

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas

**“EFECTO DE LA ADICIÓN DE SILICIO EN LA DUREZA Y
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LA
INTERCAPA DE REACCIÓN EN EL ALUMINIZADO DE ACERO
BAJO CARBONO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA

ING. RICARDO ARREOLA RANGEL

ASESOR

DR. VÍCTOR HUGO LÓPEZ MORELOS

Morelia, Michoacán. Agosto del 2011.

INDICE

Resumen.....	4
Introducción.....	6
Justificación del tema.....	8
Objetivos.....	9
Objetivo General:.....	9
Objetivos Particulares:.....	9
Hipótesis.....	10
CAPITULO I.....	11
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	11
1 Revisión bibliográfica.....	12
1.1 Inmersión en caliente de forma continua.....	12
1.1.1 Proceso y control.....	12
1.1.2 Equipo.....	14
1.1.3 Efecto del recubrimiento en la resistencia y fabricabilidad.....	14
1.2 Rendimiento de los recubrimientos en condiciones atmosféricas.....	14
1.2.1 Rendimiento de los recubrimientos a altas temperaturas.....	17
1.2.2 Rendimiento de los recubrimientos en ambientes marinos.....	17
1.3 Inmersión en caliente por lotes.....	17
1.3.1 Procedimientos y control.....	18
1.4 Proceso de difusión en paquete.....	19
1.5 Calorizing.....	20
1.6 Proceso de pasta.....	20
1.7 Proyección térmica.....	22
1.8 Revestimiento por rolado.....	23
1.9 Deposición en vacío.....	24
1.10 Deposición por vapor iónico.....	24
1.11 Electrochapado o galvanoplastia.....	25
1.12 Energía superficial y tensión superficial.....	25
1.12.1 Principios físicos.....	27
1.13 Mojado en sistemas metal-metal.....	29
1.13.1 Región de la línea de contacto.....	30
1.13.2 Interfase sólido/líquido.....	32
1.13.3 Cuatro etapas de mojado en sistemas metal-metal.....	33

1.14 Fundente K-Al-F para promover el mojado.	33
1.15 Difusión	35
1.15.1 Mecanismos de difusión.	36
1.16 Primera Ley de Fick	37
1.17 Segunda Ley Fick	37
1.18 Interacciones entre Fe-Al líquido	39
CAPITULO II	43
DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
2.1 Desarrollo experimental.....	44
2.2 Materiales	45
2.3 Preparación del sustrato de acero	46
2.4 Fabricación de aleaciones Al-Si	46
2.5 Preparación para aluminizado en horno.....	47
2.6 Aluminizado en horno	48
2.7 Preparación metalográfica	51
2.8 Ataque químico	52
2.9 Caracterización metalográfica por microscopio óptico	52
2.10 Caracterización microestructural por MEB	53
2.11 Medición de microdureza en la intercapa de reacción.....	54
CAPITULO III	55
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
3.1 Aspectos macroestructurales del aluminizado sobre acero	56
3.2 Aspectos microestructurales del aluminizado	60
3.3 Análisis químico semicuantitativo por EDS	75
3.4 Microdureza de la unión	78
3.5 Área de la intercapa de reacción respecto al tiempo de permanencia.	79
CAPITULO IV	81
CONCLUSIONES	81
4 Conclusiones	82
Bibliografía	84

RESUMEN

Los aceros al carbono son materiales ampliamente utilizados en una gran variedad de aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas. Sin embargo, estos materiales se deterioran fácilmente en ambientes húmedos, salinos o corrosivos. Este inconveniente ha generado que se desarrollen procesos para proteger al acero con recubrimientos y alargar la vida útil de componentes de acero. El aluminio y sus aleaciones son materiales que presentan muy buenas propiedades a la corrosión, por lo cual estos materiales son utilizados para proteger de la corrosión al acero. Uno de los métodos más populares para aluminizar el acero es la inmersión del acero en un baño de aluminio. El mayor inconveniente de esta sencilla técnica, es la formación de compuestos intermetálicos frágiles (FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3) con dureza hasta de 1000 HV y, en consecuencia se obtiene una unión con comportamiento mecánico deficiente, el cual es dependiente de la presencia, morfología y cantidad de estas fases.

En este estudio se investigaron las interacciones que ocurren a una temperatura de 670°C entre Al puro, aleaciones Al-Si (de 0.5% hasta 12% Si en peso) sobre sustratos de un acero de bajo carbono. El objetivo fue analizar cómo el silicio puede modificar la dureza y morfología de la intercapa de reacción formada. También se variaron los tiempos de permanencia entre Al líquido y acero sólido, para valorar como afecta la presencia del Si la velocidad de crecimiento de la intercapa.

La caracterización de las muestras por microscopía reveló que en el sistema Al-puro/acero, la intercapa se constituye por dos intermetálicos, FeAl_3 y Fe_2Al_5 , este último es más grueso que el primero y crece rápidamente hacia el sustrato de acero con una morfología similar a “lenguas”.

Se encontró que la adición de Si en el aluminio afecta tanto la morfología, composición, velocidad de crecimiento y dureza de la intercapa de reacción. Bajo contenido de Si (0.5%) disminuye ligeramente la cinética de crecimiento, pero sí se nota cambio en la morfología, comienza a tener una forma más plana.

Conforme se aumenta el contenido de Si, disminuye la velocidad de crecimiento. Los valores más bajos fueron de 6 a 7 μm de grosor en la intercapa con adiciones de 5 a 9% en peso de Si, mientras que para el Al puro se obtiene una intercapa de reacción de 30 μm . Respecto a la dureza se registró que para recubrimiento con aluminio grado electrolítico se tiene una dureza entre 900 y 1000 Hv, mientras que para aleaciones con 9% Si, se logra disminuir por debajo de 700 Hv.

Se pudo identificar la incorporación del silicio en la intercapa de reacción para aleaciones a partir de 3% de silicio con relaciones estequiométricas $\text{FeSi}_{0.5}\text{Al}_3$ y $\text{FeAl}_{2.49}\text{Si}_{0.12}$. Para contenidos de 7 a 12% de silicio se encontró la formación de una tercer fase en la intercapa de reacción entre la aleación de aluminio y el $\text{FeSi}_{0.5}\text{Al}_3$ con una composición $\text{FeAl}_{4.5}\text{Si}_{1.1}$.

Respecto al tiempo de contacto entre Al-acero, las intercapas mas delgadas fueron para los menores tiempos y a partir de 15 minutos ya nos es recomendable pues comienzan a generarse grietas en la intercapa que ocasionaría el desprendimiento del recubrimiento.

INTRODUCCIÓN

Los productos de acero recubiertos con aluminio se pueden clasificar respecto al propósito que serán destinados de acuerdo a sus propiedades, funcionamiento y a la economía de las superficies no oxidables. Las propiedades de los recubrimientos de aluminio sobre acero son favorables para productos que requieren buena resistencia a la corrosión, apariencia metálica brillante, alta reflectividad y buena conductividad eléctrica. Para algunos productos, el comportamiento de la capa interfacial de compuestos entre el aluminio-acero depende de la alta dureza y resistencia a la oxidación, escala de formación y abrasión. Para productos no oxidables de bajo costo, los recubrimientos de aluminio proveen formabilidad del acero en partes diseñadas con acabado superficial de aluminio.

Los métodos para aplicar aluminio y/o sus aleaciones se realizan por inmersión en caliente continua o por lotes, procesamiento por pastas, proyección térmica, deposición química por vapor, revestimiento por rolado, deposición iónica, galvanoplastia y electroforesis.

La elección del método está determinada por la función a la cual va estar destinado el recubrimiento, tamaño y forma de las piezas, producción por volumen y costos. Hay dos factores importantes para obtener un buen recubrimiento de aluminio, que son la adecuada preparación de la superficie del acero, y en casos de procesos a alta temperatura, el control de formación y crecimiento de los compuestos aluminio-hierro que se forman en la interfase del recubrimiento de aluminio y sustrato de acero. Para esto hay varios métodos de preparación superficial, el que se elija debe ser capaz de remover la capa de óxido, ya sea mecánica o químicamente, así como adsorber humedad y gases.

Dos tipos de recubrimiento de aluminio son importantes comercialmente. El tipo 2 utiliza aluminio de pureza comercial y el tipo 1 Figura 1(b) es una aleación de aluminio con contenido de silicio en un rango de 5 a 11%. La microestructura del recubrimiento tipo 2 Figura 1(a), tiene una capa de aluminio seguida por una intercapa de reacción, la cual está formada por intermetálicos unidos al sustrato de acero [1].

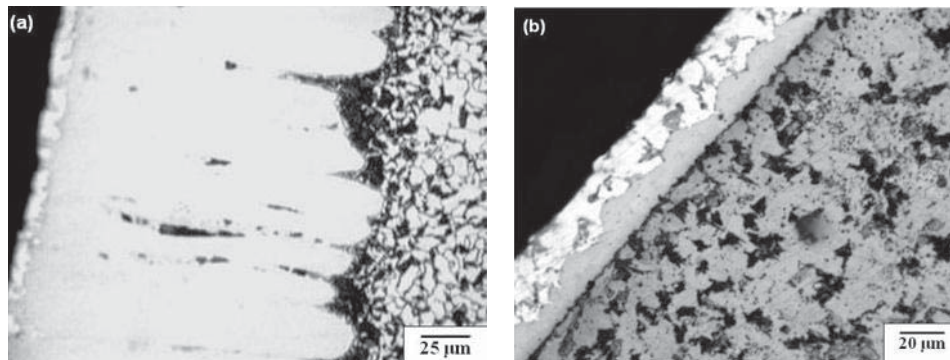


Figura 1. Morfología de las microestructuras en la intercapa de reacción para el caso de aluminio puro (a) y para una aleación Al-Si (b) [2].

Los aceros recubiertos de aluminio son usados exitosamente en ambientes corrosivos y oxidantes en los cuales las temperaturas de exposición alcanzan hasta los 1150°C. Los recubrimientos de aluminio protegen el acero por la formación de una barrera muy resistente entre la atmosfera corrosiva y el acero. La capa de óxido de aluminio que se forma sobre la superficie del aluminio es altamente resistente a un gran variedad de ambientes. En algunos ambientes agresivos con cloruros la capa de óxido de aluminio se rompe, pero en general, tanto el aluminio como el zinc protegen electroquímicamente al acero de la oxidación.

Por esta limitación de los recubrimientos de aluminio para proteger el acero galvánicamente, no son usados comúnmente debido a que los espesores del recubrimiento son muy delgados y por lo tanto aumenta la probabilidad de tener defectos en el recubrimiento. Es esencial entender la formación de las interfases, la morfología de la interfase y el mecanismo de crecimiento que provee pautas para la predicción y control de la reacción interfacial.

JUSTIFICACIÓN DEL TEMA

- Los recubrimiento de aluminio sobre acero por inmersión en caliente presentan un serio problema en la interfase, la formación de intercapa de reacción en la cual precipitan intermetálicos.
- Adicionando silicio a la fundición de aluminio baja la dureza, disminuye el espesor de la capa intermetálica y elimina la forma de tipo sierra creando un límite más liso del intermetálico. Todo esto repercute en una interfase menos frágil.
- Por lo cual es necesario entender el efecto del Si en la intercapa de reacción y optimizar su incorporación en el aluminio para obtener productos aluminizados de mejor calidad.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Investigar cómo modifica la adición de silicio en aluminio la formación, morfología y velocidad de crecimiento de las interfases formadas entre el acero y el recubrimiento de aluminio.

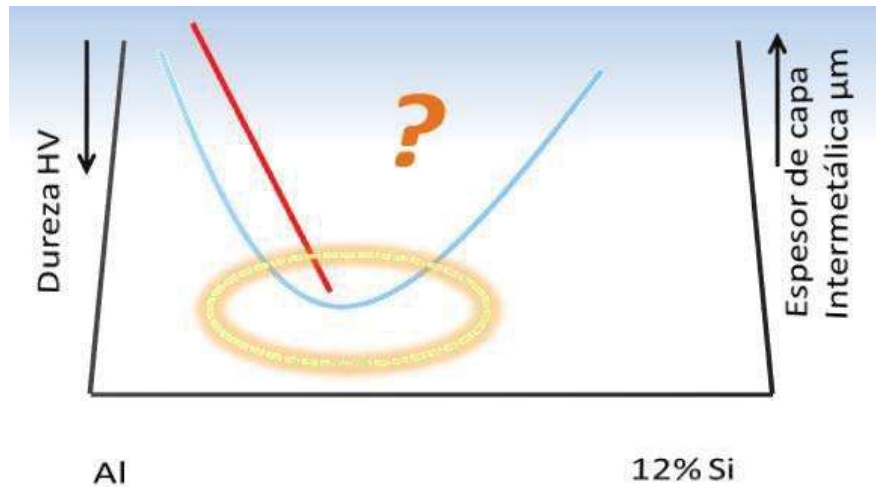
Objetivos Particulares:

- Establecer tipos de crecimiento (morfología) de los compuestos FeAl_3 y Fe_2Al_5 en función de temperatura, tiempo de contacto y contenido de Si en el Al.
- Variar el contenido de Si desde 0.5 hasta 12% en peso, para encontrar el porcentaje apropiado que minimice la velocidad de crecimiento de la intercapa de reacción.
- Medir la dureza de la intercapa y valorar por medio de ensayos de microdureza el efecto del contenido de Si en el Al.
- Caracterizar las fases y composiciones químicas de los productos de reacción en la interfase Al/acero por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersiva de rayos X.

HIPÓTESIS

Se cree que existe una cantidad óptima en peso de silicio en el aluminio (composición óptima) para la cual se minimice la velocidad de crecimiento de la intercapa de reacción en el aluminizado de acero y que además también reduzca la dureza de esta intercapa, lo que beneficiará la integridad y durabilidad del recubrimiento de aluminio.

El intervalo de composición está restringido a un máximo de 12% en peso de Si.



CAPITULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 INMERSIÓN EN CALIENTE DE FORMA CONTÍNUA.

El aluminizado por inmersión en caliente de aceros en forma de varillas y alambres puede llevarse a cabo por varios procesos patentados. El método Sendzimir, es el proceso más usado para el recubrimiento de láminas, consiste en oxidar la superficie del acero, reduciendo la superficie oxidada en atmósfera reductora, y posterior inmersión del acero en aluminio líquido. Este procedimiento acelera el mojado, o formación de la aleación entre el aluminio y el acero.

Para aluminizado sin oxidar, se usa horno de flama directa que es mejor que el horno oxidante con lo cual se incrementa la producción, reduce el uso de rodillos, y permite una presión positiva que se puede mantener en toda la línea del horno, que previene fugas de aire dentro de la atmósfera del horno.

El proceso Lunding utiliza flujo acuoso que se aplica al alambre antes de la inmersión en aluminio líquido, el cual elimina la necesidad de atmósfera reductora. En este proceso, se necesitan ductos adecuados para remover los humos corrosivos de las sales provenientes de la superficie recubierta. Los humos son llevados de la superficie hasta un sistema de lavado [1].

1.1.1 Proceso y control.

El proceso consiste esencialmente de tres operaciones: preparación de la superficie, tratamiento térmico del acero base y recubrimiento de aluminio.

La preparación de la superficie se realiza en dos partes. Primero se limpia la superficie de toda suciedad por oxidación a elevada temperatura o limpieza química. Posteriormente se reduce la superficie oxidada en atmósfera adecuada con lo que está lista para la inmersión en aluminio líquido.

Debido a que la reacción entre el aluminio y acero es extremadamente rápida, el tiempo de inmersión, la temperatura del aluminio líquido y la temperatura del acero antes y después del recubrimiento debe ser controlada para prevenir la formación

excesiva de la intercapa de reacción aluminio-acero. La cantidad de hierro en la aleación del recubrimiento incrementa con el tiempo así como el aluminio continúa difundiendo hacia el metal base. La cantidad de intercapa de reacción puede ser modificada con la adición de silicio en el baño de aluminio (Tabla 1).

Tabla 1. Efecto del silicio y tratamiento de difusión en el espesor del recubrimiento [1].

Condición	Espesor	
	Recubrimiento	
	Capa intermetálica	total
	μm	μm
Recubrimiento de Al puro (a)		
Como recubrimiento	23	51
Difundido por:		
1100h a 480 °C	33	51
1100h a 540 °C	36	51
1000h a 595 °C	43	51
456h a 675 °C	66	66
120h a 760 °C	66	66
360h a 845 °C	71	71
3min a 1090 °C	71	71
Recubrimiento aleación Al-Si		
Como recubrimiento	8	28
Difundido por:		
1100h a 480 °C	28	30
1100h a 540 °C	33	33
1000h a 595 °C	38	38
456h a 675 °C	56	56
24h a 790 °C	69	69
5min a 1120 °C	76	76
3min a 1260 °C	114	114

El espesor de la intercapa de reacción rápidamente disminuye conforme se aumenta el contenido de silicio por arriba de 2.5%. Pero también ocurre un menor decremento conforme se adiciona mayor contenido de silicio [1, 3]

1.1.2 Equipo.

Una línea continua de aluminizado por inmersión en caliente, consiste en una sección de alimentación, sección del horno y la sección de entrega.

En la sección de alimentación, un equipo desenrolla la varilla y la alimenta a la línea donde se recubre a cierta velocidad constante bajo una tensión especificada. La sección del horno tiene una zona de oxidación o precalentado, recocido en horno, enfriamiento en horno y la olla del baño de aluminio. Si se utiliza limpieza química, se limpia alcalinamente y los tanques de agua para enjuagar se sustituyen por horno de precalentamiento. El horno de enfriado está conectado directamente con el horno de recocido y con esto se asegura que este sellado hasta la olla donde se encuentra el baño de aluminio [1, 3].

1.1.3 Efecto del recubrimiento en la resistencia y fabricabilidad.

La resistencia de la varilla disminuye debido a que normalmente es recocida antes de recubrir. La resistencia del alambre disminuye como resultado de las altas temperaturas, por arriba de 650°C, que son las temperaturas a las que se encuentra el baño caliente.

Las hojas de aceros recubiertas con aleación aluminio-silicio resisten operaciones moderadas de conformado, embutido y rolado sin descamación o desprendimiento del recubrimiento. Hojas de acero con cualquiera de los dos tipos de recubrimiento se pueden doblar hasta 180° aproximado a un diámetro igual a dos veces el espesor del material, debido a que los filos cortados son susceptibles a la corrosión, el uso de hojas recubiertas con aluminio para la fabricación de ensambles se ve limitada.

1.2 RENDIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS EN CONDICIONES ATMÓSFERICAS

Se han realizado numerosas pruebas para los dos tipos de recubrimiento de aluminio en los cuales resultan con una excelente protección atmosférica contra corrosión para el acero. La mayor diferencia entre los dos recubrimientos es

opacamiento y la formación de óxido en puntos localizados para el recubrimiento tipo 1. En las mediciones de peso las pérdidas demostraron que la corrosión es casi idéntica para ambos casos. Sin embargo, el mayor uso para los recubrimientos tipo 1 es para resistencia a altas temperaturas, especialmente en componentes para sistemas de mofles automotrices.

La corrosión atmosférica para el recubrimiento tipo 2 se muestra en la Tabla 2. Se incluyen datos para acero galvanizado con propósitos comparativos. Basándose en investigaciones similares, el recubrimiento tipo 2 provee una larga vida de servicio tanto como el recubrimiento galvanizado con un espesor de recubrimiento equivalente.

Tabla 2. Pérdida de espesor en recubrimiento galvanizado sobre acero y acero aluminizado en exposición atmosférica.

Años expuesto	Pérdida de espesor en el recubrimiento			
	G90(a)	Tipo 2	G90	Tipo 2
	µm	µm	µm	µm
1	2.6	0.5	7.0	1.4
2	5.2	0.7	8.6	2.4
4	9.3	1.2	12.7	3.8
6	14.5	3.1	16.2	4.5
10	24.4	2.9	23.5	6.0
15	---	5.3	26.0	6.7

(a) acero galvanizado G90 tiene un peso de recubrimiento de 275g/m².

Algunos tipos de corrosión producidas al aire libre son:

- Industrialmente atmósferas con altos contenidos de sulfuro.
- En el medio rural en abono y fertilizantes con nitratos o fosfatos.
- Compuestos salinos usados para remover hielo de calles y caminos.
- Ácidos orgánicos por residuos de comida.
- Ambientes marinos.

Los productos de acero recubierto con aluminio son expuestos en ambientes severos a nivel industrial (ejem. líneas de postes, paredes y techos corrugados, edificios prefabricados de acero) y se han encontrado en excelente condición aún después de 15 ó 20 años. En cambio se ha encontrado óxido rojo en algunos productos galvanizados bajo las mismas aplicaciones. En la tabla 3 se muestran ejemplos de aplicaciones al aire libre con recubrimientos de aluminio en aceros bajo carbono.

Tabla 3. Aplicaciones exteriores para recubrimientos de aluminio en aceros bajo carbono.

Aplicación	Método de recubrimiento
Barras, tiras, o sujetadores Pernos de anclaje de barandillas de aluminio, postes de iluminación, sujetadores para fabricados de aluminio, piezas y elementos para líneas de postes en transmisión eléctrica, postes de alta temperatura en plantas químicas y refinerías de aceites.	Inmersión en caliente por lotes
Hojas o tiras Cajas de aire acondicionado, toldos, paneles de construcción, techos y paredes corrugadas, ductos, señalamientos exteriores, mofles de tractores, paneles de camiones cargadores de piedra, protecciones contra el clima, soldadura de postes para cerca, componentes de mofles automotriz.	Inmersión en caliente continua (a)
Ensamblajes soldados Implementos agrícolas, secadoras de ropa, marcos para filtros de aire, cubiertas de horno.	Inmersión en caliente por lotes o proyección térmica
Productos de alambre. Vallas para eslabones de cadena, núcleos de líneas de transmisión eléctrica de aluminio, alambre de púas, hilos de cables.	Inmersión en caliente continua
Clavos	Inmersión en caliente por lotes

(a) Deposición por vapor se usa cuando el acero tan delgado como 0.378mm (0.0149 in).

Los recubrimientos delgados son sujetos a ataques por picaduras, los cuales perforan el recubrimiento y se corroe el metal base. Una excepción son los recubrimientos depositados por vapor iónico, proceso utilizado en la industria aeroespacial. En estas aplicaciones, los recubrimientos son de 25µm de espesor aplicado a componentes de acero como el tren de aterrizaje en aviones.

1.2.1 Rendimiento de los recubrimientos a altas temperaturas.

La aplicación de aluminizado sobre acero ha demostrado buena resistencia a la oxidación y corrosión a elevadas temperaturas, dependiendo de las propiedades físicas y mecánicas de la unión química entre el aluminio y el acero.

Por arriba de 480⁰C, ocurre la aleación entre el recubrimiento aluminio y acero base. Debido a que la velocidad de aleación depende del tiempo y la temperatura, con suficiente tiempo y temperatura todo el recubrimiento se convierte en aleación aluminio-hierro-silicio. La aleación formada es refractaria altamente resistente a la temperatura y resistente al desprendimiento hasta los 680⁰C.

Comparado con el acero inoxidable, el recubrimiento de aluminio sobre acero ofrece gran resistencia al ataque de sulfuro de hidrógeno, un conjunto de pruebas indican que a 595⁰C, los aceros aluminizados tienen más de 100 veces la resistencia que los aceros inoxidables 18-8 contra sulfuro de hidrógeno [4].

1.2.2 Rendimiento de los recubrimientos en ambientes marinos.

A diferencia de las aleaciones de aluminio, el acero aluminizado no se usa en aguas marinas. Los índices de corrosión son demasiado elevados para proporcionar un uso económico, excepto como protección en partes de sistemas más complejos. El espesor de pérdida por inmersión en agua de mar después de un año, que se ha reportado es de 198 μ m para el recubrimiento tipo 1 y de 38 μ m para el aluminizado tipo 2[1].

1.3 INMERSIÓN EN CALIENTE POR LOTES

En la preparación de partes para inmersión en caliente por lotes, se remueve la suciedad adherida en la superficie con limpieza alcalina caliente y enjuague con agua. Entonces las piezas de acero son decapadas por granallado o ácido, se enjuagan y secan. El horno de fundición es recubierto con ladrillos de refractario poroso, tal como mullita y aislado en los alrededores con ladrillos porosos de silica con protección de acero. El ladrillo del recubrimiento debe ser compatible con

ambos el aluminio y sales de haluros sodio y potasio a temperaturas por arriba de 790°C. El horno de fundición contiene aluminio para mantener el baño de sales [1].

1.3.1 Procedimientos y control.

Un ejemplo de altas producciones por inmersión en caliente por lotes se muestra en la Figura 2. El proceso consiste en limpieza, precalentamiento, fundente y recubrimiento.

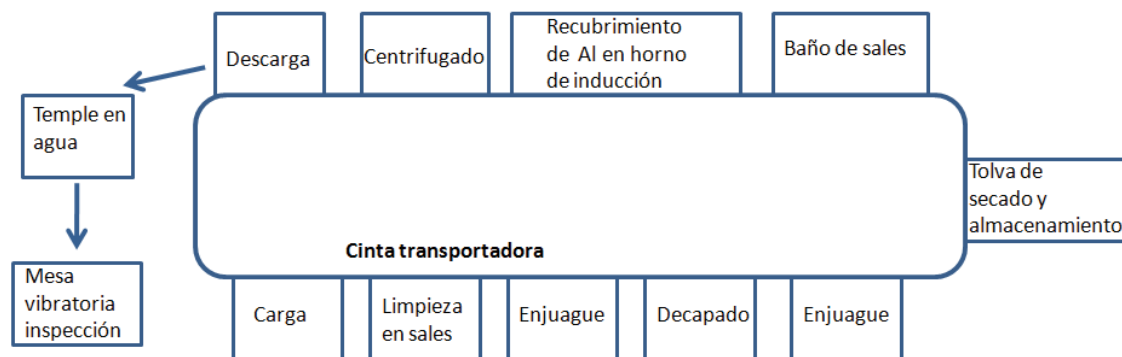


Figura. 2. Línea automática para alta producción de recubrimientos de aluminio en piezas pequeñas por el método de inmersión en caliente.

En el proceso de limpieza, se colocan 113 kg de piezas en una canasta y sumerge en sales reductoras a una temperatura de 540°C por 20 a 25 min. Las piezas se sumergen en agua fría para enjuagar, entonces se decapan por 15 a 20 minutos en 8 a 10% H₂SO₄ a 70°C. Las partes se sumergen y rocían con agua fría, después son secadas con circulación de aire caliente. Para el precalentamiento y proceso de fundentes, la canasta es cargada con 9 a 18 kg de partes limpias. Las partes se sumergen en sales (40% NaCl, 40% KCl, 10% AlF₃, 10% Na₃AlF₆) por 8 a 15 minutos a 705°C, que luego se secan con aire y se inspeccionan. Entonces la canasta con las partes pasa al proceso de revestimiento, donde las partes se mueven a través de la aleación de aluminio fundido a 700°C por 1 ó 2 ½ minutos.

El exceso de aluminio es removido de las partes por centrifugado, chorro de aire o agitación. Después de que la canasta es descargada, las partes son templadas en agua entre 70 y 80°C [1].

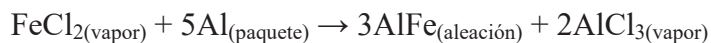
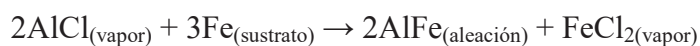
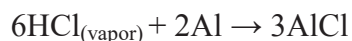
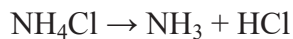
1.4 PROCESO DE DIFUSIÓN EN PAQUETE

El proceso de difusión en paquete es análogo al carburizado y puede ser referido como cementación o proceso de impregnación. Las aleaciones de hierro, níquel, cobalto y cobre comúnmente son recubiertos por estos métodos. Debido a la alta temperatura del sustrato, el aluminio es depositado inmediatamente como aleación sobre el metal base, así no se formara una capa de aluminio puro. Si se requiere, un tratamiento de difusión separado se puede usar después de completar el proceso de cementación.

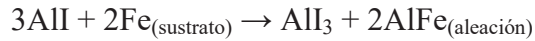
El proceso de recubrimiento con aluminio a piezas cementadas se realiza en un paquete compuesto de aluminio (en forma de polvos o ferroaleación), en materiales cerámicos (para prevenir la aglomeración de los componentes), y un haluro volátil (que actúa como medio químico de transporte para el aluminio).

Las piezas limpias son colocadas en una retorta metálica junto con el material en paquete. Las dos reacciones empleadas con sales de haluros en el paquete se llevan a cabo de la siguiente manera:

Desplazamiento de la reacción. El material en paquete consiste de aluminio, óxido de aluminio y cloruro de aluminio. La reacción tiene la siguiente secuencia:



Reacción desproporcional. El material en paquete consiste de aluminio, óxido de aluminio e ioduro de aluminio. La secuencia de la reacción es la siguiente.



La velocidad de la reacción en el paquete es controlada por la diferencia de concentración de aluminio en la superficie del material de aporte y la superficie de la aleación siendo recubierta (sustrato). La velocidad también es controlada por la movilidad de los paquetes y por la movilidad de las especies en vapor [1, 3].

1.5 CALORIZING

El proceso de difusión en paquete ocurre en dos etapas: las partes son recubiertas con alta concentración de aluminio, la cual penetra el material con una profundidad de hasta 150 μm y el recubrimiento de aluminio difunde en el material con una profundidad de 1000 μm formando una aleación con el material base. El contenedor es mantenido entre 820 y 980°C por 6 a 24 h, después se retiran las partes del contenedor y se calientan en aire para difundir el aluminio.

Este método es capaz de recubrir productos tubulares hasta de 12m de longitud y con un rango de diámetro exterior de 13 a 910mm [5-6].

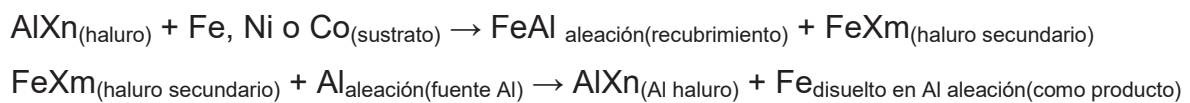
1.6 PROCESO DE PASTA

Los métodos para recubrimiento con pasta o pintura de polvos para recubrir partes metálicas y ensambladas con aluminio son ampliamente empleadas para procesos de alta temperatura procesados en equipo para la industria química y petrolera, y para partes de aviones que operan en ambientes de combustión de gases o de los intercambiadores de calor en motores con turbinas de gas [1, 3].

Hay tres tipos básicos de proceso para recubrimientos de aluminio por pasta, difieren respecto al mecanismo con el cual el aluminio es transportado de la pasta seca o un tipo caldo hacia el sustrato. En el proceso tipo I, el aluminio reacciona con la pasta de sales y difunde hacia el sustrato. El sustrato puede ser de cualquiera de la serie 300 de acero inoxidable no menor a 0.25mm de espesor; el espesor de difusión típico de la capa es de 50 a 100 μm .

En el proceso tipo II, el aluminio se funde y fluye sobre el sustrato produciendo un recubrimiento completo sobre el sustrato durante el ciclo de calentamiento a baja temperatura. Después de remover el fundente requerido, un segundo ciclo de calentamiento en alta temperatura se puede usar para completar el proceso de difusión. El espesor típico de capa que difunde es de 25 a 75 μm en las aleaciones base cobalto y níquel.

En el proceso tipo III, la reacción base-vapor es combinado con la difusión en estado sólido para producir una difusión, con capas delgadas de aluminio. Ninguna aleación de aluminio o gases haluros se calienta a alta temperatura por arriba de 1040°C. La aleación de aluminio actúa como fuente para la difusión, como en el proceso tipo I, y también como fuente de aluminio para mantener las siguientes reacciones en fase gas:



El espesor de la capa que difunde puede ser controlada de 6.3 a 19 μm . Los procesos de tipo II y III son usados para recubrimientos a alta temperatura en aceros inoxidables austeníticos y superaleaciones donde es necesario precisión en capa delgada del recubrimiento, donde se requiere minimizar la reducción de las propiedades mecánicas del sustrato [1, 3].

1.7 PROYECCIÓN TÉRMICA

Los recubrimientos de proyección térmica son recubrimientos de ingeniería superficial para proveer un equipamiento original con resistencia al desgaste, erosión, abrasión y corrosión. La proyección térmica también se utiliza para reparar y mejorar equipo en servicio. Los recubrimientos por proyección térmica pueden ser aplicados a un amplio rango de materiales, incluyendo metales, cerámicos, plásticos y compuestos polímeros.

La materia prima utilizada en la proyección térmica (alambre, alambre tubular, varilla cerámica o polvos) es calentado hasta su estado plástico o fundido por combustión (flama, combustibles de oxígeno de alta velocidad o detonación) o proceso eléctrico (arco o plasma). Entonces el material es acelerado hacia el sustrato. Las partículas o gotas lanzadas hacia la superficie, se aplanan y forman delgadas plaquetas (manchones) que la conforman, y se entrelazan con una superficie irregular entre cada una. La temperatura del sustrato se puede mantener a 200°C o por debajo para prevenir cambios metalúrgicos en el material sustrato. La velocidad de impacto de la partícula, tamaño de partícula, rugosidad del sustrato, temperatura de partícula y temperatura de sustrato tiene influencia en la resistencia de la unión [7-8]. La Figura 3 muestra una estructura laminar de partículas proyectadas, inclusiones de óxido, y partículas sin fundir a lo largo de la sección de un recubrimiento típico por proyección térmica.

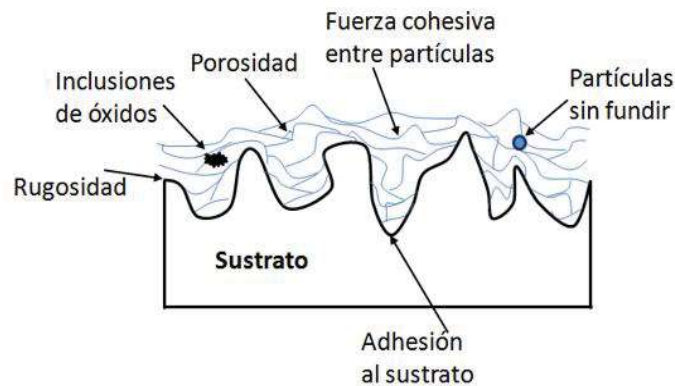


Figura 3. Esquema muestra la sección transversal de los componentes de la estructura laminar que afectan la integridad de la proyección térmica.

Un espesor mayor entre 150 a 200 μm previene la porosidad a menos que se necesite resistencia adicional al desgaste o abrasión. Los recubrimientos de aluminio por proyección térmica tienen mayor resistencia al desgaste, abrasión y desgaste que los recubrimientos de zinc. Los recubrimientos por proyección térmica de aluminio y compuestos de aluminio se pueden utilizar donde la temperatura es mayor a los 200°C . Los recubrimientos de compuesto de aluminio se usan cuando se requiere resistencia al desgaste, abrasión y erosión, mayor que la proporcionada por aluminio y zinc.

1.8 REVESTIMIENTO POR ROLADO

Hojas de acero pueden ser revestidas con aluminio por rolado en frío o caliente. Productores alemanes desarrollan hojas de acero revestidas con contenidos de carbono de 0.06% con hojas de aluminio conteniendo sobre 0.7% Si, se rola en caliente por arriba de 200°C a una reducción de 40%.

Las superficies de acero y aluminio se cepillan para tener superficies ásperas antes del rolado. No se usan recocidos intermedios y el recocido final se controla de 530 a 550°C . En años recientes, revestimientos de aluminio con acero inoxidable se está utilizando ampliamente para recortes de piezas automotrices, así como en utensilios de cocina.

Las tiras son pre acondicionadas por abrasión y un 50% de reducción es mostrada en el aluminio, dejando el acero inoxidable libre de endurecimiento por trabajado. Las tiras unidas posteriormente son calentadas o sinterizadas en atmósfera protectora para reforzar la unión. La superficie del acero inoxidable después es pulida para un alto brillo [1].

Cuando las superficies de aluminio y acero son juntadas y presionadas a 70 MPa y una temperatura cercana a 620°C por varios minutos, ocurre la unión por difusión y con la formación de una intercapa de reacción.

Este tipo de unión se puede lograr sin la formación de la intercapa por rolado a una temperatura baja como 230°C, si el aluminio y el acero son previamente bañados en plata.

1.9 DEPOSICIÓN EN VACÍO

Deposición en vacío o metalizado en vacío se usa ampliamente para depositar recubrimientos muy delgados sobre sustratos de aplicaciones decorativas u ópticas. Debido a que el recubrimiento es muy delgado (menor que 2.6 μm), este proceso no se utiliza a menudo para la aplicación de recubrimientos de aluminio sobre acero por razones funcionales. Por razones similares, deposición química por vapor, se refiere algunas veces como chapado por gas, también es limitado en aplicaciones con lo que refiere para acero.

1.10 DEPOSICIÓN POR VAPOR IÓNICO

Deposición por vapor iónico (IVD por sus siglas en inglés) de recubrimientos de aluminio sobre acero se usa para la industria aeronáutica por la alta resistencia protectora a componentes de acero, como tren de aterrizaje y sujetadores recubiertos para reducir los efectos galvánicos de los sujetadores de acero insertados en estructuras de aluminio. El aluminio depositado es muy adherente y pasa el ensayo de doblez-fractura. El depósito no afecta las propiedades mecánicas del sustrato y se puede aplicar controlando con precisión el espesor en un amplio rango de formas. Ambos el recubrimiento y el proceso de recubrimiento no son tóxicos y no contribuyen a la contaminación. Por estas ventajas, IVD de aluminio se puede usar en un amplio rango de aplicaciones y es particularmente efectivo como reemplazo de los recubrimientos de cadmio [1, 9].

1.11 ELECTROCHAPADO O GALVANOPLASTIA

Este recubrimiento está libre de cualquier intercapa. Consiste en un baño de cloruro de aluminio e hidruro de litio (o hidruro de litio aluminio) en solvente de éter etílico. La preparación usada y almacenamiento de este baño debe ser con una caja a prueba de gas con una atmosfera inerte. El chapado de este producto es a través de la cámara, la cual debe ser purgada con gas nitrógeno. Después de chapado, la pieza es removida de la misma manera. El índice de deposición usado es de 25 a 50 $\mu\text{m}/\text{h}$.

1.12 ENERGÍA SUPERFICIAL Y TENSIÓN SUPERFICIAL

Una representación simplificada de la estructura atómica del empaquetamiento sólido para una superficie libre se muestra en la Figura 4. La posición del átomo A, en volumen del sólido, como una matriz balanceada de átomos vecinos, mientras los átomos B de la superficie del sólido están carentes de vecinos por arriba de ellos, aparte de las moléculas ocasionales de vapor y, por lo tanto, tiene algunos enlaces insaturados.

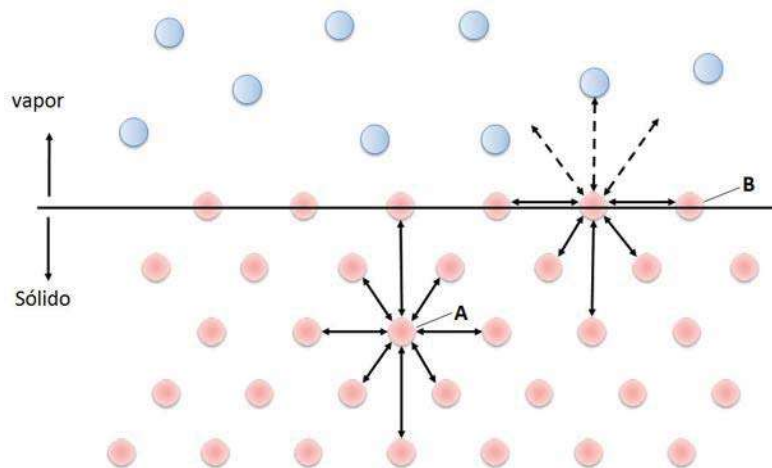


Figura 4. Diagrama simplificado de energías superficiales. El átomo B, en la superficie, con enlaces incompletos y por lo tanto una mayor energía que el átomo A. Esta diferencia en energía es el origen de la energía superficial γ_{sv} .

La energía potencial de los átomos en la superficie libre, tales como B, es mayor que la energía de los átomos en el volumen del sólido, tales como A, por la energía por los enlaces insaturados. El agregado de este exceso de energía que poseen los átomos en los alrededores de la superficie libre del sólido. De manera similar, un líquido posee una energía superficial, la cual se manifiesta directamente en la tendencia de formarse en gotas.

La superficie del líquido actúa como una piel elástica cubriendo el volumen; en otras palabras, la superficie se encuentra en estado de tensión. La fuerza de tensión (F), conocida como tensión superficial (γ), se define como la fuerza actuando en los ángulos perpendiculares a la línea de unidad de longitud formada en la superficie. La relación entre tensión superficial y energía superficial bajo condiciones específicas se puede ver de la siguiente manera.

Considerar una película líquida de longitud L y ancho W . Al aplicar una fuerza F a la barra AB, como se muestra en la Figura 5, paralela a la superficie de la película, con el fin de extender la película líquida una distancia x . El incremento en el área de la película es $(x)(L)$. El trabajo realizado en el incremento obtenido es el producto matemático de la fuerza aplicada las veces que la distancia se mueve. o $(F)(x)$.

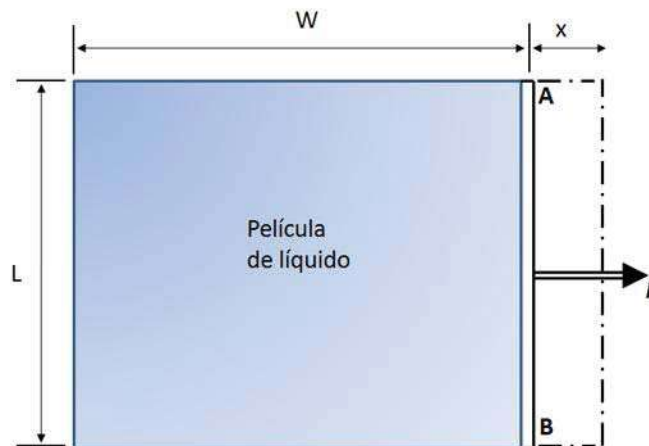


Figura 5. Relación entre energía superficial y tensión superficial.

El trabajo hecho por la película líquida en oposición al incremento de área, bajo condiciones isotérmicas, es $2 \cdot \gamma \cdot x \cdot L$, donde γ es la fuerza de la tensión superficial. Bajo condiciones isotérmicas:

$$Fx = 2\gamma xL$$

Reordenando, $F/L=2\gamma$ o $F/L=\gamma$ para cada superficie.

Así la energía superficial es equivalente a la tensión superficial en condiciones isotérmicas [10].

1.12.1 Principios físicos.

La capilaridad Figura 6 es el resultado de la atracción relativa de las moléculas del líquido entre sí y con las del sólido. Las características con flujo de material de aporte es también influenciado por consideraciones dinámicas involucrando fluidez, viscosidad, presión de vapor, gravedad y especialmente por los efectos de cualquier razón metalúrgica entre el material de aporte y el metal base.

Otros factores importantes que también deben ser considerados incluyen la condición de la superficie sólida en cuanto a la presencia de películas de óxido y sus efectos de mojado y esparcido, rugosidad de la superficie, con aleación entre el material de aporte y el material base, y en medida que tal aleación es afectada por las propiedades termodinámicas de la atmósfera de soldadura. En términos prácticos, el mojado implica que el material de aporte de metal líquido se esparce sobre el material base sólido.

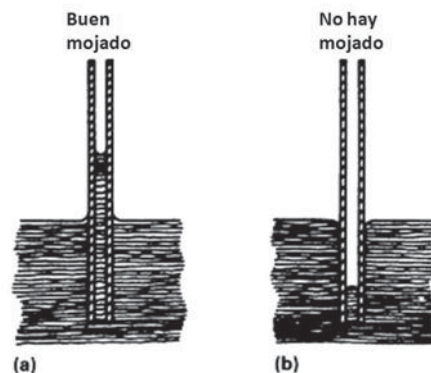


Figura 6. Principio de la atracción capilar para líquidos cuando el líquido se encuentra entre dos placas de vidrio. (a) una columna puede levantarse entre las dos placas debido al mojado. (b) cuando las placas se sumergen en mercurio, no ocurre el mojado.

Experimentalmente, se ha observado que los líquidos colocados sobre superficies sólidas por lo general no mojan completamente, sino, más bien, siendo como una gota que tiene un ángulo de contacto definido entre la fase sólida y líquida[11]. Esta condición es ilustrada en la figura 7. La ecuación de Young and Dupré permite la determinación del cambio de energía libre superficial, ΔF , acompañado de un pequeño cambio en la superficie sólida cubierta, ΔA [11]. Así,

$$\frac{\partial F}{\partial A_{p,T}} = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (\text{Eq 1})$$

donde γ_{LV} es la energía superficial de líquido/vapor, γ_{SL} es la energía superficial de sólido/líquido, y γ_{SV} es la energía superficial de sólido/vapor.

$$\Delta F = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A\gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (\text{Eq 2})$$

En equilibrio

$$\lim_{\Delta A \rightarrow \Delta 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} = 0 \quad (\text{Eq 3})$$

y

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (\text{Eq 4})$$

o

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Eq 5})$$

En la ecuación 4 y 5, se puede ver que θ es mayor a 90° (1.6 rad) cuando γ_{LV} es mayor que γ_{SV} como se muestra en la Figura 8, y la gota de líquido tiende a esferoidal.

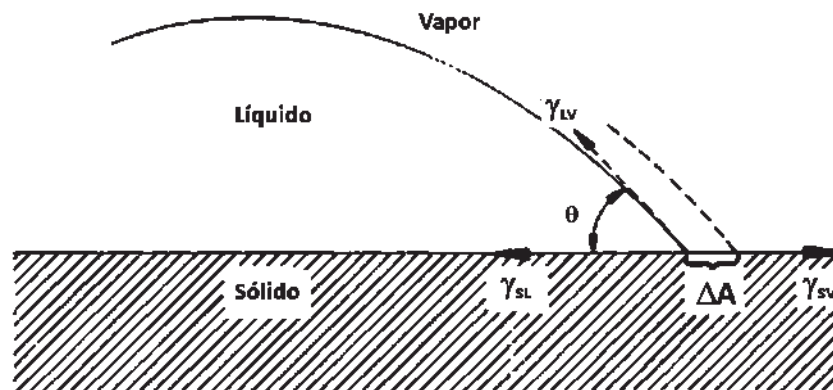


Figura 7. Gota sésil sobre la superficie y la dirección de los vectores de las energías superficiales en el sistema.

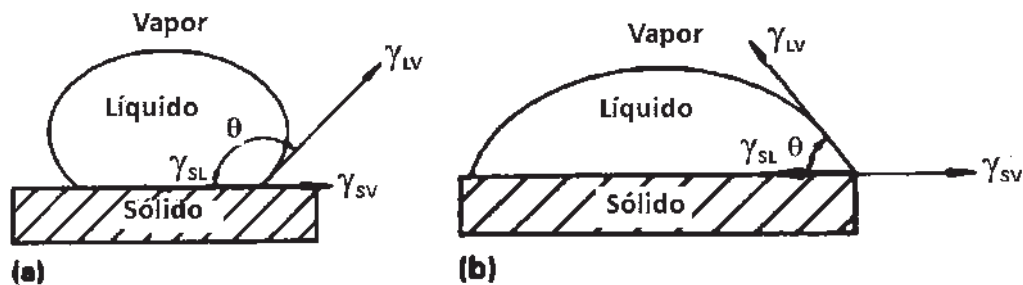


Figura 8. Efecto de las energías interfaciales en gotas sésiles. (a) el no mojado cuando el ángulo de contacto $>90^\circ$. (b) ocurre mojado cuando el ángulo de contacto es $<90^\circ$.

El ángulo de contacto θ , es menor a 90° (1.6 rad) cuando ocurre lo contrario, como se muestra en la Figura 8, la gota de líquido se aplana y moja el sólido. Si el balance en θ es cero (0 rad) y se desea un mayor mojado, θ debe ser lo menor posible de manera que $\cos\theta$ se aproxima a la unidad y el líquido se esparce sobre la superficie del sólido. Estas consideraciones muestran la importancia de las energías de superficie. El balance de energía superficial debe ser tal que el ángulo de contacto es menor a 90° (1.6 rad) ($\cos\theta > 0$), entonces γ_{SV} debe ser mayor que γ_{SL} [12].

1.13 MOJADO EN SISTEMAS METAL-METAL

El mojado reactivo es un proceso en el cual el líquido desplaza a otro fluido sobre un sustrato sólido. Este proceso involucra una línea de contacto avanzada, la cinética y dinámica abarca algunos de los problemas fundamentales de mucho tiempo en física de fluidos.

Es importante delimitar la diferencia entre mojado y esparcimiento:

Mojado, es un proceso muy local en la región de la línea de contacto.

Esparcimiento, es un proceso macroscópico y se entiende como una respuesta global de la masa líquida en contacto con el sustrato sólido con fuerzas en conjunto incluyendo fuerzas de capilaridad; involucra el mecanismo de una superficie libre y la línea de contacto.

En sistemas inertes, esta respuesta global deja sin cambio materialmente la morfología y la interfase sólido-líquido. Sin embargo, en sistemas reactivos, la interfase S/L se somete a cambios complejos material y morfológicamente durante el esparcido. Dependiendo del nivel reactivo del sistema, estos cambios pueden ejercer efectos insignificantes de primer orden en el mojado/esparcido.

1.13.1 Región de la línea de contacto.

La región se caracteriza geoméricamente por la dinámica del ángulo de contacto θ_D , definido como el ángulo del líquido formado entre la tangente de la interfase líquido-vapor (L/V) y la intersección de la interfase S/L en la línea de contacto (Figura 9).

Las tensiones interfaciales permanecen sin cambios durante el proceso de mojado. La tendencia de mojado en tales sistemas es predecible por el coeficiente de esparcimiento $S = \gamma_{S/V} - \gamma_{S/L} - \gamma_{LV}$, donde $\gamma_{S/V}$ es la energía interfacial sólido-vapor (S/V), $\gamma_{S/L}$ es la energía interfacial sólido-líquido y γ_{LV} es la energía interfacial líquido-vapor.

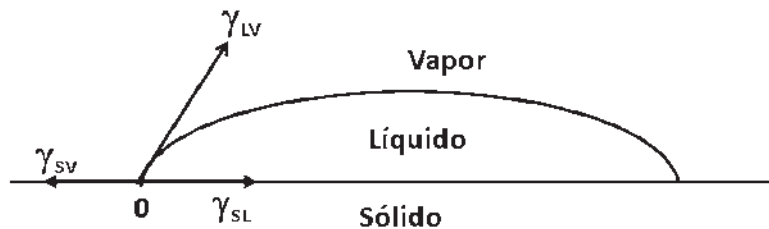


Figura. 9. Esquema para mojado inerte.

El sistema para un material el cual $S < 0$ es mojado parcialmente el sustrato sólido y forma un ángulo de contacto en equilibrio diferente de cero θ_E dado por la ecuación de Young

$$\gamma_{S/V} = \gamma_{S/L} - \gamma \cos \theta_E .$$

Sistema donde $S = 0$ es mojado completo, formando una película delgada de líquido para lo cual $\theta_E = 0$. Esta simplicidad asumida a las energías interfaciales tienen valores de equilibrio de modo que S no puede ser positivo.

Para sistemas reactivos metal-metal, la interacción entre el líquido y el sólido puede alterar la región de la línea de contacto cuya geometría está caracterizada por dos ángulos definidos θ_1 y θ_2 , respectivamente, como el ángulo formado entre las tangente de la interface L/V y la interface original intersecando a la línea de contacto y el ángulo en el líquido formado entre las tangentes S/L y la interface original S/V intersecando la línea de contacto (Figura 10(a)).

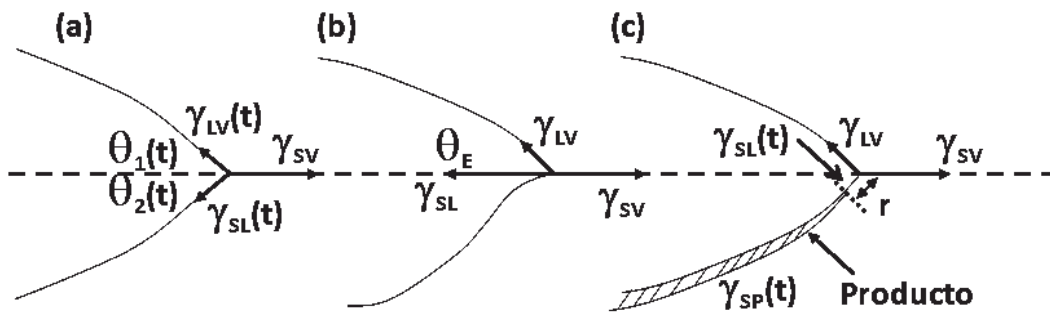


Figura. 10. Esquema de disolutivos y compuestos que forman el sistema de mojado.

Una consecuencia directa de esta limitación es la carencia de datos para la evolución de la interface S/L y, en particular, para el verdadero ángulo de contacto $\theta_L = \theta_1 + \theta_2$. Los investigadores han buscado como explicar el mojado reactivo, más generalmente el mojado en el cual la fase cambia en línea de contacto, en términos de dos observaciones, el radio de mojado de la gota fundida r y el ángulo de contacto superficial θ_1 .

Las fuerzas impulsoras del mojado reactivo son más complicadas que en el caso inerte, en gran medida al fin del estado de equilibrio siendo difícil de determinar y en algunos casos no existente. Sin embargo, un estado de cuasi-equilibrio seguido existe y corresponde a la sensible cesación de mojado, se puede suponer una fuerza conductora en términos de este estado. La configuración verdadera de línea de contacto en el mojado reactivo depende de la naturaleza de la reacción en la interfase S/L de la línea de contacto [10].

La Figura 10(c) muestra el caso de un sistema formado por compuesto. Considerando que se pone una fundición líquida pura A sobre un sustrato sólido puro B. A reacciona con B para formar A_xB_y y se presume que la solubilidad de B en A es mucho mayor que la solubilidad de A en B, un ejemplo específico de tal caso es el sistema Au-Sn a 280°C el cual forma la fase ϵ AuSn_2 . El intermetálico A_xB_y retrasa la línea de contacto por una distancia r , primero se nota que el intermetálico no puede formar la línea de contacto debido a la inhabilidad de superar la barrera de nucleación correspondiente a la rápida pero modesta velocidad de la línea de contacto. Entonces se muestra la configuración de la línea de contacto en la Figura 10(a), sin embargo, el estado de equilibrio no es el mismo. Conforme el sistema se aproxima al equilibrio, la línea de contacto se retarda y $r \rightarrow 0$, la velocidad lenta permite que haya nucleación. Cuando el producto de reacción sirve como una barrera efectiva para la difusión en los pasos del mojado, el estado de cuasi-equilibrio $\theta_1 = \theta_{1,E}$, $\theta_2 = \theta_{2,E}$ y $\theta_P = \theta_{P,E}$ puede ocurrir, donde θ_P es el ángulo entre la interfase líquido/producto y la interfase producto/sólido en r .

El crecimiento de compuestos intermetálicos impregna la región de la línea de contacto. Por lo tanto la línea de contacto se detiene debido a congelamiento de soluto y esto no es efectivo para el estado de equilibrio.

1.13.2 Interfase sólido/líquido

Mientras que durante el esparcimiento, la interfase S/L para mojado inerte permanece sin alteraciones, los cambios químicos y morfológicos de la interfase S/L ocurridos para un mojado reactivo pueden ser muy dramáticos. Por ejemplo, en el sistema disolutivo puro de Sn-Bi, un volumen dado de Sn puede disolver 3.5 veces su volumen de Bi a 250°C , resultando una disolución profunda bajo el área mojada de la interfase inicial plana S/L. La evolución de la interfase S/L para los compuestos formados del sistema son significativamente más complejos por el comportamiento variado de los diferentes materiales del sistema. Los compuestos formados a las diferentes temperaturas pueden influir en la dinámica de mojado y esparcimiento de diferentes maneras.

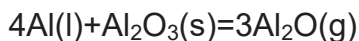
1.13.3 Cuatro etapas de mojado en sistemas metal-metal.

Por lo general existen cuatro etapas secuenciales de mojado en sistemas metal-metal:

- (1) Pronto en tiempo el régimen en el cual el líquido se esparce con cambios morfológicos no perceptibles de la interfase S/L.
- (2) En el régimen altamente reactivo que la reacción ejerce efectos de primer orden en el mojado/esparcimiento y durante el cual pueden ocurrir cambios significativos morfológica y químicamente en la interfase S/L.
- (3) El régimen de cinética por rugosidad caracterizado por crecimiento de la fase sólida en la región de la línea de contacto que es rugosa cambia a una línea de contacto suave.
- (4) En un tiempo mayor donde la interface de las probetas mojadas se equilibra por difusión en estado sólido [13].

1.14 FUNDENTE K-AL-F PARA PROMOVER EL MOJADO.

El aluminio y sus aleaciones son materiales ligeros y resistentes a la corrosión debido a la capa de óxido que siempre cubre la superficie. La presencia de esta capa dificulta la incorporación del aluminio fundido o aleaciones de aluminio sobre superficies metálicas o cerámicas. Dicha capa oculta la verdadera afinidad del aluminio y sus aleaciones. La capa de óxido es responsable de la transición de no mojado a mojado, a temperaturas por arriba de los 900⁰C, cuando la delgada capa de óxido se vuelve inestable y es atacada por el aluminio, dependiendo de la cantidad de oxígeno presente en el entorno y es consumida a través de la reacción [14-21].



A pesar de que la energía libre de Gibbs para esta reacción no es favorable a temperaturas reales de procesamiento ($\Delta G^0=1180020-475.55T$), se cree que esta reacción ocurre en el borde de la capa de óxido.

Se ha reportado que las presiones parciales de Al_2O varían desde 6.419×10^{-6} a 2.460×10^{-2} entre 800 y 1100°C respectivamente [19]. Es por ello que debe transcurrir cierto tiempo para la desaparición de la capa de óxido y esto dependerá de su espesor inicial, presión parcial de oxígeno, temperatura y composición química del baño fundido.

Un fundente de base K-Al-F (una mezcla de KAlF_6 y KAlF_4 con la composición cercana al eutéctico en el sistema KF-AlF_3) y una aleación Al-7%Si, fueron utilizadas para el experimento de mojado. El fundente empleado es un subproducto de la reacción de sales fluoradas para producir aleaciones maestras Al-Ti-B. El análisis químico del fundente reveló bajos niveles de impurezas; 0.062 Ti y 0.019%B. De acuerdo al trabajo realizado por V.H. López [22], pudieron observar el progreso del mojado con el fundente en atmósfera con Ar fluyendo y también en atmósfera con aire, encontrando que en aproximadamente 4 minutos el fundente está totalmente líquido, así se esparce en el aluminio sólido y moja al sustrato, formando un “puente” entre los dos en toda la periferia basal, después este puente de fundente comienza a subir por la aleación de aluminio dando lugar al esparcimiento de la aleación líquida sobre el sustrato de acero.

Se logra el mojado debido a una atmósfera local protectora formada por el fundente sobre el aluminio evitando la contaminación con oxígeno en la interfase metal líquido/sólido. Además el fundente, disuelve y debilita la película óxido sobre el aluminio, exponiendo superficies limpias y brillantes conforme transcurre el proceso. Tomando como referencia la investigación antes mencionada, se planteó el uso de tal fundente en esta trabajo para así tener un mojado y esparcimiento de las aleaciones aluminio-silicio sobre los sustratos de acero, ya que está comprobado que si se logra el mojado.

1.15 DIFUSIÓN

Por difusión se entiende el movimiento de átomos dentro de una solución, en especial el movimiento atómico que ocurre entre las soluciones sólidas. Difusión, se denomina al proceso de nivelación espontáneo de la concentración, donde la verdadera razón que provoca el desplazamiento de las partículas (átomos, moléculas, vacancias) durante la difusión es la diferencia de potenciales químicos (energía libre) en distintos puntos del sistema y no la de concentraciones. Por eso, cuando en el sistema existen otros gradientes, además del gradiente de concentración, la diferencia de concentraciones en el cristal como resultado de la difusión puede no solo disminuir sino al contrario, aumentar.

Hay que señalar que los procesos difusivos reales en muchos casos transcurren no por una cinética difusiva pura sino mixta, es decir su velocidad no solo se determina por el coeficiente de difusión sino también por el coeficiente de cinética límite (constantes de velocidad de la reacción química de la adsorción, etc.), si los caminos de difusión son pequeños, entonces la velocidad del proceso es controlada por la cinética límite.

La importancia de la difusión se determina por lo menos por tres circunstancias:

1.- La difusión es un proceso elemental en el sentido que se realiza gracias al desplazamiento de diferentes partículas (átomos, iones, moléculas) o sea, a nivel atómico.

2.- La difusión es uno de los procesos más comunes en los cuerpos sólidos, la difusión se produce en los metales puros y aleaciones metálicas, en los óxidos y compuestos intermetálicos, en los dieléctricos y semiconductores, en una gama amplia de temperaturas y condiciones externas.

3.- La difusión desempeña un papel importante en muchos procesos que determinan la estructura y propiedades de los materiales cristalinos [23].

1.15.1 Mecanismos de difusión.

Difusión intersticial y por vacancias son los dos mecanismos frecuentemente encontrados en sólidos, aunque hay otros mecanismos propuestos.

Difusión en vacancias, un átomo en un sólido salta de su posición en la red del sólido a espacios vecinos libre en la red o vacancias, Figura 11a. En temperaturas por arriba del cero absoluto todos los sólidos tienen vacancias; en alta temperatura, hay más vacancias.

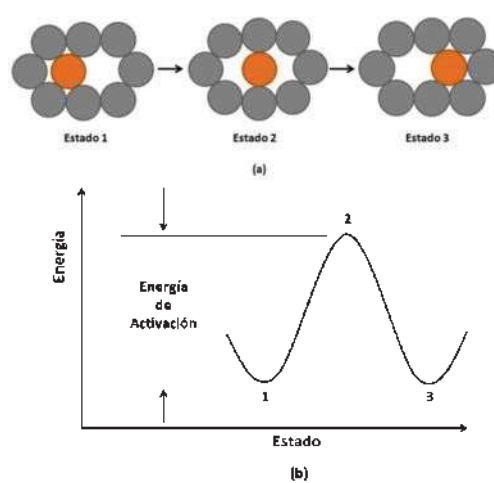


Figura. 11. Difusión por Vacancias: (a) mecanismo; (b) energía de activación.

El átomo puede continuar con la difusión a través del sólido por una serie de intercambios con vacancias que aparecen adyacentes cada cierto tiempo. En tales materiales los átomos del soluto, que son comparables con átomos de solvente en tamaño, sustituyen a los átomos de solvente en sus sitios de red.

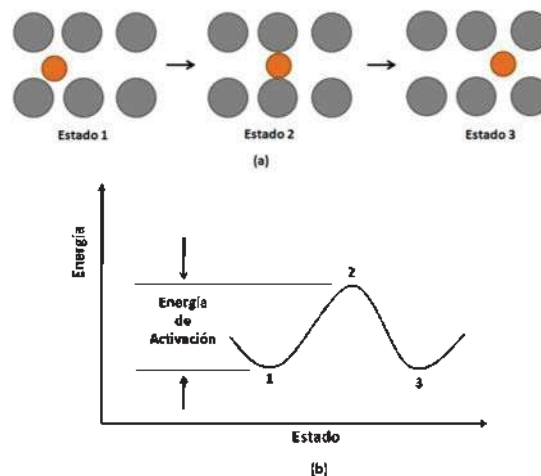


Figura. 12. Difusión intersticial (a) mecanismo; (b) energía de activación.

En difusión intersticial un átomo en el sólido salta a sitios intersticiales de la red a uno vecino, Figura 12a. El átomo puede continuar con la difusión a través del sólido por una serie de saltos a sitios intersticiales vecinos que no están ocupados. En tales materiales los átomos soluto, que son significativamente menor en tamaño que los de solvente, ocupan los sitios intersticiales de la red [23].

1.16 PRIMERA LEY DE FICK

La llamada primera ley de Fick, establece las bases teóricas de la difusión en soluciones:

$$J = \frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$

donde J es el flujo neto (gramos de metal que cruza un plano perpendicular a la dirección de difusión durante el tiempo que ocurre la difusión), o cantidad por segundo de materia que pasa normalmente a través de un área, $A(\text{cm}^2)$, bajo la acción de un gradiente de concentración dc/dx . El factor, $D(\text{cm}^2/\text{s})$, es conocido como difusividad o coeficiente de difusión. De tal manera cuando $dc/dx=0$ no se produce difusión, mientras que cuando $dc/dx>0$ tiene lugar un flujo neto de átomos a través del plano en la dirección x negativa y cuando $dc/dx<0$ el flujo neto ocurre en la dirección x positiva. La primera ley de Fick describe los aspectos cuantitativos de la difusión tanto en las soluciones sólidas intersticiales como en las sustitucionales [24-25].

1.17 SEGUNDA LEY FICK

La primera Ley de Fick no tiene una forma apropiada para su aplicación a ciertos problemas prácticos. Por medio de una derivación que considere la ganancia neta de átomos en un volumen infinitamente pequeño, se obtiene la segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Esta ecuación es la fundamental para el estudio experimental de la difusión isotérmica. Se han derivado soluciones de esta ecuación diferencial parcial de segundo orden correspondiendo a las condiciones de límite halladas en muchos tipos de problemas de difusión [24-25].

Esta forma de ecuación tiene en cuenta la variación de D con la concentración. Sin embargo, es bastante difícil de aplicar y, por lo tanto, se simplifica suponiendo que D es constante. Por lo tanto, la ecuación anterior se transforma en;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

La solución de esta ecuación para el caso de un par difusor consistiendo originalmente de dos aleaciones de los elementos A y B, teniendo uno la composición c_{A2} y el otro la composición c_{A1} al comienzo del proceso de difusión, es:

$$c_A = c_{A1} + \frac{(c_{A2} - c_{A1})}{2} \left[1 - \text{fer} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

donde c_A es la composición a una distancia x (cm) desde la intercara de la soldadura, t es el tiempo en segundos, y D es la difusividad. El símbolo $\text{fer} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ representa la función de error, o integral de probabilidad con el argumento $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

Esta función está definida por la ecuación:

$$\text{fer}(y) = \frac{2}{\pi} \int_0^y e^{-y^2} dy$$

1.18 INTERACCIONES ENTRE Fe-Al LÍQUIDO

La formación y crecimiento de capas de compuestos intermetálicos durante metal disimilar en alta temperatura es un fenómeno común. Tal comportamiento en estado sólido se observa seguido en uniones por difusión. Esto ocurre también cuando se usa metal líquido en componentes finales, por ejemplo el caso de recubrimientos por inmersión en caliente, corrosión en metal líquido, compuestos preparados por infiltración, soldadura blanda y fuerte.

Esto establece que el crecimiento de las fases intermedias puede estar gobernado por reacciones químicas en las interfases (cinética linear) y por interdifusión de las especies reaccionando a través de las diferentes fases (cinética parabólica).

La descripción de la cinética de crecimiento en pares binarios multifase se ha encontrado en varios artículos [26-30]. Cerca de las condiciones de equilibrio, las fases interfaciales formadas a una temperatura dada durante el contacto son estrechamente relacionados con los diagramas de fase del sistema. Sin embargo, de acuerdo a observaciones experimentales, algunas fases de equilibrio parecen hacer falta, esto indica que varios efectos tienen que ser considerados en los mecanismos de crecimiento, tales como condiciones de nucleación al principio del proceso, reacciones químicas, baja difusividad en las fases ausentes.

Estudios previos se ocupaban principalmente con aceros y esfuerzos dirigidos hacia la adherencia. Eggeler [31-32] estudió las reacciones entre aceros baja aleación y puro como hierro saturado con aluminio fundido. Encontrando dos capas intermetálicas (la fase Fe_2Al_5 adherida al sustrato de acero y una interfase irregular de FeAl_3 adherida al aluminio solidificado). El estudio inicial de la intercapa fue reportado por Maruin [33] que encontró la formación de más de una fase intermetálica. Tales resultados fueron aclarados por Gebhardt y Obrowski [34] identificando que la mayor fase intermetálica era Fe_2Al_5 . Aunque investigaciones posteriores apoyadas principalmente por los resultados de Gebhardt y Obrowski, pero también reportaron la formación de otras fases menores.

Los últimos reportes [35] identificaron los productos de reacciones interfaciales como Fe_2Al_5 y FeAl_3 , con FeAl_3 como menor fase. Aunque Bouche et al. [35] concluyentemente reportó la formación de ambas fases Fe_2Al_5 y FeAl_3 y pasó a caracterizar la cinética de reacción, que no dio más detalles sobre la fase FeAl_3 y que puede pasar con la fases y reacción si se extiende el tiempo.

De acuerdo al diagrama de equilibrio Fe-Al Figura 13. El sistema es caracterizado con una solución sólida basada en el hierro y seis compuestos intermetálicos estequiométricos de Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_3 , Fe_2Al_5 y FeAl_3 [36].

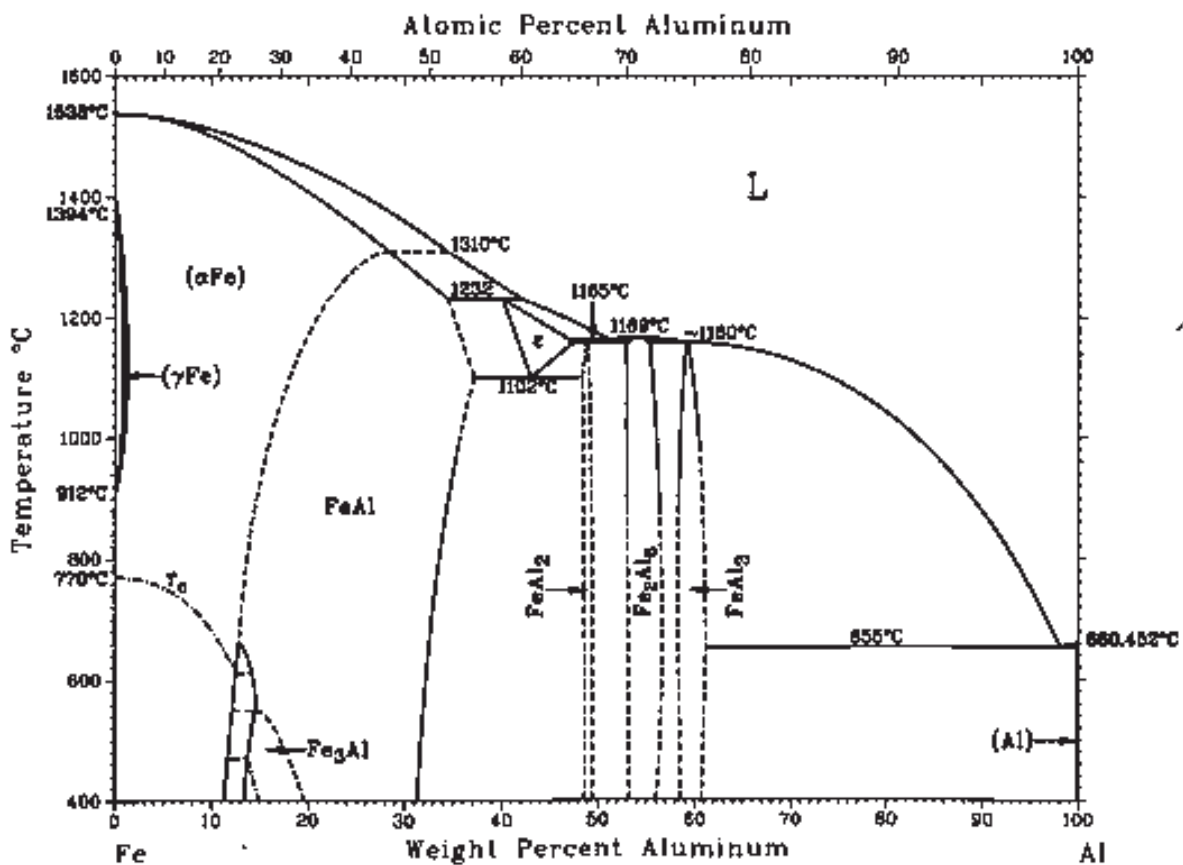


Figura. 13. Diagrama de equilibrio Fe-Al [37].

Las Tablas 4, 5 y 6 muestran la física, termodinámica y reacciones de fase para este diagrama de fase con un énfasis especial en las fases intermetálicas

Tabla 4. Estructura cristalina y rango de estabilidad de las fases formadas en sistema binario Al-Fe a temperatura ambiente.

Fases	Estructura cristalina	Rango de Estabilidad (% atómico)	Densidad (g mm ⁻³)
Fe solución sólida	BCC	0-45	7.8
γ - Fe	FCC	0-1.3	7.8
FeAl ($\beta 2$)	BCC (ordenada)	23-55	5.58
Fe ₃ Al ($\beta 1$)	DO ₃	23-34	6.72
Fe ₂ Al ₃ (ϵ)	Cúbica (compleja)	58-65	-
FeAl ₂ (ζ)	Triclínica	66-66.9	-
Fe ₂ Al ₅ (η)	Ortorrónica	70-73	4.11
FeAl ₃ (θ)	Monoclínica	74.5-76.5	3.9
Al solución sólida	FCC	99.998-100	2.69

Tabla 5. Constantes termodinámicas para las fases intermetálicas formadas en el sistema Al-Fe.

Compuesto intermetálico	ΔH_{298}^0 (J mol ⁻¹)	ΔS_{298}^0 (K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG_{298}^0 (J mol ⁻¹)
FeAl ₃ (θ)	-112560	95.6	-22869
Fe ₂ Al ₅ (η)	-194040	166.7	-19636
FeAl ₂ (ζ)	-81900	73.3	-16999
FeAl ($\beta 2$)	-51240	51	-11090
Fe ₃ Al ($\beta 1$)	-57372	28	-4827

Tabla 6. Reacciones y temperatura a la que se lleva a cabo la formación de los diferentes compuestos Al-Fe.

Reacción	Composición de la reacción % atómico Al	Temperatura de la reacción (°C)	Tipo de reacción
$\alpha\text{Fe} \leftrightarrow \text{FeAl}$	45	1310	Crítica
$\text{L} + \text{FeAl} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_3$	52	1232	Peritectica
$\text{L} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_3 + \text{Fe}_2\text{Al}_5$	70.5	1165	Eutectica
$\text{L} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_3 + \text{FeAl}_3$	72	1160	Desconocida
$\text{L} \leftrightarrow \text{FeAl}_3 + \text{Al}$	76.6	655	Eutéctica
$\text{Fe}_2\text{Al}_3 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \leftrightarrow \text{FeAl}_2$	70	1156	Peritectoide
$\text{Fe}_2\text{Al}_3 \leftrightarrow \text{FeAl} + \text{FeAl}_2$	55	1102	Eutectoide
$\text{L} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$	71	1169	Congruente
$\alpha\text{Fe} \leftrightarrow \text{FeAl}$	23.9	662	Tricritica
$\text{FeAl} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$	26.5	552	Crítica
$\text{L} \leftrightarrow \delta\text{Fe}$	0	1538	Fundido
$\text{L} \leftrightarrow \text{Al}$	100	660	Fundido
$\delta\text{Fe} \leftrightarrow \gamma\text{Fe}$	0	1394	Alotrópica
$\gamma\text{Fe} \leftrightarrow \alpha\text{Fe}$	0	912	Alotrópica
Fase metaestable	85.7	653	Eutéctica
$\text{L} \leftrightarrow \text{kFeAl}_6 + \text{Al}$			

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental para este estudio se efectuó por etapas las cuales se ilustran en la Figura 2.1.

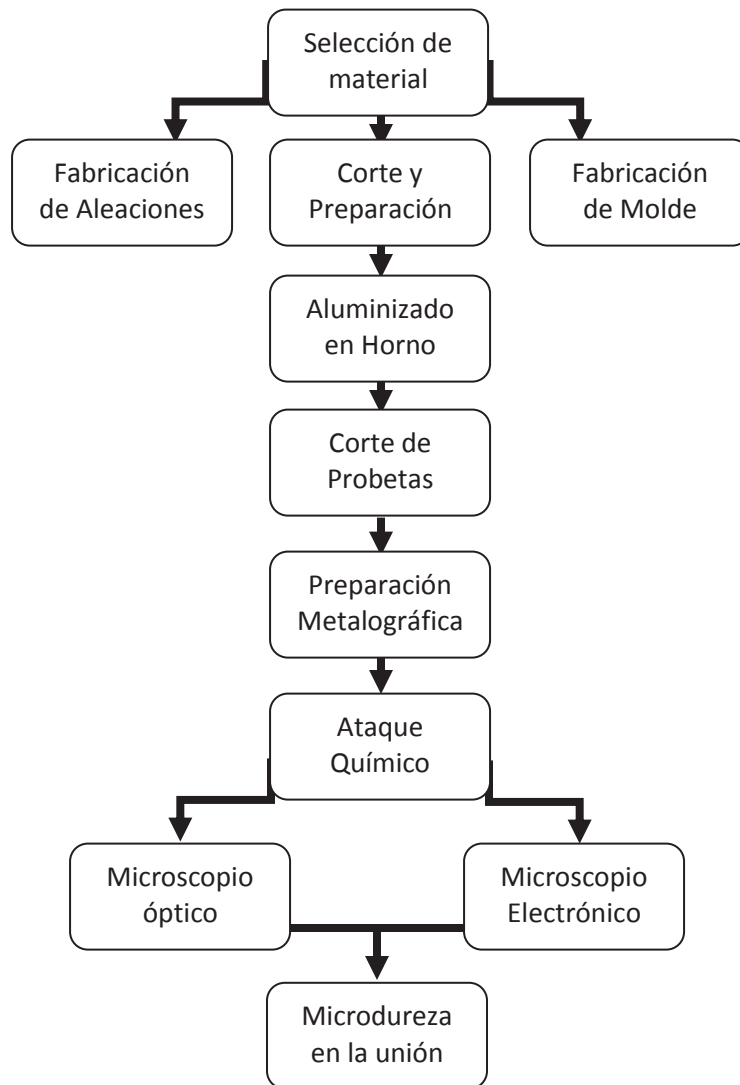


Figura 2.1 esquema del Desarrollo Experimental.

2.2 MATERIALES

Los materiales que se utilizaron fueron:

- Aluminio grado electrolítico con pureza de 99.997%
- Lingote de aluminio pureza comercial (99.1%)
- Silicio
- Acero bajo carbono 1005
- Fundente en polvo base K-Al-F
- Argón grado industrial
- Aleaciones binarias Al-Si, composiciones 0.5, 3, 7, 9 y 12% Si en peso.

En las siguientes tablas se puede apreciar la composición de los dos materiales base, para la Tabla 1 se tiene la composición del sustrato de acero. En la Tabla 2 la composición del aluminio pureza comercial, el cual es el material base para las aleaciones aluminio-silicio.

Tabla 2.1. Composición química del acero 1005.

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	W	V	Co
0.052	0.351	0.005	0.009	0.073	0.021	0.039	0.011	0.097	0.000	0.000	0.005
Sn	Al	Nb	Ti	Pb	B	Se	Ta	Zr	Fe		
0.005	0.007	0.002	0.002	0.003	0.0010	0.000	0.002	0.001	99.31		

Tabla 2.2. Composición química del aluminio pureza comercial.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	V	Pb	Zr
0.065	0.371	0.016	0.057	0.007	0.002	0.000	0.010	0.024	0.007	0.004	0.000
Al											
99.4											

2.3 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO DE ACERO

El sustrato de acero 1005, fue seccionado en piezas de 25.4X25.4 mm y un espesor de 6 mm. Se les dio un acabado superficial para remover la capa de óxido y tener superficie igual para todos los experimentos. El acabado fue de la siguiente manera, se desbastó la superficie con lijas de grado 100 - 2000.

2.4 FABRICACIÓN DE ALEACIONES Al-Si

Para la fabricación de las aleaciones binarias Al-Si, se maquinó un molde de acero con la finalidad de obtener barras de aleación con una sección transversal de aproximadamente 1 cm^2 . Una vez con el molde fabricado se procedió a realizar cortes del lingote de aluminio, en partes pequeñas unas de 6 a 15 g y otras de 30 a 70 g aproximadamente con el objetivo de tener una aproximación a los 360 g de aluminio, este peso se tomó como referencia para poder llenar el molde de acero con las fundiciones de aluminio.

Para los diferentes porcentajes de aluminio con el peso de referencia se realizó el balance de carga de acuerdo al porcentaje de silicio requerido en la aleación, de esta manera se fabricaron las aleaciones con 0.5, 3, 7, 9 y 12% Si en peso.

La carga de aluminio pureza comercial se colocó dentro de un crisol y se introdujo al horno precalentado a una temperatura de 760°C , se realizó con esta temperatura para poder llenar perfectamente el molde y no se tuviese una consistencia pastosa por la pérdida de temperatura al momento de vaciar. Previo el vaciado el molde también fue precalentado a 300°C aproximadamente.

Una vez que solidificaron y enfriaron las aleaciones de aluminio-silicio del molde, se retiraron y se limpió perfectamente el molde por si llegase a quedar algún residuo de la aleación.

Ya con la barras de aleación obtenidas del molde, se cortó para obtener cubos con una dimensión de 10X10X7 mm, de acuerdo a la densidad del aluminio y al volumen de estos cubos se obtuvo la masa requerida de 3 ± 0.01 g para cada cubo, peso necesario para cubrir la superficie del acero, como se muestran en la Figura 2.2.

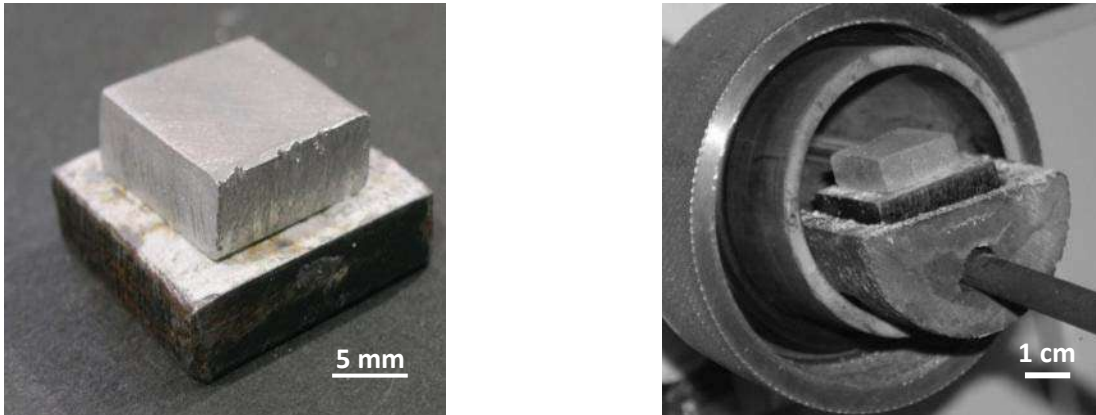


Figura 2.2 a) Aleación Al-Si sobre sustrato de acero, b) Carga en horno de aleación sobre sustrato para aluminizado.

2.5 PREPARACIÓN PARA ALUMINIZADO EN HORNO

Con las piezas de acero preparadas que son el sustrato, la superficie se limpió perfectamente con alcohol y se aplica el fundente en forma de pintura sobre la superficie como se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3. Pintura de fundente aplicada sobre sustrato de acero.

La aplicación del fundente K-Al-F se realizó adicionando etanol al fundente en polvo para obtener una pintura líquida de fundente, tal pintura se aplicó sobre la superficie preparada del sustrato de acero, se esperó hasta la evaporación del etanol y una vez seca, se pesó en una balanza digital. La masa de fundente depositada sobre la superficie del sustrato fue de 0.1 ± 0.001 g en cada experimento.

Una vez depositado el fundente sobre el sustrato, se colocó una pieza sólida de aluminio o aleación Al-Si con una masa de 3 ± 0.01 g. El ensamble Al/fundente/sustrato, se posicionó en un portamuestras de grafito, para poder introducir al horno horizontal, como se muestra en la figura 2.4.

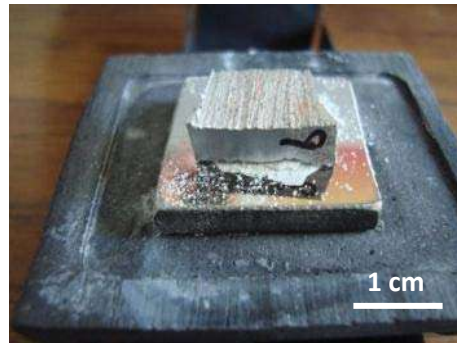


Figura 2.4. Pieza de aluminio sobre sustrato de acero montados en portamuestras de grafito antes de introducirla al horno para aluminizado.

2.6 ALUMINIZADO EN HORNO

Para llevar a cabo los experimentos se utilizó el sistema experimental mostrado en la Figura 2.5, donde se muestra el tubo de alúmina con un diámetro de 60 mm de diámetro exterior, la zona de calentamiento por medio de resistencias eléctricas, el controlador de temperatura. Por un extremo del tubo de alúmina se carga la muestra y por el otro lado tiene una mirilla para observar el desplazamiento y posicionamiento de la muestra así como el progreso de cada experimento de ensamble Al/fundente/sustrato.

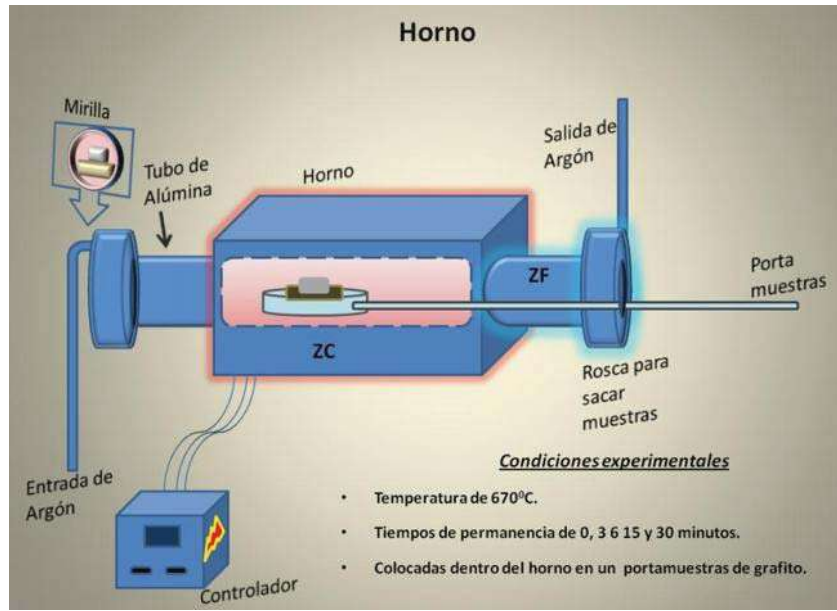


Figura 2.5. Representación esquemática del horno y condiciones experimentales

Una vez que se tienen preparados los ensambles Al/Fundente/sustrato para el aluminizado, el horno se precalentó hasta 670⁰C, cuando se alcanzó la temperatura de trabajo se suministró el argón por el interior del tubo de alúmina, para tener una atmósfera controlada.

Se introdujo el portamuestras con el ensamble Al/Fundente/sustrato, hasta la zona caliente del horno. Se observó por el lado de la mirilla hasta que se formó un menisco a los lados entre la aleación y el sustrato de acero que es indicador del estado líquido del aluminio, a partir de la formación del menisco se tomaron los tiempos de permanencia de la aleación líquida sobre el sustrato de acero, los tiempos de permanencia fueron de 0, 3, 6, 15 y 30 minutos.

En la Figura 2.6a), se puede apreciar el sustrato de acero con fundente y la aleación de aluminio preparados para introducir al horno, del lado derecho correspondiente a la Figura 2.6b), se muestra la pieza una vez retirada del horno ya con la aleación de Al-Si sólida sobre el sustrato de acero.

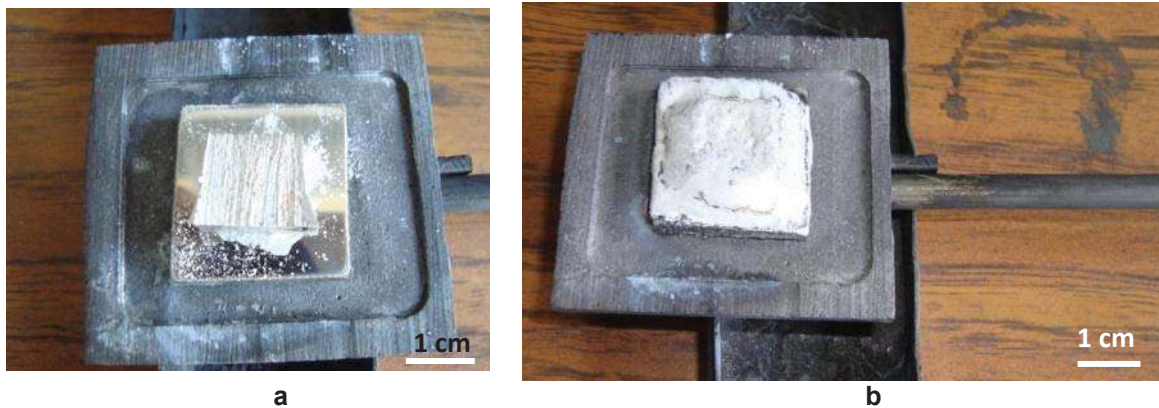
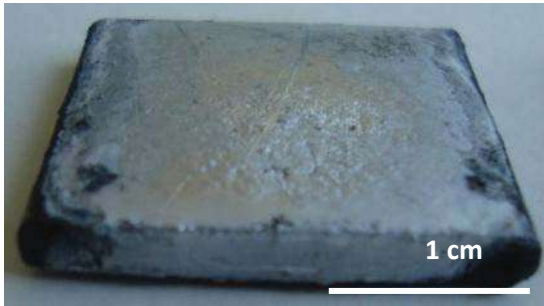


Figura 2.6.(a) Sustrato de acero con fundente y aleación de aluminio antes de aluminizado, (b) Pieza de acero después del aluminizado en horno.

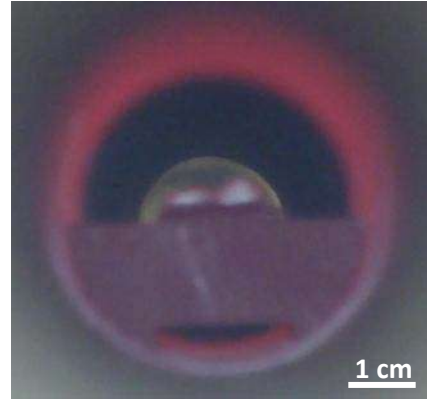
Para tiempo 0 minutos, se tomó a partir de la formación de la gota y se retiró inmediatamente el portamuestras de la zona caliente, hacia la zona fría del horno, con el propósito de interrumpir las interacciones en la interfase sólido/líquido por medio de un enfriamiento relativamente rápido. El ensamble fue retirado después de los 5 minutos de la zona fría del horno hacia el exterior.

Después de 3 minutos, a partir la formación de la gota sobre el sustrato de acero, se comenzó a contar el tiempo de permanencia, para este caso son 3 minutos, una vez cumplido el tiempo fue retirado el portamuestras de la zona caliente hacia la zona fría, se mantuvo por 5 minutos y se retiró del horno. Así sucesivamente para cada una de las aleaciones con los distintos tiempos de permanencia, hasta obtener las piezas aluminizadas con aleaciones de 0.5, 3, 7, 9 y 12% Si peso, y tiempos de permanencia de 0, 3, 6, 15 y 30 minutos.

En las Figuras 2.7a) se muestra un acercamiento de la pieza de acero aluminizada donde se aprecia que hubo esparcimiento de la aleación sobre el sustrato de acero y para la Figura 2.7b), se tiene la gota de aleación sobre sustrato de acero formada dentro del tubo de alumina, a partir de la formación de la gota se tomó el tiempo de permanencia.



a



b

Figura 2.7. (a) Aluminizado sobre sustrato de acero, (b) Formación de gota Al-Si sobre sustrato de acero, donde se cuenta el tiempo de permanencia.

2.7 PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Con las piezas aluminizadas a los distintos tiempos y composiciones, se cortaron probetas de 9X25.4mm, las cuales se montaron en resina, se desbastaron con lijas de grado 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200, 1500 y 2000.

Se pulieron con pasta de diamante de grado 6 y $1\mu\text{m}$, sobre paños hasta obtener acabado de pulido espejo, se limpió la superficie con agua y jabón líquido, para quitar cualquier residuo sobre la superficie y se limpió por segunda vez con alcohol y secadora de aire Figura 2.8.

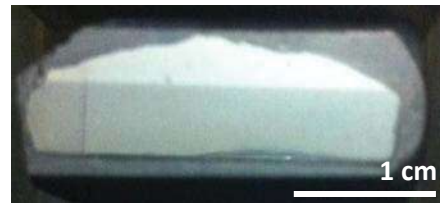
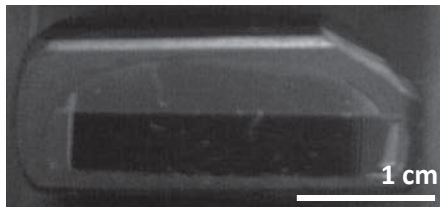


Figura 2.8 Acabado de pulido espejo para las probetas aluminizadas.

2.8 ATAQUE QUÍMICO

Cuando las probetas fueron perfectamente pulidas, se atacaron químicamente con un tiempo de inmersión de 20 s para las de 0.5 a 3% Si y 30 s para las de 5 y 12% Si, en una solución de Nital al 3% y 0.5% de HF, para revelar la capa intermetálica que se formó entre el sustrato de acero y la aleación de aluminio.

2.9 CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA POR MICROSCOPIO ÓPTICO

La caracterización metalográfica se realizó con un microscopio óptico Nikon (Figura 2.9) con aumentos de 50 hasta 1000X, con la finalidad de identificar la intercapa formada de compuestos entre el aluminio y el sustrato de acero, así como el engrosamiento de la misma en función del tiempo de permanencia y composición de las aleaciones binarias Al-Si. Al igual que con las imágenes obtenidos por microscopía electrónica de barrido se analizaron con la ayuda del software SigmaScan Pro, para tener una medición de la intercapa formada entre el sustrato de acero y el recubrimiento de aleación aluminio-silicio.



Figura 2.9 Microscopio óptico.

2.10 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR MEB

Para poder caracterizar la intercapa de compuestos intermetálicos formados entre el sustrato de acero y la aleación de aluminio silicio, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (Figura 2.10), con la finalidad de poder identificar las fases presentes que conforman el compuesto intermetálico, por medio de electrones retrodispersados, así como su tamaño y morfología.

Se realizó también un análisis químico semicuantitativo con energía dispersiva de rayos X (EDS) en el mismo equipo.

Una vez obtenida la información de la interfase, las imágenes se cargaron en un software analizador de imágenes SigmaScan Pro, donde se puede calibrar las líneas y áreas de la imagen, tomando la cota de la imagen se forma un cuadrado que se toma el número de píxeles dentro del mismo para tener una relación de píxeles por área. De esta manera se obtuvieron las áreas aproximadas de intercapa de reacción para cada uno de los experimentos.



Figura 2.10 Microscopio electrónico de barrido.

2.11 MEDICIÓN DE MICRODUREZA EN LA INTERCAPA DE REACCIÓN

Las mediciones de microdureza se realizaron en el Instituto Tecnológico de Morelia con un equipo Mitutoyo, tales mediciones se realizaron con una carga de 100 g por un tiempo de 15 s, con un indentador piramidal. Los resultados obtenidos fueron en escala Vickers, para obtener la dureza Vickers de la superficie se presiona contra la probeta un indentador piramidal de diamante con ángulo entre sus caras $\alpha=136^{\circ}$, se mantiene la carga por cierto tiempo.

Al retirar la carga se miden las diagonales de la impronta dejada (Figura 2.11b), así el software que analiza la imagen con las diagonales indicadas en el monitor y se obtiene el valor para la escala calibrada. Estas mediciones se realizaron en la zona de la intercapa y a todo lo largo de la misma para obtener datos de ambos extremos y el centro, se realizó de acuerdo a la norma ASTM E92-82. En las zonas de la capa intermetálica se hizo con un espacio mínimo tomando tres veces el tamaño de la última indentación como espacio para la próxima indentación, este rango dependió de las variaciones microestructurales de la muestra.

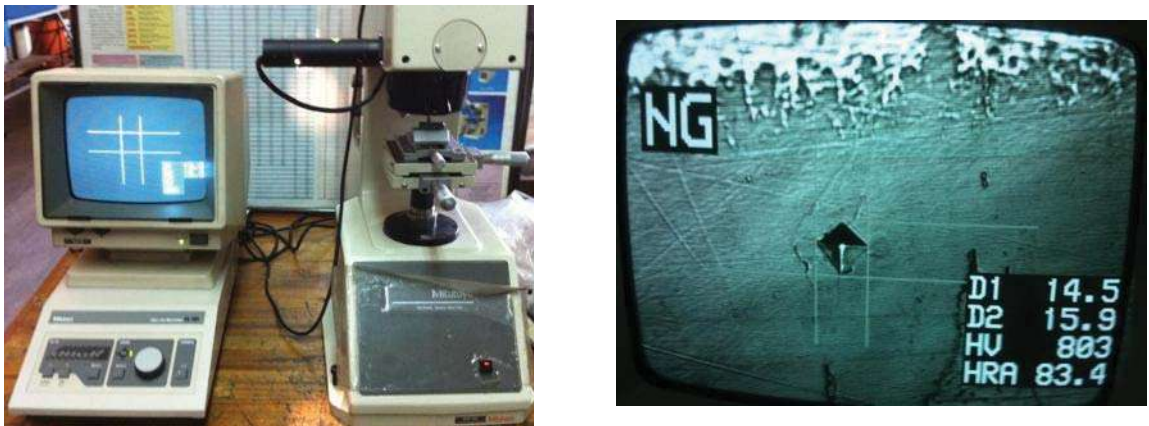


Figura 2.11 a) Equipo Mitutoyo para medir microdureza. b) Indentación en la intercapa de reacción

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ASPECTOS MACROESTRUCTURALES DEL ALUMINIZADO SOBRE ACERO

En la Figura 3.1 se muestra la referencia de lo que sucede al realizar el experimento bajo las mismas condiciones pero sin la adición de fundente, donde claramente se aprecia que no hay adhesión de la aleación al sustrato de acero. De tal imagen se puede apreciar claramente que la película de óxido de aluminio no pudo ser disuelta para lograr el mojado y esparcimiento sobre el sustrato de acero, por este motivo la gota de aluminio no logró adherirse sobre el sustrato de acero.



Figura 3.1. Experimento de referencia sin fundente para observar adhesión de la aleación Al-Si sobre el sustrato de acero.

En la siguiente serie de imágenes mostradas en la Figura 3.2 se puede apreciar el aluminio puro sobre el sustrato de acero, donde claramente se aprecia que hay adhesión del aluminio sobre el acero, lo que indica que se tuvo mojado de la aleación Al-Si en el sustrato, por lo tanto el fundente logra debilitar la capa de óxido formada en la aleación. De acuerdo a los trabajos realizados anteriormente con este fundente [22], cuando el fundente se funde logra esparcirse sobre el sustrato y la aleación de aluminio, protegiendo del oxígeno la interfase líquido/gas. También disuelve y debilita la capa de óxido presente en el aluminio, con lo cual se exponen superficies limpias y brillantes, debido a esto se logra que la tensión interfacial líquido/sólido sea menor a la tensión interfacial sólido/gas y líquido/gas, y por lo tanto la energía interfacial líquido/sólido es lo suficientemente menor que las dos anteriores para permitir el esparcimiento y mojado sobre el sustrato de acero sólido.

En la Figura 3.2(a) se puede observar que el aluminio no logró esparcirse totalmente sobre la superficie del sustrato, debido a que inmediatamente que se alcanzó la temperatura de estado líquido, el ensamble se retiró de la zona caliente hacia la zona fría del horno para detener en medida de lo posible las interacciones químicas entre el aluminio y el sustrato de acero. Esto es lo más cercano a un tiempo cero de permanencia en la zona caliente.

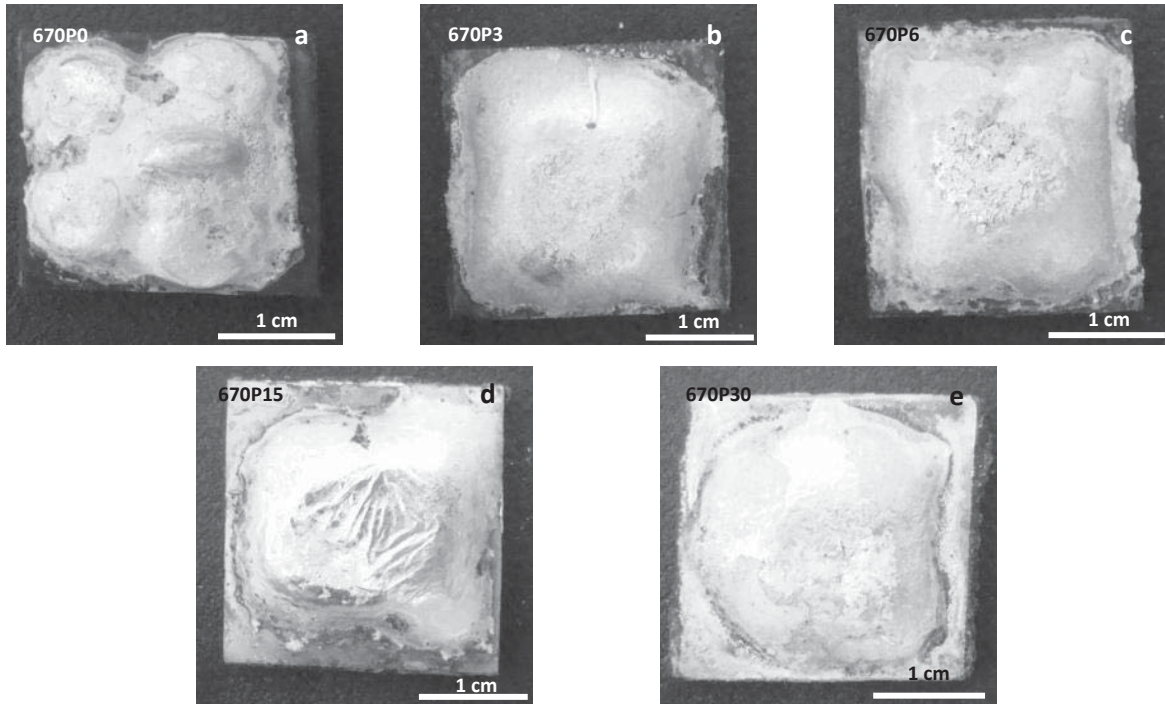


Figura 3.2. Experimentos para aluminio de grado electrolítico; (a) para un tiempo de 0 min. de permanencia, (b) 3 min. (c) 6 min. (d) 15 min. (e) 30 min.

Las macrográficas de la Figura 3.3 corresponden a una aleación Al-3%Si, en las cuales se tienen distintos tiempos de permanencia que van desde un tiempo cero hasta 30 minutos en la zona caliente del horno. Se puede apreciar que hubo esparcimiento de la aleación sobre el sustrato, para la Figura 3.3(a) que corresponden a un tiempo cero aparentemente no cubrió la misma área que las demás, pero esto es debido que al momento de trasladarla a la zona fría del horno se tuvo un movimiento que la desniveló y por lo tanto solidificó cargada hacia una esquina del sustrato. Suceso que ocurrió, aunque menos notorio también con las 3.3(b) y (d). Ya que al momento de moverlas se encontraban en estado líquido.

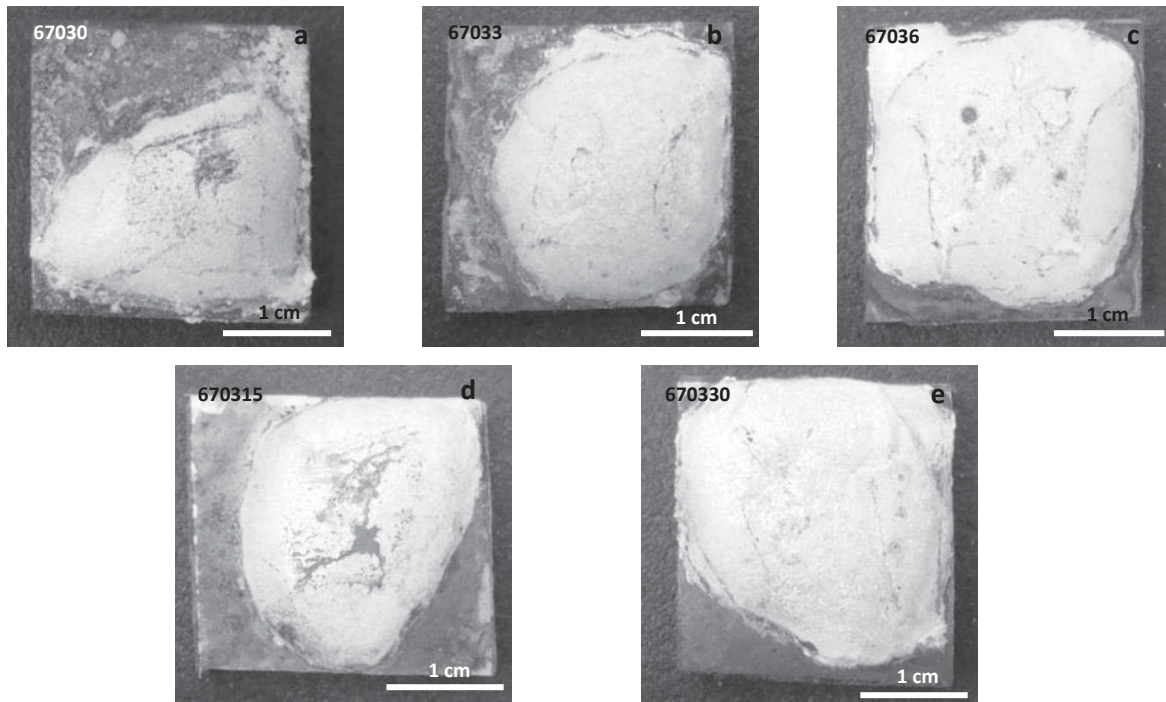


Figura 3.3. Experimentos para aleación Al-3%Si; (a) para un tiempo de 0 min. de permanencia, (b) 3 min. (c) 6 min (d) tiempo de 15 min (e) tiempo 30 min.

En la siguiente serie de imágenes (Figuras 3.4(a-g)) corresponden a las muestras con un tiempo de permanencia constante el cual es $t=3$ minutos, pero la variable es el porcentaje de silicio en la aleación, donde en la Figura 3.4(a) se tiene aluminio puro que se encuentra esparcido sobre el sustrato con adhesión sobre el mismo.

De la Figura 3.4(b) a la (g) se incrementó el contenido de silicio que va desde una aleación Al-0.5%Si en (b), hasta Al-12%Si en la Figura 3.4(g). Se aprecia que para las dos primeras correspondientes para aluminio puro y aleación con 0.5%Si, se obtuvo un esparcido total sobre el área del sustrato. Sin embargo, a partir de 3% silicio disminuyó el área de aleación esparcida, otra diferencia que se notó en esta variación respecto al contenido de silicio fue en la solidificación del recubrimiento ya que para los contenidos de 9 y 12%Si, se notó una mayor fluidez en la forma que se esparció sobre el sustrato y también hay un tipo de cristalización en la cima

de la gota, esto se debe al tipo de aleación, cuya composiciones están muy próximas al eutéctico del sistema binario Al-Si, como esta zona de la gota fue de las últimas en solidificar, lo hacia con un alto contenido de soluto.

Como en este trabajo de investigación el objetivo no fue obtener un mayor esparcimiento del aluminio, sino un esparcimiento que cubriera la superficie del sustrato, con menor espesor de la intercapa formada entre el sustrato y el recubrimiento, así como una disminución en la dureza de estos intermetálicos formados en dicha intercapa.

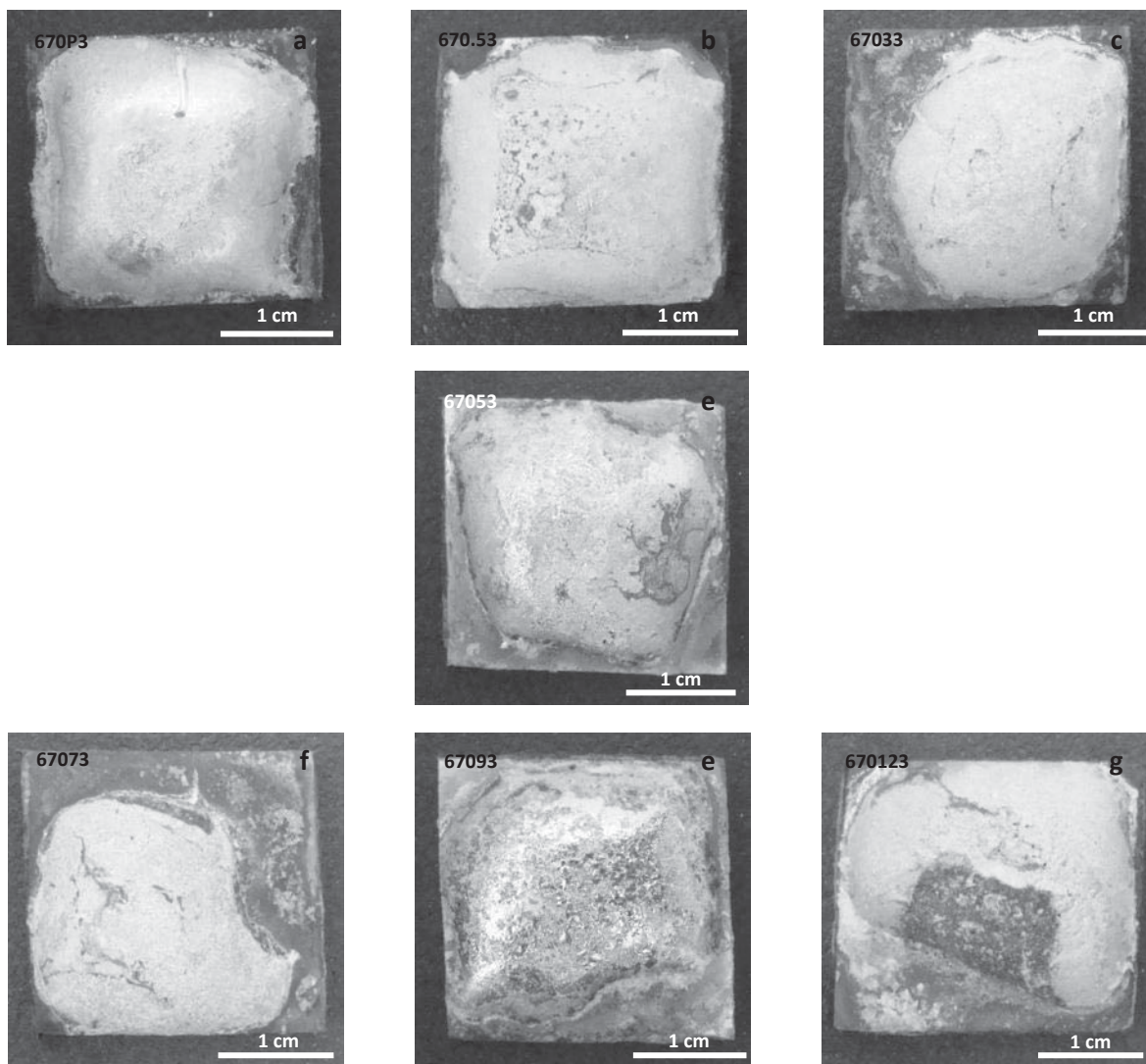


Figura 3.4. Experimentos para un tiempo constante $t=3$ minutos, variando el porcentaje de silicio en la aleación (a) Al puro; (b) 0.5%Si; (c) 3%Si; (d) 5%Si; (e) 7%Si; (f) 9% Si y (g) 12%Si.

3.2 ASPECTOS MICROESTRUCTURALES DEL ALUMINIZADO

A partir de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido se puede tener una apreciación clara de las características de la intercapa de reacción formada entre la aleación de aluminio-silicio y el sustrato de acero.

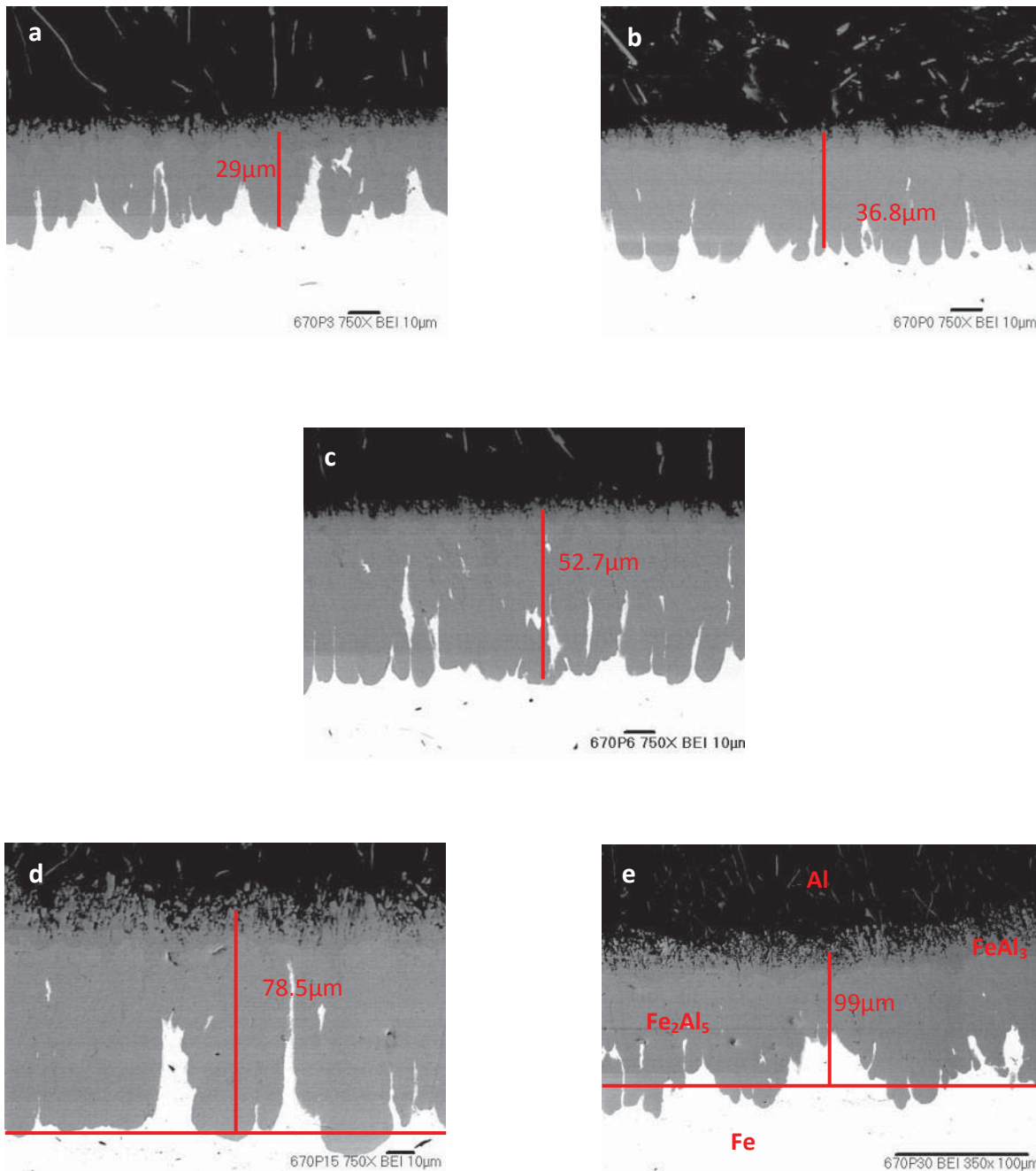


Figura 3.5. Micrografías por MEB donde se muestra la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos. Recubrimientos de aluminio puro sobre sustrato de acero 1005. (a) $t=0$, (b) $t=3$, (c) $t=6$ (d) $t=15$ y (e) $t=30$ minutos.

En las micrografías de la Figura 3.5, la parte oscura corresponde para el aluminio grado electrolítico, la zona más clara en la parte inferior de las micrografías es el sustrato de acero y la fase de color gris entre el acero y el aluminio corresponde al intermetálico que se forma por la reacción de los dos materiales. Esta intercapa de reacción esta formada por dos zonas de intermetálicos distintos, del lado del aluminio se formó una intercapa de un gris más oscuro con una composición estequiométrica FeAl_3 . Este compuesto se encuentra en menor cantidad.

Del lado del acero se formó el otro intermetálico de composición Fe_2Al_5 que se puede apreciar claramente debido a que se encuentra en mayor cantidad, el hecho que la fase Fe_2Al_5 se encuentre en mayor cantidad y el FeAl_3 en menor, es una contradicción para los principios termodinámicos [36] donde la fase FeAl_3 tiene energía libre más negativa que el Fe_2Al_5 , y por lo tanto no se espera que se forme antes o simultáneamente con el FeAl_3 .

Sin embargo, el hecho que se detecte como menor fase se explica debido a que el intermetálico Fe_2Al_5 creció más rápido que el FeAl_3 , debido al defecto cristalográfico de la fase Fe_2Al_5 , la cual es ortorrómbica y tiene gran cantidad de vacancias de aluminio a lo largo del eje c , por lo tanto permitió una gran difusión a lo largo de este eje.

Estas micrografías son las que se tomaron de referencia para poder observar qué variación puede tener realizando el experimento bajo las mismas condiciones pero con aleaciones de aluminio-silicio de distintos porcentajes de silicio.

En las Figuras 3.5(a-e), se aprecia la intercapa de reacción para el caso del recubrimiento con aluminio grado electrolítico sobre el sustrato de acero, donde se muestra que conforme aumentó el tiempo de permanencia esta intercapa también incrementó su espesor. La morfología característica para el caso de aluminio de pureza comercial es con un crecimiento en forma de lenguas hacia la parte del acero y de tipo sierra del lado del aluminio.

El origen de esta morfología tipo lenguas de acuerdo a Eggeler [31], concluyó que no se puede explicar por la nucleación preferencial ya que encontró que no influye el tamaño de grano en el sustrato de acero, más bien se atribuye a la difusión anisotrópica [38] (ya que el eje c de la estructura ortorrómbica en esta fase Fe_2Al_5 tiene una alta concentración de vacancias) y por lo tanto se va dando el crecimiento favorablemente en esta dirección, se confirma este tipo de difusión por la existencia de cavidades y poros en la intercapa formada, debido a la concentración de las vacancias, Figura 3.5(e).

Al principio de la interacción la forma de lengua presenta un perfil alargado, si se considera como picos y valles, entonces la distancia entre estos tiende a reducirse conforme se incrementa el tiempo de permanencia pero no desaparece con largos tiempos de interacción por lo tanto esta morfología es característica en la interfase Fe_2Al_5 /acero cuando se tiene aluminio puro y hierro, como se muestra la micrografía en la Figura 3.6.

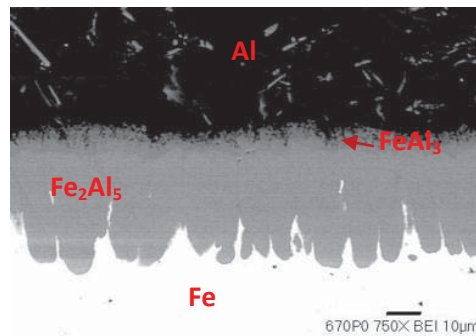


Figura 3.6. Micrografía de la morfología tipo lenguas, ($t= 0$ min).

La Figura 3.7 presenta micrográficas típicas de la intercapa de reacción para una adición de 0.5% de Si. Se observa que también presenta la morfología característica observada en el aluminio puro, ya que la adición de aleante es la mínima y este porcentaje de silicio no afecta significativamente la morfología de la intercapa de reacción.

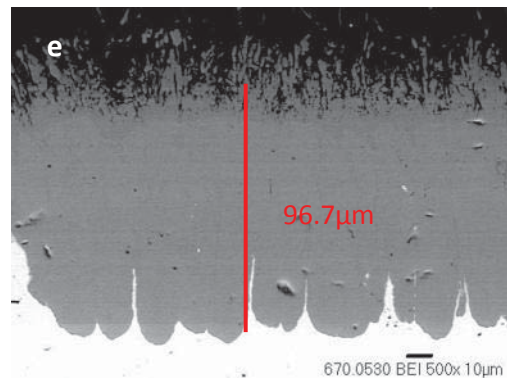
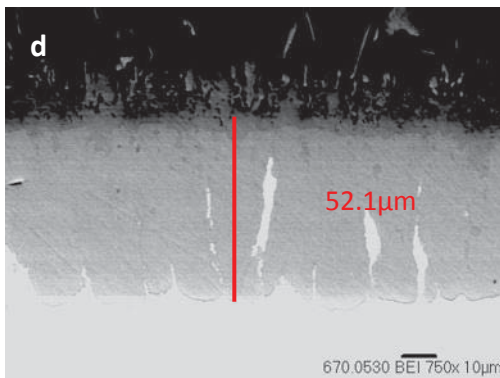
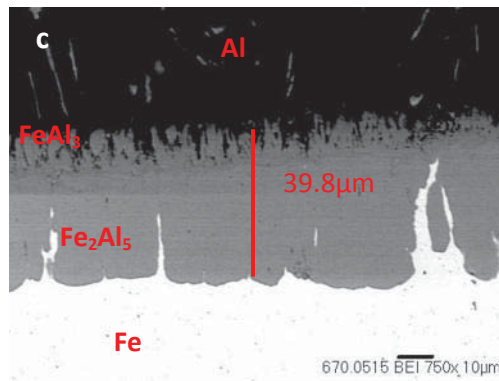
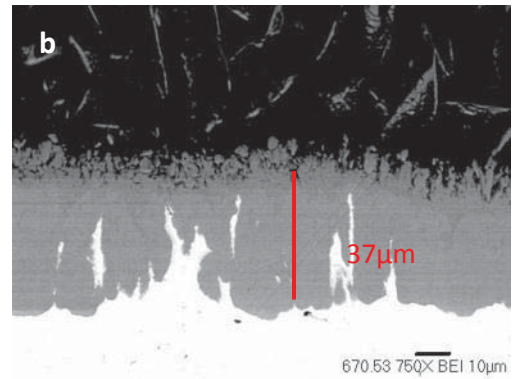
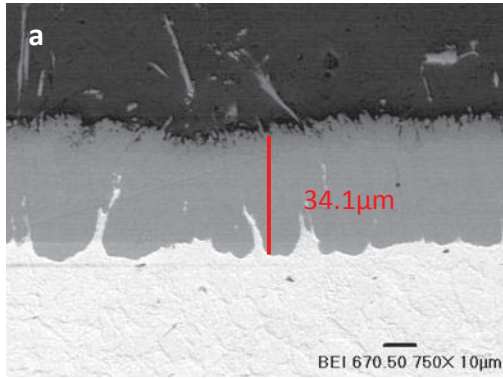


Figura 3.7. Micrografías por MEB donde se muestra la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos. Recubrimientos con aleación Al-0.5%Si (a) t=0, (b) t=3, (c) t=6 (d) t=15 y (e) t=30 minutos.

Para las siguientes micrografías se puede apreciar con un contenido de 0.5% en peso de silicio al aluminio de pureza comercial. Como ya se mencionó, no se notan grandes cambios en la morfología, sin embargo en cuanto crecimiento para los tiempos de 6 y 15 minutos con un contenido de 0.5% Si, se tiene un menor espesor de aproximadamente $20\mu\text{m}$, y para el tiempo de 30 minutos se tuvo el mismo espesor que en el recubrimiento con aluminio puro.

Como la cinética de crecimiento de la intercapa de reacción, está en función de la temperatura T se puede explicar de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, donde de acuerdo a Bouayad [38] se han reportado energías de activación de 73.2 kJ/mol para la parte máxima de la lengua y de 74.1 J/mol para la media de esta morfología, estos valores difieren de los encontrados por Eggeler [31] 155 y 134 kJ/mol, Heumann y Dittrich [39] 58.8 y 76.1 kJ/mol.

La diferencia de valores encontrados no solo es por el grado de pureza de los metales utilizados, sino también por el tiempo de inmersión y el efecto de la temperatura, cuando hay largos tiempos de interacción y altas temperaturas, ocurren desprendimientos de la capa intermetálica que afecta la medición de la intercapa. También, Denner y Jones [39], afirmaron que el contenido de carbono presente en el hierro tiene una significativa influencia en la energía de activación, la cual incrementa conforme se tiene mayor contenido de carbono por arriba de 0.17%. Por lo anterior también hay diferencia en los valores de energías de activación.

A diferencia de la aleación con 0.5% Si, la Figura 3.8 revela que para un 3% de silicio se puede notar que la morfología de la intercapa de reacción comienza a tener variación en formación de estas lenguas hacia el lado del acero, tendiendo a ser plana a partir de composiciones con 3% de Si.

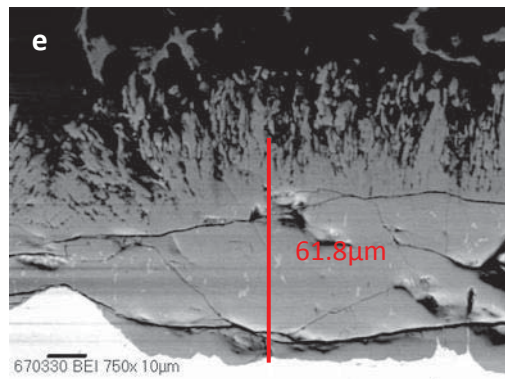
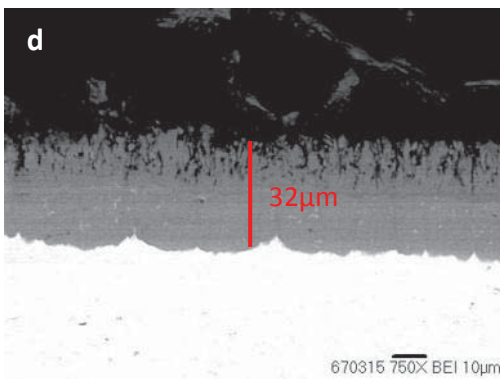
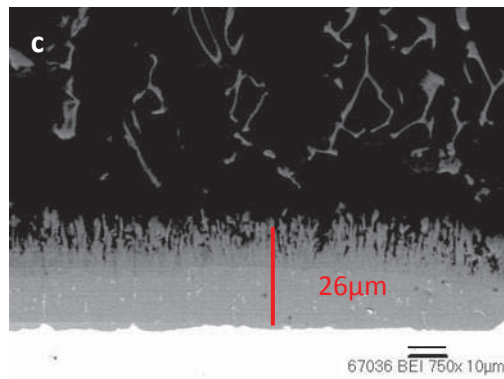
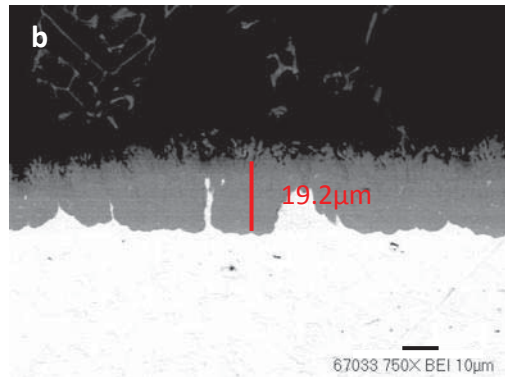
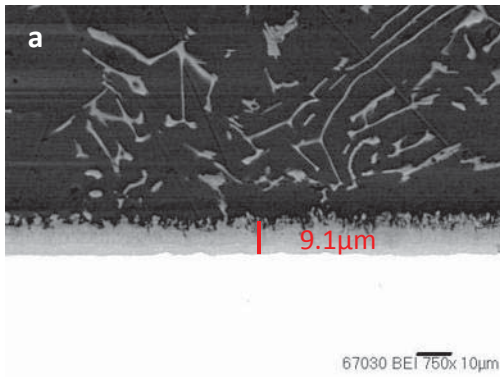


Figura 3.8. Micrografías por MEB donde se muestra la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos. Recubrimientos con aleación Al-3%Si (a) t=0, (b) t=3, (c) t=6 (d) t=15 y (e) t=30 minutos.

En la Figura 3.8 se aprecia que el espesor de la intercapa comienza a tener una reducción, para los dos primeros tiempos de permanencia que son $t=0$ y 3 minutos y ligeramente para 6 y 15 minutos, pero en 30 minutos comenzó a formar grietas en la intercapa de reacción, la presencia de estas grietas se puede explicar debido a que a los esfuerzos generados durante el enfriamiento por los diferentes coeficientes de expansión térmica de la aleación, de los intermetálicos y del acero, y probablemente por daño durante el corte.

En los experimentos con aleaciones de aluminio-5% silicio, ya se encontró un cambio significativo en la intercapa de reacción, donde la característica morfología tipo lenguas prácticamente desaparece, teniendo un intercapa semiplana del lado del acero y disminuye la forma dentada del lado del aluminio, con un espesor en la intercapa de $7.5 \mu\text{m}$ en promedio para un tiempo cero y 3 minutos. Para un tiempo de 6 minutos se registró un espesor de intercapa de $15 \mu\text{m}$, donde a partir de este tiempo de permanencia se tiene la presencia de nuevo de la característica forma dentada hacia el lado de la aleación Al-Si, pero ya no hay formación de lenguas hacia el acero.

En la parte de la aleación de aluminio-silicio (parte oscura), se aprecian algunas formaciones aciculares debido a la saturación de fierro y ocurre la precipitación de intermetálicos en el aluminio. Las fases aciculares en el aluminio se forman durante la solidificación y enfriamiento, mientras que los bloques sí se forman en el aluminio líquido.

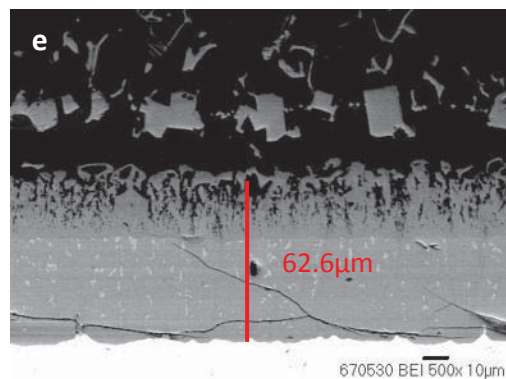
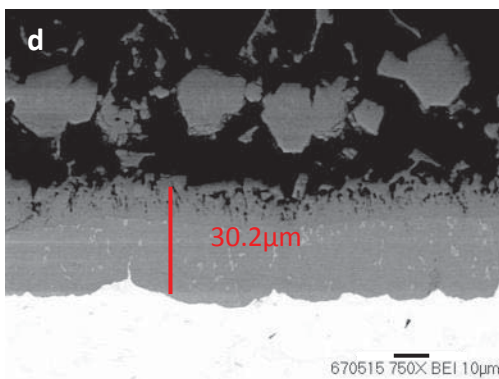
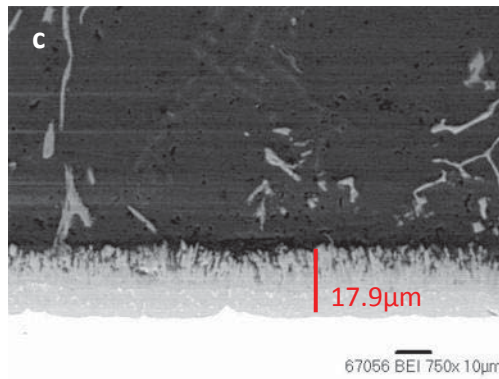
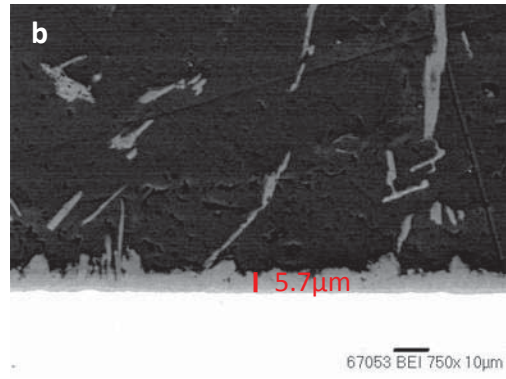
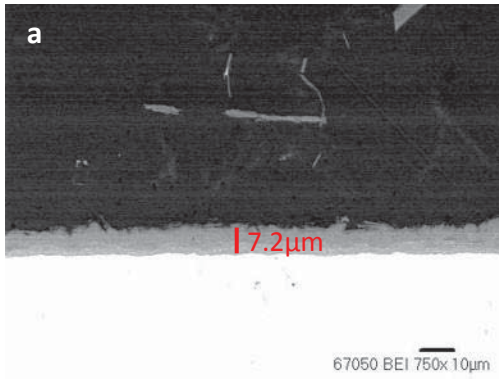


Figura 3.9. Micrografías por MEB donde se muestra la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos. Recubrimientos con aleación Al-5%Si (a) t=0, (b) t=3, (c) t=6 (d) t=15 y (e) t=30 minutos.

Con el aumento de silicio en la aleación para un 7%, se encontró el mismo espesor para un tiempo cero que en el caso de 5%, pero a partir de esta aleación se comienza a manifestar una tercer intercapa entre el aluminio y el intermetálico $FeAl_3$, donde de acuerdo al análisis de energía dispersiva por rayos X, se muestra la incorporación del silicio. En la Figura 3.10 se muestra la micrografía de las zonas analizadas por energía dispersiva y del lado derecho se muestra la Tabla 3.1 de la cual el número corresponde a la zona analizada de la micrografía en la interfase aluminio/acero.

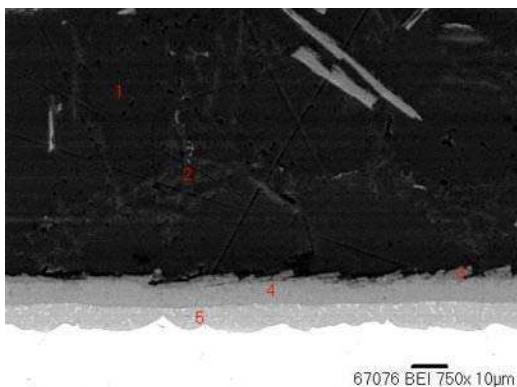


Tabla 3.1 Análisis de EDS para aluminizado con Al-7%Si.

	1	2	3	4	5
Elemento	% atómico				
Carbono	6.1803	5.9366		7.71200	7.1087
Oxígeno	3.6085	4.2093			9.7870
Aluminio	90.2111	24.1720	68.4808	63.8759	56.4847
Silicio		65.5806	17.0903	10.6167	3.6681
Hierro		0.1013	14.4288	17.7953	22.9514
	100	100	100	100	100

Figura 3.10. Micrografía con análisis de EDS.

De acuerdo a la estequiometría y con la composición de la Tabla 3.1 se tiene $FeSi_{1.03}Al_{4.5}$ donde el silicio estaría entrando en la red sustituyendo átomos de aluminio, esta manifestación de una tercera intercapa se puede apreciar en la Figura 3.11, donde en la parte superior que es más oscura corresponde al aluminio-silicio, inmediatamente abajo se pueden distinguir dos tonalidades de gris, la parte de arriba de este gris corresponde a la fase $(FeSi_{1.03})Al_{4.5}$ y la siguiente correspondería para el $(FeSi_{0.5})Al_3$, en la parte del gris más claro corresponde a la franja del intermetálico $(FeSi_{0.11})_2Al_5$ y la parte más clara es para el sustrato de acero en la Tabla 3.2 se muestran las relaciones estequiométricas.

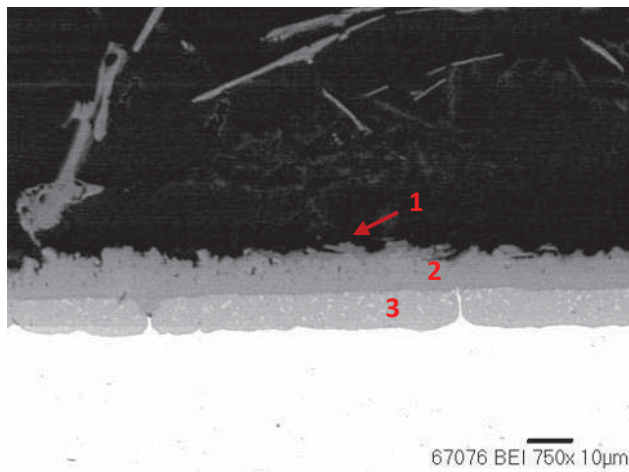


Figura 3.11. Micrografía mostrando las tres zonas de los compuestos formados en la interfase Al-acero.

Tabla 3.2 % atómico y relaciones estequiométricas para los compuestos formados.

Aleación	Al	Fe	Si	Compuesto	Zona de la Micrografía
Al-7%Si	68.5691	15.0122	15.4871	$\text{FeAl}_{4.56}\text{Si}_{1.03}$	1
	64.3815	18.6214	9.8791	$\text{FeAl}_{3.45}\text{Si}_{0.5}$	2
	60.1452	23.5843	2.7843	$\text{FeAl}_{2.55}\text{Si}_{0.11}$	3

De acuerdo a las mediciones de espesor en la intercapa de reacción los menores valores en el grosor, fueron para los contenidos de silicio de un 7 y 9%, con un tiempo de $t=0$ minutos, para los dos casos es muy similar de $6 \mu\text{m}$ aproximadamente y para un tiempo de 3 minutos, se tiene una pequeña variación pero no es muy significativa de 13 y $8 \mu\text{m}$ para 7 y 9% respectivamente. En la Figura 3.12(a-e) se muestran las micrográficas para aleaciones con 7% Si, donde se puede observar que el recubrimiento esta unido al sustrato, no se ven grietas y se aprecia el crecimiento de la intercapa respecto al tiempo de permanencia.

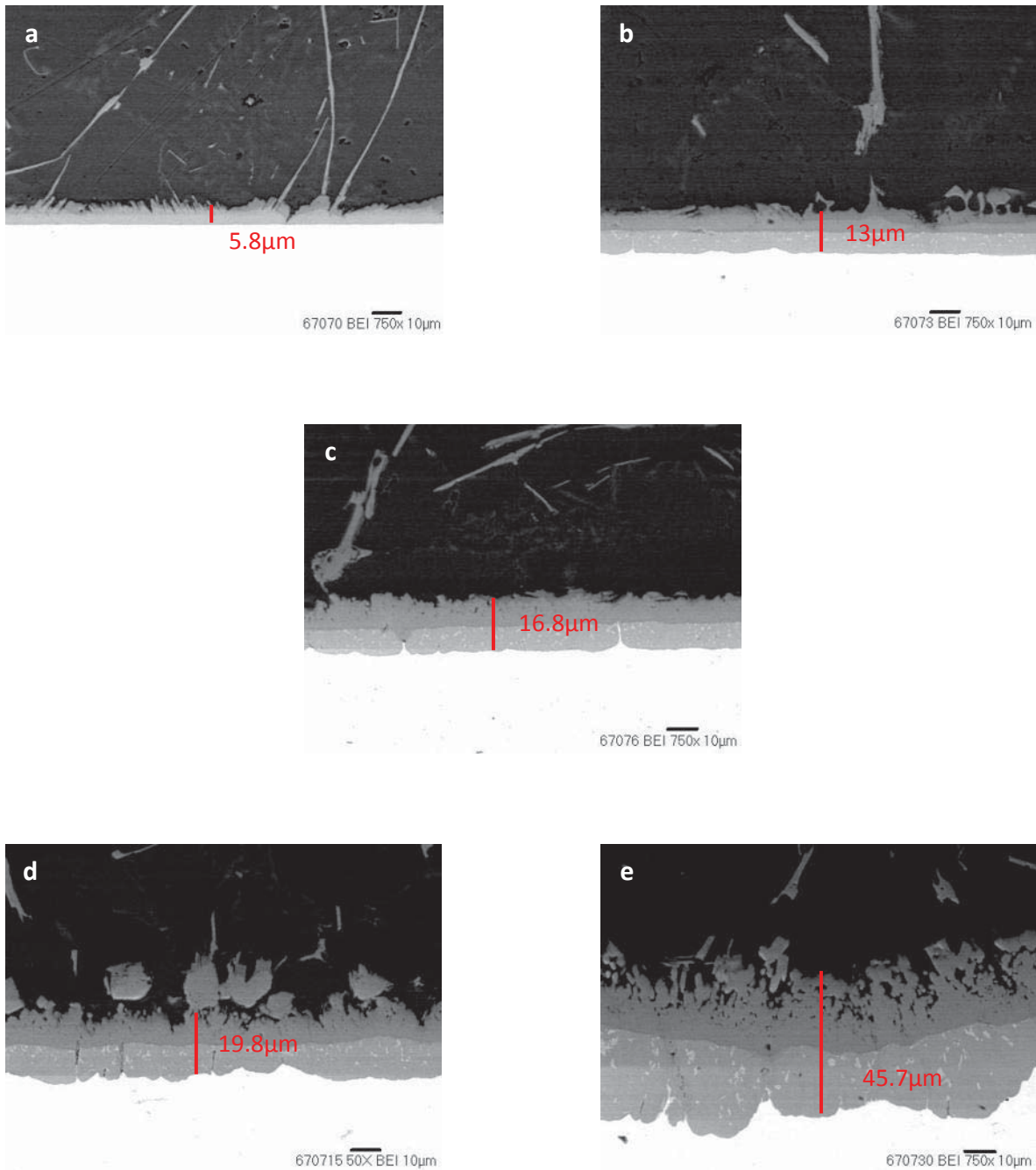


Figura 3.12. Micrografías por MEB donde se muestra la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos. Recubrimientos con aleación Al-7%Si (a) t=0, (b) t=3, (c) t=6 (d) t=15 y (e) t=30 minutos.

Para un tiempo de 6 minutos vuelven a tener el mismo comportamiento de crecimiento en el espesor de $16\mu\text{m}$, donde ya no fue recomendable el tiempo de permanencia es en tiempos mayores de 15 minutos con un contenido de 9% de silicio, debido a la formación de una grieta que ocasiona desprendimiento de la intercapa de reacción del lado del intermetálico $\text{FeAl}_{2.5}\text{Si}_{0.11}$ Figura 3.13(d) y (e) que por lo tanto perdería la protección buscada en el sustrato de acero.

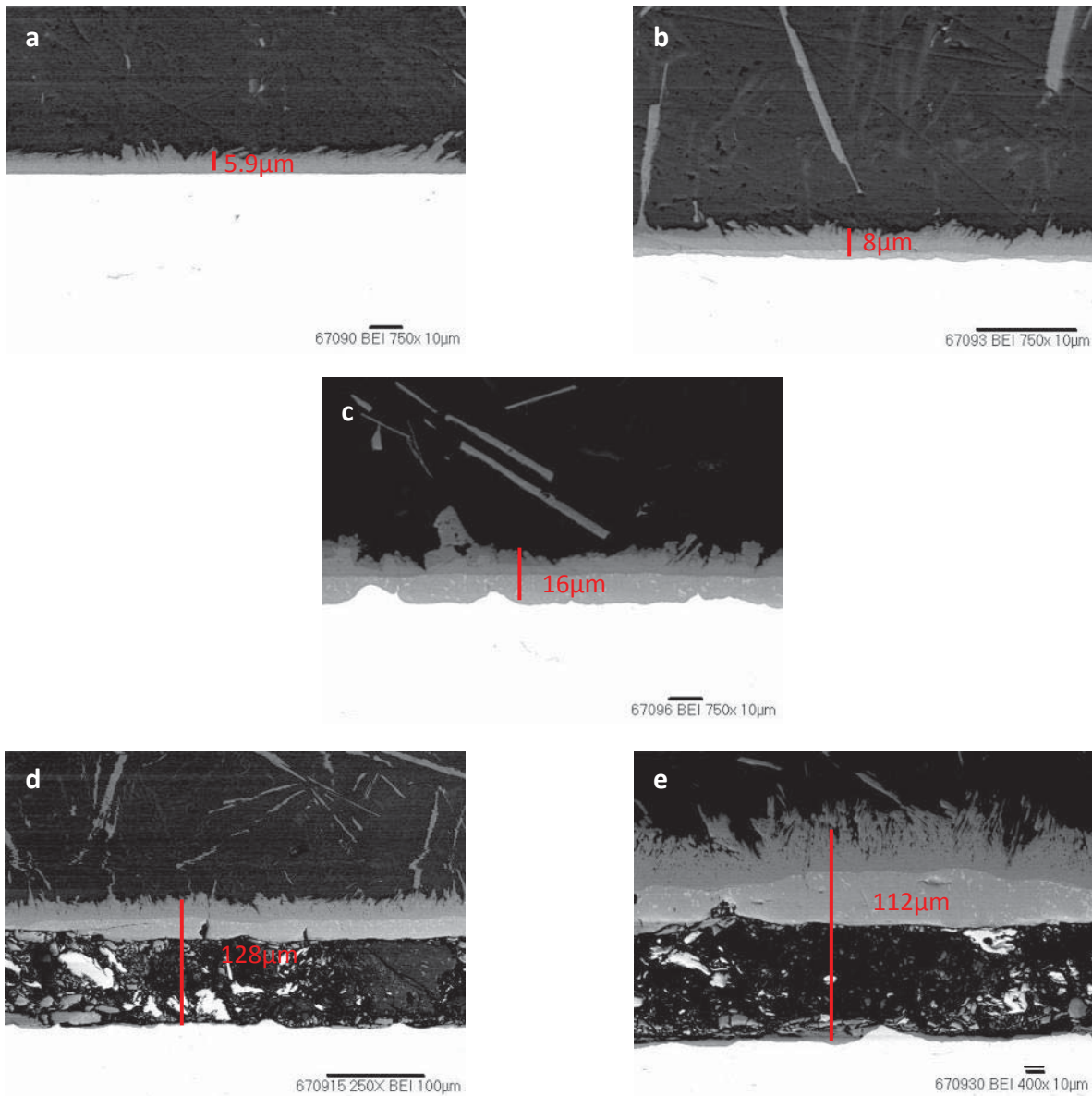


Figura 3.13. Micrografías por MEB donde se muestra la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos. Recubrimientos con aleación Al-9%Si (a) $t=0$, (b) $t=3$, (c) $t=6$ (d) $t=15$ y (e) $t=30$ minutos.

En las micrografías de los recubrimientos con una aleación aluminio-12%silicio mostrado en la Figura 3.14, ya no se observó ninguna disminución en el espesor de la intercapa de reacción, como se esperaba ya que la tendencia que se tiene hasta un contenido de 9% silicio es de disminuir.

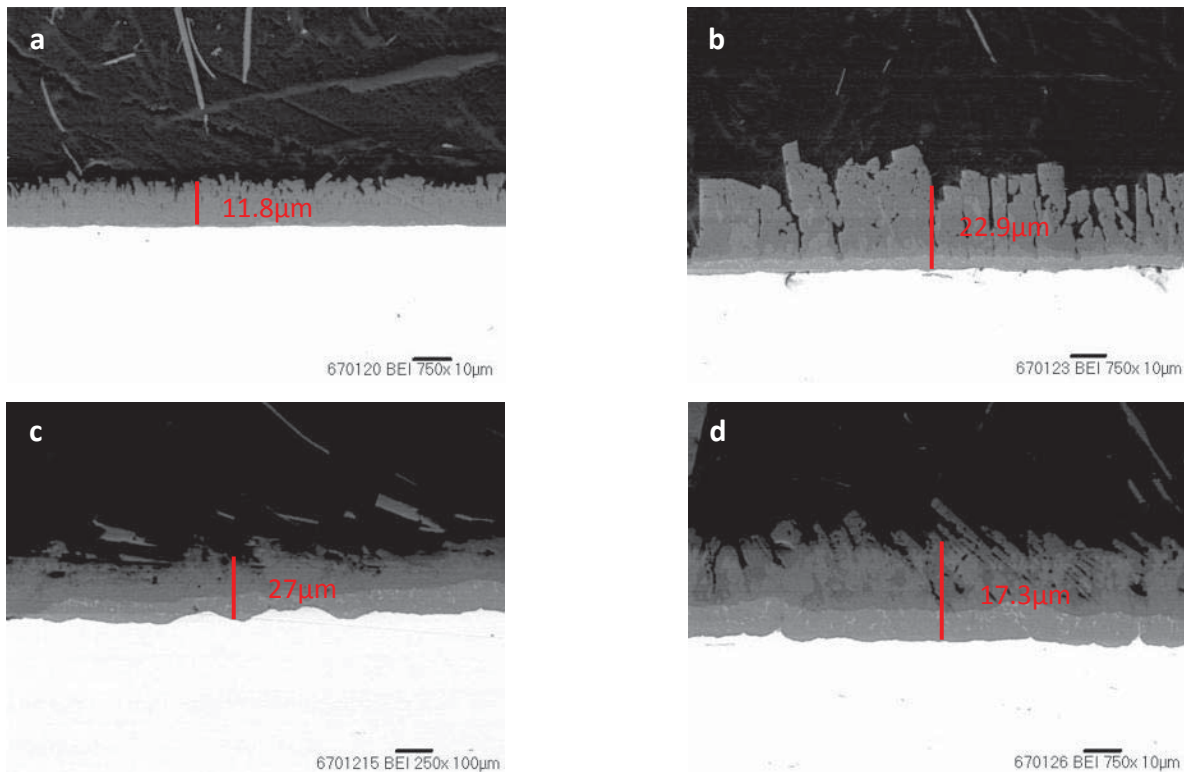


Figura 3.14. Micrografías por MEB donde se muestra la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos. Recubrimientos con aleación Al-12%Si (a) t=0, (b) t=3, (c) t=6 (d) t=15 minutos.

Para este tipo de aleación (Al-12% Si) sucedió lo contrario, vuelve a incrementar el espesor aún para tiempo t=0, con una intercapa de aproximadamente 12 μm. También se encontró que hay crecimiento del intermetálico hacia el lado del aluminio en forma de bloques. Para esta composición (Al-12% Si) sucede lo mismo que con 9% silicio, es decir la formación de grandes grietas en la zona intermetálica del Fe_2Al_5 para tiempos de 15 y 30 minutos, en menor cantidad a partir de un tiempo t=6 minutos además de la formación de algunas porosidades.

Para conocer la distribución de los elementos en la interfase de reacción aluminio/acero, se realizaron mapeos en el microscopio electrónico de barrido, mostrados en la Figura 3.15 se puede apreciar esta distribución para los tres elementos principales de la intercapa de reacción. Para identificarlos se tiene al Fe en color amarillo, al Si en rojo y aluminio en color azul.

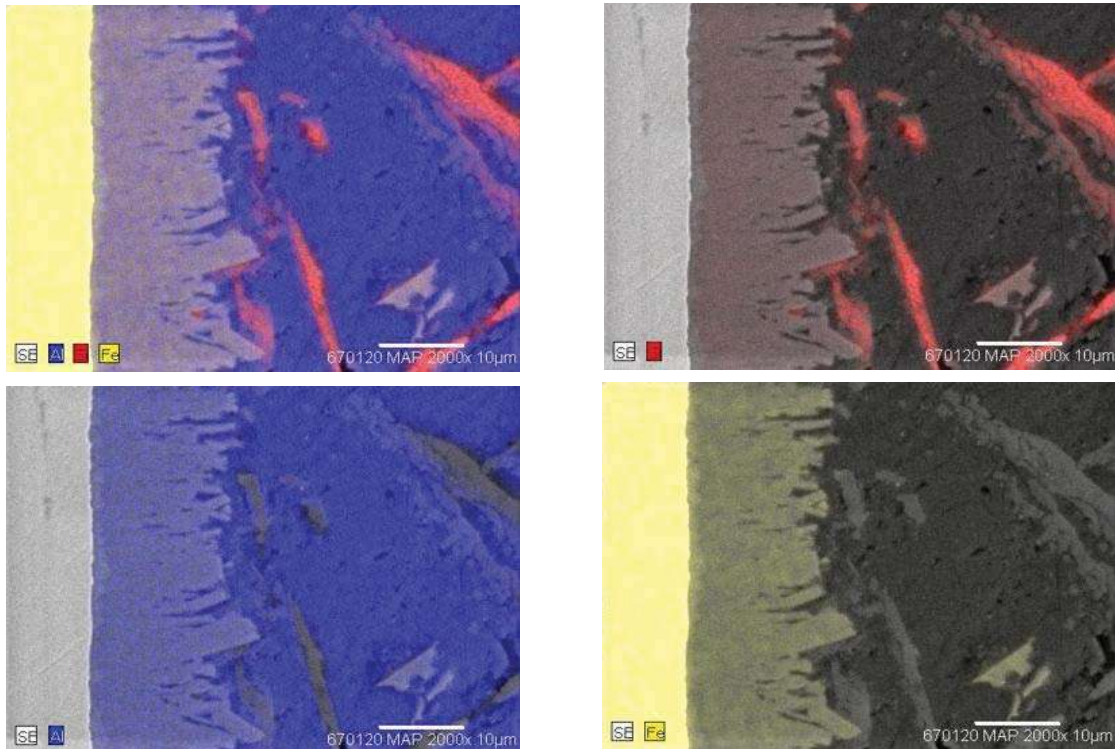


Figura 3.15. Mapeo de la interfase aluminio/acero para recubrimiento de 12% Si, t=0 min.

En la Figura 3.15, claramente se identifica del lado izquierdo la zona amarilla correspondiente al sustrato de acero, donde el fierro es el elemento predominante y del lado derecho se tiene en mayor parte color azul que representa la cantidad de aluminio presente, de este lado también se puede observar algunas franjas en rojo que corresponde al silicio presente de la aleación Al-Si.

En la parte media se encuentra la intercapa de reacción, en la cual se están incorporando los tres elementos, con esto se corrobora lo encontrado con los análisis de energía dispersiva por rayos X.

Para complementar esta información de la distribución a lo largo de esta interfase, también se realizaron barridos de composición química en la interfase por energía dispersiva de Rayos X, las cuales se muestran en la Figura 3.16.

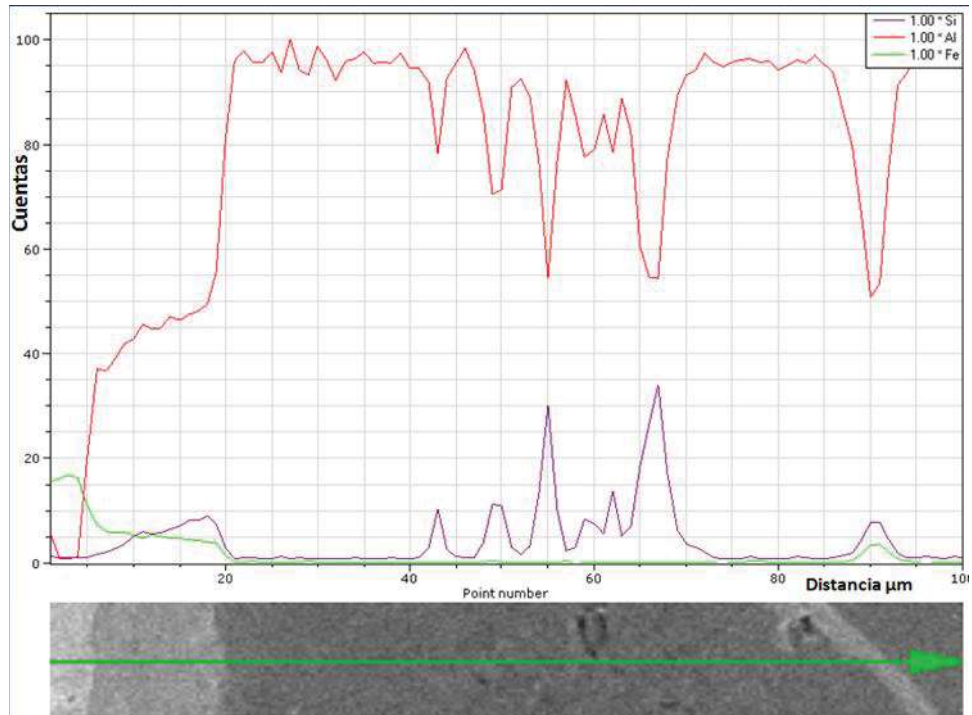


Figura 3.16. Análisis Químico por EDS de la intercapa de reacción.

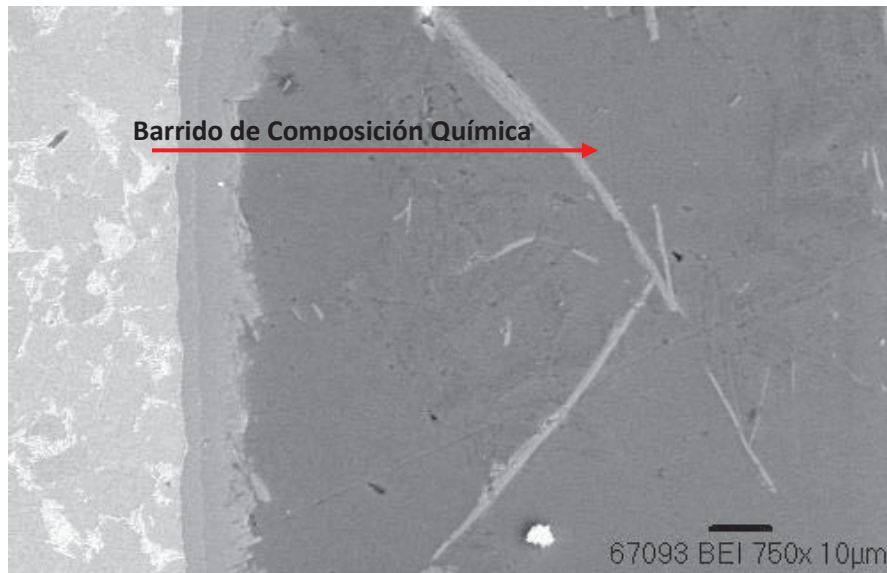


Figura 3.17. Micrografía mostrando la zona donde se realizó el barrido de composición química de la Figura 3.16, para 12% Si, t=3 min.

En la gráfica de la Figura 3.16 se muestra el silicio mediante una línea de color morado, para el aluminio rojo y el fierro se representa con un línea verde. Comparando el barrido con la micrografía de la Figura 3.17, de la cual es donde se realizó tal barrido, se puede notar que del lado izquierdo esta el sustrato de acero por el lado derecho la aleación Al-Si. Por la parte media de esta micrografía se tiene la intercapa de reacción, comparando las dos Figuras 3.16 y 3.17, se puede observar que en esta intercapa es donde se da la interacción de los tres elementos Fe-Al-Si, los cuales son los responsables de formar esta capa intermetálica de reacción.

3.3 ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO POR EDS

De acuerdo al resultado del análisis químico semicuantitativo por energía dispersiva de rayos X, se realizó la Tabla 3.3 resumiendo la formación de las intercapas de reacción formadas para cada uno de los casos, respecto al contenido de silicio; se tiene que para el caso de un recubrimiento con aluminio puro sobre sustrato de acero, se encontró la formación de la intercapa de reacción formada por los dos intermetálicos característico de esta unión, hacia el lado del aluminio se tiene Al puro/ $FeAl_3$, después se tiene la franja de intercapa $FeAl_3/Fe_2Al_5$, donde la segunda fase se encontró en mayor cantidad, para el lado del acero se tiene la interfase Fe_2/Al_5 . Estas fases ya se han reportado por algunos autores en otros trabajos de investigación[31, 33, 39].

Para la siguiente corrida de experimentos con una aleación Al-0.5%Si, no se encontró variación en la formación y estequiometría de la intercapa de reacción. Sin embargo, para un contenido de aleación de 3 y 5% de silicio, se comienza a tener algunas trazas de silicio en los análisis, que de acuerdo a la estequiometría, este silicio se estaría incorporando a la fase intermetálica y relacionando estos porcentajes con la morfología identificada anteriormente, se puede distinguir cambio en la morfología de la intercapa de reacción, es decir a partir de estos porcentajes donde la característica morfología de lenguas comienza a desaparecer.

Para los siguientes porcentajes de 7% Si en adelante, se muestra en la Tabla 3.3 que hay presencia de un tercer compuesto, el cual si se mencionó también en las micrografías mostradas con anterioridad, y corresponden a la tercer franja formada entre aleación/FeAl₃, que se apreció de un color gris más oscuro que la fase FeAl₃.

Tabla 3-3. Composición (% atómico) y relaciones estequiométricas de los compuestos formados en la intercapa de reacción.

Aleación	Al %at	Fe %at	Si %at	Compuesto
Al puro	73.7255	22.4642		FeAl _{3,28}
	68.8202	27.1635		FeAl _{2,53}
0.5%Si	75.6671	24.3328		FeAl _{3,1}
	53.1731	21.4614		FeAl _{2,47}
3%Si	69.0113	18.6282	4.9479	FeAl _{3,7} Si _{0,26}
	64.2346	26.1441	2.5174	FeAl _{2,45} Si _{0,09}
5%Si	71.0513	19.1546	9.7939	FeAl _{3,7} Si _{0,51}
	64.9316	25.4365	2.4713	FeAl _{2,52} Si _{0,09}
7%Si	68.5691	15.0122	15.4871	FeAl _{4,56} Si _{1,03}
	64.3815	18.6214	9.8791	FeAl _{3,45} Si _{0,5}
	60.1452	23.5843	2.7843	FeAl _{2,55} Si _{0,11}
9%Si	57.7365	13.1838	14.9492	FeAl _{4,37} Si _{1,13}
	63.3648	18.3815	10.3422	FeAl _{3,44} Si _{0,56}
	68.9138	27.7495	3.3365	FeAl _{2,48} Si _{0,12}
12%Si	67.3621	15.5733	17.0645	FeAl _{4,32} Si _{1,09}
	67.9636	19.8462	12.19007	FeAl _{3,42} Si _{0,61}
	64.5535	25.8878	2.216	FeAl _{2,49} Si _{0,08}

Comparando los datos con un diagrama ternario Al-Si-Fe, (Figura 3.18) se puede observar que la mayor fase presente es FeAl₃ por arriba de la temperatura 629⁰C con un contenido de aluminio puro con 0.05% Fe y Al-0.5% Si-0.05% Fe peso.

En la Figura 3.19 [37], se muestra un acercamiento en la esquina del sistema Al-Fe-Si, para ver la trayectoria de la reacción peritética entre el Fe₃Al₂Si₁₂ y FeSiAl₃. También se muestra la solidificación primaria en un rango más amplio de

la fase $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_{12}$ y un eutéctico ternario aproximadamente en 0.8% Fe-12.3% Si en peso. Soluciones sólidas solo se tienen del lado del silicio, la fase binaria FeAl_3 y las dos ternarias $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_{12}$ y FeSiAl_3 , las cuales se encuentran en equilibrio en solución sólida alta en aluminio. De acuerdo al presente trabajo es el rango de composiciones en las cuales se estaría formando la intercapa de reacción, las cuales tienen relaciones estequiométricas encontradas en la Tabla 3.3.

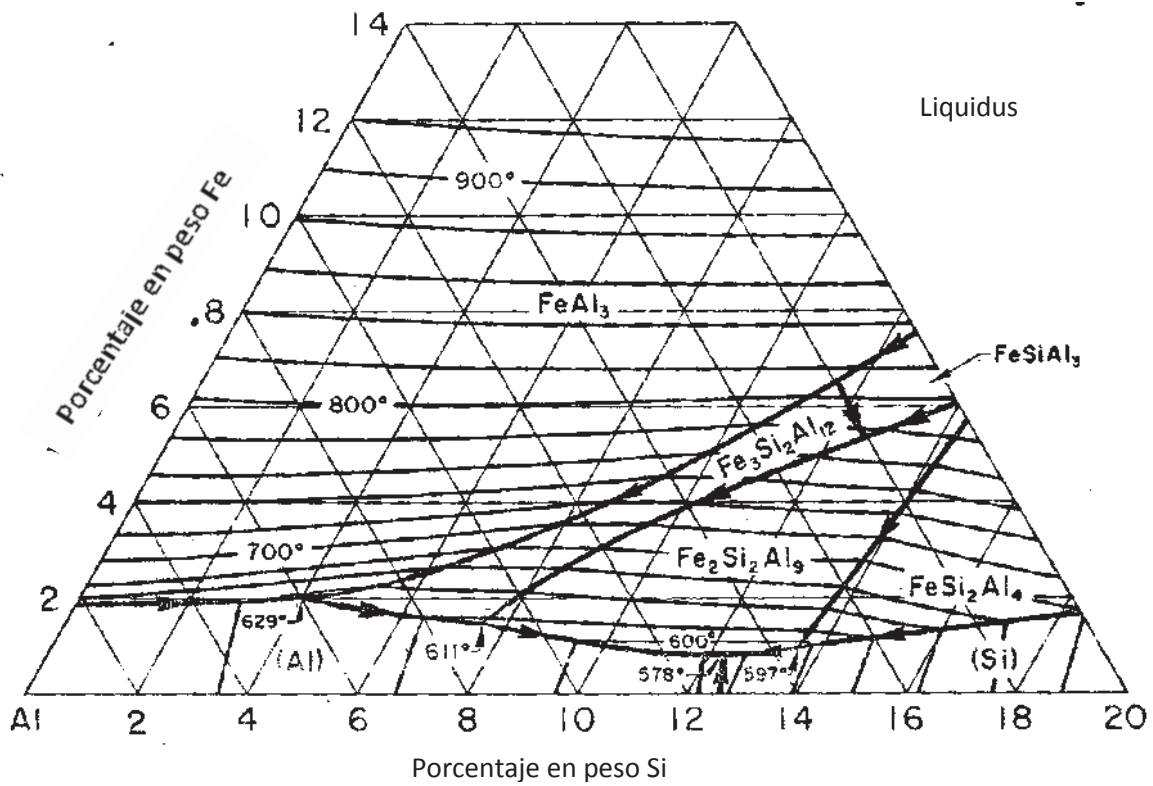


Figura 3.18. Diagrama ternario Al-Fe-Si [37].

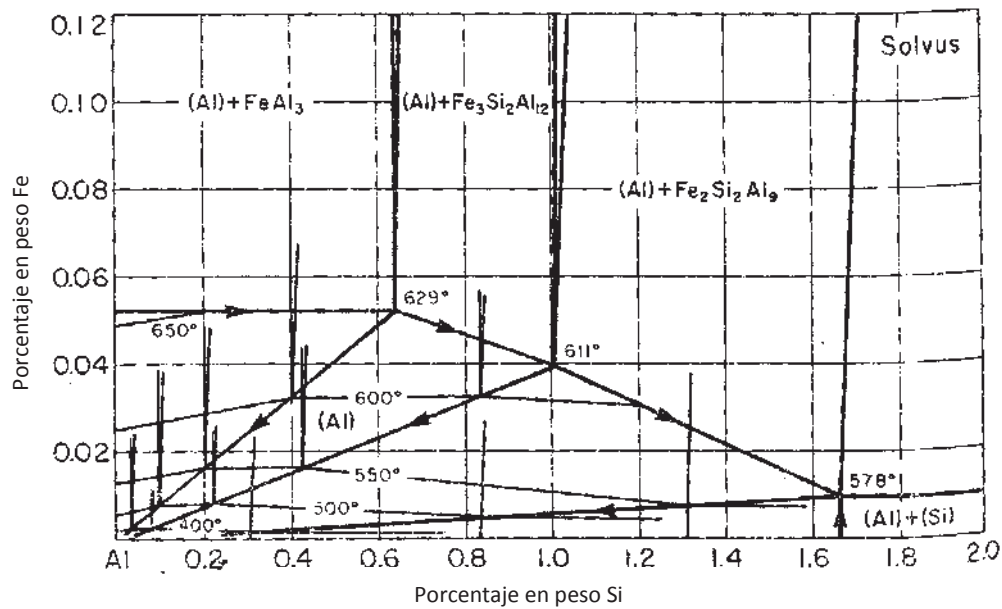


Figura 3.19. Acercamiento en la esquina del aluminio del diagrama ternario Al-Fe-Si [37].

3.4 MICRODUREZA DE LA UNIÓN

Se realizaron mediciones de microdureza en la intercapa de reacción esto con la finalidad de relacionar la fragilidad en dicha intercapa, encontrando que los recubrimientos con aluminio puro presentan valores de microdureza entre 900 y 1000Hv, encontrando que con un 0.5% de silicio disminuye ligeramente la dureza entre 800 y 900 Hv, para contenidos 3 y 5% de silicio se mantiene la misma tendencia entre 800 y 900 Hv, como se aprecia en la gráfica de la Figura 3.20.

Pero los recubrimientos con un contenido de 7 y 9% se lograron valores hasta un rango de 600 a 700 Hv, los cuales fueron los más bajos obtenidos, porque para el caso del 12% de silicio encuentra de nuevo un incremento en la dureza entre 700 y 800 Hv.

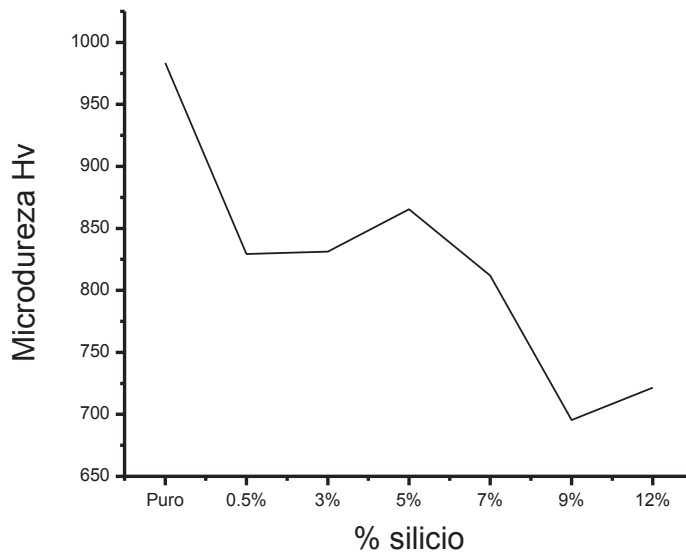


Figura 3.20. Gráfica de microdureza en la intercapa de reacción.

3.5 ÁREA DE LA INTERCAPA DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO DE PERMANENCIA.

Con ayuda del software analizador de imágenes SigmaScanPro, se midió el espesor de las intercapas de reacción en la zona del intermetálico, con lo cual se obtuvieron los resultados en μm del área de dichas intercapas. Con los resultados obtenidos se realizó la gráfica con respecto al tiempo de permanencia, en la Figura 3.21 se muestra la gráfica, donde claramente se aprecia que el mayor espesor de intercapa es para el aluminio puro y para 0.5% Si.

Para $t=0$ min. la menor área fue con 5 y 9% Si y para un tiempo entre 3 y 6 minutos las aleaciones encontradas con menor área es para 7 y 9%, lo cual coincide con las micrografías donde se mostraron espesores de 6 y 8 μm respectivamente.

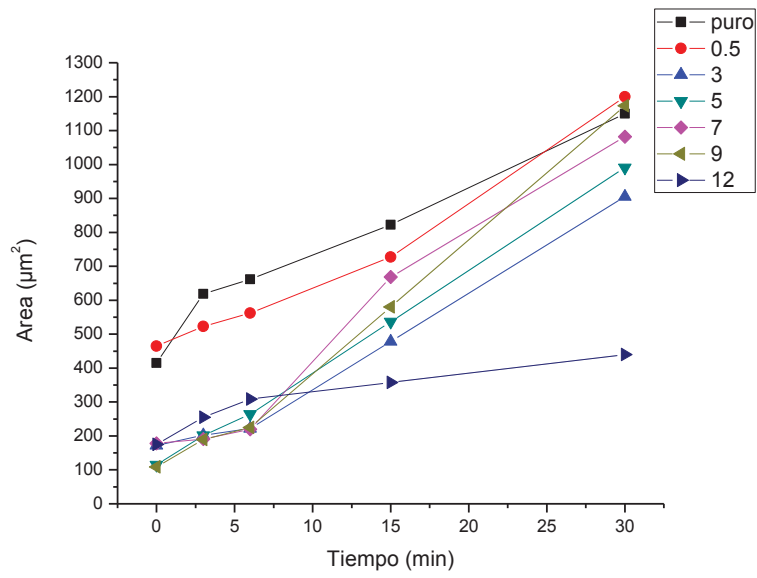


Figura 3.21. Gráfica de área en la intercapa de reacción respecto al tiempo de permanencia.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

4 CONCLUSIONES

- Se logró obtener un recubrimiento de aluminio sobre sustrato de acero, para aluminio puro y aleaciones de aluminio-silicio con 0.5, 3, 5, 7, 9 y 12 % en peso de silicio.
- Con el fundente K-Al-F se logró debilitar la capa de óxido de aluminio con lo cual se logró el esparcimiento y mojado del aluminio puro y las aleaciones de Al-Si.
- Se identificó la intercapa de reacción formada entre aluminio puro y aleación Al-0.5%Si, la cual está formada por dos compuestos intermetálicos, del lado del aluminio se tiene la fase FeAl_3 que se encuentra en menor cantidad y del lado del acero se encuentra en mayor cantidad la fase Fe_2Al_5 , también esta intercapa de reacción presenta una morfología característica de tipo lenguas hacia el lado del acero.
- Para aleaciones a partir de 3% Si, se comienza a modificar la morfología de la intercapa de reacción, teniendo una tendencia a ser plana del lado del acero donde se forman las tipo lenguas, también se encontró silicio en los compuestos que forman la intercapa de reacción $\text{FeAl}_{3.7}\text{Si}_{0.3}$ y $\text{FeAl}_{2.45}\text{Si}_{0.11}$.
- Se encontró la formación de un tercer compuesto en la intercapa de reacción para los recubrimientos con aleaciones de 7, 9 y 12% Si, del lado del aluminio con una relación estequiométrica de $\text{FeAl}_{4.5}\text{Si}_{1.1}$.
- Los menores espesores de intercapa de reacción que fueron de $7\mu\text{m}$ aproximadamente, se obtuvieron para las aleaciones de 7 y 9% Si con un tiempo máximo de 6 minutos ya que después de este tiempo la intercapa comienza a crecer y a partir de 15 minutos se fragiliza ocasionando grietas.

- La microdureza en la intercapa de reacción para aluminio puro está entre 900 y 1000Hv, teniendo que la menor microdureza registrada es entre 600 y 700 Hv para las aleaciones de 7 y 9% Si, ya que para 12% hay un incremento de nuevo arriba de 700Hv.

BIBLIOGRAFÍA

1. Davis, J.R., *Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM Specialty Handbook. 1993: ASM International.
2. Awan, G.H. and F. Ahmed, *Effect of Coating-thickness on the Formability of Hot Dip Aluminized Steel*. Park J. Engg & Appl. Sci., 2008. **Vol. 2**.
3. International, A., *Surface Engineering*. Vol. 5. 1994.
4. Kim, Y.-W. and R.A. Nickola, *A Heat Resistant Aluminized Steel fro High Temperature Applications*. SAE Technical Paper, 1980.
5. D, M., *CERAMALLOYING (CALORIZING)*, Q.C. Inc., Editor. 2005.
6. Frisch, W.R. and J.W. Roy, *Calorizing Process*, in *United States Patent Office*. 1947: US.
7. Imaizumi, Y. and Kamakura, *Method of Thermal Spraying*, in *U.S. Patent Documents*. 2004: Japan.
8. Mizuno, H. and J. Kitamura, *Thermal Spray Coating and Thermal Spray Powder*, in *U.S. Patent Documents*. 2007: Japan.
9. Keith Cramer and J.P. Ault, *Evaluation and comparison of Aluminum Coatings Provided by Electroplating and IVD on steel Substrates*. 1997, Electroplaters and Surface finishers Society.
10. Jacobson, D.M. and G. Humpston, *Principles of Brazing*. 2005: ASM International.
11. Bondi, A., *Spreading of Liquid Metals on Solid Surface Chemistry of High Energy Substances*. Chem. Rev., 1953. **52**: p. 417-458.
12. International, A., *Welding Brazing and Soldering*. ASM Handbook. Vol. 6. 1993.
13. Yin, L. and M.B. T, *Reactive wetting in metal-metal systems*. Journal of Physics: Condensed Mater, 2009.
14. HO, H.N. and S.T. WU, *Materials Science and Engineering*, 1998. **A 248**(120).
15. Brewer, L. and A.W. Searcy, *Journal of the American Ceramics Society*, 1951. **73**(5308).
16. Eustathopoulos, J., N.J. C., and D.P.a. Hitcher, *J. Mater. Sci.*, 1974. **9**(1233).
17. Laurent, V., D. Chatain, and C. Eustathopoulos, *J. Mater. Sci.*, 1987. **22**(244).
18. Laurent, V., D. Chatain, and C. Chatillon, *Acta Metallurgica*, 1988. **36**(1797).
19. Fuji, H. and H.N.a.K. Okada, *Acta Metallurgica Materialia*, 1993. **41**(2963).
20. López, V.H., L. C.A., and A.R. Kennedy, *Materials Science Forum*, 2003. **416-418**(395).
21. N.Froumin and N. Frage, *Acta Mater*, 2000. **48**(1435).
22. López, V.H. and A.R. Kennedy, *Flux-assited wetting and spreading of Al on TiC*. J. of Colloid and Interface Science, 2006. **298**: p. 356-362.
23. Kou, S., *Transport phenomena and materials processing*. 1996: John wiley & sons, inc.
24. Granados, I.M., *Apuntes de Tratamientos Térmicos*. 2009: Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.
25. Incopera, F.P. and P. Dewitt, *Fundamentos de transferencia de calor*. 1996: Pearson, prentice hall.
26. Kidson, G.V., *J. Nucl. Mater.*, 1961. **3**: p. 21.
27. Wagner, C., *Acta Met*, 1969. **17**: p. 99.
28. Dybkov, V.I., *J. Mater. Sci.*, 1986. **21**(3078).
29. Loo, F.J.J.V., *Prog. Solid State Chem*, 1990. **20**: p. 47.
30. D`Heuler, F.M., *Mater. Sci. Forum*. 1, 1994: p. 155.
31. Eggeler, G. and W. Auer, *Metallkunde*, 1986. **77**: p. 4.
32. Eggeler, G. and H. Vogel, *Pract. Met.*, 1985. **22**: p. 163.

33. Yeremenko, V.N. and Y.V. Natanzon, *J. Mater. Sci.*, 1981. **16**(1748).
34. Gebhardt, E. and W. Obrowski, *Metallkunde*, 1953. **4**: p. 154.
35. Handwerker, C.A. and J.W. Cahn, *Mater. Sci. Eng.*, 1990. **A 126**: p. 173.
36. Shaverdi, H.R. and M.R. Ghomashchi, *Microstructural Analysis of Interfacial Reaction Between Molten Aluminium and Solid Iron*. *J. of Mater. Tech.*, 2000. **124**: p. 345-352.
37. International, A., *Alloy Phase Diagrams*. ASM Handbook. Vol. 3. 1992.
38. A., B. and C. Gerometta, *Kinectic interactions between solid iron and molten aluminium*. *Mater. Sci. Eng.*, 2002: p. 53-61.
39. Bouche, K. and F. Barbier, *Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten alumimnium*. *Mater. Sci. Eng.*, 1998: p. 167-175.