los electrones convergen de forma radial sobre el sustrato. El sistema más sencillo es la configuración de gota colgante, en este caso se coloca el evaporante centrado dentro del cátodo, la evaporación se lleva a cabo en el material fundido, el metal base se coloca debajo de la fuente. La gota del metal fundido se encuentra adherida a causa de las fuerzas de tensión superficial. Por este motivo es necesario controlar la energía eléctrica suministrada, para que la gota no exceda la temperatura de fusión del material y no caiga. Esta técnica, se aplica principalmente para materiales que tienen una alta tensión superficial y una presión de vapor de  $10^{-3}$  Torr en su punto de fusión.

Las desventajas de esta técnica radican en que el filamento se encuentra expuesto al vapor del evaporante directamente, provocando la erosión del cátodo y en

### Cap. III Principios de Aluminizado.

consecuencia se produce la contaminación de la película. En otros arreglos se protege el filamento con una coraza, la cual debe estar al mismo potencial que el cátodo para evitar que se repelen y se tenga una trayectoria curva. La coraza por estar cerca de la fuente de los vapores es necesario limpiarla continuamente.

Otro tipo de cañón de electrones de trabajo - acelerado es enfriado con agua, en este caso el anillo se localiza arriba o abajo del sustrato.

2.- Cañón de electrones autoacelerado ( Fig 3B ) - Tiene una similitud a un tubo de rayos X. Usa voltajes mayores a 10kV y se aplica vacío, estos pueden provocar emisión de rayos X, por lo que es recomendable utilizar en la coraza aluminio o vidrio para que absorban los rayos emitidos. La fuente de electrones está constituida por una hélice o por un filamento de tungsteno, estos cañones se enfocan electrostáticamente con ayuda de un disco ( que es el ánodo ) y una coraza cilíndrica, el espacio entre el ánodo y el trabajo se encuentra libre de campo electrostático, al aumentar la presión en la región del cátodo y el ánodo por causa de la gasificación, se provoca el desenfoque del haz. Un ejemplo de esta técnica es el cañón de electrones teleenfocado.

Este tipo de cañones pueden dirigir el bombardeo de electrones con la ayuda de lentes magnéticas, además de aplicar un enfoque electrostático.

### Cap. III Principios de Aluminizado.

3.- Cañón de electrones de trayectoria curva ( Fig.3C ).- A diferencia del anterior en que se tiene una trayectoria recta y en el cual el sustrato se encuentra alejado de la superficie del sólido que se esta evaporando, este arreglo puede ser modificado gracias a un campo magnético, el cual fuerza al haz a tener una trayectoria curva.

El campo se halla colocado en forma transversal y es abastecido por un electroimán, que permite el enfoque del bombardeo de electrones durante la operación

En algunos otros casos se tienen magnetos permanentes y voltajes variables para poder ajustar al haz Este equipo opera con voltajes entre 3 a 10 kV sin disminución en su poder y utiliza un crisol de cobre enfriado con agua para soportar al evaporante debido a que puede alcanzar localmente una temperatura hasta de 3500°C. Se recomienda usar por lo tanto metales refractarios para el soporte en lugar de óxidos.

El cátodo es de forma alargada para que tenga mayor área y para tener una emisión mayor de electrones de alta corriente se localiza protegido de depósitos y erosión a causa de iones, debido a que esta alejado relativamente con respecto al haz y próximo al evaporante. Este tipo de cañones son los más utilizados comercialmente por ser más compactos

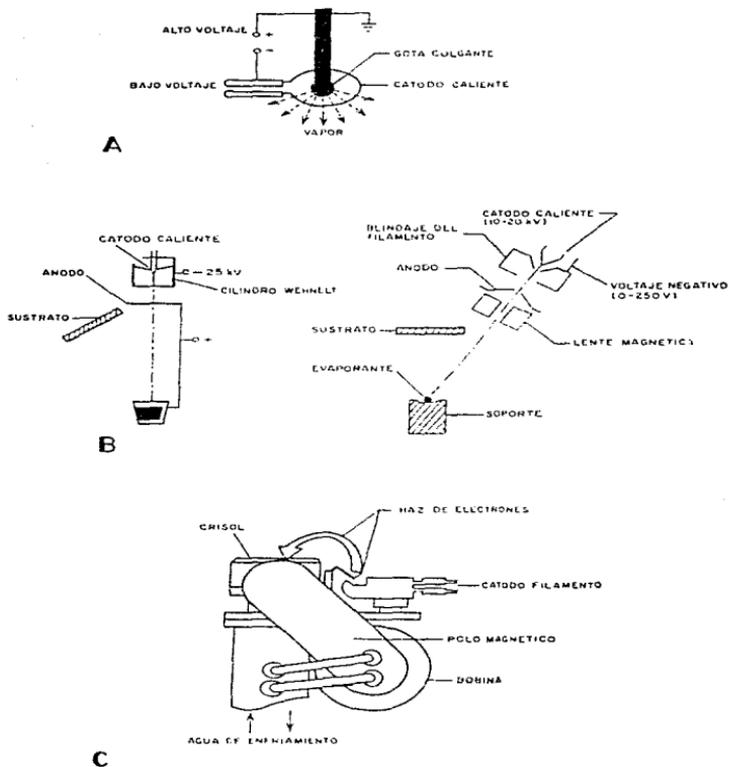


Fig.3 Cañón de electrones: A) Tipo trabajo-acelerado, B)Autoacelerado, C) De trayectoria curva.

## CAPITULO IV

### DESAROLLO EXPERIMENTAL.

#### IV.1 Procedimiento experimental.

Con el cañon de electrones de trayectoria curva se depositó una película de aluminio sobre pequeñas láminas rectangulares de hierro para posteriormente difundirla en un horno de atmósfera controlada. Para formar  $Al_2O_3$  en la superficie del sustrato, se oxidó la superficie del aluminio utilizando una mufla convencional. La caracterización de la superficie se hizo con espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Primero, se cortó una lámina de hierro en rectángulos de  $2.5 \times 1.5$  cm (aprox), las cuales se lijaron para quitar el exceso de óxido de la superficie, después se limpiaron con una gasa que contenía acetona.

Por medio de la técnica de cañon de electrones (de trayectoria curva) se depositó el aluminio puro. El equipo utiliza un voltaje de 4 kV y tiene un control de flujo de 0.75 mA. Para difundir la película en la superficie del hierro se utilizó un horno de atmósfera controlada, el cual fue construido en el Instituto de Física, este puede resistir una temperatura máxima de  $1250^{\circ}C$ . El horno es de cerámica de forma cilíndrica, tiene una longitud de 70 cm y un diámetro 4.2 cm. Para evitar la oxidación en este proceso se empleo una atmósfera de argón, para así lograr únicamente la difusión, la oxidación se realiza después. Se colocaron diez muestras para ser

## Cap. IV Desarrollo Experimental.

difundidas, a diferentes temperaturas (200°C, 250°C, 300°C, 350°C y 400°C, se pusieron dos muestras a cada temperatura) para un mismo tiempo dado. Cada cinco minutos se registraron las condiciones del sistema.

Después de ser procesadas se colocaron las muestras en una mufla, para oxidar la superficie del aluminio y formar  $Al_2O_3$ , el proceso se llevo a cabo a las temperaturas de 500°C, 600°C, 900°C y 1000°C durante una hora.

### IV. 2 Caracterización de las muestras.

La caracterización de las muestras se realizó aplicando las técnicas, microscopia de barrido y RBS. Para poder identificar la capa de aluminio sobre el fierro, verificar que se tenia un recubrimiento del mismo y conocer su espesor. Posteriormente se seguía el mismo procedimiento para identificar  $Al_2O_3$ .

El estudio de la superficie se hizo con un microscopio electrónico de barrido es un JEOL modelo JSM - 5200, mientras que el análisis del deposito formado en la superficie se hizo con el Acelerador tipo Van der Graff modelo CN de 5.5 MeV de energía.

## **CAPITULO V**

### **TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

La caracterización de las muestras se hizo con espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS, son las siglas en inglés de Rutherford Backscattering Spectrometry) y microscopía electrónica de barrido (SEM, son las siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy). En el capítulo se explican sus fundamentos, así como también el equipo básico y la información que se puede obtener con estas técnicas.

#### **V.1 Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS).**

Esta técnica analítica se aplica al estudio de muestras sólidas con superficies lisas, las cuales no requieren de ninguna preparación previa al análisis. La técnica no necesita de estándares, frecuentemente los análisis de RBS son utilizados como estándares en otras técnicas que requieren ser calibradas. En términos generales esta técnica se utiliza para determinar composición de películas (en forma cuantitativa), de depósitos o de una masa. También se puede conocer un perfil de profundidad del defecto de una muestra, estudios de interfase y superredes, perfiles de impurezas así como determinar el espesor de una película delgada. En algunos casos es posible localizar átomos dentro de una red. La técnica es muy versátil y genera información en poco tiempo.

## Cap. V Técnicas de Caracterización.

El equipo básico (fig. 3) consiste de una fuente de iones, la cual genera un haz electrónico; un acelerador, el cual acelera los iones con la energía deseada; un sistema manual del haz de iones, que consiste principalmente en una unidad de entoque, que ayuda a dirigir los iones al sitio deseado, un analizador magnético, este selecciona las especies deseadas de iones y define la masa de los iones; una cámara portamuestras, en la cual se colocan las muestras y los detectores. Los detectores son generalmente de silicio de tal manera que registran los iones retrodispersados. Un sistema electrónico, conectado a los detectores que incluye un preamplificador, un amplificador principal y un analizador multicanal, ayuda a registrar la información en espectros de energía.

Un experimento de RBS consiste en bombardear a la muestra con un haz colimado y monoenergético (comúnmente se usan iones de He), el cual es enfocado para bombardear la muestra, las partículas retrodispersadas son registradas en un detector, el que genera un espectro de números de cuentas vs. energía.

El fundamento de la técnica es una colisión entre un proyectil de masa  $M_1$  y energía  $E_0$  (como por ejemplo, partículas  $\alpha$  o deuterio) y un átomo de masa  $M_2$  ( $M_1 \ll M_2$ ), que está estacionario. El proyectil se hace chocar con el átomo, después de la colisión el proyectil tendrá cierto ángulo  $\theta$  de retrodispersión y una energía menor  $E_1$ . El ratio de  $E_1$  a  $E_0$  es definido como factor de colisión cinemático,  $K = E_1 / E_0$ . Con ayuda del factor de colisión cinemático se pueden identificar los elementos de una muestra. (fig. 4)

## V.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La técnica del microscopio electrónico de barrido se aplica para el examen y análisis de microestructuras de objetos sólidos, las imágenes que se obtienen son de alta resolución y de campo profundo, la profundidad mostrada en las fotografías proveen de mayor información. Generalmente se usa en la observación del límite de grano de muestras sin grabar, para evaluar las orientaciones cristalográficas de granos, para obtener algunas imágenes de dos fases y un análisis microquímico de la estructura. Cuando se modifica el equipo correctamente el microscopio puede ser utilizado para el control de calidad y la observación de defectos de aparatos semiconductores y materiales en general.

El equipo (fig. 4) que se utiliza para la técnica consiste de una columna óptica de electrones, la cual genera y enfoca el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Esta columna opera a bajo vacío ( $10^{-4}$  Torr). Los electrones son producidos por un filamento de tungsteno (W) o de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) que se calienta aproximadamente a  $2500^\circ\text{C}$  y se encuentra justo en la parte superior de la columna. El haz de electrones es enfocado con ayuda de una sonda fina y este se dispersa sobre la muestra para obtener una imagen, la resolución del instrumento depende de cómo es enfocada la sonda sobre la muestra con una corriente suficiente para extraer una señal medible. Cuando se tienen bajos voltajes en el cañón se tiene como consecuencia baja resolución.

## Cap. V Técnicas de Caracterización.

El equipo tiene una cámara para colocar muestras y que funciona al vacío, la cámara contiene un portamuestras previsto de movimientos de traslación x-y, inclinación y rotación, además de detectores de electrones. Las muestras que se analizan con este sistema pueden ser sólidas y en ocasiones ciertos líquidos, siempre y cuando no tengan alta presión de vapor ( $\approx 10^{-3}$  Torr) Las muestras deberán estar libres de líquidos como el agua, soluciones orgánicas y películas a base de petróleo. Cuando la muestra no es conductora se cubre con una ligera capa de carbón, oro o aleaciones de oro para poder ser estudiada.

El sistema de bombeo consiste de una bomba convencional de aceite que produce niveles de vacío de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr, también se pueden utilizar bombas de ultravacío que pueden operar a  $10^{-10}$  Torr, estas se usan para evitar la contaminación de carbono que se origina del aceite de la bomba convencional, la contaminación por carbono pues se sabe que estos perjudican la calidad de la imagen de SEM. Es recomendable que las muestras se manejen con guantes para evitar el contacto con la piel, ya que esta provocaría el mismo efecto que el aceite sobre la imagen de SEM.

Finalmente mediante un sistema de formación de imágenes, la imagen se genera después de que la sonda de electrones se enfoca (barrido) y hace un recorrido sobre la superficie de la muestra, las señales medidas por los detectores son electrones emitidos por la sonda, estos electrones se conocen como electrones secundarios y son de baja energía. Los electrones secundarios son sensibles a la topografía de la

## Cap. V Técnicas de Caracterización.

superficie estos se detectan y su energía es registrada en un cintilador, el cual va a emitir un haz de luz que pasa por un tubo guía que lo conducirá al fotomultiplicador, la intensidad de la señal medida se muestra punto por punto en el tubo de televisión y se produce la imagen. La detección de los electrones secundarios de todas las direcciones permiten crear una imagen en tres dimensiones de la muestra.

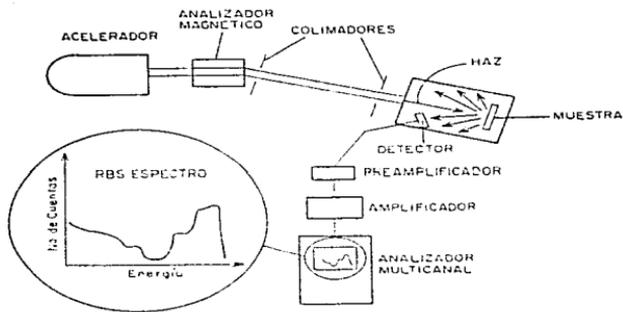


Fig 4 Sistema RBS.

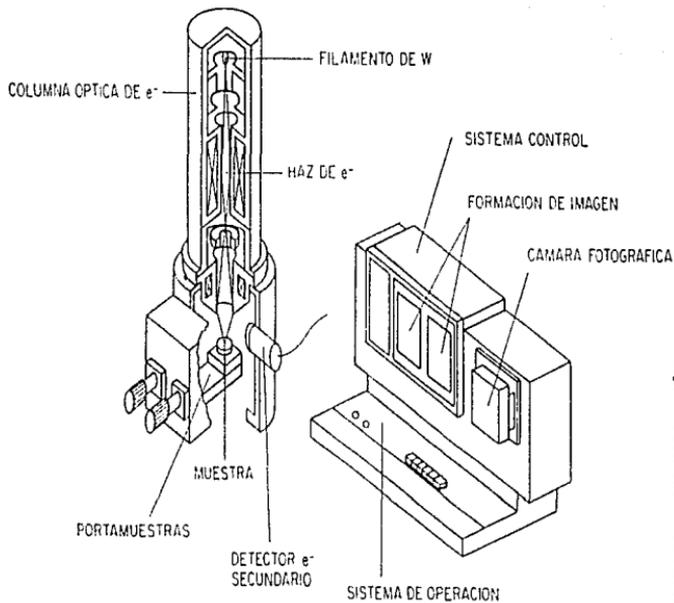


Fig. 5 Sistema SEM.

## CAPITULO VI

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A las muestras utilizadas en la experimentación se les aplicó una metodología y análisis semejante debido a que mostraron un comportamiento análogo, lo cual se puede observar en los espectros de RBS. A continuación se explicará la metodología y el análisis realizado a cada una de las muestras con ayuda de la muestra a 400°C.

Para un mejor manejo de los datos se creyó necesario el normalizar el espesor y la composición de la muestra de 0 a 1.

La primera determinación que se realizó a la muestra fue localizar la interfase Al-Fe sin proceso de difusión, la cual se encuentra a 5208 átomo  $\text{cm}^{-2}$  (en su forma normalizada es 0.18), la muestra tiene un espesor total inicial de 28935 átomo  $\text{cm}^{-2}$  (normalizado es de 1) Estos datos se obtuvieron del espectro de RBS, y con la técnica de SEM se obtuvo una fotografía en la cual se observa la interfase Al-Fe, la cual tiene un espesor de 3  $\mu\text{m}$  en promedio. (figs.6,7 y 8) También se observó que el recubrimiento de Al se desprendía con facilidad de la superficie del Fe.

Posteriormente se difundió el Al a 400°C por 110min, con la técnica de RBS se determinó el perfil de concentración dentro de la muestra, el cual es el siguiente:

## Cap. VI Resultados y Discusión.

Espesor (átomo/cm <sup>2</sup> )	Composición de Al (% de átomos)
0	100
3650	100
4000	50
6500	5
26500	0

Estos datos fueron normalizados de 0-1 para tener un mejor manejo de ellos, a continuación se muestran los datos normalizados:

Espesor (x)	Composición de Al (C)
0	1
0.1377	1
0.1509	0.5
0.2452	0.05
1	0

Para calcular el coeficiente de difusión en función de la concentración se utilizó el método de Matano, el cual expresa el coeficiente de difusión de la siguiente forma:

## Cap. VI Resultados y Discusión.

$$D = - 1/2t (dx / dC) \int x dC \quad (1)$$

con límites de  $C_1$  a  $C_2$ .

Con los datos se graficó la curva de penetración, la cual se ajusta a una función error complementaria (ferc), que tiene la siguiente ecuación: (fig. 9 y10)

$$C = ( \text{ferc} (( x - 0.19 ) / 0.045 ) ) / 2. \quad (2)$$

la ecuación se deriva y se integra numericamente para poder determinar el coeficiente de difusión, a continuación se muestran las ecuaciones de la derivada y de la integral:

$$C'(x) = (-22.2222 / \sqrt{\pi}) \exp [ - ( 22.2222x - 4.2222 )^2 ]$$

$$C \text{ int}(x) = 0.5x - 0.5\text{fer} (22.2222x - 4.2222)x + 0.095\text{fer}(22.2222x - 4.2222) - 0.013\exp[ - 4e-28 (1.11e21x - 2.11e21)^2 ] + 0.095$$

Las ecuaciones se evalúan en los diferentes espesores para así determinar el valor numérico de la derivada y de la integral, para ser sustituidas junto con el tiempo en la ecuación (1) y poder determinar el coeficiente. En la siguiente tabla se muestran los coeficientes a las diferentes concentraciones:

## Cap. VI Resultados y Discusión.

Concentración de aluminio	Espesor	$dx / dC$	Integral	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
0.98	0.11	-1.879	-0.05	$7.12 \cdot 10^{-6}$
0.5	0.19	-0.080	-0.02	$1.21 \cdot 10^{-7}$
0.05	0.25	0.472	0.08	$2.86 \cdot 10^{-6}$

Se obtuvo de esta forma la gráfica de  $D$  vs. Composición (fig. 11), la gráfica representa la variación del coeficiente de difusión respecto a la composición del Al, el coeficiente aumenta conforme la curva se acerca a la concentración igual a 1, la variación del coeficiente de difusión con respecto a la composición tiene una tendencia de forma parabólica, como se puede ver en la gráfica. La curva se ajusto a una parábola que tiene la siguiente ecuación.

$$D = 5.10^{-6} C^2 - 2.10^{-5} C + 2.10^{-5}$$

Con el perfil de composiciones y el diagrama de fases (fig.13) solamente se pudieron determinar cinco fases del sistema:

Composición de Al (% átomos)	Fases de Equilibrio	Intervalo de composición de la fase
100	Al	100 % átomos Al
98	$\text{FeAl}_3 + (\text{Al})$	76.6 a 99.97 % átomos Al
50	FeAl	23.3 a 55.5 % átomos Al
5	$\alpha\text{Fe}$	0.01 a ~23.3 % átomos Al
0	Fe	0 % átomos Al

## Cap. VI Resultados y Discusión.

Si se quisieran reconocer las fases que se muestran en el diagrama de fases, es necesario tener mayor cantidad de datos de concentración y variar la temperatura del sistema. En este caso el tamaño de la muestra solamente permitió determinar cinco concentraciones y por lo tanto cinco fases. Las fases para las demás muestras son las mismas por que las composiciones están dentro del rango de la fase.

Cuando se realizó el proceso de oxidación del Al a las diferentes temperaturas se determinó con ayuda del espectro de RBS que el sistema formaba una aleación compuesta de aluminio, hierro y oxígeno (fig. 12), en consecuencia no se pudo formar el recubrimiento de  $Al_2O_3$  sobre el Fe que era lo que se quería formar. La temperatura utilizada para la oxidación provocó que el Al y el O se difundieran en el Fe, el tamaño de los átomos del Al y del O influyó también a que se formará la aleación, ya que tienen un tamaño más pequeño que el átomo de Fe y se pueden mover con mayor facilidad dentro de la red cristalina del Fe. A la muestra se le realizó RBS y se observó en el espectro que no se encontraba ningún recubrimiento.

Los datos antes mencionados pueden ser mejorados al realizar algunas modificaciones al sistema:

- Aumentar el tamaño de la muestra para obtener un perfil de concentración mayor, para así tener un mejor ajuste de la curva de penetración, ya que se tiene un error entre el 10 y 15 %.

## Cap.VI Resultados y discusión.

- Buscar un método de deposición en el que se asegure tener una homogenización de los espesores o soldar sobre la superficie del Fe el Al ( esto solamente se puede hacer si se tienen muestras de mayor tamaño), ya que en este caso las muestras no se pudieron comparar debido a que cada muestra tenía diferentes espesores y en consecuencia la posición de la interfase varía.
- Disminuir la temperatura de oxidación o buscar otro método para el proceso de oxidación que no provoque la difusión del Al y del O dentro del Fe

A continuación se anexan los resultados principales, así como también sus espectros de difusión y las curvas de  $D$  vs. composición de Al de la demás muestras.

**Tabla 2. Interfases y Tiempos de Difusión.**

<b>Muestra a:</b>	<b>Posición de la interfase (normalizada)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
200°C	0.24	110
250°C	0.2	110
300°C	0.19	110
350°C	0.15	110
400°C	0.18	110

## Cap.VI Resultados y Discusión.

**Tabla 3. Ecuaciones de las Curvas de Penetración.**

Muestra a:	Ecuación de la curva de penetración
200°C	$C(x) = (1 - \text{fer}(x - 0.26) / 0.1) / 2$
250°C	$C(x) = (1 - \text{fer}(x - 0.2) / 0.1) / 2$
300°C	$C(x) = (1 - \text{fer}(x - 0.19) / 0.1) / 2$
350°C	$C(x) = (1 - \text{fer}(x - 0.15) / 0.065) / 2$
400°C	$C(x) = (1 - \text{fer}(x - 0.19) / 0.045) / 2$

**Tabla 4. Primera Derivada de la Ecuación de la Curva de Penetración.**

Muestra a:	Ecuación de la primera derivada
200°C	$C'(x) = (-10 / \sqrt{\pi}) \exp[-(100x - 2.6)^2]$
250°C	$C'(x) = (-10 / \sqrt{\pi}) \exp[-(100x - 2.0)^2]$
300°C	$C'(x) = (-10 / \sqrt{\pi}) \exp[-(100x - 2.0)^2]$
350°C	$C'(x) = (-15.3846 / \sqrt{\pi}) \exp[-(15.3846x - 2.3076)^2]$
400°C	$C'(x) = (-22.2222 / \sqrt{\pi}) \exp[-(22.2222x - 4.2222)^2]$

Cap. VI Resultados y Discusión.

Tabla 5. Ecuación de la Integral de la Curva de Penetración.

Muestra a:	Ecuación de la integral
200°C	$\text{Cint}(x) = 0.5x - 0.5 \operatorname{erf}(10x - 2.6)x + 0.13 \operatorname{erf}(10x - 2.6) - 0.0282 \exp[-0.040(50x - 13)^2] + 0.130$
250°C	$\text{Cint}(x) = 0.5x - 0.5 \operatorname{erf}(10x - 2)x + 0.1 \operatorname{erf}(10x - 2) - 0.0282 \exp[-4(5x - 1)^2] + 0.10$
300°C	$\text{Cint}(x) = 0.5x - 0.5 \operatorname{erf}(10x - 1.9)x + 0.095 \operatorname{erf}(10x - 1.9) - 0.0282 \exp[-0.010(100x - 19)^2] + 0.095$
350°C	$\text{Cint}(x) = 0.5x - 0.5 \operatorname{erf}(15.38x - 2.31)x - 0.075 \operatorname{erf}(15.38x - 2.31) - 0.018 \exp[-1.10^{26}(1.54 \cdot 10^{23}x - 2.31 \cdot 10^{21})^2] + 0.075$
400°C	$\text{Cint}(x) = 0.5x - 0.5 \operatorname{erf}(22.22x - 4.22)x + 0.095 \operatorname{erf}(22.22x - 4.22) - 0.013 \exp[-4.10^{23}(1.11 \cdot 10^{21}x - 2.11 \cdot 10^{21})^2] + 0.095$

Tabla 6. Coeficientes de Difusión a 200°C.

Concentración de Al	Espesor	$dx/dC$	Integral	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
0.98	0.13	-0.961	-0.13	$9.46 \cdot 10^{-6}$
0.5	0.27	-0.18	-0.03	$6.78 \cdot 10^{-7}$
0.05	0.37	0.595	0.129	$5.05 \cdot 10^{-6}$

Tabla 7. \*Coeficientes de Difusión a 250°C.

Concentración de Al	Espesor	$dx / dC$	Integral	$D$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
0.94	0.09	-0.596	- 0.11	4.96.10 <sup>6</sup>
0.6	0.2	-0.18	-0.01	1.36.10 <sup>7</sup>
0.05	0.31	0.595	0.107	4.82.10 <sup>6</sup>

Tabla 8. \*Coeficientes de Difusión a 300°C.

Concentración de Al	Espesor	$dx / dC$	Integral	$D$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
0.95	0.08	-0.596	- 0.11	4.95.10 <sup>6</sup>
0.65	0.17	-0.184	-0.03	4.19.10 <sup>7</sup>
0.05	0.22	0.367	0.106	2.94.10 <sup>6</sup>

Tabla 9. \*Coeficientes de Difusión a 350°C.

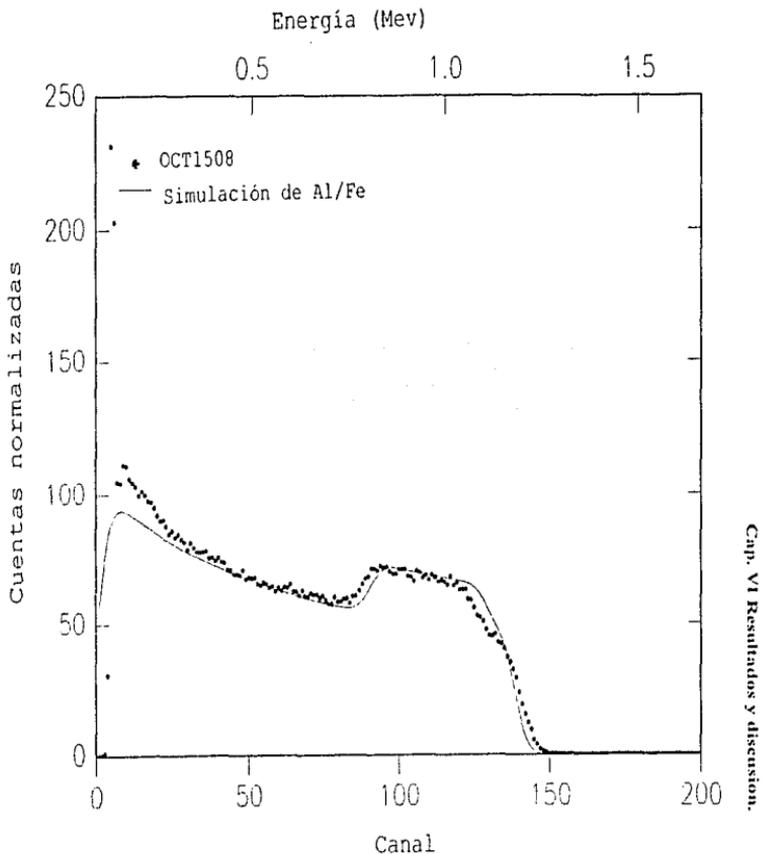
Concentración de Al	Espesor	$dx / dC$	Integral	$D$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
0.97	0.07	-0.524	-0.08	3.17.10 <sup>6</sup>
0.6	0.14	-0.118	-0.01	1.39.10 <sup>6</sup>
0.05	0.22	0.367	0.069	1.92.10 <sup>6</sup>

- Las muestras presentan las fases de equilibrio FeAl+FeAl<sub>2</sub>, las cuales se encuentran dentro del intervalo de composición de -5% a -7.1% átomos de Al.

## Cap.VI Resultados y Discusión.

Tabla 10. Ecuaciones de la Curva de  $\mathcal{D}$  vs. Composición.

Muestra a:	Ecuación de la curva
200°C	$\mathcal{D} = 7.10^{-6} C^2 - 3.10^{-3} C + 2.10^{-5}$
250°C	$\mathcal{D} = 1.10^{-6} C^2 - 7.10^{-6} C + 1.10^{-5}$
300°C	$\mathcal{D} = 4.10^{-6} C^2 - 1.10^{-3} C + 1.10^{-5}$
350°C	$\mathcal{D} = 9.10^{-7} C^2 - 4.10^{-6} C + 5.10^{-6}$
400°C	$\mathcal{D} = 5.10^{-6} C^2 - 2.10^{-5} C + 2.10^{-5}$



Cap. VI Resultados y discusión.

Fig.6 Espectro de RBS del sistema Al-Fe sin proceso de difusión.





Fig.8 Fotografías de la interfase Al/Fe. (Se obtuvieron con SEM)

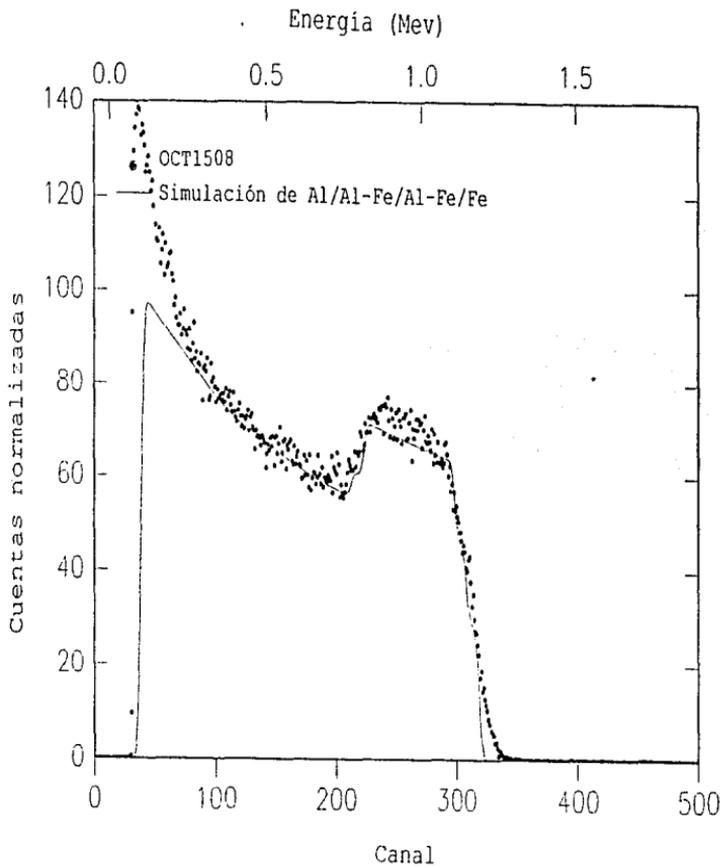


Fig.9 Espectro de RBS del proceso de difusión a 400°C.

Cap. VI Resultados y Discusión.

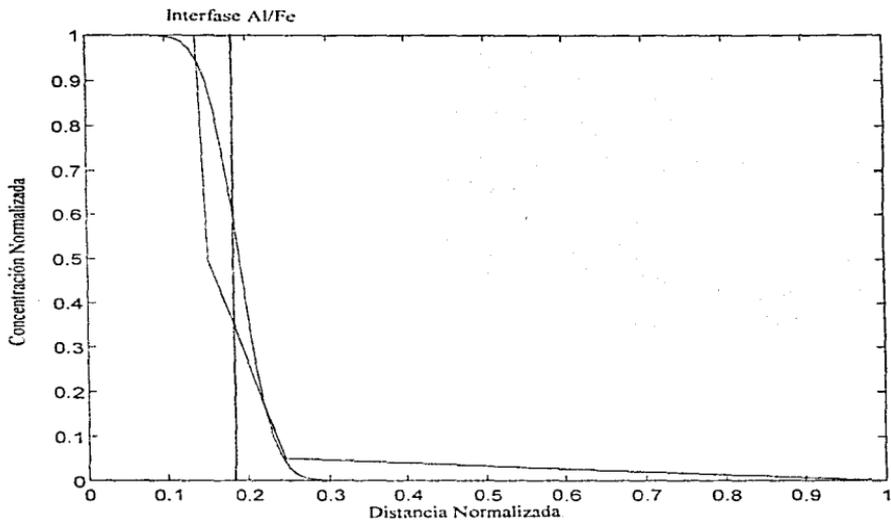


Fig.10 Curva de penetración a 400°C.

### Difusión vs. Concentración (400°C)

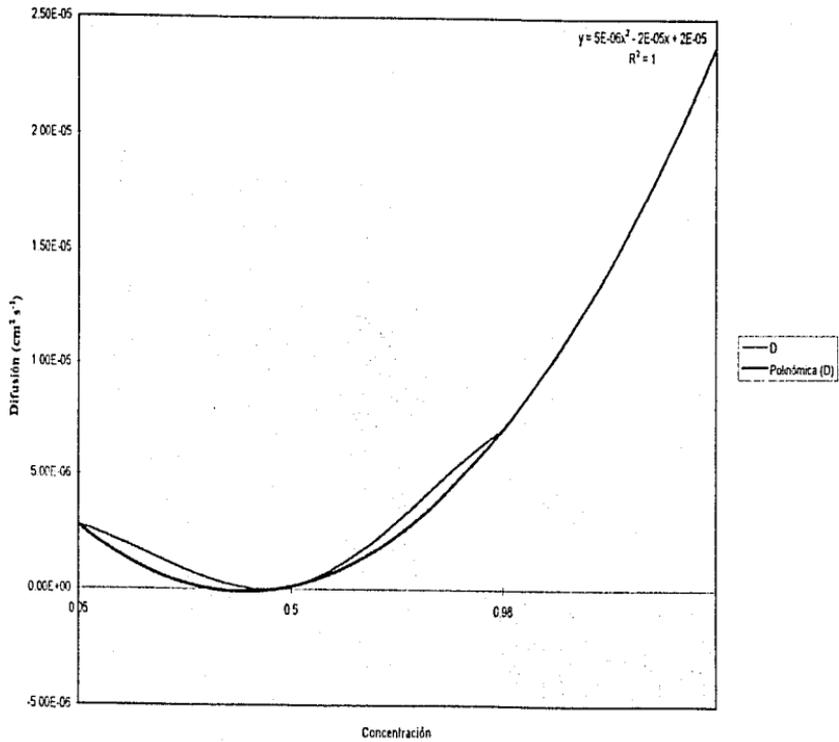


Fig.11 Gráfica de  $D$  vs composición.

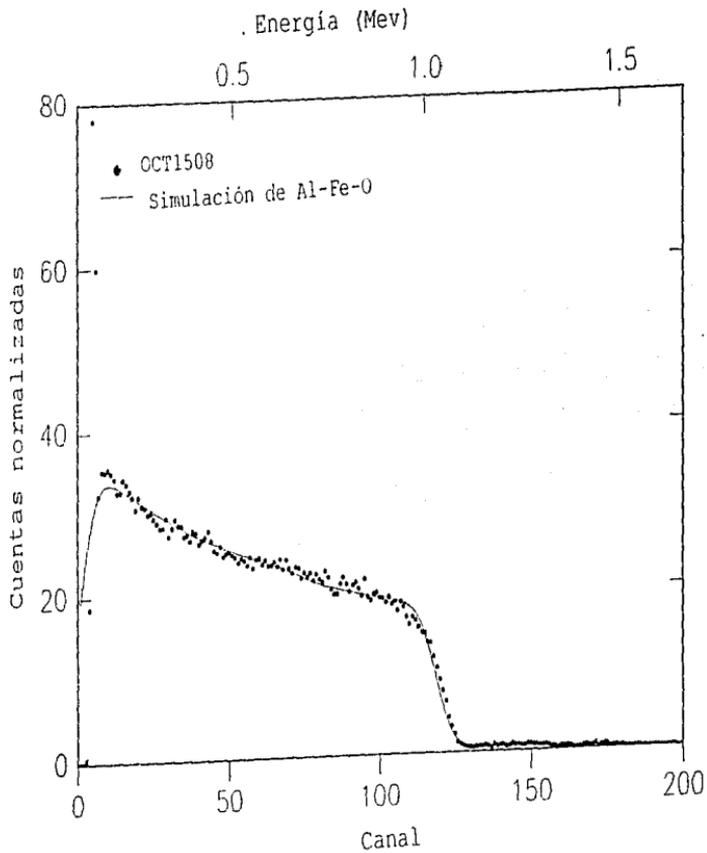
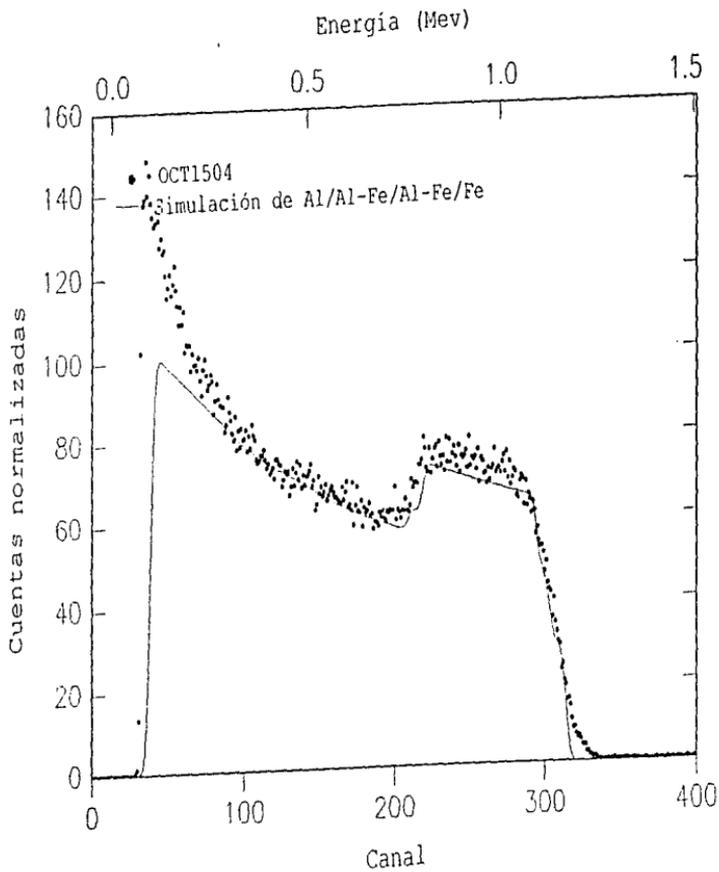
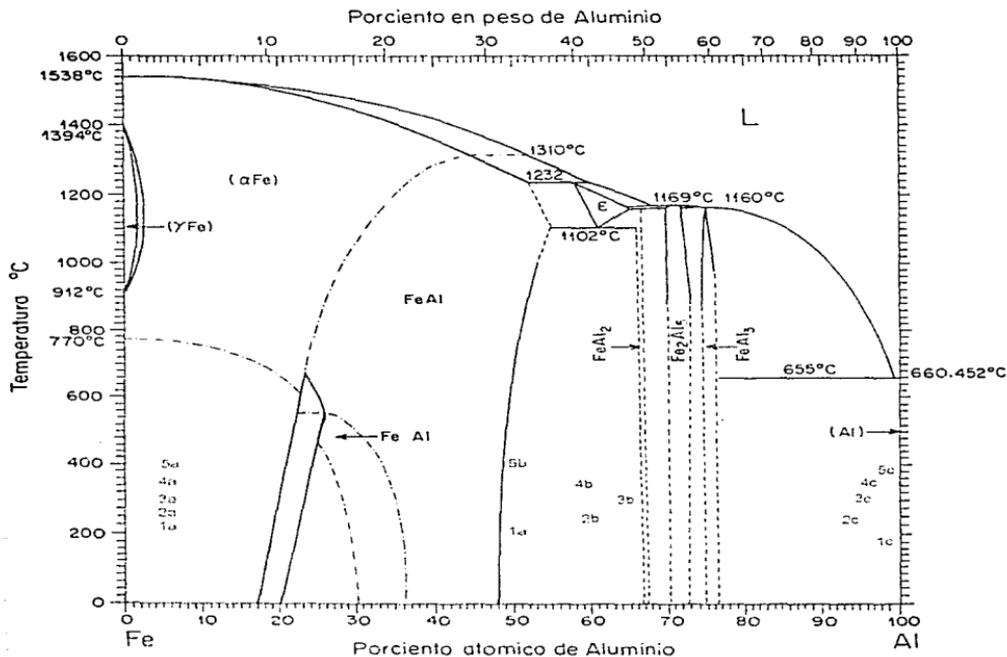


Fig.12 Espectro de RBS. Formación de la aleación Al-Fe-O.



Cap. VI Resultados y discusión.

Fig 14 Espectro de RBS del proceso de difusión a 200°C.



La composición inicial de todas las muestras es Fe y Al puros

1. Muestra difundida a 200°C.
2. Muestra difundida a 250°C.
3. Muestra difundida a 300°C.
4. Muestra difundida a 350°C.
5. Muestra difundida a 400°C.

Fig. 13 Diagrama Al-Fe Localización de las fases de acuerdo a las condiciones experimentales.

Difusión vs. Concentración (200°C)

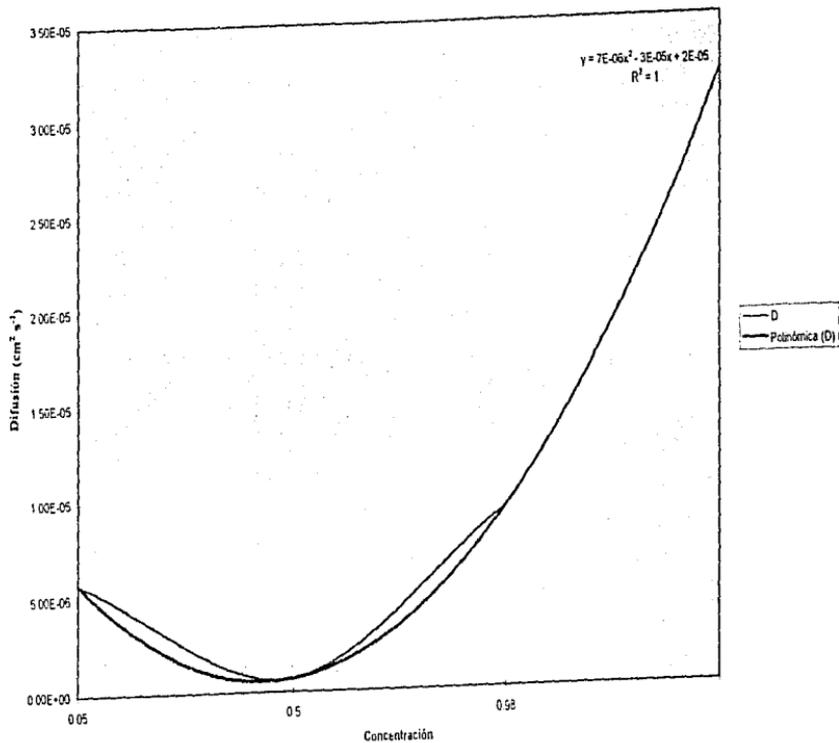


Fig.15 Gráfica de  $D$  vs. Composición a 200°C.

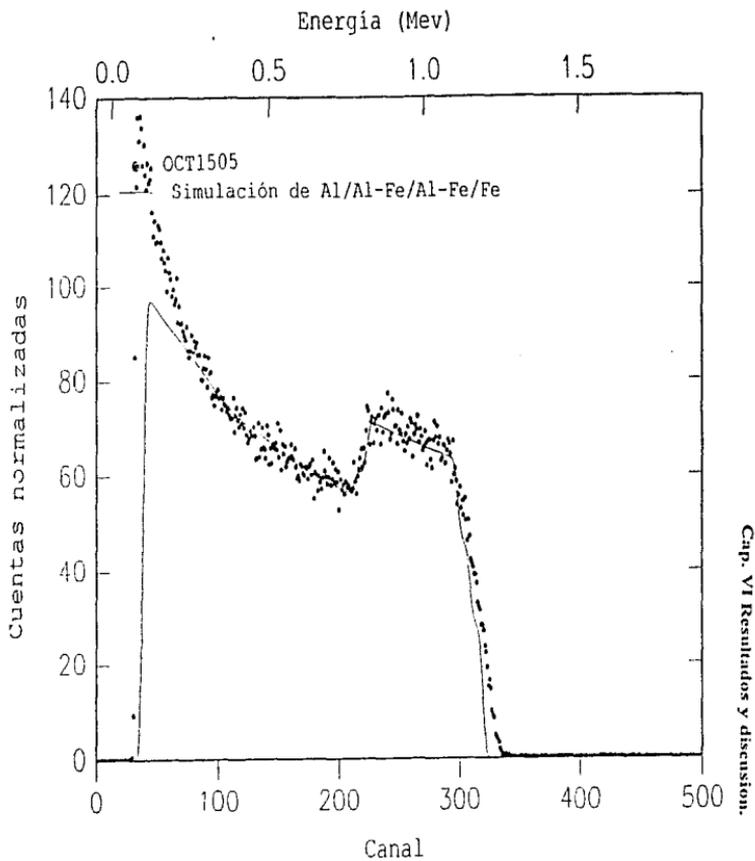


Fig.16 Espectro de RBS del proceso de difusión a 250°C.

### Difusión vs. Concentración (250°C)

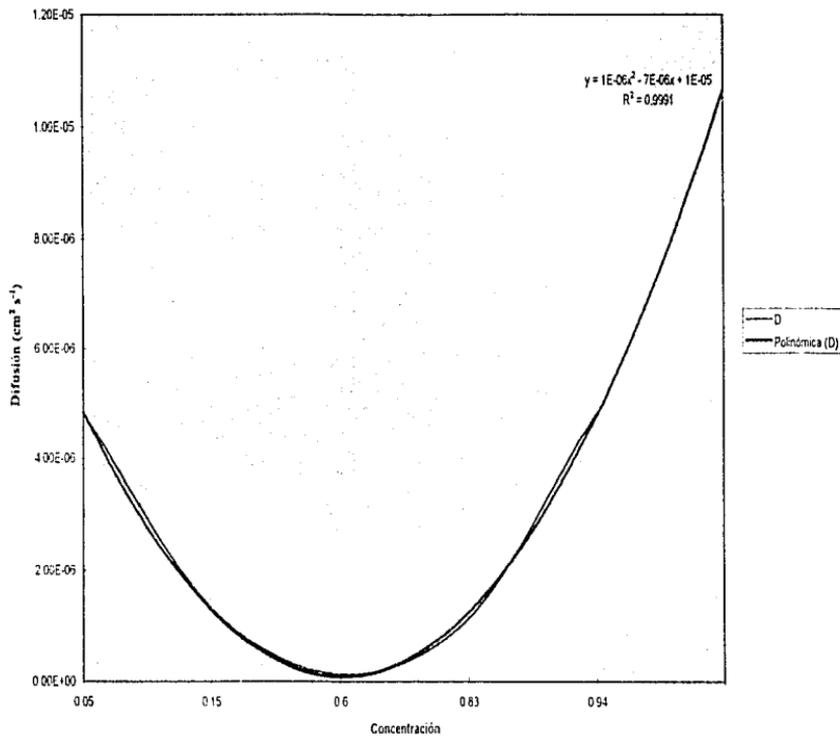
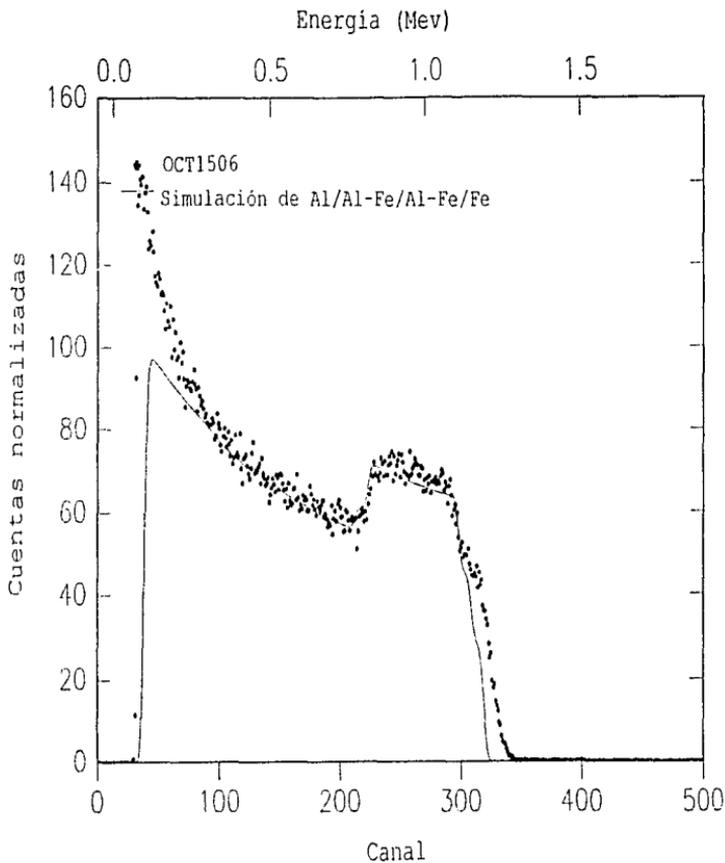


Fig.17 Gráfica de  $D$  vs. Composición a 250°C.



**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Cap. VI Resultados y discusión.

Fig.18 Espectro de RBS del proceso de difusión a 300°C.

Difusión vs. Concentración (300°C)

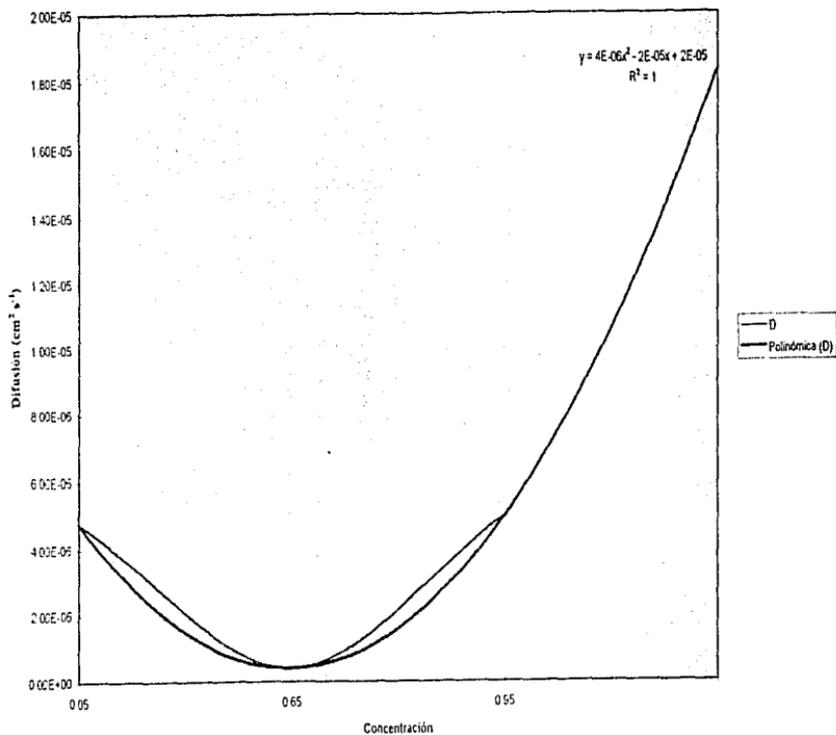


Fig. 19 Gráfica de  $D$  vs. Composición a 300°C.

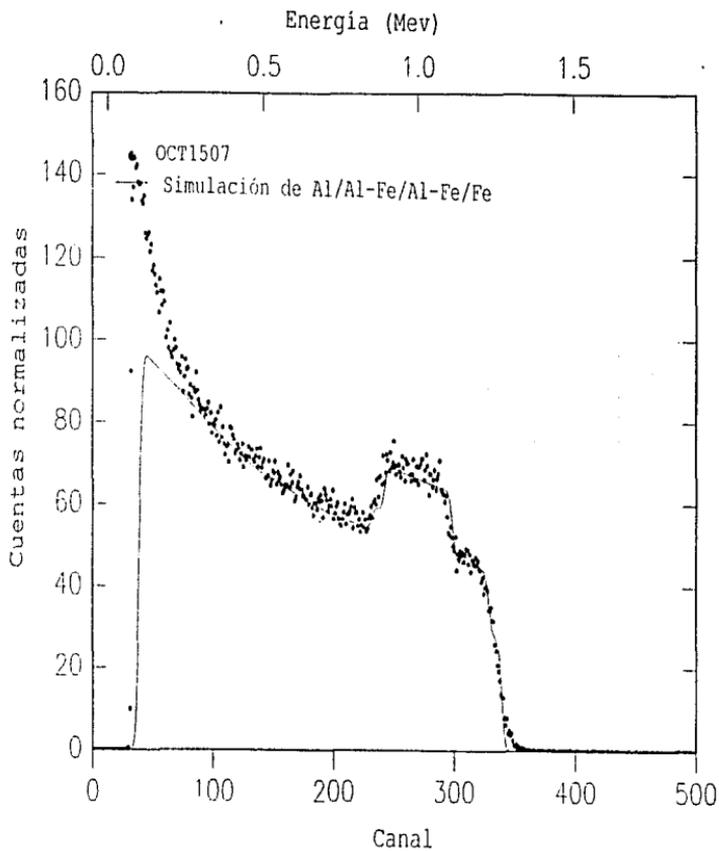


Fig.20 Espectro de RBS del proceso de difusión a 350°C.

Difusión vs. Concentración (350°C)

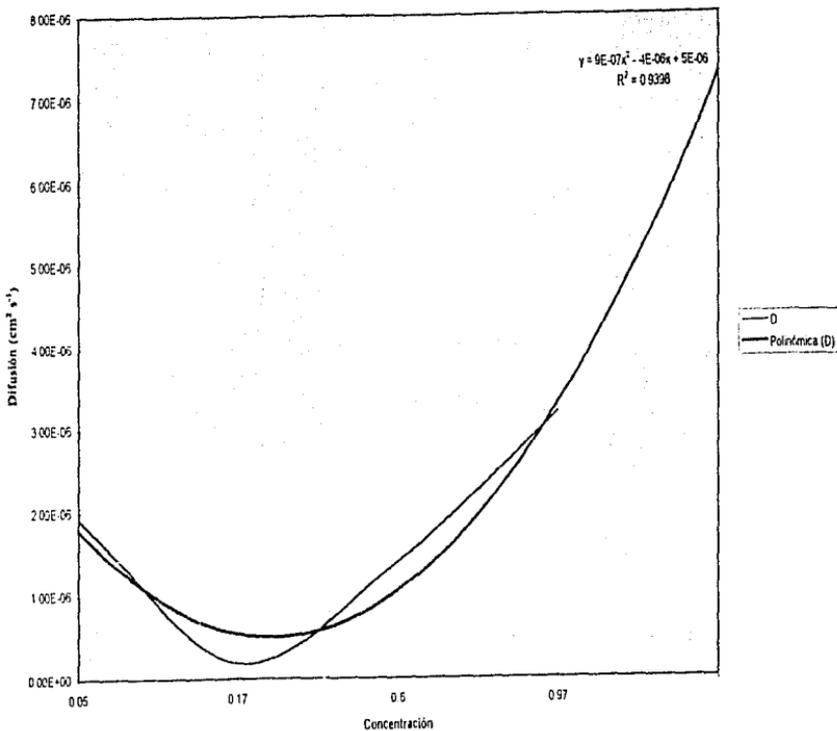


Fig. 21 Gráfica de  $D$  vs. Composición a 350°C.

## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES.

Después de observar y analizar los resultados de este trabajo se concluyo lo siguiente:

- Se realizó el cálculo del coeficiente de difusión en función de la composición por el método de Matano a cinco diferentes temperaturas y se observó que las curvas  $\phi$  vs.

Composicion tienen una tendencia parabólica

- Se pudieron identificar las fases que se encuentran en equilibrio a las diferentes composiciones y condiciones experimentales

- No se obtuvo el recubrimiento de  $Al_2O_3$  sobre el Fe, ya que se formó una aleación Al-Fe-O, por causa de las temperaturas utilizadas durante la oxidación de las muestras y por el tamaño de los átomos de Al y O que son más pequeños en comparación a los átomos de Fe, por lo que los átomos del Al y O se difundieron dentro de la red del Fe con mayor facilidad.

## APENDICE.

### Deducción de la ecuación de Matano.

La ecuación de Matano se deduce a partir de la segunda ley de Fick:

$$\partial C / \partial t = \partial / \partial x (\partial C / \partial x) = \partial^2 C / \partial x^2 + \partial / \partial C (\partial C / \partial x)^2 \quad \text{ec.1}$$

Para resolver la ecuación diferencial parcial se realiza un cambio de variable  $z = x/\sqrt{t}$ , del cual se obtiene una ecuación diferencial ordinaria:

$$\partial C / \partial x = dC/dz \partial z / \partial x$$

$$\partial z / \partial x = 1/\sqrt{t}$$

$$\partial C / \partial x = 1/\sqrt{t} dC/dz$$

$$\partial / \partial x (\partial C / \partial x) = \partial / \partial x (\partial / \partial z (1/\sqrt{t} dC/dz))$$

$$\partial / \partial x (\partial / \partial z (1/\sqrt{t} dC/dz)) = \partial / \partial z (\partial / \partial z (1/\sqrt{t} dC/dz)) + \partial / \partial z (\partial^2 C / \partial z^2 (1/\sqrt{t}))$$

$$\partial / \partial x (\partial / \partial z (1/\sqrt{t} dC/dz)) = 1/t (\partial / \partial z (\partial C / \partial z) + \partial^2 C / \partial z^2)$$

$$\partial / \partial x (\partial / \partial z (1/\sqrt{t} dC/dz)) = 1/t [\partial / \partial z (\partial C / \partial z)] \quad \text{ec.2}$$

$$\partial C / \partial t = -dC/dz \partial z / \partial t$$

$$\partial C / \partial t = -dC/dz (x t^{-3/2}/2) = -dC/dz (x/\sqrt{t} t)$$

$$\partial C / \partial t = -z/2t dC/dz, \quad \text{ec.3}$$

igualando las ec.2 y ec.3:

$$-z/2t dC/dz = 1/t [d/dz (\partial C / \partial z)]$$

$$-z/2 dC/dz = d/dz (\partial C / \partial z), \quad \text{ec.4}$$

## Apéndice.

la ec.4 se integra:

$$-1/2 \int z \, dC/dz = \int d/dz (\mathcal{D} \, dC/dz),$$

despejando  $\mathcal{D}$ :

$$\mathcal{D} = -1/2 \, dz/dC \int z \, dC/dz \, dz$$

$$\mathcal{D} = -1/2 \, dz/dC \int z \, dC, \quad \text{ec.5}$$

la ecuación de Matano se obtiene sustituyendo  $z = x/\sqrt{t}$  en la ec. 5:

$$dz/dC = dz/dx \, dx/dC$$

$$dz/dC = 1/\sqrt{t} \, dx/dC$$

$$\mathcal{D} = -1/2 \, 1/\sqrt{t} \, dx/dC \int x/\sqrt{t} \, dC$$

$$\mathcal{D} = -1/2t \, dx/dC \int x \, dC \quad \text{ec. De Matano}$$

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- R. Reed-Hill, *Principios de Metalurgia Física*, Continental, México (1986).
- 2.- S. Avner, *Introducción a la Metalurgia Física*, Mc Graw - Hill, México (1991).
- 3.- L. F. Modolfo, *Aluminum Alloys: Structure & Properties*, Butterworths, England (1979).
- 4.- L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman & Hall, London, England (1963).
- 5.- L. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, Mc Graw - Hill Book Co., New York, N. Y. (1970).
- 6.- Gabe, *Fundamentos del Tratamiento y Protección de Superficies Metálicas*, Alhambra, España (1975).
- 7.- *Manual del Aluminio*, Reverte, México (1992).
- 8.- W. Ruth, *ASM Handbook*, Vol. 10 Materials Characterization, U.S.A. (1992).
- 9.- J. Hatch, *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, Library of Congress Cataloging, U S A. (1990).
- 10.- William, Pelton and Gronsby, *Images of materials*, Mc Graw - Hill Book Co., U.S.A. (1991).
- 11.- P. Eberhart, *Structural and Chemical Analysis of Materials*, Wiley, England (1991).
- 12.- Sheir, *Corrosion 2*, 2da. edition, Newnes - Butterworths, England (1979).

## Bibliografía.

- 13.- J. Murphy, *Surface Preparation and Finishes for Metals*, Mc Graw - Hill Book Co., U.S.A ( 1971).
- 14.- H. Boyer, *Metals Handbook*, Carnes Publication Services, 6ta edición, U.S.A. (1991).
- 15.- Brick, Pense and Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*, Mac Graw - Hill Book Co., 4ta edición, U S A (1977)
- 16.- Higgins, *Engineering Metallurgy*, Edition for Edward Arnold, U.S.A. (1993).
- 17.- F. Sequeda, *Sputter Deposition and Ion Beam Processes*, Education Committee American Vacuum Society, U S A. (1986)
- 18.- R. B Love and W K. Bower, *Thin Deposition of Ultrahigh - Purity Aluminum*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, No. 6, Nov./ Dec. (1974).
- 19.- T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Massalski, Vol 1, 2da edición, U.S.A. (1992).
- 20.- Boyer and Gall, *Metals Handbook Desk Edition*, American Society for Metals ASM, U.S.A (1995).
- 21.- A Rovira, *Metallurgia General*, Dossat, Madrid, España (1970).
- 22.- W. Jost, *Diffusion in Solid, Liquid and Gases*, Academic Press, New York (1952).