

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge Sábato”

Difusión de *Sn*, *Sb* y *As* en *Fe- $\alpha$*  y en aleaciones base *Fe* y su  
relación con la fragilización por revenido

**Por: Magíster Darío Nelson Torres**

**Directores**  
**Dra. Fanny Dymment**  
**Dr. Rodolfo A Pérez**

Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales*

**República Argentina**

**2003**

*A mi esposa y mis hijos que siempre  
estuvieron y están acompañándome  
en todo momento*

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer instancia quisiera agradecer al Dpto. de Materiales por haberme permitido el uso íntegro de sus instalaciones.

A la gente de metalografía, Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero, con quienes conté con su colaboración en todo momento.

A mi directores Fanny Dymnet y Rodolfo Pérez por su apoyo en el desarrollo de esta tesis.

A Moni Behar por su colaboración durante las mediciones con el acelerador de partículas en el IF-UFRS en Porto Alegre.

A Gerardo García Bermúdez y Daniel Abriola por su asistencia constante en los turnos de medición con el acelerador Tandar.

A Silvia Balart por su continua disposición ante cualquier inconveniente y en los seccionamientos por abrasión.

A Manuel Iribarren “el maestro del micrótomo”.

A Daniel Goicochea y al enano Dhers.

Y fundamentalmente a mi mujer, Irma, y a mis hijos Tatiana , Darío y Rodrigo que sin sus estímulos y apoyo incondicional me hubiese sido difícil superar los escollos que planteó el trabajo.

## **INDICE**

|                                                                                              | página |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| INTRODUCCIÓN-ANTECEDENTES                                                                    | 1      |
| Capítulo I: DIFUSIÓN EN SÓLIDOS                                                              | 6      |
| I.1 Primera ley de Fick                                                                      | 6      |
| I.2. Segunda Ley de Fick                                                                     | 8      |
| I.3. Difusión a dilución infinita                                                            | 9      |
| I.4. Teoría Atómica                                                                          | 11     |
| I.4.1 Mecanismos de difusión                                                                 | 11     |
| I.4.1.1. Mecanismos de Intersticiales                                                        | 12     |
| I.4.1.2 Mecanismos de Vacancias                                                              | 12     |
| I.5. Coeficiente de difusión                                                                 | 13     |
| I.5.1.Cálculo de concentración de vacancias                                                  | 14     |
| I.5.2.Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura.                            | 16     |
| I.5.3.Determinación experimental del coeficiente de difusión.                                | 18     |
| Capítulo II: INFLUENCIA DEL ORDEN FERROMAGNÉTICO EN LA DIFUSIÓN EN UN SÓLIDO                 | 20     |
| II.1. Modelo Ferromagnético                                                                  | 20     |
| II.2. El coeficiente de difusión D y el orden ferromagnético                                 | 22     |
| II.3. El orden magnético en la autodifusión de Fe- $\alpha$ .                                | 25     |
| II.4. El orden magnético en la difusión de impurezas magnéticas en Fe- $\alpha$ .            | 28     |
| Capítulo III: CAMINOS PARA LA DIFUSIÓN RÁPIDA Y SU RELACIÓN CON LA FRAGLIZACIÓN POR REVENIDO | 32     |
| III.1. Difusión por borde de grano y segregación                                             | 32     |
| III.1.1. Dependencia del parámetro P con la concentración de soluto                          | 36     |
| III.2. Fragilización por revenido (Temper embrittlement)                                     | 37     |
| III.2.1 Fundamentos de la segregación a la superficie y a los bordes de grano                | 39     |
| III.2.2.Mecanismos involucrados en la segregación interfacial                                | 44     |
| III.2.3.Evidencia experimental de segregación interactiva                                    | 45     |
| III.2.3.1 Segregación de Sn y Sb al borde de grano                                           | 47     |
| III.2.3.2 Aleaciones Fe-C-Sb                                                                 | 51     |
| III.2.3.3 Aleaciones Fe-Ni-Sb                                                                | 53     |
| III.2.3.4 Modelo de Demixing                                                                 | 60     |

|                                                                                  |              |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Capítulo IV: TÉCNICAS EXPERIMENTALES                                             | página<br>67 |
| IV.1 Preparación de muestras                                                     | 67           |
| IV.1.1 Tratamientos térmicos de estabilización                                   | 68           |
| IV.1.2 Pulido                                                                    | 69           |
| IV.1.3 Formación del par de difusión                                             | 69           |
| IV.1.3.1 Implantación                                                            | 69           |
| IV.1.3.2 Evaporación                                                             | 70           |
| IV.1.3.3 Depósito de material radiactivo                                         | 71           |
| IV.1.4. Tratamientos térmicos de difusión                                        | 72           |
| IV.2 Método de seccionamiento directo                                            | 72           |
| IV.3 Técnica con iones retrodispersados RBS y HIRBS                              | 75           |
| IV.3.1 Factor cinemático                                                         | 78           |
| IV.3.2 Sección eficaz de colisión                                                | 80           |
| IV.3.3 Poder de Frenado (Stopping Power)                                         | 83           |
| IV.3.4 Interacción con el blanco                                                 | 85           |
| IV.4 Obtención de perfiles de difusión                                           | 87           |
| IV.4.1 Conversión del número de canal en penetración del elemento difundente     | 88           |
| IV.4.2 Conversión del número de cuentas en concentración del elemento difundente | 91           |
| IV.4.3 Determinación del coeficiente de difusión máximo medible                  | 94           |
| Capítulo V: RESULTADOS                                                           | 97           |
| V.1 Obtención de datos                                                           | 97           |
| V.1.1 (Fe- $\alpha$ )-Sn                                                         | 99           |
| V.1.1.1 RBS y HIRBS                                                              | 99           |
| V.1.1.2 Seccionamiento directo                                                   | 101          |
| V.1.1.3 Resultados en (Fe- $\alpha$ )-Sn                                         | 102          |
| V.1.2 (Fe- $\alpha$ )-Sb                                                         | 103          |
| V.1.2.1 RBS y HIRBS                                                              | 103          |
| V.1.2.2 Resultados (Fe- $\alpha$ )-Sb                                            | 105          |
| V.1.3 (Fe- $\alpha$ )-As                                                         | 106          |
| V.1.3.1 RBS y HIRBS                                                              | 107          |
| V.1.3.2 RESULTADOS                                                               | 107          |
| V.1.4 Acero ferrítico de baja aleación (serie 33XX)                              | 109          |
| V.1.4.1 Acero 33XX- Sb                                                           | 109          |
| V.1.4.2 Acero 33XX- Sn                                                           | 110          |
| V.1.4.3 Acero 33XX- As                                                           | 111          |
| Capítulo VI: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN                                                | 113          |
| VI.1.1. Antecedentes de difusión de impurezas no magnéticas                      | 113          |
| VI.1.1.1. Difusión de Sn en Fe- $\alpha$                                         | 113          |

|                                                                               | página |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|
| VI.1.2. Difusión de Sb en Fe- $\alpha$                                        | 115    |
| VI.1.3. Difusión de As en Fe- $\alpha$                                        | 117    |
| VI.2. Modelo ferromagnético aplicado a la difusión de impurezas no magnéticas | 118    |
| VI.2.1. (Fe- $\alpha$ ) –Sn                                                   | 118    |
| VI.2.2. (Fe- $\alpha$ ) –Sb                                                   | 120    |
| VI.2.3. (Fe- $\alpha$ ) –As                                                   | 122    |
| VI.3. Acerca de la difusión de impurezas no magnéticas en Fe- $\alpha$        | 124    |
| VI.4. Difusión de Sb, Sn, y As en un acero de la serie 33XX                   | 129    |
| VI.4.1. Difusión de Sb en acero ferrítico serie 33XX                          | 129    |
| VI.4.2. Difusión de Sn en acero ferrítico serie 33XX                          | 131    |
| VI.4.3. Difusión de As en acero ferrítico serie 33XX                          | 132    |
| VI.4.4. Acerca de la difusión de impurezas en el acero de la serie 33XX       | 133    |
| Capítulo VII: CONCLUSIONES                                                    | 139    |
| Apéndice I: Técnica de aniquilación de positrones                             | 142    |
| Apéndice II: Errores de medición de la técnicas empleadas                     | 144    |
| Apéndice III: Diagramas de equilibrio                                         | 149    |
| Publicaciones y presentaciones a Congresos                                    | 151    |

## INTRODUCCIÓN

La difusión desempeña un papel rector en muchos procesos que determinan la estructura y las propiedades de los materiales. Entre otros podemos citar la cristalización, las transformaciones de fase, los procesos de generación de soluciones sólidas, la aglutinación de los materiales en polvo, muchos procesos específicos en los semiconductores (uniones *p-n*), etc.

El *Fe* ha sido uno de los materiales históricamente más estudiados debido a la importancia por todos conocida. Presenta dos tipos de estructura cristalina, comenzando con la fase  $\alpha$  (estructura bcc), desde temperatura ambiente hasta 1183 K atravesando la temperatura de Curie de 1043 K, transición ferromagnética-paramagnética, sin cambios de estructura. Continuando en fase  $\gamma$  (estructura fcc) hasta los 1673 K, para luego iniciar la fase  $\delta$  (estructura bcc), hasta lograr su punto de fusión a los 1812 K.

En difusión, el estudio de este elemento comienza con la autodifusión de *Fe* por medio de las técnicas de seccionamiento directo [1] (se pueden encontrar una buena cantidad de publicaciones sobre mediciones experimentales de la autodifusión en *Fe- $\alpha$* , la mayoría de las cuales fueron realizadas en la fase paramagnética; una reseña de esas mediciones se puede ver en [2]) con las cuales se podía abarcar un rango de temperaturas entre 1183-873 K debido a que no era posible medir coeficientes de difusión menores que  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s. Como consecuencia de estas limitaciones cuando era necesario conocer el coeficiente de difusión a temperaturas menores que 873 K se extrapolaba para poder estimarlo.

Con el advenimiento de las técnicas no convencionales como IBS (Ion Beam Sputtering) y más recientemente, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) [3] [4] y Heavy ions RBS (HIRBS) se cubrió el rango de temperaturas hasta 673 K. Con lo cual, debido a la compatibilidad de las técnicas se obtuvieron valores de coeficientes de difusión entre  $10^{-17}$  y  $10^{-23}$  m<sup>2</sup>/s.

El empleo de estas nuevas técnicas en la autodifusión de *Fe* [5],[6] confirmó las previsiones existentes acerca del quiebre y la curvatura del gráfico de Arrhenius al pasar de la zona paramagnética a la zona ferromagnética confirmando la existencia del efecto del orden magnético sobre el coeficiente de difusión.

Por lo tanto una extrapolación de datos de coeficientes de difusión desde altas temperatura es incorrecta ahora debido a tres factores: desde la fase  $\delta$  (bcc) (1667-1811 K) puede tener la combinación de mecanismos intervinientes en la difusión tales como el de vacancias y divacancias; esta últimas preponderantes a altas temperaturas; la transformación fcc ( $\gamma$ )  $\Rightarrow$  bcc ( $\alpha$ ) que en *Fe* puro se produce a 1183 K y la transición para-ferromagnética que se produce a 1043 K.

El efecto del orden magnético sobre el coeficiente de difusión de impurezas tales como *Co*, *Cr* y *Ni* en *Fe- $\alpha$*  también fue medido en [7], [8], y [9].

En esta tesis se propone estudiar la influencia del orden ferromagnético para las impurezas *Sn*, *Sb* y *As* en la matriz *Fe- $\alpha$*  contando con la disponibilidad de las nuevas técnicas nucleares RBS (UFRGS, Porto Alegre, Brasil), HIRBS (Tandar CNEA) completando con seccionamiento directo en la región paramagnética.

Debido a que impurezas tales como *Sn*, *Sb*, *As* y *P* juegan un papel relevante por ser fragilizantes en materiales que prestan servicio en el rango de temperaturas 673-873 K, se tratará de realizar aportes sobre el comportamiento de la difusión y su influencia en el fenómeno de la fragilización por revenido.

## ANTECEDENTES

### *Sb en Fe- $\alpha$*

En lo que respecta a la difusión de *Sb* en *Fe- $\alpha$* , los antecedentes existentes tienen la particularidad que el rango de estudio abordado es preponderantemente en la región paramagnética y una porción muy reducida en la zona ferromagnética. Como lo es en los trabajos de: Bruggeman y Roberts [10], en un rango de temperaturas de 973-1173 K utilizando la técnica de actividad residual, así como el de Schroder y Feller-Kniepmeier [11], en un rango de temperaturas entre 971-1176 K, utilizando métodos de difusión química.

En el rango ferromagnético se puede citar el trabajo de Myers y Rack [12] quienes mediante la técnica nuclear de RBS midieron los coeficientes de difusión de *Sb* implantado en *Fe- $\alpha$*  a 873 K, 823 K y 773 K.

### *Sn en Fe- $\alpha$*

En cuanto a los antecedentes de la difusión de *Sn* en *Fe- $\alpha$*  encontramos tres trabajos: en el primero [13], con la utilización de radiotrazador  $Sn^{113}$  y técnicas convencionales de seccionamiento, se midió en la fase paramagnética en un rango de temperaturas entre 1073 y 1183 K y en la región ferromagnética en un rango más pequeño de temperaturas (973-1033 K). En el otro trabajo [14], (cuyos datos no son coincidentes con el primero ([13]) en la región ferromagnética en un rango de temperaturas entre 896 y 1023 K con técnicas convencionales) se amplía el rango de medición por medio de la técnica de segregación superficial de *Sn*, estudiando la difusión en un rango de temperaturas intermedias por medio de la determinación de su concentración por espectroscopía Auger, utilizando monocristales con un contenido de 4% de *Sn*. La espectroscopía Auger es una poderosa herramienta para analizar la composición superficial o cambios en la composición superficial de los sólidos con una resolución de sólo algunas capas atómicas. Ha sido utilizada para determinar los coeficientes de difusión en varios sistemas binarios y aún más complejos. Por último el más cercano a este trabajo, es el de Myers [15] en el cual se presenta las medidas de los coeficientes de difusión de *Sn* implantado en *Fe- $\alpha$*  entre 775-926 K con la técnica de RBS.

### *As en Fe- $\alpha$*

En cuanto a la difusión de *As* en *Fe- $\alpha$* , se encuentra en la literatura el trabajo de Bozic y Lucic [16] quienes estudiaron la difusión de *As* en aleaciones *Fe-As* de alta pureza con una concentración de *As* entre 0.6 y 4.6 % at. Las concentraciones de *As* difundido fueron reveladas por microsonda electrónica después de tratamientos térmicos realizados entre 1223 K y 1653 K. Como el *As* es un elemento alógeno les permitió ampliar el rango de temperaturas.

En esta tesis se empleará la técnica de HIRBS aprovechando su mejor resolución en masas, dado que en estas técnicas nucleares la masa del elemento difundente debe ser mayor que la masa de la matriz. HIRBS, considerando que sus proyectiles son iones pesados, ofrece la posibilidad de detectar *As* cuya masa es de 74.92 amu, que en comparación con la masa de *Fe* de 55.84 amu da una diferencia de ~21amu, no tan apreciable como en el caso del *Sn* y *Sb* (~62 amu y ~65 amu respectivamente).

Desde el punto de vista tecnológico, es conocido que *Sn*, *Sb*, *As* y *P* son impurezas presentes en los aceros. Estos elementos desempeñan un rol importante en el problema de fragilización por revenido de aceros de alta resistencia destinados a prestar servicios a altas temperaturas. El problema de fragilización por revenido puede acarrear grandes costos de índole económica, debido a que estructuras sometidas a este tipo de condiciones de trabajo pueden conducir a fallas catastróficas.

La fragilización por revenido ocurre en aceros de baja aleación, por la segregación, controlada por difusión, de elementos de impureza (*Sb*, *P*, *Sn*, *As*) hacia los primitivos bordes de grano austeníticos. La severidad de la fragilización se incrementa con el aumento de la segregación, la cual es perniciosa aunque las impurezas mencionadas estén presentes como trazas, en el rango de ppm.

La predicción de la extensión y velocidad de los procesos involucrados en la fragilización por revenido requiere el conocimiento de la difusión de las impurezas relevantes. Obtener esta información con las técnicas convencionales que se utilizan en estudios de difusión es imposible a las temperaturas de interés, pues requerirían tratamientos térmicos prohibitivamente largos; es necesario recurrir a las técnicas de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) y Heavy Ions RBS (HIRBS).

En el capítulo I se desarrollarán las leyes que rigen la difusión así como los mecanismos más importantes que operan. El capítulo II contiene los antecedentes y modelo de las influencias del orden magnético sobre el coeficiente de difusión. El capítulo III trata sobre la fragilización por revenido, las diversas teorías existentes con las variadas hipótesis que sustentan cada una de ellas. En el capítulo IV se presentan las técnicas experimentales empleadas y la preparación de muestras. En el capítulo V se exponen los resultados obtenidos en cada sistema estudiado. En el capítulo VI se desarrolla el análisis de resultados y la modelización de algunos sistemas bajo las hipótesis presentadas en el capítulo II. En el capítulo VII se encuentran las conclusiones arribadas sobre la investigación.

- 
- [1] Philibert J. "Atom movements difusión and mass transport in solids". Les Editions de Physiques. 1991.
  - [2] K. Hirano and Y. Iijima. *Def. an. Diff. Form.* 66-69. (1989) 1039
  - [3] Chu W, Mayer J., Niclet M. Backscattering Spectrometry. Academic Press. 1978.
  - [4] Tesmer J., Nastasi M. Handbook of de modern ion beam materials analysis. Materials research society. 1995.
  - [5] H. Hettich, H. Mehrer, K. Maier. *Scripta Metall.* Vol 11. 795-802. 1977
  - [6] Y. Iijima, K. Kimura and K. Hirano. *Acta Metall.* 36 (1988) 2811
  - [7] H. Mehrer, D. Hopfel and G. Hettich. *Dimeta-82. Diffusion in metals and alloys.* (1983). 360
  - [8] Lee C, Iijima, and Hirano K: *Met. Trans. Jim.* 31. (1990) 255
  - [9] Cermak D, Lubbehusen. H, Mehrer H. *Z-Metall DE.* 80. 1989.
  - [10] Bruggeman A. and Roberts J. " *The diffusion of Antimony in Alpha Iron* ". Metallurgical Transaction. A. Vol 6<sup>a</sup>. April 1975. 755-760.
  - [11] Schroder A. and Feller-Kniepmeier M. " *The ferromagnetic diffusion Anomaly of the diffusion system Iron-Antimony* ". *Phys. Stat. sol. (a)* 110, 107 (1988)
  - [12] Myers S. and Rack H. " *Ion-beam investigation of Sb and solubility in Fe* ". *J. Appl. Phys.* 49 (6). June 1978. 3246-3254.
  - [13] D. Trehuex, D. Marchive, J. Delagrangé et P. Guiraldeq. *Determinatio des coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain dans le fer  $\alpha$ .* C.R. Acad. Paris. T 274. 1972.
  - [14] K. Hennesen, H. Keller and H. Vierthaus. *Diffusion coefficients of Sn in  $\alpha$ -Fe determined by surface segregation studies and by a tracer method.* Vol 18. Pp 1319-1322. 1984.
  - [15] Myers. S. " *Ion beam analysis and iron implantation in the study diffusion* ". Non traditional methods in Diffusion. G.E. Murch, H.K. Birnbaum, J.R. Cost. The Metallurgical Society. October 5. 1983.
  - [16] Bozic B.I and Lucic R.J. " *Diffusion in iron-arsenic alloys* ". *Journal of materials Science* 11 (1976). 887-891.

# **CAPÍTULO I**

## **DIFUSIÓN EN SOLIDOS**

En este capítulo se desarrollarán las leyes que rigen los procesos de difusión, así como las soluciones de las ecuaciones diferenciales que describen el fenómeno con sus distintas condiciones iniciales.

Desde el punto de vista macroscópico la difusión se puede interpretar como un fenómeno de transferencia de masa debido a la diferencia de potenciales químicos existentes en distintos puntos de un sistema.

Desde el punto de vista microscópico, la difusión es un proceso que se realiza gracias al desplazamiento de diferentes partículas (átomos, moléculas, iones). Esto significa considerar a la red cristalina del material como matriz y observar los saltos atómicos del difundente con el fin de determinar en que forma se mueve y hacia que lugares de la estructura cristalina difunde teniendo en cuenta los distintos defectos, ya sean vacancias, intersticiales, etc.

Estos saltos atómicos están claramente relacionados con el aumento que se produce en la energía vibracional de los átomos (oscilando con una frecuencia mayor alrededor de su posición de equilibrio en la red) con el aumento de la temperatura del sistema. La información de con que rapidez está sucediendo este proceso de migración de los átomos está dada por el coeficiente de difusión  $D$ .

### **I.1 Primera ley de Fick**

Cuando un sistema inhomogéneo compuesto por dos sustancias A y B tiende en forma espontánea a nivelar la concentración de modo tal que los átomos de la especie A se desplazan en dirección hacia donde hay menos átomos de su especie y más átomos de la especie B, se puede interpretar que estamos en presencia de un proceso difusivo. La causa de la presencia de este flujo “difusivo”, que no es más que el número de partículas que migran por unidad de área y de tiempo, está relacionada con la tendencia del sistema a aumentar la entropía al mezclarse.

Estas ultimas observaciones fueron plasmadas desde el punto de vista macroscópico por Fick.

La primera ley de Fick es totalmente análoga a la ley de Fourier, o ley de transmisión del calor, y a la ley de Ohm, o ley de la conductividad eléctrica.

Si se considera el flujo de partículas de una cierta especie en un sistema unidireccional (dichas partículas pueden ser moléculas, átomos, iones, vacancias, etc.) su concentración  $C(x,t)$  puede ser expresada en función del número de partículas o de moles por unidad de volumen. Asumiendo la presencia de un gradiente de concentraciones  $\partial C/\partial x$ , el flujo generado de partículas tiene dirección opuesta al gradiente de concentración y además es directamente proporcional al mismo, con lo cual se tiene:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{I-1}$$

El signo de la ecuación revela que el flujo esta dirigido de la zona de mayor concentración a la de menor concentración.  $D$  es el coeficiente de difusión que en este caso tiene valor constante y es una magnitud escalar (bajo las hipótesis de isotropía y homogeneidad del cristal en cuestión).

Ahora bien, si se deja de considerar el coeficiente de difusión isótropo y homogéneo y además el flujo no es paralelo al gradiente de concentraciones, esta ley se convierte en una expresión vectorial de tres dimensiones y  $D$  se transforma en un tensor de rango dos:

$$J = -D \nabla C \quad \text{I-2}$$

cuya expresión en componentes es:

$$J_x = -D_{11} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{13} \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$J_y = -D_{21} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{23} \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$J_z = -D_{31} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{32} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{33} \frac{\partial C}{\partial z}$$

## **I.2 Segunda ley de Fick**

En ausencia de fuentes y sumideros (reacciones químicas, transformaciones de fase, evaporaciones), puede considerarse que la cantidad de sustancia en difusión no cambia, solo se redistribuye. La expresión matemática de la segunda ley de Fick se deduce directamente del balance de masas durante la difusión y de la expresión del flujo.

Contemplando la evolución temporal de la concentración en una pequeña región del espacio y tomando un pequeño volumen de espesor  $dx$  y sección  $A$ , la cantidad de materia encerrada en ese volumen por unidad de tiempo está dada por [1] [2]:

$$(J(x) - J(x + dx)) \cdot A \cdot dt \quad \text{I-3}$$

o en forma equivalente:

$$(C(t + dt) - C(t)) \cdot A \cdot dx \quad \text{I-4}$$

considerando que:

$$J(x) - J(x + dx) = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \quad \text{I-5}$$

$$C(t + dt) - C(t) = \frac{\partial C}{\partial t} dt \quad \text{I-6}$$

de la condición de conservación de las masas, al igualar las dos expresiones anteriores, ecuaciones I-5 y I-6, se obtiene lo siguiente [1]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{I-7}$$

Reemplazando la primera ley de Fick en la ecuación I-7 se tiene la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{I-8}$$

Esta segunda ecuación de la difusión representa una ecuación diferencial en derivadas parciales, y para resolverla hay que formular las condiciones iniciales y de contorno que corresponden a la concentración de la sustancia difundente. Estas condiciones se determinan basándose en un análisis de la situación en la que ocurre la difusión.

A continuación, se resolverá la segunda ley de Fick bajo las condiciones iniciales y de contorno utilizadas en las experiencias realizadas en este trabajo. Esto representa considerar según fuera el caso: difundente depositado en la superficie de la muestra (la concentración inicial responde a una delta de Dirac) o difundente implantado en la muestra (la concentración inicial responde a una función gaussiana).

### **I.3 Difusión a dilución infinita**

En las mediciones del coeficiente de difusión realizadas con material radioactivo y en los casos donde se depositaron filmes por evaporación, se trabajó bajo la condición de dilución infinita; esto permite considerar el coeficiente de difusión como una constante.

Esta condición se logra depositando una película delgada de material difusor en la muestra a la que se le practicará el recocido de difusión, siempre que el espesor del depósito sea despreciable frente a la longitud de difusión.

La condición inicial para resolver la ecuación diferencial de la segunda Ley de Fick en este caso se puede escribir matemáticamente así:

$$C(x,0) = C_0 \delta(x) \text{ para } t = 0$$

Además se tiene como condición de contorno que la cantidad de material permanece constante, siendo ésta igual a la cantidad depositada inicialmente  $C_0$ . En el caso donde el material difundente puede migrar hacia ambos lados de la muestra, se la denomina condición de geometría infinita. En nuestro caso particular la condición empleada es de geometría semi-infinita, ya que el material difunde todo hacia un lado de la muestra.

Esta condición se puede expresar mediante la siguiente integral [1, 3]:

$$\int_0^{\infty} C(x,t) dx = C_0 \quad \forall t \quad (\text{geometría semi - infinita})$$

La solución analítica de la ecuación diferencial con estas condiciones está dada por una función gaussiana que tiene la siguiente forma:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad \text{I-9}$$

Para poder resolver la segunda ley de Fick en el caso de muestras implantadas hay que considerar la condición experimental a la que le corresponde la condición inicial representada por una función Gaussiana y la misma condición de contorno que en el caso anterior. Lo cual significa considerar que el material implantado no se pierde[4]:

$$C(x,0) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t_0}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4 D t_0}\right) \quad \text{I-10}$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial del material implantado,  $t_0$  es un parámetro a determinar que representa el ancho de la gaussiana inicial y  $x_0$  es la profundidad inicial donde es implantado el material difundente.

Si se grafica el perfil de concentración inicial,  $\ln[C(x,0)]$  en función de la penetración al cuadrado  $(x-x_0)^2$ , se obtiene una recta cuya pendiente  $p_0$  esta dada por:

$$p_0 = -\frac{1}{4 D t_0} \quad \text{I-11}$$

entonces la solución de la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick será [4]:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D (t+t_0)}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4 D (t+t_0)}\right) \quad \text{I-12}$$

Graficando nuevamente los perfiles de difusión ahora con la solución general y realizando una regresión lineal de los puntos del perfil,  $\ln[C(x,t)]$  en función de  $(x-x_0)^2$ , se tendrá una pendiente asociada  $p$  de la forma:

$$p = -\frac{1}{4 D (t+t_0)} \quad \text{I-13}$$

De las expresiones de las pendientes  $p_0$  y  $p$ , I-11 y I-13 respectivamente, se deduce que el coeficiente de difusión tiene la expresión:

$$D = \frac{p - p_0}{4 p \cdot p_0 \cdot t} \quad \text{I-14}$$

Esta última ecuación será empleada posteriormente para la determinación experimental del valor de  $D$ .

## **I.4 Teoría Atómica de la difusión**

En el marco de la escala microscópica, es evidente que los fenómenos de difusión están totalmente relacionados con los movimientos de los átomos. Desde este punto de vista, las primeras expresiones del coeficiente de difusión fueron logradas con las teorías matemáticas de caminatas al azar, empleadas en los movimientos aleatorios de un átomo en una red periódica cristalina, también conocido como movimiento Browniano. Concebido bajo las hipótesis que: los saltos de partículas distintas son independientes entre si y que dos saltos sucesivos de una misma partícula son independientes, se obtuvo que el camino cuadrático medio de la partícula difundente es proporcional a  $t^{1/2}$  [5].

Bajo otro aspecto, el hecho que una partícula efectúa un salto difusivo una vez por cada millón de oscilaciones muestra que la difusión es un proceso de activación; por lo tanto, hay que considerar que el movimiento del material difundente se produce por medio de saltos atómicos provocados por activación térmica en la red cristalina del elemento matriz. Los saltos de un átomo hacia un lugar vecino estarán regidos por la probabilidad de que ocurra dicho evento y fundamentalmente de la energía que posea para superar la barrera de potencial conformada por la red.

En este sentido veremos cuales son los mecanismos que producen los procesos de difusión y su dependencia con la temperatura.

### **I.4.1 Mecanismos de difusión**

Entre los principales mecanismos de difusión se pueden citar los que están relacionados con los defectos puntuales:

- mecanismo de intersticiales
- mecanismo de vacancias

Hay otros mecanismos que se pueden llegar a considerar pero por su pequeña probabilidad de producirse no se comentarán en extenso. (Crowdiones, Dumbbell intersticial entre otros) [5].

#### **I.4.1.1 Mecanismo intersticial**

Un intersticial es un átomo que no ocupa un nodo de la red cristalina y se ubica en un intersticio; puede moverse de un sitio intersticial de la red a otro mediante saltos sucesivos. A este tipo de migración atómica se la denomina mecanismo intersticial directo.

Los átomos de *C*, *N*, *H* y *O* son los elementos que difunden típicamente en forma intersticial en los metales. Un ejemplo característico es el *C* en los aceros.

Un átomo que puede ocupar indistintamente posiciones sustitucionales o intersticiales, puede migrar por el mecanismo de intersticial indirecto: el átomo en cuestión difunde pasando de una posición sustitucional a una intersticial, nuevamente a una sustitucional y así sucesivamente. Este mecanismo ocurre fundamentalmente en algunos cristales iónicos.

Como caso particular del mecanismo de intersticiales se puede citar el crowdion que no es más que un intersticial “extendido” a lo largo de una dirección densa (preferencial).

#### **I.4.1.2 Mecanismo de vacancias**

Se denomina vacancias a los sitios de la red cristalina (nodos) que no están ocupados por átomos.

Durante el proceso de difusión por vacancias el átomo intercambia su posición con la vacancia vecina, pudiendo migrar nuevamente si una nueva vacancia llega a su entorno o intercambiando nuevamente las posiciones con la primer vacancia.

Esta forma de movimiento se puede interpretar como la migración de átomos o como migración de vacancias, pero no son para nada equivalentes. Las vacancias en un cristal puro pueden saltar a un sitio vecino en un determinado instante, para después en sucesivos saltos independientes, arribar a otro sitio. Es decir la probabilidad de salto de las vacancias es independiente en cada salto. Esto significa que para un mecanismo de vacancias los saltos de las mismas no se encuentran correlacionados. En cambio en el caso de migración de átomos, el salto de un átomo no tiene igual probabilidad en cualquier dirección dada la baja concentración de vacancias que, a la temperatura de

fusión es del orden de  $10^{-4}$  y disminuye en forma exponencial con la temperatura (como se verá a continuación). Esto significa que para que un átomo tenga un salto efectivo nuevamente, tendrá que esperar a que arribe otra vacancia o que la anterior efectúe una caminata aleatoria y se ubique en otra posición de primer vecino. En consecuencia habrá pares de saltos que se anulen. Este tipo de efecto es contemplado por el factor de correlación  $f$  ( $0 < f < 1$ ), que actúa como un factor de peso en la probabilidad de salto.

Los saltos son consecuencia de la energía térmica acumulada, que les permite superar la barrera potencial conformada por la red. Como consecuencia de la cantidad de energía acumulada, el átomo irá a parar como producto del salto al sitio primer vecino vacante de la red. A su vez cada salto tiene asociada una probabilidad (probabilidad de salto, ya citada) la cual indica el grado de factibilidad del mismo. Esto permite hablar de una frecuencia de salto la cual indica la repetibilidad de este proceso.

A altas temperaturas, donde la concentración de vacancias es apreciable, puede ocurrir el fenómeno en el cual dos vacancias se asocian para formar una divacancia. En este caso el mecanismo de difusión se realiza a través de un átomo que se intercambia con una de las dos vacancias asociadas. En las estructuras FCC esto se produce sin la disociación de la misma. En el caso de una estructura BCC cada salto involucra una modificación de la distancia entre las dos vacancias debido a que estos tres elementos no conforman un grupo de primeros vecinos.

### 1.5 Coefficiente de difusión

Para determinar la relación del coeficiente de difusión macroscópico con los parámetros atómicos, se retoma la expresión de la primera ley de Fick considerando dos capas de átomos vecinas (capa  $i$  y capa  $j$ ) separadas por el parámetro de red  $a$ . (Ver Fig.1.1).

Tomando en cuenta el flujo de átomos entre las capas  $i$  y  $j$ , la frecuencia de salto  $\Gamma$  (números de saltos por unidad de tiempo) y  $N(i)$  como el número de átomos de la capa  $i$  por  $\text{cm}^2$ , se tiene:

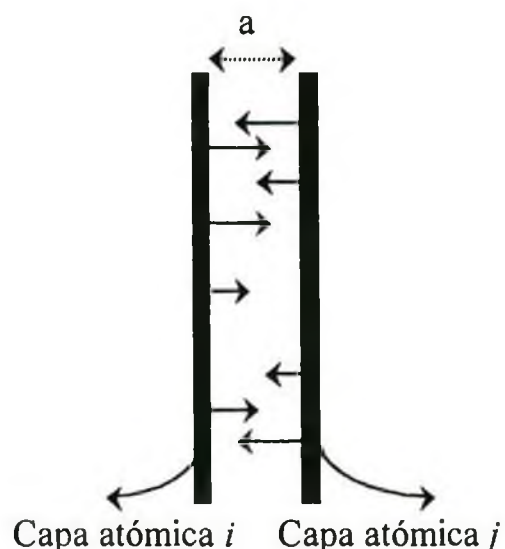


Fig.1.1. Interacción entre átomos de dos capas atómicas vecinas.

$$J(i \rightarrow j) = \beta \Gamma N_i \quad \text{I-15}$$

y en forma análoga el flujo de la capa  $j$  a la capa  $i$  es:

$$J(j \rightarrow i) = \beta \Gamma N_j \quad \text{I-16}$$

donde  $\beta$  es un factor que depende de la estructura de la red cristalina.

El flujo neto, entonces, con  $C = N / a$  (número de átomos por unidad de volumen), se puede expresar como:

$$J = -\beta \Gamma a [C(i) - C(j)] \quad \text{I-17}$$

Considerando un volumen diferencial y haciendo tender una de sus dimensiones al parámetro de red [3], se puede sintetizar en:

$$J = -\beta a^2 \Gamma \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{I-18}$$

Comparando la ecuación I-18 con la expresión de la primera ley de Fick dada por I-1, se puede observar que el coeficiente de difusión queda conformado por los siguientes parámetros:

$$D = \beta a^2 \Gamma \quad \text{I-19}$$

Hasta aquí no se hizo mención específica del mecanismo. Como se dijo en I.4.1.2 en el caso del mecanismo de vacancias hay que considerar no solamente la posibilidad de que haya un átomo con una energía suficiente para saltar la barrera, sino que además hay que contemplar la probabilidad de que se haya formado una vacancia.

Luego la expresión I-19 tiene que ser modificada, adicionando el factor de correlación  $f$  que actúa como factor de peso en las probabilidades de salto y el factor  $n_v$  que representa la probabilidad que exista una vacancia, quedando:

$$D = \beta f a^2 \Gamma n_v \quad \text{I-20}$$

Para intersticiales, como el factor de correlación  $f=1$  y no esta involucrada la concentración de vacancias, la expresión I-20 se convierte en la expresión I-19.

Se verá ahora como es la expresión de la concentración de vacancias.

### I.1.5.1 Cálculo de la concentración de vacancias

Veamos entonces qué condiciones se tienen que dar para que un átomo encuentre una vacancia a efectos de intercambiar sus posiciones una vez almacenada la energía necesaria para tal fin. Para ello hay que determinar mediante un cálculo clásico la concentración de vacancias.

La concentración de vacancias en un cristal en equilibrio térmico se obtiene calculando la variación de energía libre  $\Delta G$ , por ejemplo para el caso de  $N_v$  vacancias en  $N$  sitios.

La variación total en la energía libre será:

$$\Delta G = N_v \Delta G_f - T \Delta S \quad \text{I-21}$$

donde  $\Delta G_f$  es la energía libre de formación de vacancias:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad \text{I-22}$$

con  $H_f$  la entalpía de formación y  $S_f$  la entropía de formación de vacancias.

Como: 
$$\Delta S = k \ln W \quad \text{I-23}$$

donde  $W$  es el número de configuraciones posibles, que surge del número combinatorio de asignar  $N_v$  vacancias en  $N$  sitios,  $\Delta S$  queda como:

$$\Delta S = k \ln \binom{N}{N_v} \quad \text{I-24}$$

Teniendo en cuenta que  $N_v \ll N$  se puede aproximar por:

$$\ln W = N - N_v \ln \left( \frac{N_v}{N} \right) \quad \text{I-25}$$

De donde  $\Delta G$  toma el aspecto:

$$\Delta G = N_v \Delta G_f - k T N_v \left[ 1 - \ln \left( \frac{N_v}{N} \right) \right] \quad \text{I-26}$$

con la condición de equilibrio establecida por la expresión:

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial N_v} \right|_{T=cte} = 0 \quad \text{I-27}$$

Se obtiene para un mecanismo de vacancias que la concentración de las mismas se puede expresar de la siguiente forma [1]:

$$n_v = \exp \left( - \frac{\Delta G_f}{k T} \right) \quad \text{I-28}$$

Retomando las relaciones termodinámicas de I-22 en I-28 se llega a la expresión de la concentración de vacancias dada por:

$$n_v = \exp \left( \frac{-\Delta H_f + T \Delta S_f}{k T} \right) \quad \text{I-29}$$

Como se puede apreciar, la concentración en equilibrio de vacancias es realmente importante a altas temperaturas.

### **I.5.2 Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura**

Ahora bien, como es sabido el coeficiente de difusión  $D$  depende de la temperatura; veamos como se obtiene esta relación.

La manera más simple de analizar esta dependencia es reducir el problema de la dinámica de muchos cuerpos que conforman el cristal a una única barrera de potencial a ser saltada por el átomo difundente.

Para comenzar consideremos el modelo de barrera de potencial.

Sean  $M$  y  $M'$  dos posiciones atómicas vecinas separadas por una distancia  $b$  y una barrera de potencial  $\phi(r)$  como la de la Fig.I.2.

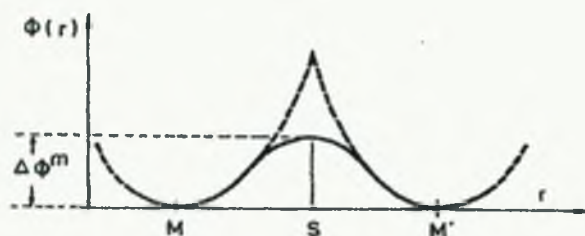


Figura.I.2.Barrera de potencial a superar por un átomo por activación térmica donde la distancia entre los dos mínimos de energía  $M$  y  $M'$  es la longitud  $b$ .

En presencia de agitación térmica el átomo en la posición  $M$ , comenzará a vibrar alrededor de su posición de equilibrio con una frecuencia que dependerá de su masa y de la fuerza interatómica media.

La amplitud de la vibración dependerá de la energía térmica de la partícula. Durante la transición de la partícula desde la posición  $M$  hacia la posición  $M'$ , esta tendrá que superar un valor máximo de potencial  $\phi^m(r)$ . Este valor se alcanza en el punto de ensilladura ( $S$ ) de la función potencial.

Para  $r \ll b$  el potencial  $\phi(r)$  se convierte en una función cuadrática; con dicha aproximación se obtiene el potencial de oscilador armónico,  $\phi(r) = \frac{1}{2} k (\Delta r)^2$  con la

frecuencia de oscilación  $\nu$  dada por:  $\nu = \left( \frac{1}{2\pi} \right) \sqrt{\frac{k}{m}}$ .

En realidad la forma del potencial, así como la posición del punto de ensilladura, depende de la estructura de la red.

Por otro lado la frecuencia de salto se puede calcular mediante las expresiones clásicas de la termodinámica estadística utilizando las funciones de partición para una distribución de Maxwell –Boltzman.

Los estados fundamentales de energía en el modelo de barrera de potencial se encuentran en los puntos M y M' (estables) (Fig.I.2) y S representa el punto de ensilladura (inestable) de la misma. Dichos estados se pueden describir mediante sus respectivas funciones de partición.

El cociente de sus funciones de partición nos dará la probabilidad de salto que tiene un átomo para superar la barrera, teniendo en cuenta que la energía mínima necesaria para hacerlo tendrá que ser superior a la diferencia entre las energías del estado S y el estado M.

Considerando que el sistema en cuestión evoluciona a presión constante, el cociente de  $P(S)$  con  $P(M)$ , que son las probabilidades descritas por medio de sus funciones de partición  $Z_S$  y  $Z_M$ , se puede escribir en término de la energía libre de Helmholtz  $F$  mediante la siguiente expresión [5]:

$$\frac{P(S)}{P(M)} = \frac{Z_S}{Z_M} = \frac{\exp\left(-\frac{(pV_S + F_S)}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{(pV_M + F_M)}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad \text{I-30}$$

con  $G$  = energía libre de Gibbs en un volumen de activación  $\Delta V = V_S - V_M$ .

Entonces la frecuencia de salto se puede expresar como:

$$\Gamma = \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia efectiva, que generalmente se toma como la frecuencia de Deybe  $\nu_D$  (frecuencia de vibración de la red) y  $\Delta G_m$  la energía libre de migración. Expresando esta ultima ecuación en términos de su entalpía de migración  $\Delta H_m$  y de su entropía de migración  $\Delta S_m$  se tiene la ecuación I-31.

$$\Gamma = \nu_D \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_m + T \Delta S_m}{kT}\right) \quad \text{I-31}$$

Retomando la expresión del coeficiente de difusión I-20 y reemplazando las fórmulas I-29 y I-31 se llega a la reformulación de  $D$ , que tiene el siguiente aspecto:

$$D = \beta a^2 f \nu_D \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right) \quad \text{I-32}$$

Llamando factor de frecuencia al factor pre-exponencial  $D_0$

$$D_0 = \beta a^2 \nu_D f \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right)$$

y energía de activación  $Q$  a

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m$$

se tiene la expresión de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{I-33}$$

Un gráfico de Arrhenius se obtiene representando el  $\ln(D)$  en función de  $1/T$ .

Como puede verse, el coeficiente de difusión I-32 brinda información muy importante sobre los defectos microestructurales en los fenómenos de transporte de materia.

Para el caso de mecanismo intersticial el desarrollo se puede realizar en forma similar al anterior, pero teniendo en cuenta que no hace falta considerar la energía de formación  $\Delta H_f$  de los intersticiales, queda exclusivamente la energía de migración  $\Delta H_m$ .

En el caso que operen varios mecanismos de difusión en forma simultánea e independiente, el coeficiente de difusión será la suma de los coeficientes de difusión de cada mecanismo ( $D_i$ ) multiplicados por un factor de peso ( $\lambda_i$ ), dependiendo este del grado de preponderancia de un mecanismo sobre los otros.

$$D = \sum_i \lambda_i D_i \quad \text{con} \quad \sum_i \lambda_i = 1 \quad \text{I-34}$$

En esta situación queda claro que el coeficiente resultante no tendrá la dependencia de una ley de Arrhenius I-33 y en general si hay una superposición de mecanismos resultará un grafico de Arrhenius curvo.

### **1.5.3 Determinación experimental del coeficiente de difusión**

El coeficiente de difusión  $D$  se puede determinar mediante dos grupos de técnicas experimentales: las técnicas de seccionamiento directo, habitualmente las más utilizadas en difusión, y las técnicas no convencionales son entre otras RBS (Rutherford

Backscattering Spectrometry) y HIRBS (Heavy Ions RBS). Los detalles técnicos serán descriptos en el capítulo IV.

En general, cuando se trabaja en difusión, siempre es ideal y conveniente trabajar con caminos libres medio grandes para el difundente para evitar los efectos de superficie. Esto significa penetraciones por encima de los 10 micrones aproximadamente. Bajo estas condiciones los coeficientes de difusión que se deben medir se encuentran entre  $10^{-17}$  y  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s y por lo general los métodos mayormente usados son los de seccionamiento directo, ya sea con micrótopo o por abrasión, denominadas técnicas convencionales. La ventaja fundamental que poseen estas técnicas convencionales es la obtención del coeficiente de difusión en forma directa

Para poder determinar coeficientes de difusión entre  $10^{-17}$  hasta de  $10^{-21}$  m<sup>2</sup>/s las técnicas nucleares son las apropiadas con penetraciones de análisis del orden de algunos micrones en el caso HIRBS y en el caso de coeficientes de difusión entre  $10^{-18}$  y  $10^{-23}$  m<sup>2</sup>/s con una profundidad de análisis del orden de algunos miles de amstrongs en el caso de RBS.

---

[1] Adda Y et Philibert J. La diffusion dans les solides. Tome I.1966.Presses Universitaires de France.

[2] Bokshtein B.S. Difusión en Metales. Ed. MIR. Moscú.1980.

[3] Dymont F., Iribarren M., Pérez R., Balart S. Difusión en sólidos.1994.

[4] Pérez R., Behar M., Dymont F. Diffusion study of Sn implanted in  $\alpha$ -Ti. Philosophical Magazine. A.1997.Vol75.No4, 993-1004.

[5] Philibert J. Atom movements Diffusion and mass transport in solids.1991.Les editions de Physique.

## CAPÍTULO II

### INFLUENCIA DEL ORDEN FERROMAGNÉTICO EN LA

### DIFUSIÓN EN UN SÓLIDO

Al medirse la variación con la temperatura del coeficiente de autodifusión en  $Fe-\alpha$  [1] [2] [3] [4] [5] se encontró un comportamiento anómalo consistente en un quiebre en el gráfico de Arrhenius a 1043 K (donde se produce una transición en el  $Fe-\alpha$  de para a ferromagnético) y una curvatura a temperaturas inferiores, en la fase ferromagnética (ver Fig.II.2).

Este apartamiento de la ley de Arrhenius es atribuido a un endurecimiento progresivo en la red bcc del  $Fe$  por efecto del orden magnético y correlacionado con la magnetización espontánea del  $Fe$  que es cero a la temperatura de Curie 1043 K y máxima a 0 K.

La difusión en  $Fe$  de impurezas de carácter magnético como el  $Co$  [2] [6] [7] [8] [9] [10] y el  $Cr$  [2] [11] presentan características similares.

En este segundo capítulo se aplicará un modelo que formaliza esta dependencia del coeficiente de difusión con la magnetización espontánea y ajusta la curvatura en el gráfico de Arrhenius de los valores experimentales encontrados.

#### II.1 Modelo ferromagnético

Este modelo fue propuesto por Ruch y Girifalco [12], adaptando al caso magnético los trabajos previos de Girifalco [13] [14] sobre la concentración y difusión de vacancias en aleaciones ordenadas. Tomando como parámetro de orden la magnetización espontánea se modela la curvatura del gráfico de Arrhenius de la autodifusión del  $Fe-\alpha$  en la zona ferromagnética del  $Fe-\alpha$ .

Para obtener la energía configuracional con una estructura ferromagnética, se considera que el Hamiltoniano magnético (Modelo de Ising) [12] para un sistema de iones magnéticos con espines resultantes  $S_i$ , con  $S_i = \pm 1$  está dado por:

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad \text{II-1}$$

donde la integral de intercambio  $J_{ij}$  es una función que tiene en cuenta la interacción entre las funciones de onda de dos átomos de la red cristalina que poseen espines  $S_i$  y  $S_j$

respectivamente. Los  $J_{ij}$  pueden tomar, en principio, valores positivos o negativos y su magnitud decrece rápidamente cuando el solapamiento decrece, por lo que resulta razonable que la principal contribución al Hamiltoniano provenga de los términos aportados por los primeros vecinos. Teniendo en cuenta, entonces, sólo los primeros vecinos, la integral de intercambio  $J_{ij}$  puede ser considerada como constante y de esta forma la energía de intercambio  $E_{ex}$  proveniente del Hamiltoniano es:

$$E_{ex} = -2J \sum_{i,j} S_i S_j \quad \text{II-2}$$

con  $2J$  la energía de asociación de espines paralelos en iones adyacentes separados por la distancia de equilibrio correspondiente a un primer vecino.

Sea  $R$  algún parámetro de largo alcance que tenga en cuenta el orden magnético y  $Z_c$  la función de partición configuracional del orden magnético en equilibrio [12]; se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial R} (k T \ln Z_c) = 0 \quad \text{II-3}$$

Utilizando el método de Kirkwood [15] es posible expresar la función de partición en términos de  $R$ . De esta forma los principales parámetros y funciones termodinámicas del ferromagnetismo pueden ser fácilmente derivadas.

En el método de Kirkwood [15] la energía de intercambio del cristal es expresada como serie de Taylor alrededor de una energía promedio  $W$ . La aproximación más usada es la de Bragg-Williams, que consiste en despreciar los términos de orden superior; de esta forma la energía del cristal en cualquier estado configuracional está dada por el promedio de energía sobre todos los estados.

El método de Kirkwood con la aproximación de Bragg-Williams da como resultado la siguiente dependencia de  $R$  (parámetro de orden de largo alcance) con  $T$ :

$$\phi = \frac{R}{\tanh^{-1} R} \quad ; \quad \phi = \frac{2kT}{z \nu} \quad \text{II-4}$$

siendo  $z$  el número de coordinación y  $\nu$  la energía de asociación de un par (en el caso de este modelo de Ising  $\nu = 2J$ ).

Tomando  $R$  como  $s$ , la magnetización reducida, definida como el número de espines *up* menos el número de espines *down* dividido el número total de sitios, la expresión anterior queda [12]:

$$\phi = \frac{kT}{zJ} \quad \text{II-5}$$

Estudiando el comportamiento en el límite de  $\phi$  cuando  $R$  tiende a cero se ve que para  $T=T_c$ ,  $\phi$  tiende a uno, por lo tanto la integral de intercambio  $J$  a la temperatura crítica queda dada por:

$$J = \frac{kT_c}{z} \quad \text{II-6}$$

que para el caso del  $Fe$ ,  $T_c=1043$  K y  $z = 8$  da un valor de  $J = 4.2$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

## II.2 El coeficiente de difusión $D$ y el orden ferromagnético

A continuación se considerará el efecto del orden ferromagnético en el coeficiente de difusión.

Considerando la ecuación I-20 del capítulo I, para una estructura bcc ( $\beta = 1/6$ ) [16], se tiene la siguiente expresión para  $D$ :

$$D = \frac{f a^2 \Gamma n_v}{6} \quad \text{II-7}$$

con  $f$  el factor de correlación,  $a$  la distancia de salto,  $\Gamma$  la frecuencia de salto y  $n_v$  la concentración media de vacancias como vimos en la sección I.4.1.2.

Para un mecanismo de vacancias y autodifusión  $f$  es independiente de la temperatura; por lo tanto se presentará la dependencia funcional de  $\Gamma$  y  $n_v$  con la temperatura.

Usando la Mecánica Estadística, como se vio en el primer capítulo, pero para un material ferromagnético [13], la concentración de vacancias y frecuencia de salto en aleaciones ordenadas tiene la siguiente expresión:

$$n_v = \exp \left( \frac{-E_v^0 + \left( \frac{zJ}{2} \right) s^2}{kT} \right) \quad \text{II-8}$$

$$\Gamma = \nu_{ef} \exp \left( -\frac{E_m}{kT} \right) \quad \text{II-9}$$

donde  $E_v^0$  es la energía de formación de una vacancia en un cristal desordenado (en la fase paramagnética para nuestro caso), en tanto que  $E_m$  es la energía de migración del cristal ordenado,  $\nu_{ef}$  es la frecuencia de vibración del átomo migrante que depende de la configuración atómica local y  $s$  es la magnetización reducida [ $\text{mag}(T)/\text{mag}(0 \text{ K})$ ].

Si siguiendo con la aproximación de Bragg-Williams se considerará al término  $v_{ef}$  como independiente de la temperatura; en cambio la energía de migración  $E_m$  es calculada como diferencia entre la energía promedio entre un átomo en la posición activada para un salto difusivo  $J^*$  y uno en la posición de equilibrio adyacente  $J$  (análogo al modelo de Vineyard [17]).

Girifalco [18] demostró que la energía de migración se expresa como:

$$E_m = E_m^0 + C s^2 \quad \text{II-10}$$

donde  $E_m^0$  es la energía de migración para un cristal desordenado (fase paramagnética).

Luego la energía de activación de la difusión para un cristal paramagnético será  $Q_{para} = E_v^0 + E_m^0$  y la constante  $C$  surge de las integrales de intercambio de  $J$  y  $J^*$ .

Retomando la expresión de  $D$  y reemplazando se tiene:

$$D = \frac{f a^2 v_{ef}}{6} \exp \left( - \frac{E_m^0 + C s^2 + E_v^0 + \left( \frac{zJ}{2} \right) s^2}{k T} \right) \quad \text{II-11}$$

Definiendo  $D_0$  y  $\alpha$  como:

$$D_0 = \frac{f a^2 v_{ef}}{6} \quad \text{II-12}$$

$$\alpha = \frac{C + \frac{zJ}{2}}{Q_{para}} \equiv \frac{\alpha_m + \alpha_f}{Q_{para}} \quad \text{II-13}$$

se llega a la expresión final de  $D$ :

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{Q_{para}}{k T} (1 + \alpha s^2(T)) \right) \quad \text{II-14}$$

donde en II-13 hemos definido que  $C \equiv \alpha_m$  corresponde a una variación en la energía de activación de migración por la acción del orden ferromagnético, en tanto que el término  $zJ/2 \equiv \alpha_f$  corresponde a la diferencia en la energía de formación de las vacancias al pasar de la zona paramagnética a la zona ferromagnética. A partir de II.6 se tiene  $zJ = 8.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  dando un valor para  $\alpha_f = 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En lo que respecta a la energía de formación de vacancias, ha sido medida mediante la técnica de aniquilación de positrones (Ver Apéndice I Aniquilación de positrones) en la

zona para y ferromagnética del Fe- $\alpha$  por Schaefer et al [19] y por De Schepper [20]. En [19] el valor medido de la energía necesaria para formar una vacancia en la región ferromagnética fue de  $(154 \pm 14) \text{ kJmol}^{-1}$  y en la región paramagnética  $(147 \pm 14) \text{ kJmol}^{-1}$  lo que aporta una variación en la energía de formación de la vacancia de  $7 \text{ kJmol}^{-1}$ . En el trabajo [20] la energía de formación medida en la zona ferromagnética fue  $(193 \pm 20) \text{ kJmol}^{-1}$  y en la zona paramagnética el valor fue  $(172 \pm 10) \text{ kJmol}^{-1}$  con lo cual su variación es  $21 \text{ kJmol}^{-1}$ . Cabe puntualizar que ambas variaciones de energía (7 y 25  $\text{kJmol}^{-1}$  respectivamente) quedan determinadas con un error experimental mayor al 100%.

Por otra parte, los valores de  $s$  se obtienen de acuerdo con la expresión II-15 en función de la magnetización espontánea,  $s'$ , que depende de la temperatura.

Los datos para la magnetización espontánea ( $s'$ ) en *Fe* fueron obtenidos experimentalmente por Crangle et al [21] y su forma funcional se puede observar en la Fig.II.1.

Definiendo la magnetización reducida  $s(T)$  como:

$$s(T) = \frac{s'(T)}{s'(T = 0K)} \tag{II-15}$$

de II-15 los valores de  $s$  están acotados por  $0 \leq s \leq 1$ .

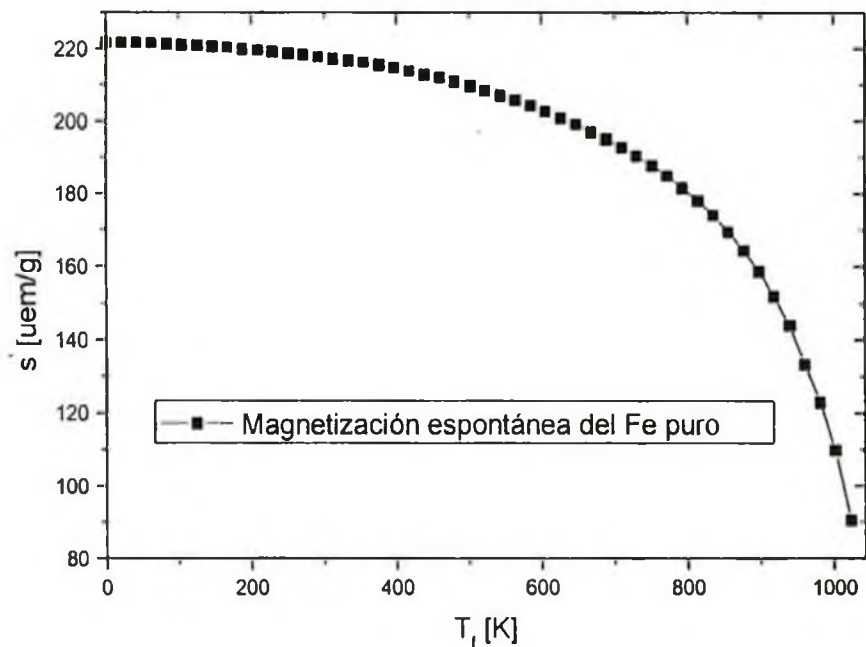


Fig.II.1. Variación de la magnetización espontánea del Fe con la temperatura [21].

### II.3 El orden magnético en la autodifusión en Fe- $\alpha$

Se pueden encontrar numerosas publicaciones sobre mediciones experimentales de la autodifusión en Fe- $\alpha$ , la mayoría de las cuales fueron realizadas en la fase paramagnética a altas temperaturas, con escasa cantidad de mediciones en la región ferromagnética a temperaturas cercanas a la de Curie. Una reseña de ellas se puede ver en [2]. La razón de este estrecho rango de temperaturas, es que todas las medidas fueron realizadas por seccionamiento directo con lo cual el coeficiente de difusión medible se encuentra limitado a un valor mínimo de entre  $10^{-16}$  ó  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s, aproximadamente el valor de  $D$  a la temperatura crítica  $T_c$ .

Para medir con las técnicas convencionales los coeficientes de difusión menores a  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s, se requieren tratamientos térmicos de duración muy prolongada.

Con el advenimiento de técnicas de nanoseccionamiento, como la de Ion Beam Sputtering (IBS) en 1977 Hettich *et al* realizaron por primera vez la medición de la autodifusión de Fe en un rango extendido de temperaturas en la fase ferromagnética [1]. Posteriormente Iijima *et al* [2], usando la misma técnica, midieron en forma conjunta la autodifusión en la fase ferromagnética y paramagnética del Fe- $\alpha$ , así como el efecto isotópico usando los isótopos de <sup>55</sup>Fe y <sup>59</sup>Fe.

Finalmente Lübbhusen *et al* [3] midieron la autodifusión de Fe- $\alpha$  entre 754.5-1163 K con ambas técnicas, seccionamiento directo e IBS, a fin de determinar la contribución de dislocaciones a dichas mediciones.

Todas estas mediciones se muestran en la Fig.II.2. donde se observan en un gráfico de Arrhenius, los valores de los coeficientes de difusión  $D$ , siendo su apartamiento a la ley de Arrhenius evidente e incuestionable para temperaturas inferiores a la temperatura de Curie con una marcada curvatura en la zona ferromagnética.

Los valores reportados en [2] provienen de realizar una regresión lineal para los coeficientes de difusión en la región paramagnética utilizando la expresión:

$$D = D_{0p} \exp\left(-\frac{Q_{para}}{kT}\right) \Rightarrow \ln D = \ln D_{0p} - \frac{Q_{para}}{kT}$$

con una energía de activación  $Q_{para} = 250.6$  kJmol<sup>-1</sup> y un factor pre-exponencial  $D_{0p} = 2,76 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s.

El análisis de la variación de  $D$  con la temperatura en la región ferromagnética se realiza utilizando la expresión II-14 y tomando el factor preexponencial  $D_0$  como el valor que surge en la región paramagnética  $D_{0p}$ , se obtiene:

$$T \ln(D(T) / D_{0p}) = -\frac{Q}{k} - \frac{\alpha s^2(T)}{k} \tag{II-16}$$

Si se grafica  $T \ln(D(T)/D_{0p})$  en función de  $s^2$  se obtiene una recta. De la ordenada al origen se obtiene  $Q$  y de la pendiente surge el valor  $\alpha$  (Ver Fig.II.3).  $Q$  es la energía de activación recalculada en la región paramagnética con valores de coeficientes de difusión en la región ferromagnética y por lo tanto debería coincidir con el valor de  $Q_{para}$  obtenido a partir de los datos de  $D$  en la región paramagnética.

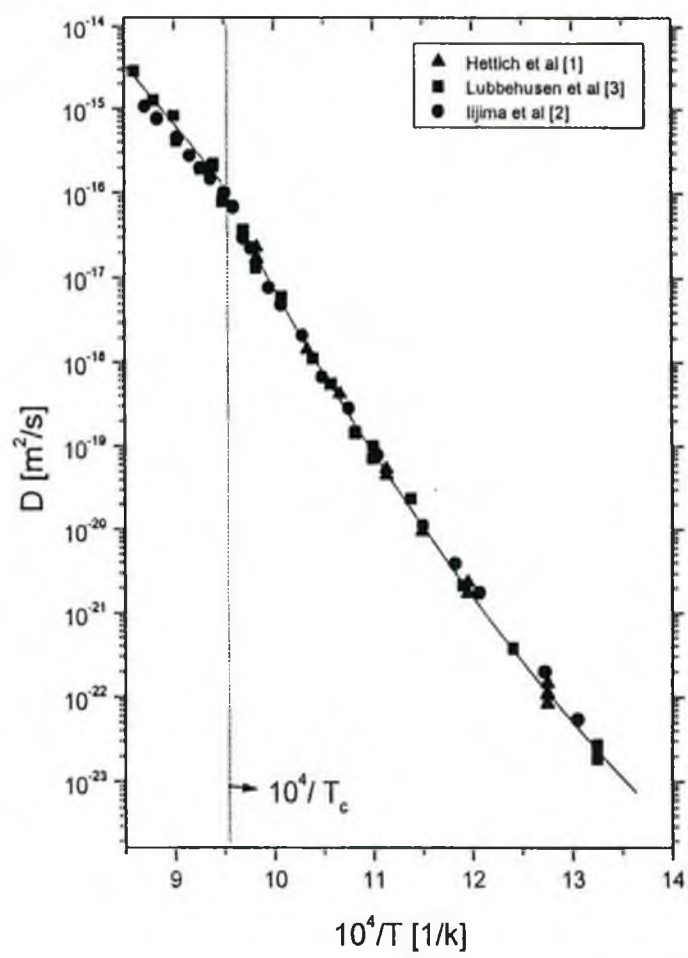


Fig.II.2.Autodifusión de Fe-α y ajuste del modelo ferromagnético (línea llena).

De la aplicación del método de cuadrados mínimos a los puntos graficados en la Fig.II.3 se obtienen los parámetros relevantes de la ecuación II.16 : de la ordenada al origen surge  $Q = (251 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1}$ , de la pendiente se tiene valor de  $\alpha$  que es de  $\alpha = 0.156$ .

Mostrando la bondad del ajuste, el valor de  $Q$  obtenido es el mismo que el valor de  $Q_{\text{para}} = 250.6 \text{ kJmol}^{-1}$  que surge de los coeficientes de difusión de la zona paramagnética. Asimismo el ajuste de los puntos experimentales en la región ferromagnética, (línea llena, Fig.II.2) con estos parámetros es excelente.

Siendo la suma de  $(\alpha_m + \alpha_f) = Q\alpha|_{Fe} = 39 \text{ kJmol}^{-1}$ , Hirano et al [2] proponen obtener el valor de  $\alpha_m$  restándole a  $Q\alpha$  el valor teórico de  $\alpha_f = 4.3 \text{ kJmol}^{-1}$  obtenido en la sección II.2; esto es  $\alpha_m \approx 35 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Estos valores obtenidos por Hirano et al, no se contradicen con los datos experimentales de la medición directa de  $\alpha_f$  ( $7 \text{ kJmol}^{-1}$  [19] y  $21 \text{ kJmol}^{-1}$  [20]) y de  $\alpha_m$  ( $34.6 \text{ kJmol}^{-1}$  [19] y  $(10 \leq \alpha_m \leq 34) \text{ kJmol}^{-1}$  [20]). Sin embargo dado el error experimental de los datos de medición directa, sólo se puede asegurar que el orden de magnitud es el correcto.

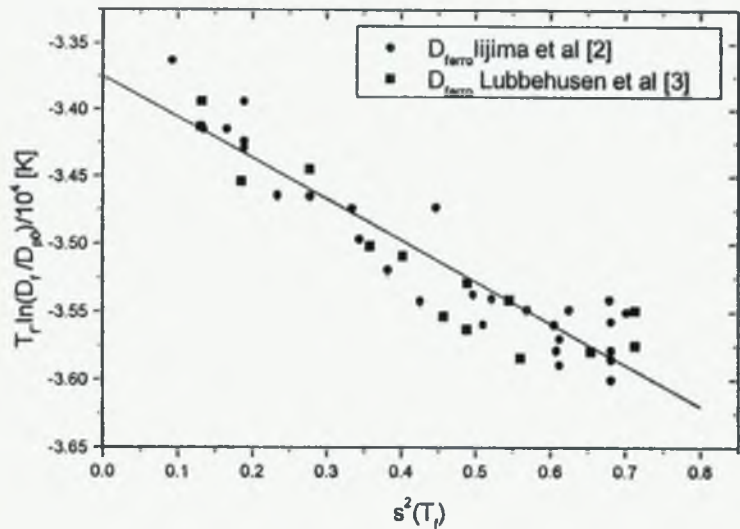


Fig. II.3. Cálculo de  $Q$  y  $\alpha$  mediante la expresión II.16

Por otra parte el cálculo de  $\alpha_f$  se realiza a partir de un modelo simple: el modelo de Ising con  $J_{ij} = J$ , considerando solamente la interacción entre primeros vecinos, lo que constituye una aproximación muy elemental al problema de la magnetización en un sólido. Por lo tanto lo más adecuado es analizar directamente el valor de la suma  $(\alpha_m + \alpha_f) = \alpha Q$ .

Con los valores de Hirano et al [2] se tiene que:

$$\alpha_m + \alpha_f = \alpha Q = 39 \text{ kJmol}^{-1}$$

Con los datos experimentales de [19] se obtiene:

$$\alpha_m + \alpha_f = \alpha Q = 41.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

y de los valores de [20] resulta:

$$(31 \leq \alpha_m + \alpha_f = \alpha_Q \leq 55) \text{ kJmol}^{-1}$$

En síntesis, la suma de las variaciones en la energía de formación y migración de una vacancia que surgen por medio del modelo ferromagnético, sobre la base de los valores experimentales del coeficiente de difusión, está próxima a los datos experimentales obtenidos en forma directa con las técnicas de aniquilación de positrones del trabajo [19] y dentro del rango presentado en [20].

#### **II.4 El orden magnético en la difusión de impurezas magnéticas en Fe- $\alpha$**

Es conocido que el Co es el único elemento que como soluto incrementa el momento magnético en la matriz Fe [2]. El Co es un elemento ferromagnético cuyo momento magnético  $\mu_{Co} = 1.71 \pm 0.16\mu_0$  (donde  $\mu_0$  es el magnetón de Bhor) es decir, que su momento magnético se alinea en forma paralela a la dirección del campo neto de la red de Fe. Como consecuencia, es de esperar que el efecto de la transición magnética en la difusión de Co sea tan apreciable como en la auto difusión de Fe- $\alpha$ . Esto puede observarse en los datos experimentales obtenidos por Mehrer *et al* [4].

En la región ferromagnética los valores experimentales de los coeficientes de difusión del Co son, en magnitud, aproximadamente la mitad que los valores medidos en el caso de la autodifusión. En cambio, al sobrepasar la temperatura de Curie la recta de Arrhenius para la impureza de Co en Fe- $\alpha$  se va acercando a la recta de Arrhenius determinada por los datos de autodifusión. A medida que se incrementa la temperatura se va logrando un comportamiento asintótico de una recta respecto de la otra, llegando a ser coincidentes a la temperatura de transformación de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  (1184 K) (Ver Fig.II.3).

El efecto leve en un corto rango de temperaturas en la región paramagnética adjudicado al momento dipolar magnético del Co es discutido en la literatura en torno a si es consecuencia de un ordenamiento de espines magnéticos de corto alcance [22] o de la magnetización local del difundente [2]. Pero en cualquiera de los dos casos, es evidente la influencia de la magnetización en torno de la temperatura de Curie.

Hirano *et al* [2] aplicaron la ecuación II-14 a los coeficientes de difusión de Co en Fe- $\alpha$  medidos por Mehrer *et al* [6] y a los suyos [2] para ajustar los valores experimentales en la región ferromagnética. El valor del factor pre-exponencial utilizado en la zona paramagnética es el obtenido en la autodifusión de Fe, es decir,  $D_{op} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ . Del

grafico de  $T.\ln[D(T)/D_{0p}]$  vs  $s^2$  obtiene el valor de  $Q = 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$  de la ordenada al origen y el parámetro  $\alpha = 0.23$  de la pendiente [2].

Ahora bien, el valor de  $Q\alpha|_{Co}$  obtenido por [2] es de  $57.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  con lo cual, teniendo en cuenta que el valor  $Q\alpha|_{Fe}$  para la autodifusión del Fe es de  $39 \text{ kJ.mol}^{-1}$  estaría indicando un incremento en la energía de activación debido al orden magnético para movilizar los átomos de Co. Esto debería interpretarse como una cantidad de energía extra necesaria, por parte de los átomos de Co, para desplazarse por la red de Fe debido a que poseen una mayor magnetización que los átomos de Fe en su misma red.

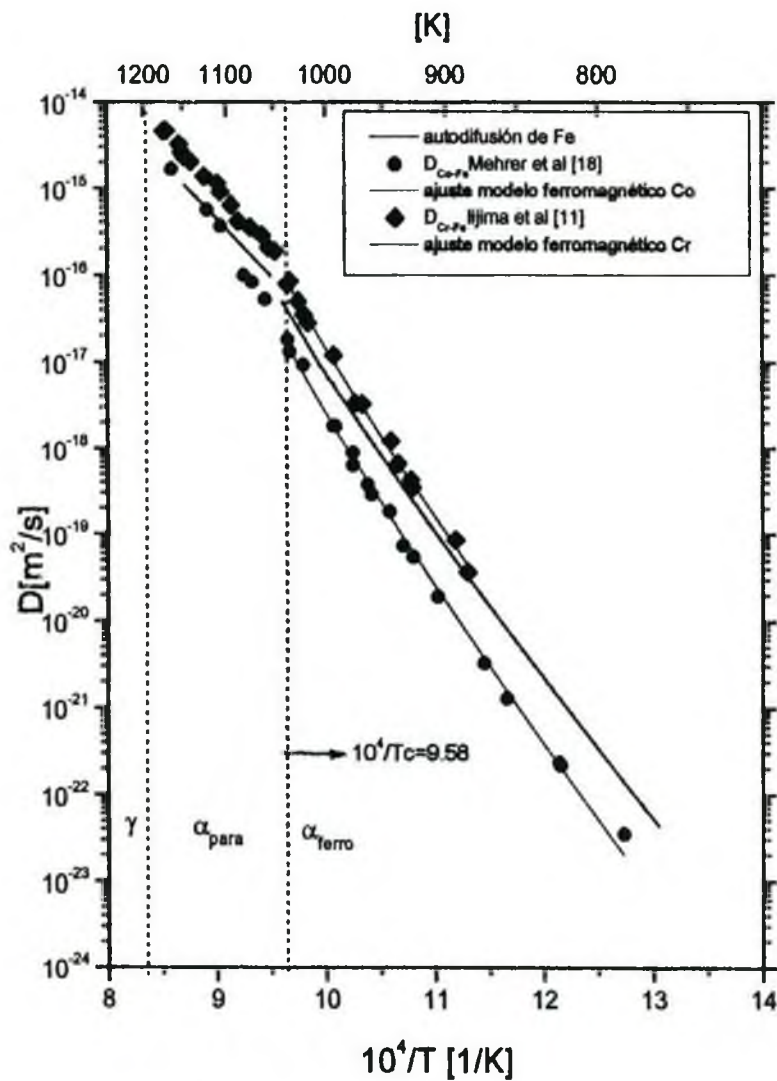


Fig.II.3.Difusión de Co y Cr en Fe- $\alpha$ .

En lo que respecta al Cr, mediciones del momento magnético del Cr en el estado ferromagnético del Fe- $\alpha$ , empleando la técnica de scattering difuso de neutrones elásticos polarizados [23] refuerzan la idea de Hirano *et al* [2] acerca de la suposición de asociar la

difusión anómala en la fase ferromagnética al valor de momento magnético del átomo del difundente dentro de la matriz *Fe*.

En efecto el *Cr* es un elemento antiferromagnético que posee el mayor momento magnético pero negativo en la matriz *Fe- $\alpha$* , cuyo valor asciende a  $\mu_{Cr} = -3.46 \pm 0.33\mu_0$  donde  $\mu_0$  es el magnetón de Bhor. El signo menos representa la alineación antiparalela que posee el momento magnético del átomo de *Cr* en el campo magnético asociado con la matriz de *Fe*.

Si se aplica la ecuación II-14 al *Cr* utilizando los datos experimentales obtenidos tanto en la zona para como ferromagnética por Lee et al [11], de la fase paramagnética surgen los valores de  $D_0=4.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $Q_{para}=267 \text{ kJmol}^{-1}$  [11]. Se grafica nuevamente  $T.\ln(D(T)/D_0)$  vs  $s^2$ . Se tiene un valor para  $\alpha$  de 0.14 y de  $Q=(266 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1}$  de donde se desprende que el incremento en la energía de activación debido al orden magnético es  $\alpha Q|_{Cr} = 37.4 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Estos valores indicarían que el efecto de la transición magnética en la difusión del *Cr* en *Fe- $\alpha$*  es menor que el producido en la difusión del *Co* y un poco inferior que en la autodifusión en *Fe- $\alpha$* .

De lo desarrollado queda en evidencia que el apartamiento a la ley de Arrhenius se debe exclusivamente al carácter ferromagnético que presenta el *Fe* al pasar la transición orden-desorden a la temperatura de Curie ( $T_c$ ).

Por otra parte el corrimiento respecto de la curva de la autodifusión del *Fe* da evidencia de la influencia del momento dipolar magnético de la impureza en la matriz *Fe*, como se vió en el caso del *Co* y *Cr*. Esto revela la importancia en los cambios producidos en los valores de la energía de migración de las impurezas. La movilidad de estas últimas depende entonces de la interacción entre el momento dipolar magnético de la impureza con el campo magnético promedio local y los momentos dipolares magnéticos observados por los átomos de *Fe* vecinos en su entorno.

Siguiendo con este razonamiento, es de esperar que, en el caso de tener impurezas no magnéticas (momento dipolar magnético nulo) en la matriz *Fe* el valor de  $(\alpha_m + \alpha_f) = \alpha Q$  se aproxime al obtenido para la autodifusión del *Fe*.

---

[1] H.Hettich, H.Mehrer, K.Maier. Scripta Metall.Vol 11.795-802.1977

[2]K.Hirano and Y.Iijima. Def.and Diff.Form .66-69.(1989).1039-1058.

[3] M.Lübbehusen and H.Mehere. Acta Metall Mater.28 (1990) 283.

[4] Mehrer H. and M.Lübbehusen. Def.and Diff.Form.66-69.(1989).591-604.

- 
- [5] Buffinton F., Hirano K. and Cohen M. Acta Metall. Vol 9. 1961.
- [6] H. Mehrer, D. Hopfel and G. Hettich. Dimeta-82. Diffusion in metals and alloys. (1983). 360
- [7] James A, Leak S. Philosof. Mag. 14. 1966. 701
- [8] Lee C., Ijima Y. and K. Hirano. Dimeta 88. Def. and Diff. Forum. 66-69. (1989). 433-438.
- [9] Borg S., Lai H. Acta Metall. 11. 1963. 861.
- [10] Sato, K. Trans. Jap. Inst. Met. 5. 91. 1964.
- [11] Lee C, Iijima, and Hirano K: Met. Trans. Jim. 31. (1990) 255
- [12] Lee Ruch, Djordijje R. Sain, Helen. I. Yeh and L. A. Girifalco. J. Phys. Chem. 1976. Vol 37. pp 649-653.
- [13] L. A. Girifalco. J. Phys. Chem. Solids. Vol 24. 1964. 323-333.
- [14] M. Schoijet L. A. Girifalco. J. Phys. Chem. Solids. Vol 29. 1968. 481-495.
- [15] L. A. Girifalco. Diffusion. A. S. Aaronson. p185. (1972).
- [16] Jean Philibert. *Atom movements diffusion and mass transports in solid*. Les editions de Physique. 1991
- [17] G. H. Vineyard. J. Phys. Chem. Solids. 3 (1957) 121
- [18] L. A. Girifalco, M. Schoijet. J. Phys. Chem. Solids. 29 (1968) 481
- [19] H. E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger and J. Dhiel. Scripta Metallurgica. Vol 11. pp. 803-809. 1977
- [20] L. De Schepper, G. Knuyt, M. Dorinkens and P. Moser. Physiccal Review B. Vol 27. 9. 1983.
- [21] J. Crangle and G. M. Goodman. Proc. Roy. Soc. of London. A 321 (1971) 477.
- [22] J. Kucera, B. Million and J. Ruzicková. Phys. Stat. Solid (a). 96. (1986) 177.
- [23] F. Kajzar and G. Parette. Phys. Rev. B 22. (1980) 5471.

### **CAPITULO III**

#### **CAMINOS DE DIFUSIÓN RÁPIDA Y SU RELACIÓN CON LA FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO**

En este capítulo se presentarán los mecanismos y las diversas teorías por medio de las cuales se trata de explicar el fenómeno de fragilización por revenido.

##### **III.1 DIFUSIÓN POR BORDE DE GRANO Y SEGREGACIÓN**

Los bordes de grano (bdg) son descriptos como estructuras prácticamente bidimensionales, periódicas, capaces de contener defectos puntuales y generalmente atractivos para la acumulación de vacancias. Dadas estas características, los bordes de grano se convierten en caminos rápidos para la difusión. En este contexto, con el advenimiento de los radiotrazadores se pudo verificar experimentalmente la diferencia de varios órdenes de magnitud existente entre la difusión en volumen y en borde grano, corroborando que los bordes de grano son canales preferenciales para la difusión rápida.

Fisher [1] fue el primero en proponer un modelo considerando “el borde de grano aislado” como una estrecha región uniforme de ancho  $\delta$  de dimensiones atómicas embebidas en un cristal semi-infinito, en el que el coeficiente de difusión,  $D_{gb}$ , era mucho mayor que en el resto del cristal,  $D_V$  (Fig.III.1). Considerando la difusión de material hacia los costados del borde pero despreciando la contribución del difundente que hubiera provenido directamente por volumen desde la superficie libre del cristal, llegó a que bajo condiciones en que la difusión en borde de grano predomina, el cociente  $D_{gb}/D_V > 10^5$ - $10^6$ . También pudo apreciar que se verificaba la linealidad entre el logaritmo de la concentración,  $c(x,t)$ , de una capa delgada paralela a la superficie libre del cristal con la penetración  $x$ . Marcando la diferencia con el caso de la difusión en volumen en donde esta relación es parabólica.

Las soluciones exactas fueron desarrolladas por Whipple [2] para fuente constante y por Suzuoka [3, 4] para fuente instantánea pero la matemática empleada los hacen poco aptos para su utilización experimental. Posteriores estudios de Levine y Mc Callum [5] demostraron que en una zona donde predomina la difusión en borde de grano el logaritmo de la concentración varía linealmente con  $x^{6/5}$ . La mayoría de los cálculos matemáticos

empleados para tal fin están basados en el modelo de borde de grano aislado propuesto por Fisher. En el mismo, el borde de grano es tratado como una estrecha región de alta difusividad, semi-infinita e isótropa de ancho uniforme, que delimita dos regiones cristalinas de baja difusividad comparada con el borde de tal forma que este resulte perpendicular al plano de la superficie que contiene inicialmente al difundente.

En un proceso de difusión por borde de grano, lo que se mide experimentalmente cuando se usan radiotrazadores es el coeficiente de difusión aparente, P

$$P = K \delta D_{gb} \tag{III-1}$$

donde  $D_{gb}$  es el coeficiente de difusión por borde de grano propiamente dicho,  $\delta$  es el ancho medio del bdg y K es la relación entre las concentraciones atómicas de las especies difundentes en el bdg y en el volumen.

La relación III.1 implica que los bdg son equivalentes a una capa homogénea de material caracterizado por una frecuencia de salto promedio, donde P representa el transporte de masa neto por bdg mientras que la movilidad de los átomos en el bdg está representado por  $D_{bg}$ , por lo que cualquier investigación sobre la movilidad

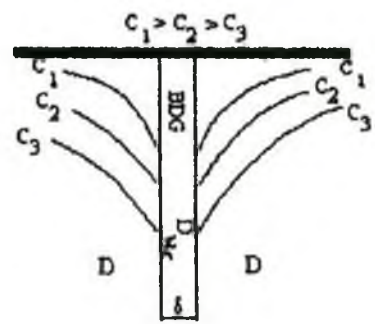


Fig III 1 Modelo de borde aislado

en borde de grano necesita determinar los valores de  $\delta$  y K.

El factor K, definido como el cociente entre la concentración del difundente en el bdg y la concentración en volumen del mismo, es lo que se denomina factor de segregación. El valor de K es uno sólo en el caso de la autodifusión de elementos puros. Este factor es una magnitud, que en la mayoría de los casos, se incrementa al disminuir la temperatura de acuerdo con la ley de Mc Lean:

$$\frac{C_{b,g}}{C_v} = K = \frac{\exp\left(\frac{-H_{bi}}{RT}\right)}{\left[1 + c_v \exp\left(\frac{-H_{bi}}{RT}\right)\right]} \tag{III-2}$$

con  $H_{bi}$  la diferencia entre la entalpía de unión impureza-borde de grano e impureza –matriz y  $c_v$  la concentración del difundente en volumen expresada en fracción molar.  $H_{bi}$  es

conocida como la entalpía de segregación y presenta valores negativos en el caso de impurezas. Para solutos que segregan débilmente esta expresión se reduce a

$$K = \exp\left(\frac{-H_{bi}}{RT}\right). \text{ Aunque esta aproximación es generalmente aceptada como válida en el}$$

caso de mediciones de heterodifusión, es estrictamente válida para concentraciones bajas de soluto. Para concentraciones mayores, se observa un valor de saturación para  $C_{b,g}$ , por lo que el factor de segregación comienza a decrecer como  $1/c_v$ .

El mecanismo preponderante en la difusión en bdg es el de vacancias dado que el tipo de estructura de bdg la hace una región muy atractiva para la acumulación de este defecto puntual; en cambio, el mecanismo de intersticiales parecería estar más limitado debido a la relativamente alta energía de formación de intersticiales en la mayoría de los sitios de bdg.

Las condiciones experimentales, temperatura y tiempo controlan la extensión del filtrado lateral desde el borde de grano hacia el interior del grano. Con lo cual se determina la relación entre la extensión de la difusión en borde de grano y la difusión en volumen, fijando de este manera el tipo de cinética que prevalece bajo las condiciones experimentales y el análisis matemático a ser usado. Dependiendo entonces de la extensión del filtrado, el que es medido en términos de la difusión en volumen  $2(Dt)^{1/2}$  se pueden determinar tres regímenes diferentes: cinéticas A, B y C.(Fig.III.2).

La cinética A se refiere al caso limite de largos tiempos de difusión, tamaño de grano pequeño y distancias características de difusión en volumen mayores que el espaciado entre bordes de grano. Por consiguiente la concentración del difundente en cualquier punto de la muestra se debe a la superposición de los filtrados laterales de diferentes granos. Esto significa que en escala macroscópica el transporte atómico está caracterizado por un solo coeficiente de difusión  $D_{ef}$  que representa el promedio entre el  $D_v$  y  $D_{bg}$  pesado en función de la cantidad de sitios del borde de grano ocupados por difundente en relación con los del volumen. De donde se obtiene la relación:

$$D_{ef} = gD_{bg} + (1 - g)D_v \quad \text{III-3}$$

con  $g$  la fracción de sitios atómicos presentes en el borde de grano.

La condición de la cinética de difusión A fue derivada por Harrison y resulta ser:

filtrado de alguno de ellos no llegue a las vecindades del contiguo, lo que significa que no hay solapamiento entre los flujos que provienen de granos diferentes y por consiguiente son aplicables las soluciones matemáticas correspondientes a borde de grano aislado.

La condición de la cinética de difusión B fue derivada por Harrison y resulta ser:

$$100\delta < (Dt)^{1/2} < \frac{d}{20} \tag{III-5}$$

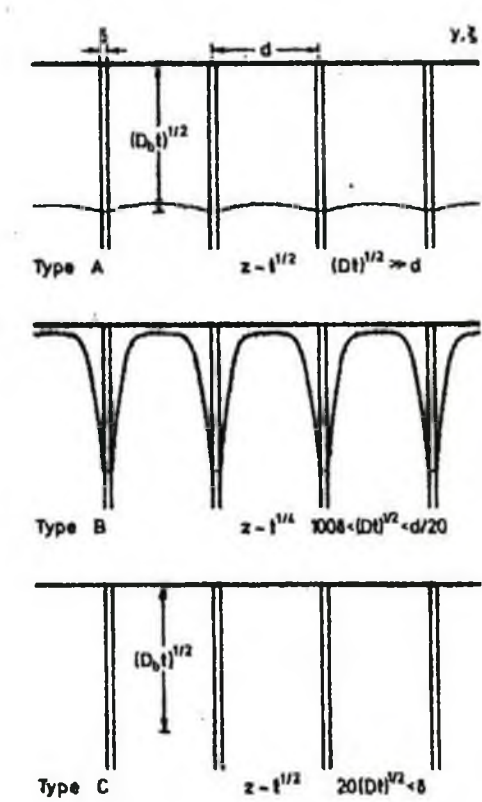


Fig.III.2.Clasificación de Harrison

La cinética tipo C tiene en cuenta experiencias de difusión en donde los tiempos de difusión son extremadamente cortos, o temperaturas sumamente bajas, que devienen en distancias características de difusión inferiores aún al espesor del borde  $(Dt)^{1/2} \ll \delta$  Bajo

estas condiciones, puede considerarse que la difusión ocurre solamente a lo largo de los bordes de grano, esto es, ocupando solamente los átomos difundentes las estrechas regiones cristalinas de los mismos.

No obstante sus ventajas, la realización de experiencias bajo esta cinética es sumamente complicada. Los tiempos de difusión son extraordinariamente cortos para confinar el proceso difusivo dentro de las condiciones atómicas del borde de grano.

La cota para la cinética tipo C está dada por:

$$20(Dt)^{\frac{1}{2}} < \delta \quad \text{III-6}$$

### **III.1.1 Dependencia del parámetro P con la concentración de soluto**

El coeficiente de difusión aparente, P, es dependiente de la concentración del soluto en el volumen. Esto se observa en un sistema A-B cuando la concentración de soluto B se encuentra entre 0 a algunos at% provocando una variación no lineal de  $P^A$  y  $P^B$ :

- a) Inicialmente para concentraciones de soluto muy bajas, ambos parámetros  $P^A$  y  $P^B$  presentan el mismo comportamiento.

La presencia del soluto puede incrementar o disminuir el transporte de masa por el bdg pero el efecto sobre  $P^A$  y  $P^B$  es siempre casi idéntico. En particular  $P^A$  y  $P^B$  pueden ser aumentados por la presencia de un difusor rápido. Tal lo que se observó en Ag-Sn, Ag-Tl y Fe-Si [6]. En cambio, un decrecimiento en  $P^A$  y  $P^B$  ha sido observado en el caso de Ag-Pb, Fe-Sn [7] y Fe-Sb [8]. La difusividad del Fe en Fe-Sb [8] disminuyó un factor 10 para una relación de  $T/T_m = 0.45$ . Esto se puede explicar mediante los efectos de acumulación y atrapamiento. El efecto de acumulación tiende a incrementar la concentración del soluto en el bdg y por lo tanto el transporte de masa del soluto, mientras que el atrapamiento tiende a disminuir la frecuencia de salto de los átomos de soluto cuando la interacción entre los átomos de soluto o entre estos últimos y el borde de grano es muy fuerte.

- b) Para mayores concentraciones en el volumen, valores de  $P^A$  tienden a ser constantes mientras los valores  $P^B$  continúan decreciendo.

Esta diferencia ha sido observada para diferentes soluciones sólidas: Ag-Sn donde la segregación de Sn no es muy grande [9] y las soluciones sólidas Fe-Sn [10] y Fe-Sb [11] donde la segregación del soluto es significativa. Cuando la temperatura aumenta, los P son menos afectados por la presencia de soluto y es necesario una gran concentración de este elemento para observar la diferencia en el comportamiento entre  $P^A$  y  $P^B$ . Esto se debe a la saturación del bdg que generalmente ocurre para concentraciones de soluto en el volumen por debajo de la solubilidad sólida.

### **III.2 FRAGILIZACION POR REVENIDO (TEMPER EMBRITTLEMENT)**

Aceros de baja aleación recocidos o usados entre 350 y 600°C o enfriados lentamente a través de ese rango de temperaturas, frecuentemente muestran un cambio de sus características de fractura desde transgranular a intergranular conectada con pérdida de ductilidad y un corrimiento de la transición frágil-dúctil a mayores temperaturas. Este fenómeno, denominado fragilización por revenido (fpr), está causado por la segregación de ciertas impurezas al bdg. Las impurezas fragilizantes en Fe son elementos del grupo IV, V y VI como P, S, Sb, Sn, As, Se, Te que frecuentemente se encuentran como trazas en los aceros. Debido a sus graves consecuencias en aplicaciones ingenieriles, la fpr ha sido objeto de estudio en los últimos 40 años.

Se pueden distinguir dos regímenes de tratamientos térmicos conducentes a la fragilización por revenido. El primer tipo ocurre en aceros con alta tensión de fluencia . Después de un tratamiento de austenitización y templado, la martensita es revenida por tiempos cortos (~ 1 h) a bajas temperaturas (< 400°C). Debido a que esta fragilización ocurre después de un solo tratamiento de revenido, es denominado fragilización por revenido de un paso, tradicionalmente conocido como fragilización de 350°C. Siguiendo a la segregación en la fase austenita, la precipitación de carburos juega un rol importante en este tipo de fragilización [12]

El segundo tipo de fragilización es de dos pasos y es frecuentemente observado si los aceros revenidos son isotérmicamente envejecidos en el rango de temperatura de 350-600

°C o enfriados lentamente después del revenido. Puesto que la pérdida en tenacidad se anula durante un revenido por arriba de 600°C pero debajo de la región  $\alpha$ - $\gamma$ , y ocurre nuevamente en un revenido en el rango mencionado de 350-600 °C, es frecuentemente llamado fragilización por revenido reversible.

Los resultados de estudios concernientes a la fpr de dos pasos pueden resumirse como sigue:

- 1) La temperatura de transición dúctil-frágil depende directamente de la concentración de impurezas (P, Sb, Sn, etc.) en los bdg. La cantidad de segregación depende fuertemente de la composición total del sistema.
- 2) Con temperaturas de envejecimiento decrecientes, la concentración de impurezas en los bdg crece. Sin embargo los tiempos de envejecimiento devienen un factor crecientemente determinante a bajas temperaturas.

La segregación de impurezas a superficie e interfases está reconocida como uno de los factores más importantes que determinan las propiedades y el comportamiento de los materiales durante la fabricación o en el servicio de los mismos. A la fpr ya mencionada, se puede agregar el efecto sobre el desarrollo de textura, o el comportamiento a la corrosión, catálisis, etc. Así por ej. en aceros de baja aleación, la segregación de Sb a bdg produce fpr. Sin embargo se ha reconocido que pequeñas adiciones de Sb (0.01 – 0.05 at%) en aceros al Si provocan una substancial mejora de la textura conduciendo a una reducción de pérdida de energía en núcleos magnéticos que utilizan dicha aleación; este efecto también es atribuido a la segregación.

El fenómeno de fpr fue estudiado en sistemas complejos multicomponentes, en materiales reales con múltiples fases presentes, como es el caso de los aceros y también en aleaciones modelo binarias o ternarias simplificadas de pureza intermedia o de ultra alta pureza. Posteriormente, con el advenimiento de modernos procesos de fabricación de aceros y la aparición de aceros de baja aleación con “muy bajo contenido” de cada elemento, las aleaciones de ultra alta pureza dejaron de ser simplemente modelos. Los mecanismos identificados en ellas son ahora de directo interés tecnológico.

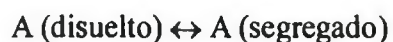
Los metales puros han sido frecuentemente los únicos adecuados para identificar y dilucidar los mecanismos elementales de segregación y fragilización. Inversamente, mucho

cuidado se debe tomar cuando se interpretan resultados en aleaciones complejas sobre la base de resultados obtenidos con aleaciones más simples, ultra-puras. Este es el caso de la segregación interactiva y/o competitiva al borde de grano. Un número de resultados experimentales ha mostrado que la segregación de varios componentes no son casi nunca independientes unos de otros; algunos incrementan mientras otros impiden la segregación de un dado elemento. Este comportamiento complejo ha sido atribuido [13] a interacciones químicas en la interfase y en el volumen, o a la competición por sitios atómicos interfaciales entre las varias especies segregantes.

El Fe y los aceros son casos de particular importancia, en los cuales algunos elementos no-metálicos (por ej. P, S) fragilizan mientras otros (por ej. C, B) tienen el efecto contrario en los bordes de grano, y en los cuales la mayoría de las adiciones metálicas (Mn, Ni, Cr, Mo, Ti) también juegan un rol en el proceso de fragilización. Mucho esfuerzo teórico y experimental se ha dedicado a este fenómeno debido a su importancia tecnológica.

### **III.2.1 Fundamentos de la segregación a la superficie y a los bordes de grano**

La mayoría de los elementos que disuelven en el Fe tienden a enriquecerse a temperaturas elevadas en superficies, bordes de grano e interfases, estableciéndose a temperatura suficientemente alta una distribución de equilibrio.



Existen diferentes fuerzas motrices para alcanzar dicha segregación de equilibrio:

1. las uniones libres en la superficie o en la interfase pueden ser saturadas por interacción con los átomos A.
2. la superficie del Fe puede ser cubierta con una capa de átomos A que tiene una energía superficial menor que la inicial superficie del Fe.
3. la liberación de átomos A desde la solución en el volumen conduce a una liberación de energía elástica, especialmente en el caso de átomos intersticiales o sustitucionales mayores que los átomos de Fe.

Este último efecto es ciertamente válido para As, Sb y Sn puesto que dichos elementos tienen átomos grandes que causan una tensión en la red del Fe e incrementan su parámetro de red.

En realidad, todo proceso de segregación de equilibrio debería conducir a una disminución de la energía superficial (o energía interfacial) de acuerdo a la ley de Gibbs:

$$\frac{d\gamma}{d \ln a_A} = -RT \Gamma_A \quad \text{III-7}$$

donde  $\gamma$  es la energía superficial,  $a_A$  la actividad termodinámica de la especie segregante  $A$  y  $\Gamma_A$  la concentración superficial (mol/cm<sup>2</sup>),  $R$  la cte. de los gases y  $T$  la temperatura en K.

En muchos casos la segregación de un soluto  $A$  en la interfase  $\Phi$  puede describirse, para una solución binaria ideal, con la isoterma de Langmuir- McLean [14]

$$\ln \frac{\Theta_A}{1 - \Theta_A} = -\frac{\Delta H_A}{RT} + \frac{\Delta S_A}{R} + \ln x_A \quad \text{III-8}$$

que describe la segregación a un número limitado de sitios los cuales conducen a un cubrimiento máximo  $\Gamma_A^{sat}$  cuando todos los sitios están ocupados, con una energía libre  $\Delta G_A$  que es independiente del cubrimiento, siendo  $x_A$  la concentración de la especie segregada.

Entonces, si el grado de cubrimiento está definido por:

$$\Theta = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_A^{sat}}$$

tomando la expresión III.8 y llamando  $\Theta_A$  al factor de cubrimiento de la especie  $A$ , se tiene:

$$\frac{\Theta_A}{1 - \Theta_A} = x_A \exp(-\Delta G_A / RT) \quad \text{III-9}$$

con

$$\Delta G_A = \Delta H_A - T \Delta S_A \quad \text{III-10}$$

La ecuación de Langmuir-McLean se usa para deducir la entalpía y la entropía de segregación a partir de mediciones de  $\Theta_A$  a una concentración  $x_A$  constante en el volumen de la especie segregante, en función de la temperatura (Fig.III.3). Tales mediciones se hicieron para la segregación superficial de C, Si, N, P y S sobre Fe y P, Sb y Sn para la segregación en bordes de grano, medidas por AES (Auger Electrón Spectroscopy). En el caso de bordes de grano, después de recocer las muestras por un tiempo suficiente a elevada

temperatura, se introducen en un sistema de ultra alto vacío y se fractura in-situ por impacto o por ensayo de tracción. El análisis de las caras de la fractura intergranular da la concentración en los bordes de grano, asumiendo que el contenido de impurezas A se distribuyó igualmente a ambos lados después de la fractura. En bordes de grano es posible obtener cubrimientos mas bien altos; para Fósforo en ferrita se ha observado hasta cerca de una monocapa de cubrimiento.

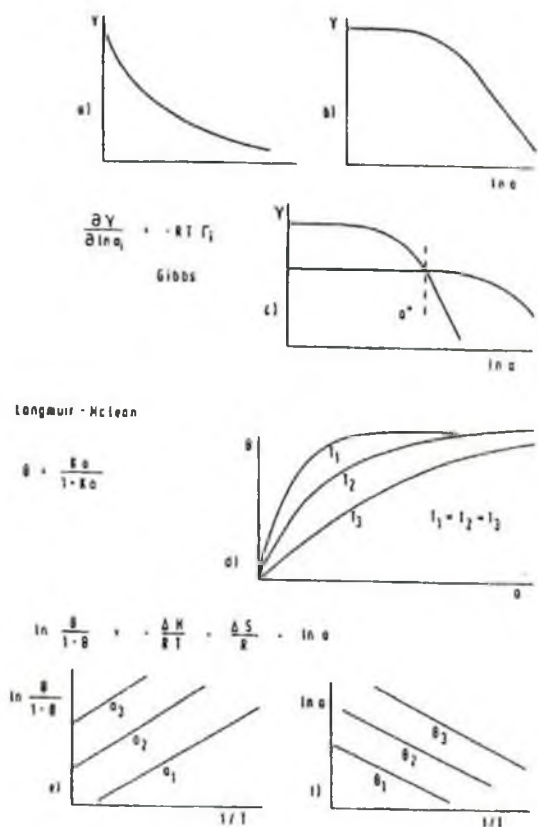


Fig.III.3.Diagramas esquemáticos. Isotermas de Gibbs (a-c). Isotermas de Langmuir-Mc Lean (d-f)  
a) Energía superficial  $\gamma$  vs actividad  $a$  del elemento segregado A  
b)  $\gamma$  vs  $\ln a$   
c) Se representa a una estructura cristalina con distinta orientación con diferentes energías superficiales, diferentes grados de segregación y diferentes grados de cubrimiento.  
d) Grado de cubrimiento  $\Theta$  vs la actividad de absorción o de segregación del elemento A.  
e) Concentración del elemento A para cada actividad a constante.  
f)  $\ln a$  Vs  $1/T$  para  $\Theta$  constante

Más información sobre las especies segregadas se obtiene por XPS (Espectroscopia de fotoelectrón) que da el estado de ionización de los iones y la transferencia de carga entre el sustrato y el átomo segregado.

En sistemas ternarios en el caso de que dos elementos segreguen simultáneamente a la superficie o a un borde de grano, hay generalmente una competición por los sitios disponibles y la cantidad relativa de ambas especies en la superficie depende de sus energías libres de segregación y de la concentración en el volumen. Casos de segregación competitiva han sido estudiados sobre la superficie del Fe para C y Si y en bdg, C-P, C-S, N-P, etc. El formalismo simple para segregación competitiva sin interacción energética adicional es el siguiente:

$$\Theta_B / (1 - \Theta_A - \Theta_B) = x_B \cdot \exp(-\Delta G_B / RT) \quad \text{III-11}$$

$$\Theta_A / (1 - \Theta_A - \Theta_B) = x_A \cdot \exp(-\Delta G_A / RT) \quad \text{III-12}$$

que pueden ser aplicados en los casos mencionados arriba.

La adición de una tercer impureza a una solución binaria de un metal puede reducir la solubilidad y aumentar la segregación de la impureza al bdg. Guttmann [15] ha mostrado que ambos fenómenos tienen una base termodinámica común que permite predecir el comportamiento de segregación en sistemas ternarios con ayuda de datos de solubilidad.

En soluciones ternarias, las interacciones químicas entre átomos solutos pueden incrementar grandemente la segregación de ambos solutos si ellos son suficientemente atractivos. Este es el caso de aceros que sufren fragilización por revenido donde aditivos metálicos de transición "M" (Ni, Cr, Mn, V, Ti, etc.) e impurezas "I" (Sb, P, As, Sn, etc.) exhiben una fuerte interacción atractiva respecto al Fe, lo que incrementa grandemente su segregación comparada con los sistemas binarios Fe+I y Fe+M. Guttmann [13,15] enfatiza la ligazón entre solubilidad limitada y la potencia para segregar en tales sistemas ternarios. Puesto que ambos fenómenos expresan la tendencia de la solución sólida a rechazar la impureza, primero segregándola y luego precipitándola, ellos deben tener algún parámetro en común. Es lo que Guttmann llama coeficiente de interacción  $\alpha_{MI}$  : energía de interacción química relativa entre átomos de solutos I y M con respecto al solvente Fe. Siendo  $\alpha_{MI}$  el coeficiente de interacción entre el elemento aleante y la impureza,  $\alpha_{FeI}$  el

coeficiente de interacción entre el elemento base (Fe) y la impureza y  $\alpha_{FeM}$  el coeficiente de interacción entre el aleante y el Fe se tiene:

$$\alpha'_{MI} = \alpha_{MI} - \alpha_{FeI} - \alpha_{FeM} \quad \text{III-13}$$

Cuando se clasifican los elementos Ni y Cr de acuerdo con su tendencia a incrementar la segregación de las impurezas, se encuentra el mismo orden que tienen para el efecto de bajar la solubilidad, consistentemente con el incremento del valor de  $\alpha'_{MI}$ . En aceros con P como impureza, la segregación es mucho mayor con adiciones de Cr que con Ni, mientras la inversa es cierto cuando se encuentran presentes impurezas de Sb. Mas aún, la segregación de Sb es más incrementada por el Ni que la segregación del P, consistentemente con el hecho de que  $\alpha'_{NiSb} > \alpha'_{NiP}$ .

Los elementos fuertemente formadores de carburos tienen un efecto sobre la segregación y precipitación de "I" mucho más fuerte que lo esperado puesto que la mayoría de las observaciones sobre fragilidad por revenido han sido hechas en aceros donde la mayor cantidad de esos elementos está precipitada como carburos. Por ej. Ti ha mostrado reducir drásticamente la segregación de Sb en aceros con Ni-Cr con muy bajo contenido de C. Guttman ha sugerido que el compuesto Ti-Sb (estructura Ni-Sb) es estable (similar a  $Ti_3P$ ) y que puede haber ocurrido la precipitación de la impureza. Más aún, ha notado que la interacción Fe-Ti es muy fuerte; es posible que para solutos metálicos con fuerte interacción con el solvente Fe, algunos tipos de clusters se puedan formar en la matriz (ha sido mostrado que ocurre con Mo y W) y ellos podrían atrapar los átomos I, por lo tanto reducir su segregación. En adición, si  $\alpha_{FeM}$  deviene similar a  $\alpha_{MI}$ , la segregación es reducida a través de la reducción de  $\alpha'_{MI}$  [13,15]. Otra interpretación supone que el Sb puede ser atrapado por precipitados en Fe de TiC. Una dispersión densa de TiC, producida por implantación iónica y recocidos a 600-700 °C atraparon al Sb. Recocidos continuos condujeron a una liberación lenta de Sb en la matriz en un proceso de difusión y atrapamiento. El Sb está presente en la interfase TiC/ferrita y no en el TiC, la entalpía de unión es -35,6kJ/mol. Esta segregación interfacial puede proveer un medio de mantener Sb lejos de los bdg en los aceros ferríticos suprimiendo la fragilización.

**III.2.2. Mecanismos involucrados en la segregación interfacial**

En la literatura sobre la fragilización por revenido hay abundantes propuestas acerca de los posibles mecanismos.

Competición de sitios: Las dos especies que pueden segregar pueden competir por sitios en la interfase. Entonces, el elemento más activo en la superficie (el que tenga mayor  $\Delta G_i^\circ$  - energía de segregación intrínseca-) ocupará preferencialmente los sitios disponibles en los bordes de grano, reejctando al otro elemento de la superficie. Este mecanismo ha sido muy usado para explicar casos de comportamiento antagónico de segregación (por ej. P+C [16] Fig.III.4, P+B, S+C, S+N en Fe) a pesar de tener varios inconvenientes. En particular, estos átomos en estos pares antagónicos tienen tamaños muy diferentes, por lo que nunca ocupan el mismo tipo de sitios (sustitucional e intersticial, respectivamente) en el volumen de Fe- $\alpha$  y esto parece cierto también para los bordes de grano. Más aún, un número de sistemas donde la segregación competitiva podría esperarse debido a la naturaleza similar (sustitucional) ocupada por los dos solutos, exhibe un comportamiento opuesto: la segregación de ambos elementos crece cuando la concentración de uno de ellos crece Fig.III.5 [16]. Por lo tanto, se debe considerar un mecanismo alternativo o adicional.

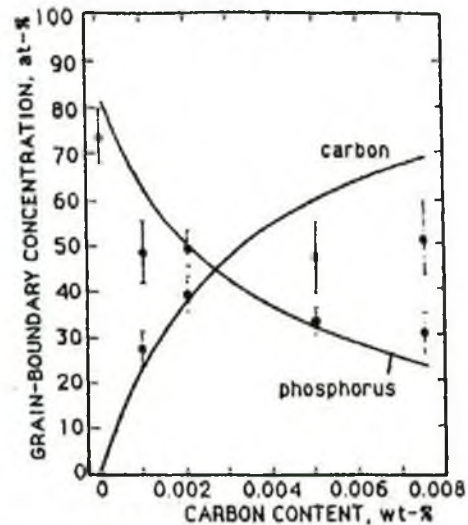


Fig.III.4. Influencia del contenido de C sobre la segregación de P y C en bdg en Fe-0.17%P a 873 K

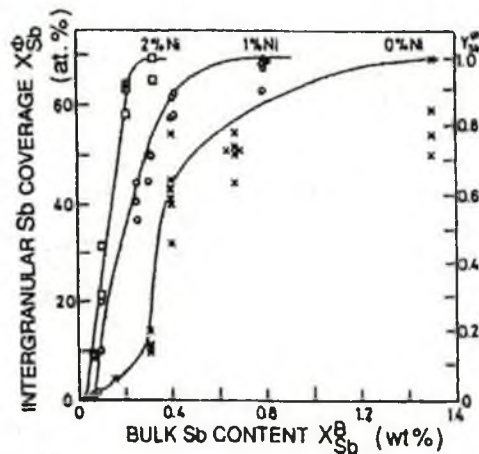


Fig.III.5. Influencia del Ni en la segregación isotérmica intergranular del Sb en Fe de alta pureza a 823 K.

Interacciones químicas: En general las soluciones en las que ocurre segregación están muy lejos de la condición ideal; los átomos interactúan químicamente entre ellos en el volumen, y también en los bordes de grano. Fowler citado en [16] ha mostrado usando una aproximación para soluciones regulares, que la interacción entre átomos modifica fuertemente la segregación. Su aproximación consiste en considerar las actividades en lugar de las concentraciones en el volumen y en la interfase; ha sido extendida a sistemas ternarios. Esto introduce un término químico “ternario”  $\alpha'_{ij} X_j^\Phi$  en las energías libres de segregación. Surge del balance de la energía por pares entre los átomos de las 3 especies: los dos solutos (i,j) y el solvente. Simplificadamente, donde sólo este término ternario es retenido, la energía libre de segregación será:  $\Delta G_i = \Delta G_i^\circ + \alpha'_{ij} X_j^\Phi$ .

- Interacciones preferencialmente atractivas entre i y j ( $\alpha'_{ij} > 0$ ) aumenta sus segregaciones respectivas con respecto a aquéllas en los dos sistemas binarios. Cuando la interacción atractiva i-j es suficientemente alta, el soluto más concentrado puede atrapar al constituyente menor en la matriz en la forma de pares atómicos, clusters o precipitados, dificultando su segregación. La competición entre estos dos procesos, co-segregación aumentada y remoción (scavenging) puede dar lugar a situaciones complejas que dependen de todos los otros parámetros del sistema.
- Interacciones repulsivas entre i y j ( $\alpha'_{ij} < 0$ ) causa que la especie menos activa en la superficie (o sea, la que tiene menor energía de segregación intrínseca  $\Delta G_i^\circ$ ) va a segregar menos o aún, desegregar en presencia de la otra.

### **III.2.3.Evidencia experimental de segregación interactiva**

- **Co-segregación atractiva** Este tipo de segregación, según algunos autores, [16, 17, 18] se ha demostrado sin ambigüedad, tanto en bordes de grano como en superficies libre en un número de aleaciones de Fe de alta pureza. La Fig.III.5 [16] muestra que Sb y Ni aumentan mutuamente la segregación de cada uno de ellos en bordes de grano de Fe- $\alpha$ . Si no hubiera interacción entre Sb y Ni, deberían mostrar una fuerte competición entre estos dos átomos grandes sustitucionales. También se ha demostrado que P y Ti co-segregan fuertemente en

los bordes de grano del Fe- $\alpha$  y en las superficies libres. Las experiencias confirmaron el modelo cuantitativamente puesto que en cada caso la energía libre de segregación de un soluto ha mostrado variar linealmente con el cubrimiento superficial del otro elemento [16].

- **Efecto dual (co-segregación + gettering)** La fuerte afinidad I-M está ilustrada en la Fig.III.6 [16] para el caso de Fe-Mo-P. La adición de P a la

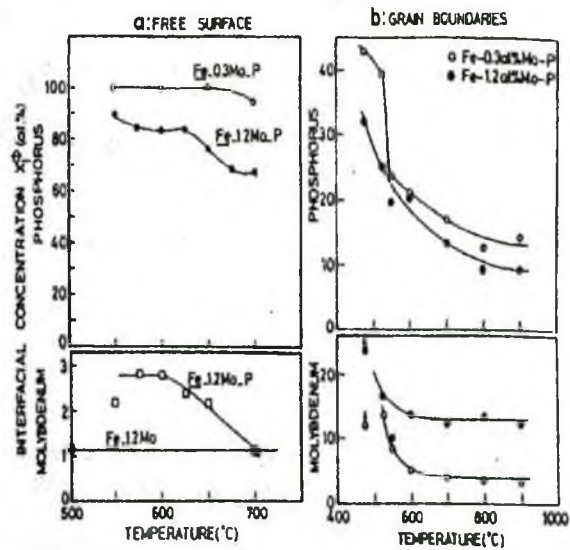


Fig.III.6.Influencia del P y Mo sobre sus respectivas segregaciones en superficie libre (a) en bdg (b) en Fe ultra puro

aleación binaria Fe-1.2at%Mo induce la segregación de Mo a la superficie libre, mientras que el incremento en el contenido en Mo desde 0.3 a 1.2 at% disminuye la del P reduciendo su concentración en solución sólida (Fig.III.6.a). En los bordes de grano (Fig.III.6.b) la remoción de P por Mo también reduce la segregación de la impureza, especialmente debajo de 550°C, pero esta segregación es suficiente para promover Mo a la interfase cuando el contenido de Mo en el volumen crece. Similarmente el Ti que co-segrega fuertemente con P a bajas concentraciones, lo atrapa eficientemente a altas concentraciones.

- **Competición de sitios vs. segregación repulsiva.** La exclusión de un segregante por otro, que ha sido observada en un número de sistemas, ha planteado la pregunta de si este fenómeno fue debido a interacción repulsiva o a competición de sitios. La mutua exclusión entre segregantes Si y C en la superficie libre de Fe ha sido atribuida generalmente al efecto de la interacción repulsiva Si-C en un modelo de segregación repulsiva, en concordancia con la predicción hecha originalmente sobre la base de un modelo de segregación interactiva. Inversamente, otros ejemplos de segregación antagónica permanecen como materia de discusión. En sistemas como Fe-P-C o Fe-P-B por ej. el mismo comportamiento ha sido interpretado en términos de segregación competitiva. En estos sistemas, sin embargo, como en Fe-Si-C, los dos átomos de soluto exhiben una fuerte repulsión mutua

(cada uno de ellos incrementan la actividad del otro) y tienen tamaños muy diferentes; por lo tanto, ocupan sitios de tipo diferente. No es inesperado, entonces, que una explicación alternativa basada en segregación interactiva con interacciones repulsivas de cuenta de los resultados igualmente bien. En adición, esto es físicamente consistente con las interacciones repulsivas en solución bien documentadas C-P, C-C y P-P expresadas en los datos disponibles de actividad para Fe sólido y líquido. La misma aproximación podría aplicarse a los modelos muy similares de segregación observados en los sistemas Fe-Sn-C, Fe-S-C y Fe-P-B [16].

### III.2.3.1 Segregación de Sn y Sb al borde de grano

La segregación en bdg en aleaciones de Fe-Sn se ha estudiado en el rango de 500-750°C hasta por 5000 horas [14]. La gran dispersión en los resultados (Fig.III.7) [14] pudo ser causada por la fuerte dependencia de la segregación de Sn con la orientación del bdg. Todos los datos han sido obtenidos para concentraciones de Sn dentro del rango de solución sólida en la fase  $\alpha$ , de modo que no se debían formar precipitados de compuestos intermetálicos. La concentración de Sn está siempre por debajo de una monocapa, en contraste con el comportamiento de segregación en superficie.

A pesar de la gran dispersión de datos, los valores para entalpía y entropía fueron calculados de acuerdo a la ec. de Langmuir –McLean (ver Fig.III.7b) dando los siguientes valores:

$$\Delta H = -22,5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S = 26 \text{ J/mol K}$$

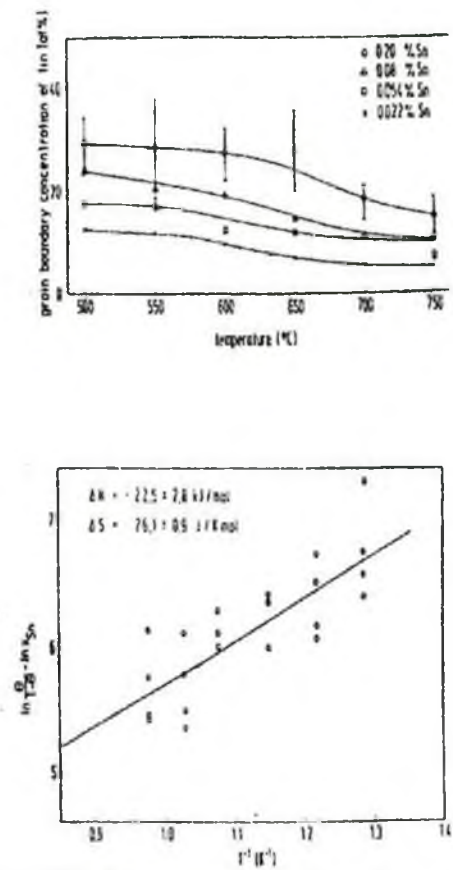
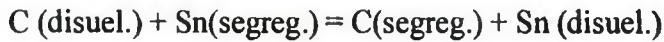


Fig.III.7.a)Concentración de Sn en bdg en una aleación Fe-Sn después de un tratamiento térmico a alta temperatura

que están en buen acuerdo con resultados previos obtenidos por E.D.Hondros and M.P Seah [19]. El valor de entalpía es relativamente bajo si se compara con el correspondiente al P:  $\Delta H = -34,3 \text{ kJ/mol}$  [20,21]; esto indica la relativamente baja tendencia del Sn para segregar al bdg. Debido a su baja entalpía de segregación, el Sn es mantenido fuera del bdg efectivamente por la presencia de C, como ocurre en los aceros al carbono (Fig.III.8.).

Un equilibrio de la competición de sitios entre Sn y C se da, de acuerdo con lo visto en III.2.3:



En presencia de algunas ppm de C disuelto, el Sn es efectivamente removido de los bdg. Sin embargo, en aceros de baja aleación, la concentración de C disuelto es reducida por la formación de carburos menos solubles con Cr y Mn. La segregación de Sn es posible si no resulta desplazado del bdg por la segregación de P. En acero para rotores, aceros al CrMoV, es aún más grave tener muy bajo contenido de P pues en aplicaciones a alta temperatura, si las segregaciones de Sn prevalecen, conducen a la formación de cavidades de creep debido a la fuerte tendencia del Sn para la segregación superficial. La segregación superficial de Sn decrece la energía superficial de poros y cavidades, estabiliza tales defectos y acelera su crecimiento.

Los valores dados arriba son promedio porque la segregación al bdg es fuertemente dependiente de la desorientación. El Sn causa endurecimiento en bdg; el exceso de endurecimiento se extiende a muchos micrones a ambos lados del bdg, también creciente con la desorientación. Este efecto está bien documentado pero no bien entendido.

En aceros al Ni-Cr fragilizados por revenido hay fuertes indicaciones (Mössbauer y TEM) de que el Sn está presente en los bdg acoplado con Ni en una fase bidimensional correspondiente a un compuesto intermetálico tal como  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  [22, 23].

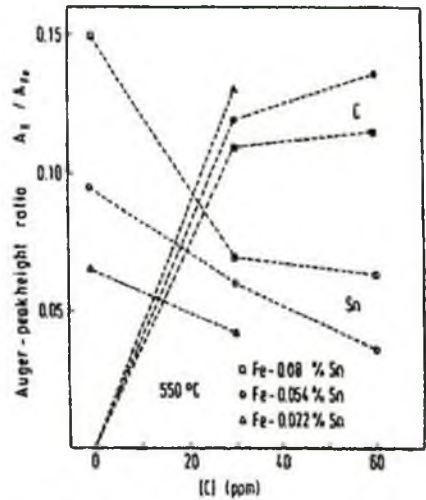


Fig.III.8.Segregación en bdg de Sn y C en aleaciones Sn-Fe-C en función de la concentración en volumen de C después del equilibrio a 823 K donde se muestra la influencia del C sobre el Sn segregado.

La segregación del Sb a bdg fue investigada en Fe-Sb y Fe-Sb-C después de equilibrarlas a temperaturas entre 550 y 750°C [24] por tiempos suficientemente prolongados. El análisis por AES calibrado sobre la base de estudios de segregación superficial muestran concentraciones interfaciales relativamente bajas (Fig.III.9.[14]) y una dispersión grande de datos. De la ec.de Langmuir-McLean se obtienen los valores:

$$\Delta H = -19 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S = 28 \text{ J/mol K}$$

Por lo tanto, la entalpía de segregación del Sb es aún menor que la del Sn, lo que enfatiza la baja tendencia del Sb para segregar a bdg. Sin embargo, aun pequeñas concentraciones de Sb en bdg causa marcada fragilidad del bdg y prevalece la fractura intergranular.

La influencia de la segregación de Sb sobre las propiedades mecánicas fue también estudiado por impactos Charpy. La temperatura de transición determinada  $T_T$  es una medida de la fragilización de las aleaciones de base Fe.  $T_T$  se ha definido como la temperatura donde se alcanza la mitad del valor de la diferencia entre el trabajo de impacto necesario para la fractura dúctil y el trabajo de impacto para la fractura frágil. Para las aleaciones de Fe-Sb un corrimiento de la temperatura de transición a mayores valores se espera con la concentración creciente de Sb en bdg. Esta suposición se verifica en la

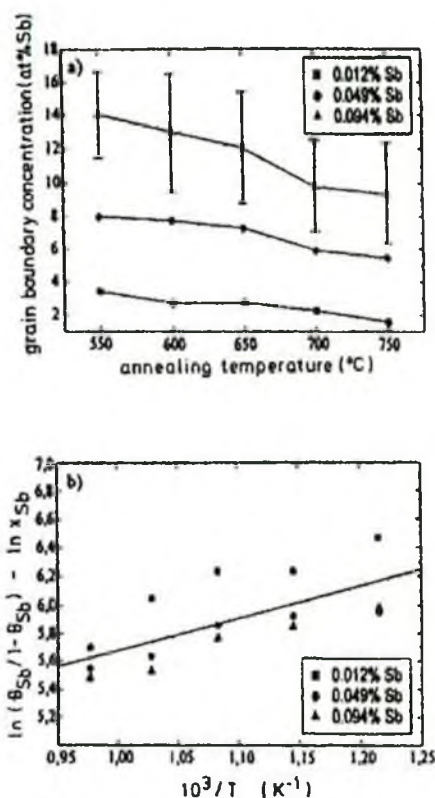


Fig.III.9.a) Concentración en bdg de Sb en aleaciones Fe-Sb b) Valores de acuerdo a la fórmula de Langmuir-Mc-Lean

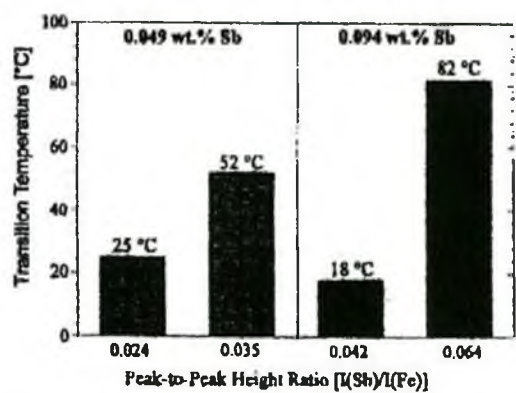


Fig.III.10. Dependencia de la temperatura de transición con la concentración de Sb en bdg para Fe-0.049wt% Sb y Fe-0.094wt% Sb.

Fig.III.10.[25]. Para cada una de las dos aleaciones investigadas, una mayor temperatura de transición se obtuvo con un cubrimiento creciente de Sb en bdg. Sin embargo, el Fe-0,094 wt% Sb revenido a 750°C mostró una temperatura de transición menor que la de Fe-0,049 wt% Sb recocida a la misma temperatura. El fenómeno observado puede ser explicado por la diferencia en el tamaño de grano promedio de estos materiales (Fe-0,049%Sb: 0,21 mm; Fe-0,094%Sb: 0,08 mm). El tamaño de grano decrece con concentración creciente de Sb, lo que conduce a mayor resistencia del material.

Una posible forma de explicar el comportamiento de fragilización por Sb es aplicando modelos de mecánica cuántica (mediante el método del cluster molecular orbital) [26]. Las principales conclusiones de estos cálculos pueden resumirse en:

- Los átomos de Sb segregados son electronegativos con respecto al Fe del metal solvente. Consecuentemente la carga electrónica es transferida desde el Fe al Sb. Esta transferencia de carga conduce a menos electrones para participar en la unión Fe-Fe y esta unión en el bdg será debilitada.

- Mediciones de XPS sobre una gran área de fractura intergranular de Fe-0,93 wt%Sb después de recocer a 600°C muestra que las energías de los electrones 3d del Sb segregado y puro son bien distintos (Fig.III.11.[25]). El corrimiento de energía de aprox. – 0,5 eV en comparación con el Sb puro indica una transferencia electrónica al Sb segregado como se espera en el modelo arriba mencionado.

También es posible explicar el comportamiento de fragilización por Sb de otra forma tomando en cuenta que los bdg frecuentemente son facetados, como se ilustra en Fig.III.12 [25]. La segregación de

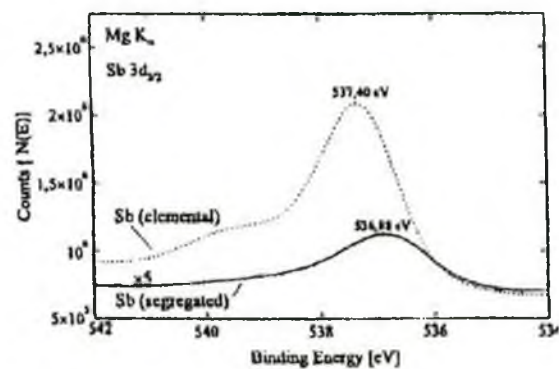


Fig.III.11.Espectro de Sb puro y Sb segregado en aleaciones Fe-Sb

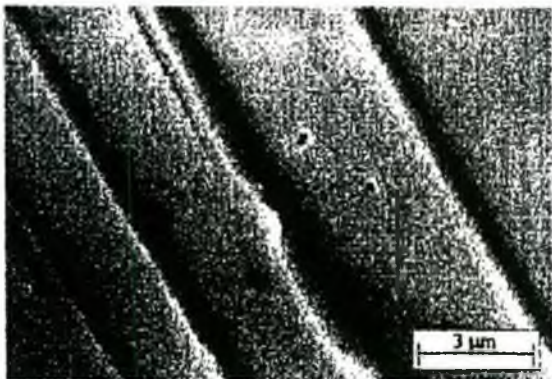


Fig.III.12.SEM de un borde de grano facetado en Fe-0.094wt% Sb después de un tratamiento térmico a 923 K

Sb induce una reconstrucción de las facetas de los granos que resultan en un decrecimiento de la cohesión del bdg. En algunas áreas intergranulares fueron detectados poros con un diámetro promedio de 2  $\mu\text{m}$  como se puede ver en la Fig.III.13 [14]. Un mapa obtenido con SEM en la misma área muestra el enriquecimiento de Sb en el interior del poro. La segregación de Sb favorece ciertamente la formación de tales poros pues su segregación superficial causa un pronunciado decrecimiento de la energía superficial y tales poros intensificarán la fragilización observada del material.

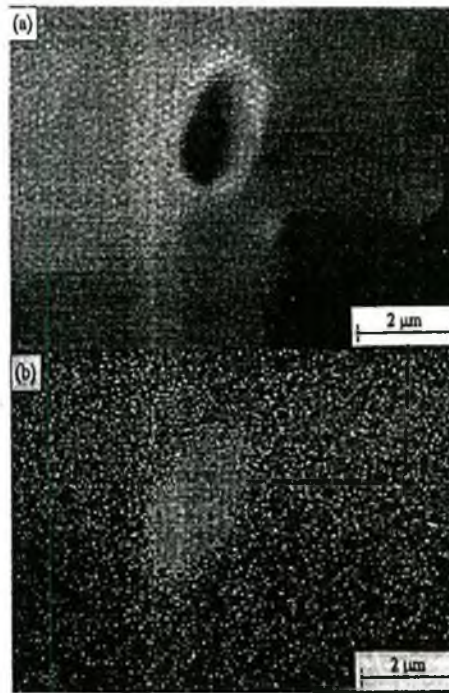


Fig.III.13.a) Poro en un bdg facetado en Fe-0.094wt%Sb después de un recocido a 873 K. b) Escaneo AES de Sb

En lo que respecta a la segregación de As en borde de grano no se ha encontrado información en la búsqueda bibliográfica realizada.

### III.2.3.2. Aleaciones Fe-C-Sb

Para estudiar el efecto del C sobre el Sb en la segregación a bdg se han investigado muestras con diferente contenido de Sb y C. El Sb segregante es efectivamente desplazado del bdg por el C; pequeñas concentraciones de C disuelto (< 60 wt ppm) pueden mover el desplazamiento del equilibrio hacia baja segregación de Sb y conducir a una marcada reducción de la fractura intergranular (ver Fig.III.14.a [14]). El C no sólo remueve al Sb de los bdg sino que también aumenta la cohesión de los bdg y refuerza la fractura transgranular. La mayor cohesión de estos materiales comparados con las correspondientes aleaciones de Fe-Sb se debe al hecho de que el Sb es desplazado del bdg por el C de acuerdo a la ec.

$$C \text{ (disuelto)} + Sb \text{ (segregado)} = C \text{ (segregado)} + Sb \text{ (disuelto)}$$

La concentración promedio de Sb en el bdg decrece con el incremento de la concentración de C en el volumen y en el bdg. Simultáneamente el % de fractura intergranular decrece con la concentración de C en el volumen creciente (Fig.III.14.b [14]).

El decrecimiento de la fractura frágil intergranular de aleaciones de Fe-C-Sb puede explicarse por los efectos siguientes:

- El Sb fuertemente fragilizante es desplazado del bdg por el C.
- El C segregado causa una mayor cohesión del bdg.

Si las interacciones energéticas entre el C y el Sb segregados son despreciadas, los fenómenos mencionados arriba pueden ser descriptos considerando solamente la competición de sitios de los dos elementos

$$\frac{\Theta_{Sb}}{1 - \Theta_{Sb} - \Theta_C} = x_{Sb} \exp\left(\frac{-\Delta G_{Sb}^\circ}{RT}\right)$$

$$\frac{\Theta_C}{1 - \Theta_{Sb} - \Theta_C} = x_C \exp\left(\frac{-\Delta G_C^\circ}{RT}\right)$$

El efecto defragilizante del C fue demostrado con test de Charpy. La Fig.III.15 [25] ilustra para ambas aleaciones Fe-Sb (0,049 wt% o 0,094 wt% Sb) revenidas a 750°C que la temperatura de transición se corre hacia valores más bajos si C es agregado a cada una de ellas. Como en el caso del Sn, en aceros al carbón no aleados el daño de fragilización por Sb es menor, habrá siempre C disuelto y segregado suficiente para evitar la segregación del Sb al bdg. Solamente para aceros aleados, en los cuales el C está unido a elementos

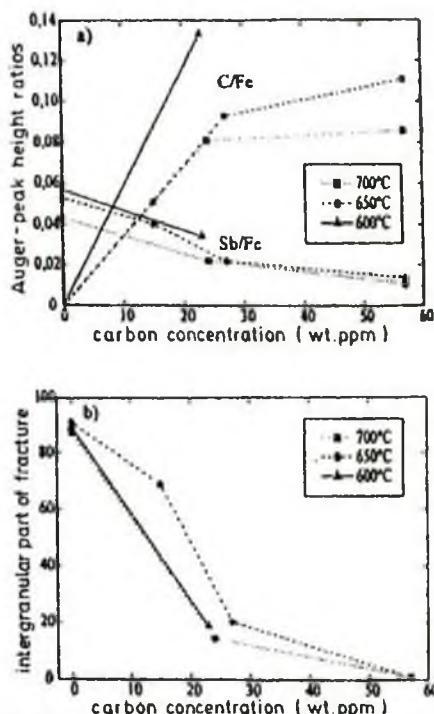


Fig.III.14.a) Segregación de Sb y C en bdg en aleaciones C-Fe-Sb después del equilibrio a diferentes temperaturas graficado en función de la concentración de C. Muestra el efecto de desplazamiento del C sobre la segregación de Sb. b) Análisis de la parte de la fractura intergranular dependiendo de la concentración de C

formando carburos (Cr, Mn, etc) la fragilización es posible durante tratamientos térmicos (TT) o el uso de aceros en un rango de altas T.

### III.2.3.3 Aleaciones Fe-Ni-Sb

Algunos autores [15, 17, 18, 27, 28] sostienen que dado que adiciones de

Ni aumentan la segregación de Sb, debe haber una interacción química atractiva entre esos dos elementos. Así, cuando la concentración de Sb en el bdg crece, atrae al Ni al bdg y viceversa produciéndose una co-segregación atractiva.

Gas, Guttman y Bernardini [17] fueron muy cuidadosos en la preparación de las distintas aleaciones y en fijar el tiempo de envejecimiento. Utilizaron materiales de ultra alta pureza de Fe, Ni y Sb. Todas las aleaciones fueron recocidas juntas en atmósfera de H<sub>2</sub> que ofrece ventajas frente a los tratamientos en vacío: la presión parcial de los gases residuales es menor, se previene la evaporación del Sb y se reduce notablemente la cantidad de residuos no deseados de C, S, O. Las muestras fueron colocadas en un Espectrómetro Auger en iguales condiciones y fracturadas in situ a baja temperatura. Las facetas de los bdg fueron identificadas y analizadas. Todas las muestras fracturaron en un modo mixto intergranular-clivaje, con la fracción de decohesión intergranular creciente con la concentración de Sb y Ni.

Retomando la Fig.III.5. [17] muestra los resultados graficados como concentración en las facetas de los bdg  $X_{Sb}^S$  en función de la concentración en el volumen  $X_{Sb}^B$ . El scatter de los puntos corresponde a las variaciones de la relación Sb/Fe entre numerosos facetas intergranulares, lo que puede deberse ya sea a la anisotropía de la emisión Auger con la orientación de las facetas o a una segregación intrínsecamente anisotrópica del Sb con la estructura del bdeg. Otra fuente de scater fue el carácter intergranular imperfecto de las superficies de fractura. Las aleaciones ternarias resultaron mucho más frágiles, áreas con máximo contenido de Sb y Ni, se encontraron mucho más fácilmente que en las aleaciones binarias. La adición de Ni aumenta considerablemente la segregación de Sb puesto que las

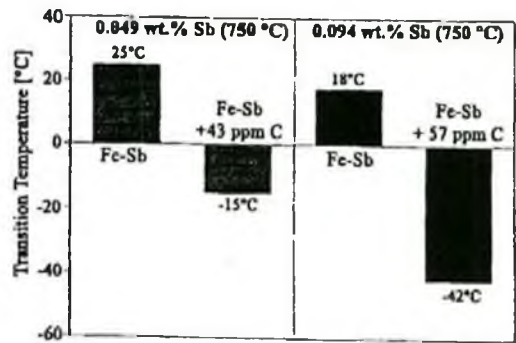


Fig.III.15. Dependencia de la temperatura de transición con la concentración en volumen de C para Fe-0.049wt% Sb y Fe-0.094wt% Sb.

curvas son de mayor pendiente y que la concentración de Sb en el volumen para la cual se alcanza la saturación en los bdg decrece cuando el contenido de Ni aumenta. También se observa que el máximo valor de  $X_{Sb}^S$  crece con el contenido de Ni.

Otro argumento propuesto por Gutmann [15] es que el Ni probablemente no segregaría a menos que fuese estimulado por la segregación del Sb. Sin embargo este efecto no pudo reproducirse en estudios posteriores realizados por Briant y colaboradores [26, 29, 30, 31, 32] y Grabke y colaboradores [14, 33, 34, 35].

Briant and Ritter [29] estudiaron aleaciones binarias Fe-Sb y ternarias monofásicas Fe-Ni-Sb y aceros de baja aleación con Ni-Cr. La cantidad segregada a bdg fue medida por AES. Obtuvieron resultados que están en acuerdo con otros en la literatura [13, 17, 36, 37, 38] en lo que se refiere a que el Sb segrega a los bdg en Fe y que esta segregación es aumentada por la presencia de ciertos elementos aleantes. Sin embargo proponen que ese aumento se debe al efecto que el elemento aleante tiene sobre la actividad del Sb en el Fe y que el modelo de Guttmann es insuficiente. En estudios realizados en Fe-Sb y Fe-Ni-Sb a 560°C observaron un aumento de la segregación de Sb con el contenido de Ni y que el Ni también segrega al bdg, siendo su segregación solamente levemente afectada por la presencia de Sb. Para aceros de baja aleación al Ni-Cr [29,32] concluyeron que la segregación de Sb es una función compleja de la composición total de la aleación. Cuando el Mn está presente en esos aceros causa precipitación de un antimoniuro y reduce grandemente la segregación del Sb.

La explicación de Briant y colaboradores es que, dado que el Sb segrega en Fe y que la cantidad aumenta con la concentración creciente de Sb en el volumen, *la concentración en el bdg crece cuando la actividad del Sb en solución en el Fe crece*. Por lo tanto, toda adición de aleante que incremente la actividad del Sb en solución debería también incrementar la segregación al bdg. Deducen que el efecto del Ni debe ser elevar el coeficiente de actividad del Sb en solución. Por consiguiente, es de esperar que si la actividad del Sb fue mantenida por debajo de  $a_{Sb}^*$  - actividad en equilibrio con el precipitado-, adiciones de Ni deberían incrementar la segregación del Sb puesto que afecta

al coeficiente de actividad del Sb, pero no causa precipitación. Una vez que la precipitación ocurrió, la actividad del Sb en solución sería siempre  $a_{Sb}^*$  y el Ni no tendría efectos posteriores sobre la segregación del Sb. En las aleaciones ternarias Fe-Ni-Sb investigadas, el Sb estuvo siempre en solución. Adiciones de Ni deberían por lo tanto incrementar el coeficiente de actividad del Sb por encima del valor en las aleaciones binarias Fe-Sb, y por lo tanto, el aumento de la segregación que observaron es razonable.

No está claro de mediciones de solubilidad, el efecto que el Sb tiene sobre la actividad del Ni en Fe. Sin embargo, el hecho de que el Sb no parece cambiar grandemente la cantidad de segregación de Ni sugiere que el efecto es pequeño.

Al analizar aceros de baja aleación, multicomponentes, la aplicación directa de esas ideas a la segregación de Sb demuestra un comportamiento mas bien complejo. La actividad del Sb en solución dependerá de las actividades de los otros elementos en solución. Por lo tanto, para interpretar esos datos se necesitaría conocer el efecto de cada elemento aleante sobre el coeficiente de actividad del Sb. Se sabe que el Cr baja la solubilidad del Sb en Fe y por lo tanto adiciones de Cr tenderían a elevar el coeficiente de actividad del Sb en Fe como lo hace el Ni [39, 40]. Desafortunadamente no hay información sobre los otros elementos. Un argumento similar vale para la segregación del Ni.

El efecto de la baja concentración de C sobre la segregación de Sb se explicaría de dos formas: o bien, la baja concentración de C podría incrementar la actividad del Sb en Fe, pero no hay evidencia en ese sentido ni en el contrario. O bien, el menor contenido de C redundará en un aumento de la cantidad de Cr en solución puesto que habrá menos Cr en los carburos precipitados. La cantidad aumentada de Cr en solución aumentará la actividad del Sb y, por ende, su segregación. Cuando graficaron todos sus datos de segregación de Sb en función del contenido de C, vieron claramente que cuando aumenta dicha concentración, disminuye la cantidad segregada de Sb. Mulford [37] tiene una observación similar.

En un acero que contenía Mn, lo que causa la precipitación de un antimoniuero de Ni-Mn dentro de los granos, observaron muy pequeña cantidad de Sb segregada, lo cual es razonable dado que la precipitación ocurre a muy baja concentración o actividad de Sb, por lo que la actividad del Sb en equilibrio con el precipitado debe ser también muy baja.

Las ideas discutidas por Briant y colaboradores han provisto una descripción termodinámica macroscópica de lo que ocurre en estos sistemas. No proveen una visión del proceso atómico involucrado en la segregación. Sin embargo, consideran en más detalle como puede ocurrir la segregación del Sb a nivel atómico. Cuando el Sb reside en una posición sustitucional en la matriz, está en un cierto mínimo de energía local (Fig.III.16.a) [29]). Sin embargo, como el Sb es un átomo grande y tiende a formar uniones con coordinación diferentes a las encontradas en el Fe bcc [41,42], cuando en su camino de difusión encuentra un bdg es muy probable que permanezca allí porque estará en un mínimo de energía menor Fig.III.16.b). Si un elemento aleante tal como Ni se añade a la matriz, la solubilidad del Sb disminuye y el mínimo de energía en la matriz aumenta. Este incremento tiene el efecto de transformar el bdg en una trampa aún más fuerte.

Briant y Messmer [26] han efectuado cálculos de orbitales moleculares que no muestran una atracción preferencial entre Ni y Sb sobre la correspondiente a Fe y Sb. Usaron un método de cluster de orbitales moleculares. Para ello primero determinaron la geometría del cluster. El cluster usado para todos los cálculos es un tetraedro (Fig.III.17. [26]), que es el más simple que se puede encontrar en un bdg. En

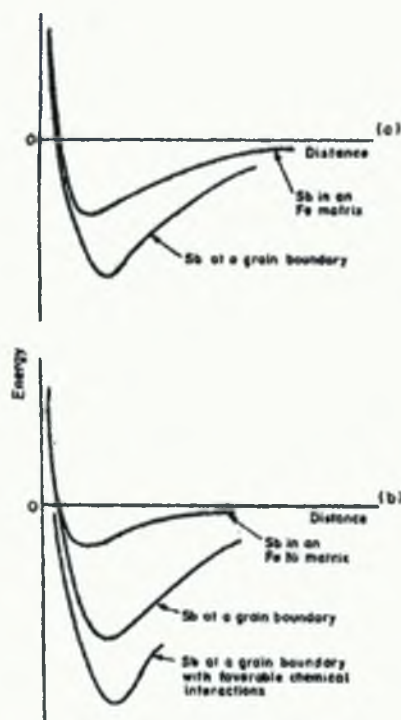


Fig.III.16. Diagrama esquemático que muestra la energía relativa mínima del Sb en diferentes aleaciones

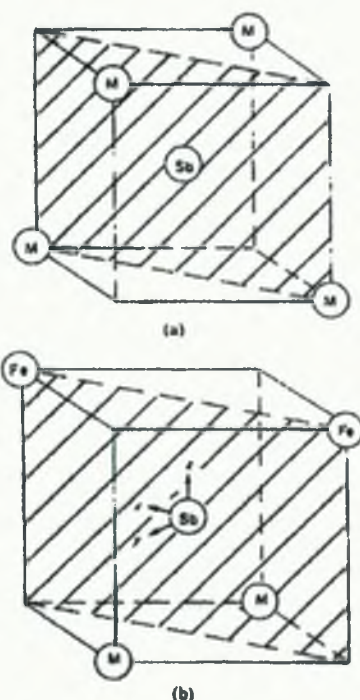


Fig.III.17. El tetraedro. a) Arreglo atómico utilizado para clusters binarios. b) Arreglo atómico utilizado en cluster ternarios

todos los cálculos el Sb fue puesto en el centro y los átomos metálicos en los vértices. Las composiciones analizadas fueron:  $\text{Fe}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Sb}$ ,  $\text{Cr}_4\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Sb}$  y  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{Sb}$ . Aunque se supone siempre en el cluster que el centro es una posición intersticial, dado el tamaño del Sb lo ubican en una posición sustitucional. Llegaron a las siguientes conclusiones:

- 1) Sb es electronegativo respecto a los metales de transición que fragiliza. El toma electrones de los metales que lo rodean. Esta transferencia de carga deja menos electrones para participar en la unión metal-metal y la debilita.
- 2) La intensidad de la fragilización es afectada por la presencia de elementos aleantes en sistemas multicomponentes. En particular, la adición de Ni y Cr.
- 3) Sb tiene una atracción preferencial con el Fe por encima del Ni o Cr. Por lo tanto, la segregación de Ni a los bdg y el aumento de la segregación de Sb causado por adiciones de Ni al Fe no pueden ser explicadas por una interacción atractiva del Sb con el Ni por encima de la que tiene con el Fe.

En un estudio posterior, Briant [31] llegó a las siguientes conclusiones

1. Un incremento en la concentración de Sb en Fe causará un incremento en la concentración de bdg. Inicialmente, el incremento es rápido. Sin embargo, cuando el límite de solubilidad para la precipitación de un antimoniuro se aproxima, el incremento en la segregación con el aumento de la concentración en el volumen disminuye, esencialmente se alcanza un plateau. Aumentando la concentración de Ni en el volumen también aumenta la segregación del Sb.
2. Cuando la concentración de Sb en el volumen aumenta, no hay inicialmente un efecto sobre la segregación de Ni, sin embargo, a concentraciones suficientemente altas, causa un incremento en la segregación del Ni. En el límite de solubilidad, la segregación de Ni alcanza un plateau.
3. El precipitado que se forma una vez que se excede el límite de solubilidad es  $\text{NiSb}$ .
4. Todos estos resultados pueden explicarse por el efecto mutuo entre Ni y Sb sobre la solubilidad de cada uno de ellos en Fe. El argumento basado sobre la cosegregación no es consistente con todos los resultados.

Por último Briant en [30] llega a la conclusión que las adiciones de Cr al Fe-Ni dopado con Sb no afectan la segregación del Sb al bdg. Sin embargo, las adiciones de Cr aumentan la segregación del Ni. Lo explica por el efecto del Cr sobre la actividad del Ni y del Sb en el Fe.

Aunque la interpretación de Briant es algo diferente de la de Guttman, el formalismo de este último puede ser apropiado. El modelo de Guttman se basa en la teoría de solución regular y hace uso del parámetro standard  $\alpha$  para describir la interacción entre pares entre elementos en solución. Siempre se asumió que si  $\alpha$  es positivo hay una interacción química atractiva y que si es negativa, la interacción es repulsiva. La diferencia con Briant es en la interpretación de  $\alpha$ . Este parámetro tiene contribuciones de muchos términos que contribuyen a la energía libre total del sistema; interpretarlo estrictamente en términos de la atracción o repulsión de pares es probablemente incorrecta. En realidad, algunos trabajos han demostrado los peligros de pensar en interacción de pares en sistemas ternarios o de mayor orden [26, 43]. Más correcto sería reconocer que la actividad de cada elemento es afectada por la composición total del sistema y que los efectos de otros elementos sobre la actividad de uno, que podría ser representado por el término  $\alpha$ , no pueden fácilmente ser explicados en un modo atomístico.

La comparación de los resultados de Briant con otros trabajos de la literatura es difícil de hacer debido a la diferencia en aleaciones, en contenidos de Sb y en los tratamientos térmicos. Estudios interesantes son: Gas [17, 44], Guttman [15, 16, 18, 45], Bernardini [46] y Mulford [37]. Gas estudió Fe-Sb de alta pureza y Fe-Sb-Ni. En la Fig.III.5. se grafica el contenido de Sb en el bdg en función del contenido en el volumen. Se observa que cuando se aproxima el límite de solubilidad del Sb en Fe, el cambio en la cantidad de Sb en el bdg se hace muy pequeño. Este resultado es consecuencia de la actividad del Sb en solución que se aproxima a  $a_{Sb}^*$ . El estudio de Mulford et al [37] compara la segregación en aceros de bajo C y alto C. En los aceros de alto C se observó menos segregación de Sb que en el de bajo C. Además, en el de alto C, mucho del Cr estaba precipitado como  $Cr_7C_3$ . Por lo tanto, en aleaciones de bajo C más Cr estuvo en solución, la actividad del Sb fue mayor y, en consecuencia, mayor segregación fue observada. Este resultado subraya la muy

compleja química que existe en los aceros multicomponentes y es idéntica al resultado obtenido por Briant.

En el caso de Grabke y colaboradores, la influencia del Ni sobre la segregación de Sb al bdg fue estudiada para dos aleaciones de Fe-Ni-Sb. Espectros Auger tomados en áreas intergranulares indican el enriquecimiento de Sb y Ni [24]. La dependencia de la temperatura de la segregación de equilibrio de Sb y Ni contradice resultados previos de otros autores. No hay evidencia de cosegregación de Sb y Ni o de que la segregación de Sb esté aumentada por la presencia de Ni, como fue observado por otros autores. Para una aleación de Fe-0,53 wt% Ni- 0,049 wt% Sb la concentración de Sb en el bdg es aproximadamente la misma para todas las temperaturas así como para la misma aleación sin Ni y por consiguiente, no es aumentado por la presencia de Ni. Adicionalmente, la cantidad de Ni segregada es siempre la misma a todas las temperaturas. Estudios de AES en Fe-2.85 wt% Ni- 0,049 wt% Sb ilustran que la cantidad promedio de Sb es menor que en el Fe-0.53 wt% Ni- 0,049 wt% Sb. La concentración de Sb en el bdg crece con temperatura de recocido decreciente, pero el comportamiento del Ni es levemente diferente. Después de crecer la segregación con temperatura decreciente, la segregación al bdg de Ni decrece a 600°C. Consecuentemente, el modelo de Guttman [13, 15, 16] de cosegregación no se sostiene, según estos autores, para el sistema Fe-Ni-Sb.

Fue también afirmado [13, 15, 16] que la presencia del Ni aumenta el comportamiento fragilizante del Sb. Impactos Charpy con aleaciones Fe-Ni-Sb revenidas a 750°C muestran resultados diferentes (Fig.III.18.[24]). La temperatura de transición de Fe-0,049 wt% Sb y Fe-0.53 wt% Ni-0,049 wt% Sb es aproximadamente la misma, mientras que la temperatura de transición de Fe-2.85 wt% Ni- 0,049

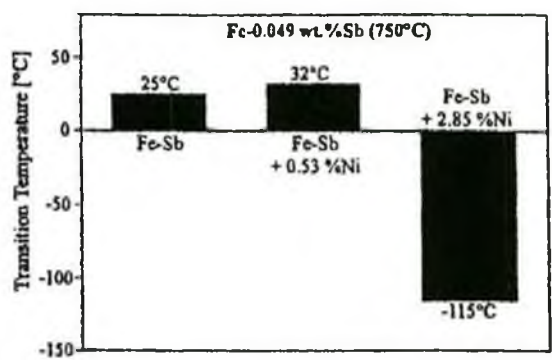


Fig.III.18. Dependencia de la temperatura de transición de acuerdo con la concentración en volumen de Ni para Fe-Ni-0.49wt%Sb después de un recocido a 1023 K.

wt% Sb decrece a un valor que es típico de materiales dúctiles. Respecto a este resultado, el efecto defragilizante del Ni puede ser explicado por los siguientes efectos:

- a) La presencia de Ni promueve el refinamiento de grano.
- b) El decrecimiento de la segregación de Sb puede deberse a la segregación de Ni.

Además de los modelos vistos hasta aquí (co-segregación [13, 15, 16, 17, 37, 46], decrecimiento de los límites de solubilidad de las impurezas o la disminución de C libre en el acero [43, 29, 30, 31, 14, 35]), más recientemente, las bases físicas de la fragilización se explicaron, para el caso del P en Fe, sobre la base de teoría electrónica, por decohesión en el bdg producido por ciertas impurezas [47].

Sin embargo queda lo siguiente por responder:

- 1) ¿Porqué la segregación y la fractura intergranular ocurren predominantemente en los previos bdg austeníticos y, solamente a muy bajos niveles de C, también en nuevos bdg ferríticos?
- 2) Un TT en la región  $\alpha$ - $\gamma$  después de la austenitización pero antes del revenido puede ser usado para reducir la fragilización por revenido. Pero el mecanismo de reducción de la fragilización en este caso no está claro aún.

Además, mediciones de cinéticas como las efectuadas por Shinoda et al.[48] sugieren dudas sobre la suposición de equilibrio en la segregación en bdg así como la de una velocidad de enriquecimiento controlada por la difusión en volumen, que es lo asumido desde el trabajo inicial de McLean [49].

#### **III.2.3.4 Modelo de Demixing**

Bajo estos interrogantes, Militzer y Wieting [12] propusieron otro mecanismo para explicar la fragilización por revenido. Llegaron a la siguiente expresión para describir la cinética de la segregación  $c_i(t)$ , cuando la velocidad de enriquecimiento está controlada por

la difusión en volumen, para el caso de temperatura constante y condiciones iniciales homogéneas:

$$c_i(t) = c_i(0) + 2c_i^0 \left( D_i t / \pi \delta^2 \right)^{1/2} - \left( D_i / \pi \delta^2 \right)^{1/2} \int_0^t q_i(t') (t - t')^{-1/2} dt'$$

donde  $c_i$  es la concentración interfacial,  $D_i$  es el coeficiente de difusión efectivo,  $c_i^0$  es la concentración en el volumen, y  $\delta$  es el espesor de la capa en el caso de las superficies y la mitad del espesor del borde en el caso de bdg. Para la concentración  $q_i$  en el volumen en la capa adyacente al bdg consideraron equilibrio local de acuerdo con un modelo de Guttman [50]. Una evaluación apropiada de la velocidad de enriquecimiento por difusión en volumen requiere un conocimiento preciso de la ley de Arrhenius *tomando en cuenta especialmente la influencia del ferromagnetismo sobre la difusión*. Analizaron datos existentes en la literatura para la difusión en volumen de P en Fe que proveen una energía de activación  $Q$  muy alta y usaron los parámetros de la región paramagnética para extrapolar valores de coeficientes de difusión correspondientes a la región ferromagnética. Pero si se conociera la energía de activación correspondiente a la región ferromagnética  $Q_{\text{ferro}}$ , sería aún más alta y se podría esperar un coeficiente de difusión un par de órdenes de magnitud menor. Por lo que dedujeron que el enriquecimiento del P via difusión en volumen no parece posible en la mayor parte de los casos de fragilización por revenido. Propusieron, entonces, otro mecanismo: un demixing 2D en el bdg mismo a concentraciones casi sin cambio de la concentración de P,  $c_P$ , por debajo de 873 K, y una distribución uniforme correspondiente al estado no fragilizado por arriba de 873 K.

Aplicaron su modelo, suponiendo una interacción repulsiva en el bdg de C-P con  $\alpha_{CP} = -0.2$  eV ( $\alpha_{PP} = \alpha_{CC} = 0$ ), a los resultados experimentales de Möller et al [51] quienes estudiaron la cinética de fragilización en aceros de baja aleación NiCrMoV sometidos a distintos tratamientos de revenido. La composición química de las superficies de fractura intergranular fueron investigadas por AES después de diferentes tiempos de envejecimiento a 673, 723 y 773 K. La comparación de los tiempos de enriquecimiento observados experimentalmente con los calculados indicó que dicho proceso no podía ser controlado por la difusión en volumen que condujera a una distribución de equilibrio entre los bdg y la

matriz. Como también en el bdg la difusión de C es significativamente mayor que la del P, el demixing puede ser considerado como la formación de una fase rica en P. Muchos escalones, kinks, etc. en la capa del borde inducen una nucleación heterogénea de esta fase y por lo tanto proveen la existencia de núcleos estables. En cuanto a la ubicación de la fase rica en P, deben tenerse en cuenta algunas diferencias menores en las energías libres de segregación entre diferentes bdg, que pueden ser insignificantes con respecto a las concentraciones de equilibrio pero que son suficientes para favorecer ciertas áreas de bdg para formar la fase metastable de P como se indican en la Fig.III.19 [12]. Se espera que el camino de fractura siga esas áreas con las mayores concentraciones de P. Por lo tanto las mediciones de Auger corresponden a la concentración promedio de P  $\bar{c} = c_p$  en las áreas de bdg favorecidas. El desarrollo en el tiempo de la concentración  $c_p$  es, entonces, determinado por la difusión por bdg desde otras áreas de bdg hacia la considerada, lo que es equivalente a una difusión unidimensional en una capa finita.

Resumiendo, sus conclusiones fueron las siguientes:

- Una nueva interpretación del la fpr resulta de un demixing dentro del bdg basado en la interacción repulsiva entre C y P, mientras que una explicación de la reversibilidad debido a la difusión en volumen que determine el intercambio de la impureza entre el volumen y el bdg no puede mantenerse por razones termodinámicas así como cinéticas.

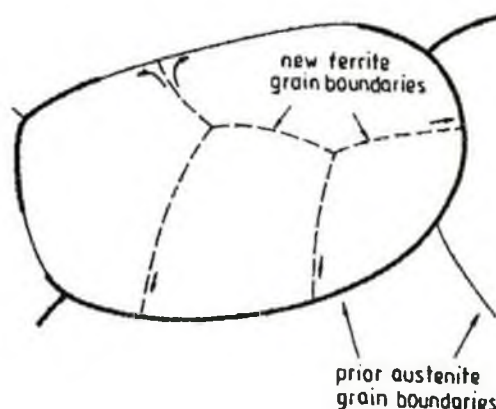


Fig.III.19.Representación esquemática de la distribución de P segregado después del demixing. Las áreas ricas en P están marcadas en líneas gruesas. Las flechas indican el movimiento del P desde los nuevos bdg ferríticos hacia los bdg austeníticos.

- Además, el modelo de demixing en el bdg soporta la fragilización preferida de los antiguos bdg austeníticos. Las energías libres de segregación en bdg ferríticos formados posteriormente deberían alcanzar aproximadamente los valores de los previos bdg austeníticos. Por lo tanto la velocidad de segregación a temperatura por arriba de la de demixing es aproximadamente la misma en ambos tipos de bordes. Pero si el demixing

ocurre, la energía libre de segregación, levemente mayor para los bdg austeníticos previos es suficiente para localizar allí los precipitados ricos en P. La localización preferida de la fase rica en C sería, entonces, los nuevos bdg ferríticos. Tal demixing a temperatura  $< 800$  K ocurre ya para concentraciones de P tan bajas como  $c_P \approx 0.1$  at%.

- El grado de cubrimiento de los bdg austeníticos previos con la fase rica en P en este modelo debería ser dependiente de la relación entre áreas de nuevos bordes ferríticos al área de bordes austeníticos. Por lo tanto, a igualdad de las otras condiciones, un grano grande austenítico es más sensible a la fpr que un grano fino.

- A pesar de ser el demixing un estado metaestable, es comúnmente observado porque llegar al equilibrio vía difusión en volumen requeriría tiempos de envejecimiento extremadamente largos.

La cinética de fragilización por Sb ha sido investigada con respecto a un posible demixing 2D, dado que se podría esperar un comportamiento similar al mostrado por el P. Krajnikov, Militzer y Wieting [28] estudiaron la segregación interfacial de impurezas competitivas en Fe-3 at % Ni-0.011 at % Sb conteniendo 20 ppm de S, 175 ppm de C, 240 ppm N y  $\sim 100$  ppm de O en solución (todas las ppm indicadas son atómicas) fragilizado y de-fragilizado. Por medio de espectrometría Auger estudiaron superficies intercristalinas fracturadas y encontraron que la segregación del Sb al bdg crece con la concentración decreciente de C en el bdg. La comparación de las cinéticas de segregación en muestras fragilizadas y defragilizadas es consistente con las predicciones del modelo de demixing, que supone una cinética de fragilización controlada por la difusión por bdg del segregante fragilizante.

Mostraron que aún variaciones menores en la energía libre de segregación asociada con las diferentes orientaciones cristalográficas de la superficie o interfase puede conducir a cambios cualitativos en el comportamiento competitivo de segregación. Por lo que la variación en predominancia de segregación de S y Sb en la superficie de Fe-3 at % Ni-0.011 at % Sb puede ser atribuida a la anisotropía de segregación. Esto además apoya la hipótesis que sostiene que un efecto benéfico con pequeñas adiciones de Sb para el

desarrollo de la textura en aceros al Si para uso eléctrico resulta de la anisotropía de la segregación de Sb a la superficie y al bdg.

El modelo demixing está basado en una transición de fase bidimensional en el bdg entre el segregante fragilizante (Sb) y C debido a la interacción repulsiva. El estudio de la segregación en bdg confirmó la interacción repulsiva Sb-C; mostró, además, que el C puede también segregar a dislocaciones en la vecindad del bdg.

Los estudios de segregación superficial sugirieron que a temperaturas menores que 600°C la difusión en volumen del Sb sería demasiado lenta para producir un sustancial enriquecimiento del bdg, similarmente a lo que se vió para la segregación del P [52], [53]. El análisis de un número de mediciones de cinéticas de segregación indicaron que los caminos rápidos de difusión podían contribuir a la velocidad observada ya que la velocidad de fragilización era demasiado alta para ser explicada por la difusión en volumen. Así por ej. Mackenbrock y Grabke [52] [54] encontraron la contribución de dislocaciones a la segregación de P en aceros al 12Cr-Mo-V y Lei et al [55] sugirieron un mecanismo combinado de precipitación-segregación para la fragilización en la cual la velocidad estaba determinada por la formación de carburos en dislocaciones controlados por difusión y segregación al bdg como efecto secundario. La pérdida de ductilidad del acero fue atribuida al efecto de anclaje de los carburos en el movimiento de las dislocaciones lo que condujo a la fractura frágil intergranular causada por una segregación previa a los bdg.

En el trabajo de Mackenbrock y Grabke [52] se puede apreciar que la segregación de P se produce en borde grano; así lo indica el estudio por AES de una probeta en un ensayo de impacto in situ, en vacío, con fractura transgranular e intergranular Fig.III.20, con lo cual se afirma la predilección de las impurezas por los bordes de grano

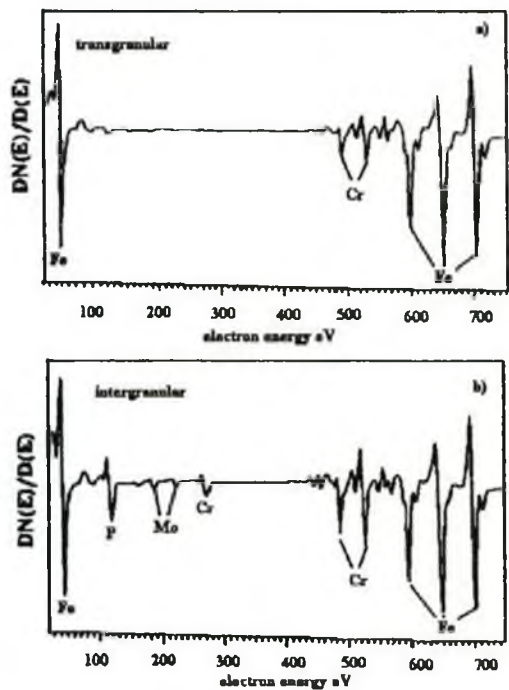


Fig.III.20. Se puede apreciar la presencia de P en bdg

austeníticos.

Por otra parte, mediante la técnica de actividad residual determinaron los coeficientes de difusión en bdg y en volumen de  $P$  en aceros 12%Cr-Mo-V observando una diferencia de 6 órdenes de magnitud entre uno y otro aproximadamente. Fig.III.21.

Además, de la comparación de los coeficientes de difusión de  $P$  en volumen en  $Fe-\alpha$  y en un acero 12%Cr-Mo-V observaron que el  $P$  se mueve más rápido en el  $Fe$  debido a que las dislocaciones existentes en el acero actúan como trampas para el  $P$ . Fig.III.21.

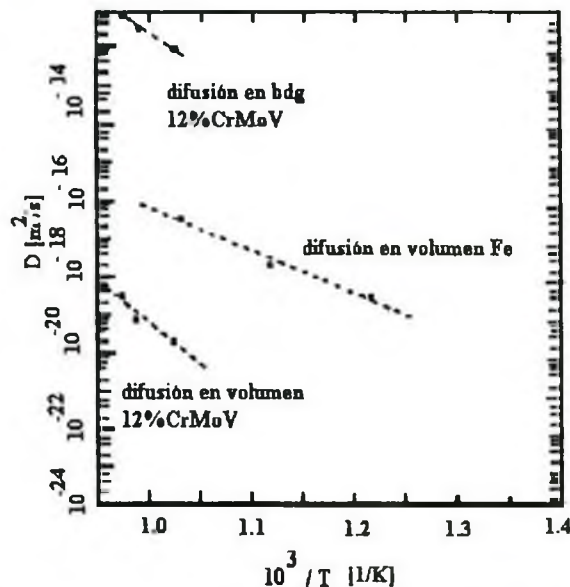


Fig.III.21. Comparación de los coeficientes de difusión de  $P$  en bdg y en volumen en 12%CrMoV y en  $Fe$  puro

Los modelos propuestos hasta el presente explican satisfactoriamente, cada uno de ellos, algunos resultados experimentales. El problema es muy complejo y con múltiples variables. Lo que resulta indiscutible es el rol que juega la difusión de las diversas impurezas fragilizantes hacia los antiguos bordes de grano austenítico de los aceros en cuestión. Sin dudas se requiere el conocimiento de la difusión en volumen y en borde de grano de dichos elementos en los aceros de interés.

- [1] Fisher J. J. Appl.Phys.22.74.1961
- [2] Whipple.R.P. Phil. Mag. 45. 1225.1954.
- [3] Suzuoka.T. Trans.Jap.Inst.Metals. 2.25.1961.
- [4] Suzuoka.T.J.Physic.Soc.Japan.19.824.1964.
- [5] Levine.H, Mc Callum C.J. J. Appl.Phys. 14.351.1963.
- [6] Treheux D., Vincent P., Guiraldenq P. Acta metall. 29, 931,1981.
- [7] Bernardini J., Gas P., Hondros E.D., Seah M.P. Proc.Roy.soc. London, A, 379. 159, 1982.
- [8] Gas P., Poize S. and Bernardini J. Acta metall. 34, 395, 1986.
- [9] Gas P and Bernardini J. Surface Science.72.65.1978.
- [10] Bernardini J, Gas P, Hondros E.D, Seah M.P.Proc. Roy. Soc. London..379.159.1982.
- [11] Gas P, Poize S, Bernardini J. Acta metall.34.395.1986.

- 
- [12] Militzer M. and Wieting J. *Acta metal.* 37, 2585-2593. 1989.
  - [13] Guttman.M. *Surface Science.*53.213-227.1975.
  - [14] Grabke H. *Kovine. zlitine tehnologije* 30, 483-495,1996.
  - [15] Guttman.M. *Metal Science*, 337.1976.
  - [16] Guttman.M. *Recent Literature Revisited.*2001.
  - [17] Gas.P,Guttman.M.,Bernardini. *Acta metal.* Vol 30.pp1309-1316.1982.
  - [18] Dumoulin Ph, Guttman M., Maynier Ph.,Chevalier P. *Memories et etudes scientifiques revue de metallurgie.* Fevier. 1982
  - [19] E.D.Hondros and M.P Seah. *Met.Trans.*8 A, 1363, 1977.
  - [20] Erhart.H., Grabke J. *Zelezarski. zbornik.*15.33.1981.*Proceed.Int.Conf.Residual in iron and steel.* 1980. Ljubljana.
  - [21] Erhart.H., Grabke J.*Met.Sci.*15. 531-534. 1981
  - [22] Tichmars J.,Edwards B.,Gabe.G, Eyre B. *Nature* 38.278.1979.
  - [23] Edwards.B,Eyrer B.,Cranshaw T. *Nature.* 47.269.1977.
  - [24] Mast R., Grabke H., Jenko M, Lucas M. *Materials Science Forum.*207-209.401-404.1996.
  - [25] Mast R., Lucas M, Grabke H. *Kovine. zlitine tehnologije* 30, 531-537,1996.
  - [26] Briant C., Messmer R. *Acta Metall.* Vol. 32.No.11.pp 2043-2052.1984.
  - [27] Dumoulin Ph., Guttman. M. *Mat .Science and Engineering.*42. 249-263.1980.
  - [28] Krajnikov A., Militzer M. And Wieting J. *Mat Scien. and Tech.*Vol.13.877.1997.
  - [29] Briant C, Ritter A. *Acta Metall*, Vol. 32. No 11.pp.2031-2042.1984
  - [30] Briant C. *Metall.Transact.A.* Vol 20A.pp.2170-2171.1989
  - [31] Briant C. *Mat. Science and technology.*Vol 4. 1988
  - [32] Briant C. *Acta.Metall.*Vol 35. No 1. pp. 149-153.1987.
  - [33] Mast R., Viehhaus H., Lucas M, Grabke H. *Kovine. zlitine tehnologije.*531-537.1996.
  - [34] Cluaberg E., Uebing C.,Viehhaus H., Grabke H. *Mat Science Forum.* Vol. 294-296.pp.465-468.1999
  - [35] Grabke H, Mast R.,Ruck A. *15<sup>th</sup> Conferences Proceedings.*183-193.1996.
  - [36] Coad P., Riviere C.,Guttman M. and Krahe P. *Acta Metall.* 25. 161.1977.
  - [37] Mulford R., Mc Mahon C., Pope D. and Feng H. *Metall.Trans.*7A.1269.1976.
  - [38] Guttman M., Krahe P.,Abel F.,Ansel G., Bruneaux M. and Chen C. *Scripta.Metall.*479.1971.
  - [39] Nagesawararao M., Mc Mahon C. and Hermann H. *Metall.Trans.*5.1061.1974.
  - [40] Cadeville M., Maurer M. and Friedt J. *Mater.Sci.Engng.*51.147.1978.
  - [41] Hume-Rothey W. and Raynor G. *The structure of metals and alloys.*p.187.*Inst.of Metals, London.*1954.
  - [42] Slater C. *Introduction to Chemical Physics.* P.447.*Mc Graw-Hill. New York.*1963.
  - [43] Briant C., Messmer R. *Acta Metall.* Vol. 30.1811.1982.
  - [44] Gas.P, Poize S., Bernardini J. *Journal de Phisique.*C4-491-496.1985.
  - [45] Guttman M., Krahe P. *Scripta Metall.*Vol.5.pp.479-484.1971.
  - [46] Bernardini J, Gas.P. *Scripta Metall.*Vol.22.pp.1165-1168.1988.
  - [47] Hashimoto M, Ishida Y, Wakayama S. Yamamoto R., Doyama. and Fujiwara T. *Acta Metall.*32.13.1984.
  - [48] Shinoda T., Mishima Y., Kobayashi A.,Suzuki Z.*Metallk.Z.*77.433.1986.
  - [49] Mc Lean D. *Grain boundaries in metals.* Chap.V. Claredon Press,Oxford.1957
  - [50] Bramasubramanian P.and Stein. D.*Met.Trans.* 3. 2939.1972.
  - [51] Moller R., Erhart H., Grabke H. *Arsh Eisenhutt.*55.543.1984.
  - [52] Mackenbrock M., Grabke H. *Mater.Sci.Technol.*8.541-545.1992.
  - [53] Militzer M. and Wieting J. *Scr.Metall.Mat.*1. 28, 1043-1046. 1993.
  - [54] Mackenbrock M., Grabke H. *Steel Res.* 62. 371-378.1991
  - [55] Lei T., Sun J.,Tang C. and Lei M. *Mater.Sci. Technol.*6.124-133.1990.

# CAPÍTULO IV

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se describirá el método de preparación de las muestras empleado: tratamiento térmicos de estabilización de estructuras, pulido, formación del par difusivo y tratamientos térmicos de difusión además de las técnicas utilizadas para la determinación de los coeficientes de difusión.

Se emplearon las técnicas de análisis como: seccionamiento directo, Rutherford, Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry (HIRBS) y Backscattering Spectrometry (RBS), debido a la necesidad de cubrir un amplio rango de temperaturas para el estudio de los procesos difusivos.

### IV.1 Preparación de muestras

En una experiencia de difusión es muy importante la superficie y la microestructura cristalina de las muestras empleadas como elemento matriz por lo que es evidente el rol que toma el tamaño de grano de las muestras.

#### Material de partida

Se contó con tres barras de Fe de 99.99 % de pureza; una de ellas con sección circular cuyo diámetro es de 5 mm; las restantes con un diámetro superior (aproximado a los 10 mm).

Todas fueron seccionadas con una cortadora de disco de diamante para formar muestras de 4 mm de espesor aproximadamente.

Las impurezas existentes presentes se presentan en el análisis químico en la Tabla IV.1 ( el número que sigue al signo < es el límite de detección).

En el caso de las muestras de acero, se utilizó una pieza de acero ( serie 33XX)

| Símbolo | μgr/gr | Símbolo | μgr/gr |
|---------|--------|---------|--------|
| Al      | 0.24   | Ni      | 16     |
| As      | 1.6    | Nb      | 0.45   |
| Bi      | 0.014  | P       | 4.3    |
| B       | 2.8    | K       | 0.56   |
| Ca      | 0.24   | Se      | <0.1   |
| Cl      | 1.6    | Si      | 16     |
| Cr      | 5.1    | Na      | 0.73   |
| Co      | 19     | Sr      | <0.1   |
| Cu      | 5.3    | S       | 5.0    |
| Ga      | 0.54   | Sn      | 0.16   |
| Pb      | 0.022  | Ti      | 0.34   |
| Li      | 0.004  | W       | 0.11   |
| Mg      | 0.05   | V       | 0.08   |
| Mn      | 4.4    | Zn      | 0.75   |
| Mo      | 0.65   | Zr      | 0.018  |

Tabla.IV 1. Análisis químico Fe-α.

ferrítico, de baja aleación, templado y revenido, del cual se obtuvieron probetas con un tamaño de 10 mm por 10 mm con un espesor de 4 mm. El análisis composicional del mismo se muestra en la Tabla IV.2.

### IV.1.1 Tratamientos térmicos de estabilización

Con el objeto de aumentar el tamaño de grano del  $Fe-\alpha$  se realizó un ciclado térmico alrededor de la temperatura de transición  $\alpha-\gamma$  de la siguiente forma: una rampa de subida hasta 1200 °C durante cinco horas, luego una rampa de descenso durante 10 minutos hasta estabilizarse en 890 °C quedándose a dicha temperatura durante 6 días. Se repitió el ciclo durante todo un mes. Inicialmente el tamaño de grano promedio era de 500  $\mu m$ . Después del ciclo se obtuvieron muestras con tamaño de grano promedio del orden de 1000  $\mu m$  y en algunos casos se obtuvieron bi y tricristales.

El revelado de dichas estructuras fue realizado por medio de un ataque químico con Nital al 4 %.Fig.IV.1.

Para estabilizar la estructura del acero, se les practicaron los tratamientos térmicos sugeridos por la literatura [1]. La austenitización se realizó a 870 °C durante 40 minutos templando en aceite con agitación fuerte. El revenido se realizó a 650

°C durante 60 minutos y templando en agua con agitación moderada de la misma.

| Símbolo | % en peso |
|---------|-----------|
| C       | 0.34      |
| S       | 0.01      |
| Mn      | 0.65      |
| Si      | 0.25      |
| Sn      | 0.025     |
| Cr      | 0.78      |
| Cu      | 0.17      |
| Al      | 0.028     |
| Ni      | 3.0       |
| Co      | 0.3       |
| As      | 0.035     |
| P       | 0.024     |

Tabla.IV 2.Análisis químico acero ferrítico

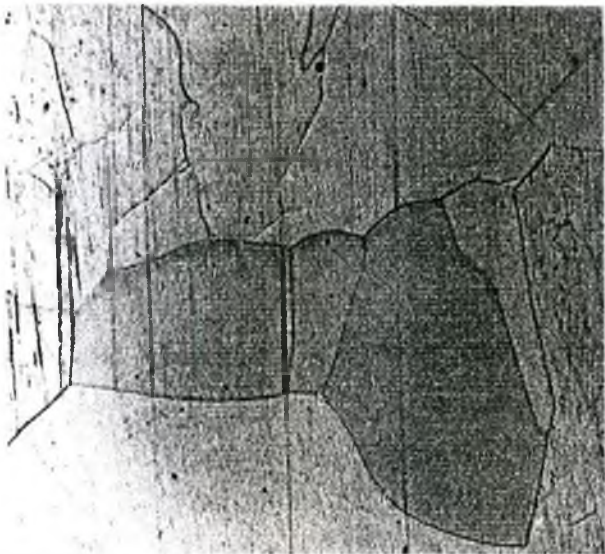


Fig.IV.1. Fe- $\alpha$  Tamaño de grano ferrítico promedio 500  $\mu m$  .X50

### IV.1.2 Pulido

Como fase inicial las muestras fueron pulidas en ambas caras mediante una pulidora que permite obtener caras paralelas, con papeles de diferente granulometría en la siguiente secuencia: papel 220, 320, 400, 600 y 1000. Como segunda fase de pulido, se utilizaron discos de paño diamantado usando como abrasivo pasta de diamante de  $7\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m}$ .

Todas las muestras de  $Fe-\alpha$  fueron sometidas a tratamientos térmicos alrededor de  $860^\circ\text{C}$  durante una hora, a los efectos de relevar tensiones ocasionadas por el pulido mecánico.

Debido a la pequeña penetración que se analiza con las técnicas de iones retrodispersados (centenas de Å hasta un par de  $\mu\text{m}$ ), si las superficies de las muestras presentasen rugosidades de mayor longitud que el camino libre medio de los difundentes se perdería la sensibilidad en las técnicas de RBS y HIRBS. Por lo tanto, es de vital importancia controlar con un patrón interferométrico la topología superficial de las muestras, lo cual garantiza que la superficie no posea relieves superiores a los 100 Å. De lo contrario, se generaría durante las experiencias, una gran dispersión de proyectiles que colisionan en superficie por variación del ángulo de incidencia  $\theta_i$ .

### IV.1.3 Formación del par de difusión

Una vez terminada la preparación de las superficies de las muestras se procede a la formación de los pares de difusión:  $Fe-Sn$ ,  $Fe-Sb$ ,  $Fe-As$ ,  $Acero-Sb$ ,  $Acero-Sn$  y  $Acero-As$ .

Para ello se utilizaron diversas técnicas: implantación iónica, evaporación en vacío y depósito de la solución que contiene al radiotrazador (en el caso del Sn).

#### IV.1.3.1 Implantación

Se utilizó un implantador de 500 keV del IF-UFRGS, para implantar todos los elementos difundentes ( $Sn$ ,  $Sb$  y  $As$ ) en la matriz de  $Fe$  como en las muestras de acero de baja aleación. Los parámetros de implantación empleados se encuentran en (Tabla.IV.3).

Los materiales utilizados como difundentes son ionizados (normalmente son sales que contienen estos elementos) y luego acelerados mediante una diferencia de potencial. En la siguiente etapa, mediante un espectrómetro de masas es posible identificar el elemento en cuestión con sus impurezas. Estas últimas son descartadas mediante un cuadrupolo magnético, el cual mediante un campo magnético defleca las partículas no deseadas.

Tabla.IV.3.Parámetros de implantación.

| Elemento  | Energía (keV) | Dosis (atm/cm <sup>2</sup> ) | Profundidad (nm) |
|-----------|---------------|------------------------------|------------------|
| <i>Sn</i> | 30            | 5.10 <sup>15</sup>           | ~5               |
| <i>Sb</i> | 50            | 5.10 <sup>15</sup>           | ~5               |
| <i>As</i> | 40            | 5.10 <sup>15</sup>           | ~5               |

Por lo anteriormente citado, queda en evidencia que las ventajas de este método son la ausencia de contaminantes superficiales y de barreras de difusión debidas a la presencia de óxidos superficiales.

Como ya se citó en el capítulo I, el perfil de la implantación es gaussiano centrado a una profundidad de implantación *R<sub>p</sub>* con valores entre 5-10 nm y de ancho también igual a *R<sub>p</sub>*.

En lo que respecta al daño por implantación, hay evidencias que la implantación de iones en altas dosis (10<sup>17</sup>-10<sup>19</sup> atm/cm<sup>2</sup>) en *Fe-α* genera la formación de defectos puntuales, aglomerados de vacancias, etc [2], alterando las propiedades mecánicas (microdureza, coeficiente de fricción) y estructura del material. Como se citó, las dosis de implantación aquí empleadas son 2 ordenes de magnitud por debajo de las dosis que producen este tipo de alteraciones en la estructura. No obstante, de quedar algún cambio en la estructura debido al daño por radiación, este se recupera en los primeros instantes del proceso difusivo.

**IV.1.3.2 Evaporación**

El dispositivo utilizado cuenta con una campana evaporadora (metalizadora) conectada a una bomba turbomolecular en serie con una bomba mecánica, logrando un vacío de 2,5.10<sup>-5</sup> Torr. En un portamuestras se colocan las probetas de *Fe* y en una nave de *Ta* se coloca Sn de 99,999% de pureza, previamente decapado con ácido nítrico.

Con una tensión de 150 Volts, se produce un calentamiento en la nave hasta lograr el punto de fusión del  $Sn$ , el cual se evapora formando una película delgada sobre el sustrato.

Por interferometría se pudo establecer que el espesor del depósito no era mayor que 260 Å.

Este sistema se empleó solamente para evaporar  $Sn$  hasta que, por desperfectos mecánicos, la estación de vacío quedo fuera de servicio. A partir de ese momento, las evaporaciones de  $Sb$  y  $Sn$  fueron realizadas en el laboratorio de blancos del Tandar. Los films fueron depositados, con un espesor aproximado a los 10 nm, sobre el sustrato (superficies de las muestras) con un decapado previo para eliminar vestigios de óxidos existentes (Glow-discharge cleaning). Normalmente esta técnica se aplica cuando se realizan recubrimientos en vacío, puesto que en toda muestra después del pulido y limpieza mediante ultrasonido, se pueden encontrar capas de óxidos de espesores del orden molecular y hasta en algunos casos películas de agua sobre la superficie del sustrato. El glow-discharge es una aplicación para remover estas capas de impurezas adsorbidas. Esta técnica incrementa la adhesión y pureza de las capas depositadas sobre el sustrato. La descarga gaseosa se produce mediante un electrodo que se encuentra a la tensión de 1000 V el cual acelera las moléculas de  $Ar$ . Estas bombardean la superficie del sustrato en un vacío de  $10^{-6}$  Torr quebrando principalmente los enlaces moleculares de las impurezas adsorbidas, y no removiendo sus elementos constitutivos puesto que esta técnica tiene una baja tasa de sputtering, que disminuye aún más si se utiliza un electrodo de  $Al$ .

En lo que compete al  $As$ , por ser una sustancia venenosa y de alta toxicidad, se descartó realizar “flashes” de este elemento que se liberasen en forma directa en la atmósfera donde se trabaja. Solamente fue implantado.

#### **IV.1.3.3 Depósito de material radiactivo**

En este caso se utilizó el radioisótopo  $Sn^{113}$  que tiene un decaimiento  $\gamma$  con una energía de 391 KeV y una vida media de 115 días. El radiotrazador (cloruro de estaño en ácido clorhídrico) se colocó mediante una micropipeta, sobre las muestras pulidas de  $Fe$  y se secó bajo lámpara infrarroja. Se registró la dosis del depósito a 1 cm del mismo mediante un dosímetro siendo del orden de 100  $\mu Sv/h$ . Se observó que las

superficies de las muestras después del depósito, no fueron atacadas por la solución depositada.

#### **IV.1.4. Tratamientos térmicos de difusión**

Todas las muestras, independientemente de la forma de preparación del par de difusión, fueron sometidas a tratamientos térmicos con tiempos acordes a las temperaturas de interés.

Los recocidos fueron realizados en hornos eléctricos tubulares marca Adamel que garantizan una estabilidad de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  y se controló la evolución de los mismos mediante un registrador electrónico.

Las muestras fueron encapsuladas en tubos de cuarzo en atmósfera de argón con presiones que superaron levemente la presión atmosférica durante el recocido.

La lectura de la temperatura del horno se realizó mediante termocuplas de *Pt/Pt-Rh* o *Cr-Ni* (tipo S o tipo K) dependiendo de la temperatura de recocido, conectadas a un registrador electrónico. Estas termocuplas son frecuentemente contrastadas con una termocupla patrón para garantizar su precisión.

Algunos recocidos, de corta duración como las muestras con tratamientos térmicos a 773, 873 y 923 K, se realizaron en el IF-UFRGS (exclusivamente para el estudio de *Fe-Sn*) donde se utilizó un sistema de vacío dinámico. Es decir, se colocó la muestra en un tubo de cuarzo conectado a un equipo de vacío. Mediante una bomba difusora asistida por una bomba mecánica, con el auxilio de una trampa de hidrógeno, se logró un vacío de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Este sistema se colocó en el horno con controlador electrónico a la temperatura deseada el tiempo necesario.

#### **IV.2 MÉTODO DE SECCIONAMIENTO DIRECTO**

El método de seccionamiento directo es el tradicionalmente usado en difusión, cuando el orden de magnitud del coeficiente de difusión lo permite ( $D > 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Básicamente la técnica se puede describir de la siguiente forma:

Se cubre la superficie de la muestra con una delgada capa de sustancia radiactiva (trazador) de manera tal que el espesor del depósito sea mucho menor que el de la muestra y que la distancia a difundir. Después del tratamiento térmico el trazador habrá difundido. Paso seguido se procede a cilindrar la muestra, para asegurar la

difusión unidireccional, y retirar sucesivamente capas paralelas al frente de difusión.(Ver Fig.IV.2.).

Para obtener el perfil de penetración se registra la actividad de cada capa, que es proporcional a la concentración de trazador existente en cada una de las mismas. En nuestro caso se empleó un detector de pozo de  $\text{Ina(Tl)}$  cuya señal fué amplificada y enviada a un multicanal, registrando las cuentas correspondientes al pico de 391 keV del radiotrazador  $\text{Sn}^{113}$ .

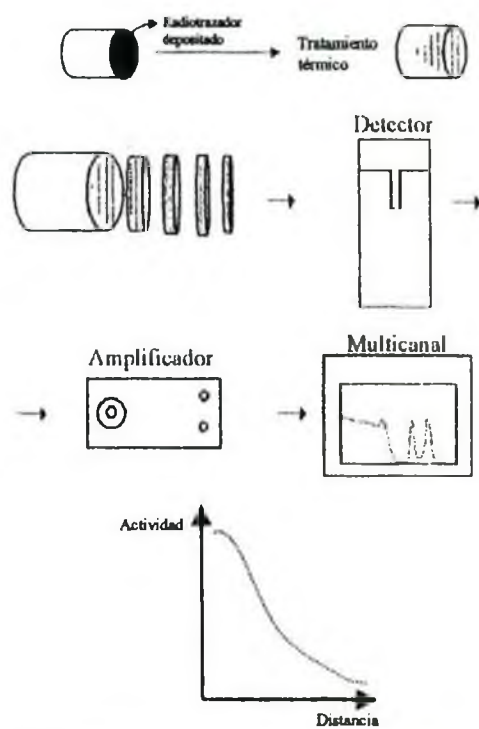


Fig.IV.2. Etapas del seccionamiento directo

Los equipos empleados para realizar el seccionamiento directo en la presente tesis fueron:

- Máquina de abrasión
- Micrótopo

En la primera, la muestra se pega a un cabezal que mediante una rótula permite colocar la superficie de la misma en forma paralela a la bancada donde está adherido el papel esmeril (carburo de silicio) (Ver Fig.IV.3). Con sucesivos desplazamientos horizontales de la bancada la superficie de la muestra se va erosionando quedando los residuos de la misma en la lija abrasiva. El número de pasadas depende del espesor de la capa deseada que puede variar entre 2-10  $\mu\text{m}$ .

El espesor removido se calcula pesando la muestra antes y después de cada abrasión por medio de una balanza semi-micro Mettler mod.243 cuya precisión es de 0,01mg. Por diferencia de pesada se obtiene la masa extraída.

Se determina entonces, el espesor del corte  $e_i$  mediante la expresión:

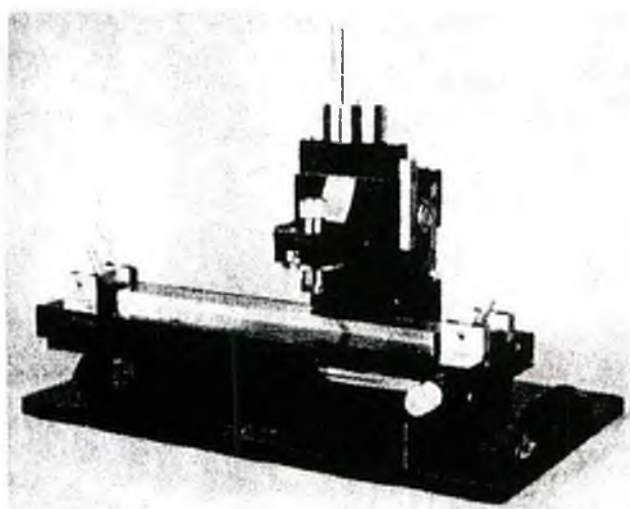


Fig.IV.3. Seccionadora por abrasión

$$e_i = \frac{p_i - p_{i-1}}{\rho \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \tag{IV-1}$$

en donde  $p_i$  es el peso de la capa  $i$  ,  $p_{i-1}$  peso de la capa anterior ( $i - 1$ ),  $\rho$  la densidad de *Fe* (en este caso) y  $d$  el diámetro de la probeta medido con un micrómetro.

La actividad específica de cada capa se obtiene dividiendo el número de cuentas acumulado, restado el fondo de radiación, por el tiempo de contaje y el espesor de la capa de manera que:

$$Act. Esp_i = \frac{\frac{c_i}{t_i} - \frac{c_f}{t_f}}{e_i} \tag{IV-2}$$

en donde  $c_i$  es el número de cuentas del pico característico para la capa  $i$  ,  $c_f$  número de cuentas de la medición de fondo,  $t_i$  tiempo de conteo de la actividad de la capa  $i$  ,  $t_f$  tiempo de conteo del fondo y  $e_i$  el espesor de capa  $i$  .

La penetración  $x$  del radiotrazador respecto de la superficie de la muestra esta dada por:

$$x_i = x_{i-1} + \left(\frac{e_i - e_{i-1}}{2}\right) \tag{IV-3}$$

Si el proceso fue de difusión en volumen y la experiencia fue correctamente realizada, del grafico  $\ln$  de la actividad específica en función del cuadrado de la

penetración, denominado perfil de penetración, se obtiene una recta de cuya pendiente se calcula  $D$ .

Con respecto al seccionamiento con micrótopo, la diferencia con el anterior procedimiento es la forma en que se obtienen las capas de material a analizar.

El micrótopo es un instrumento de precisión que permite en forma totalmente automática mediante una cuchilla especial, accionada por un motor por pasos, cortar capas de un espesor deseado (Fig.IV.4). Este equipo permite una amplia variedad de espesores de corte, partiendo de un espesor mínimo de 1 micróon hasta 10 o 15  $\mu\text{m}$  dependiendo esto del material a seccionar. La hojuela obtenida es pesada para determinar la cantidad de material que ha sido removido de

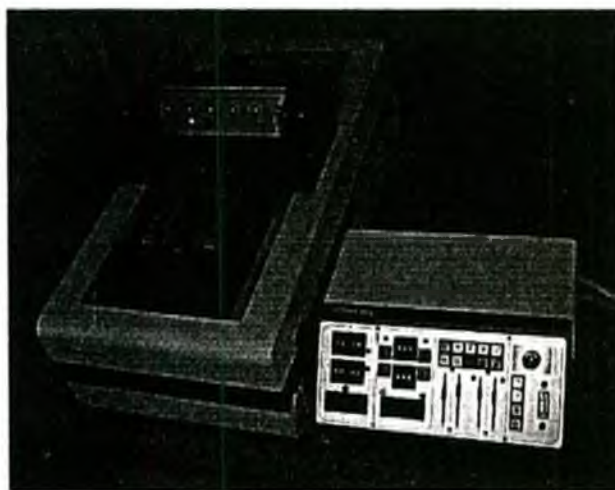


Fig.IV.4.Micrótopo

la probeta. Luego con la misma configuración experimental anterior se registra la actividad de las capas obteniéndose así, el perfil de penetración.

### **IV.3 TÉCNICA CON IONES RETRODISPERSADOS RBS y HIRBS**

Esta forma de análisis está inspirada en la experiencia utilizada por Rutherford, la cual consiste en bombardear con un haz de partículas  $\alpha$  ( $\text{He}^{++}$ ) monoenergético, sobre una muestra que actúa como blanco. A esta técnica se la denomina Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) [3]. De la interacción de los núcleos de los átomos blancos con algunas de las partículas de  $\text{He}^{++}$  se genera el haz retrodispersado (con un ángulo de scattering mayor a  $90^\circ$ , lo más cercano a  $180^\circ$  que la geometría del experimento permita), el cual se registra con un detector de estado sólido. (Ver Fig.VI.5).

Los iones de  $\text{He}^{++}$  son acelerados mediante un acelerador de partículas (tipo Van der Graff) con un potencial de aceleración de 3 MV [(Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul (IF-UFRGS))].

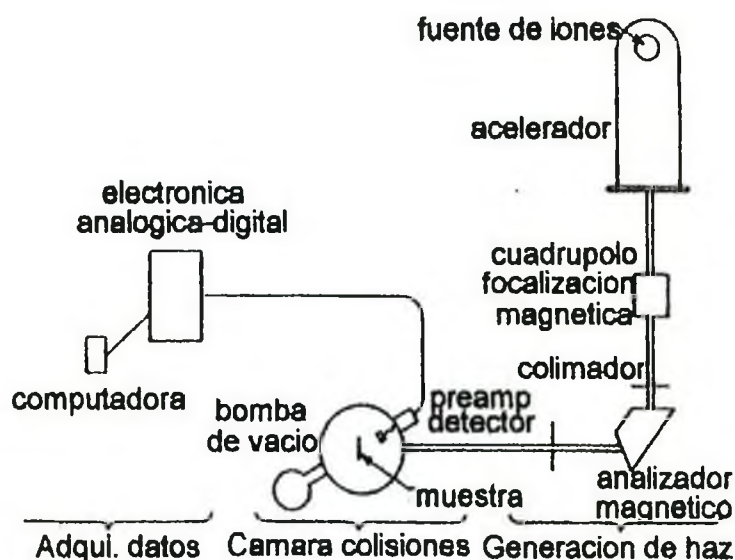


Fig.IV.5. Etapas y línea experimental de un acelerador de partículas tipo Van der Graff.

La técnica de HIRBS utiliza iones pesados como el de  $F^{5+}$  a una energía de 38 Mev, en lugar de proyectiles livianos tipo  $He$ . Para conseguir acelerar estos iones es necesario un acelerador Tandem Van der Graff (TANDAR Fig.IV.6.) de potencial de aceleración 20MV que posee la CNEA en el Dpto de Física del CAC. (Ver Tabla.IV.4).

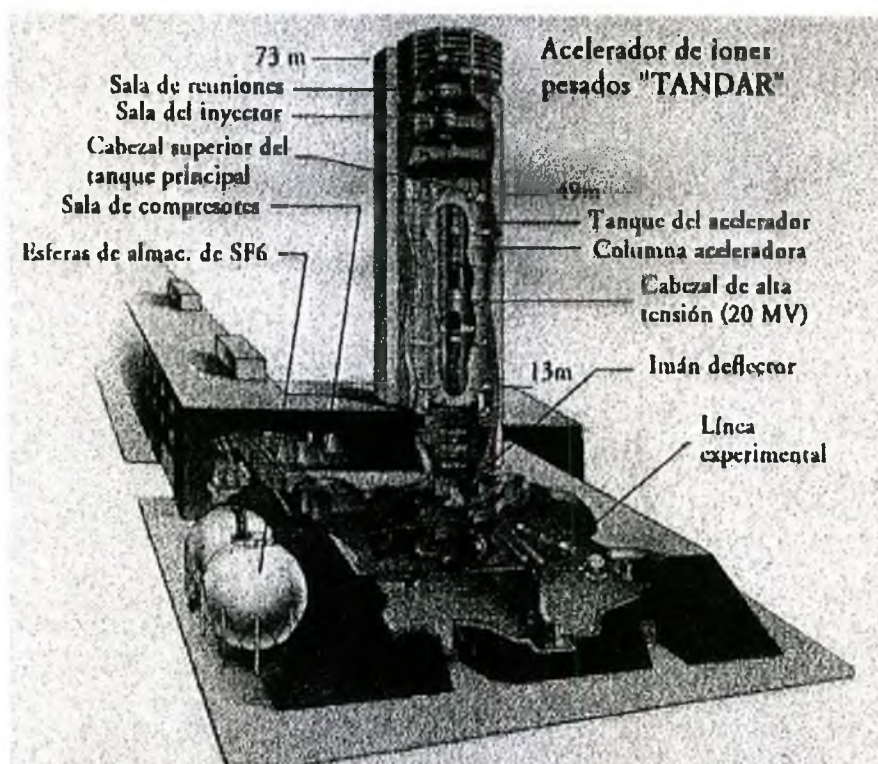


Fig.IV.6. Boceto del acelerador Tandam y sus diversas salas experimentales

Tabla.IV.4. Técnicas de iones retrodispersados

| Técnicas | Proyectil        | Energía (MeV) | Poten.Acel.(MV) | Laboratorio |
|----------|------------------|---------------|-----------------|-------------|
| RBS      | He <sup>++</sup> | 1-6           | 3               | IF-UFRGS    |
| HIRBS    | *F <sup>5+</sup> | *38           | 20              | TANDAR-CNEA |

En ambas técnicas, la configuración experimental de medición y la forma de adquisición de datos no varía sustancialmente, estando la diferencia en sensibilidad y el rango de análisis.

Las partículas registradas por el detector son convertidas en pulsos los cuales son preamplificados y posteriormente amplificados, para ser enviados al sistema de adquisición de datos (multicanal), para conformar un espectro (cuentas vs número de canales) como el que se puede apreciar en la Fig.IV.7. (en el mismo puede verse el cambio de forma de un espectro de una muestra con o sin tratamiento térmico).

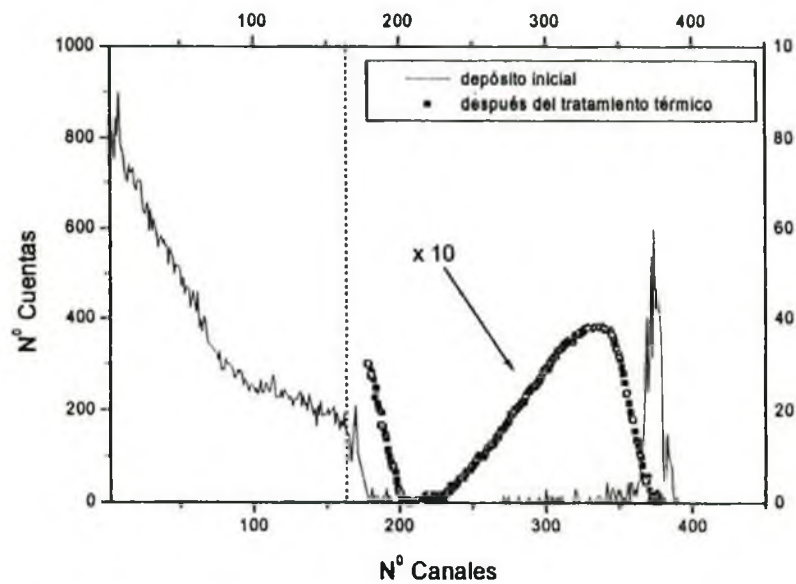


Fig.IV.7. Espectro típico RBS del Sn con y sin tratamientos térmicos

Estas técnicas permiten, dentro del régimen de las colisiones elásticas, que se puedan establecer perfiles de difusión de un material difundente más pesado, dentro de una matriz más liviana debido a que la energía después de la colisión depende de la masa del núcleo y de la ubicación de este respecto de la superficie del blanco.

A continuación se desarrollarán los conceptos físicos [3], que tienen en común ambas técnicas, que se deben considerar para convertir en un perfil de difusión el

\* Este ión y esta energía son utilizados en las mediciones de la presente tesis , pero otros iones (O, S, B, etc) y otras energías son también utilizadas en las técnicas de HIRBS.

espectro del haz retrodispersado. Este último se conforma a partir de la colisión de partículas de  $He^{++}$  en el caso de RBS o iones pesado como  $F^{5+}$  para HIRBS con los átomos del material difundente ( $Sn$ ,  $Sb$  o  $As$ ) o con los átomos de la matriz ( $Fe-\alpha$ ) o con los átomos de los elementos constitutivos de un acero ferrítico de baja aleación.

El primer aspecto a considerar en una colisión en un sistema proyectil-blanco, es el factor cinemático que surge del choque de un ión de  $He^{++}$  o  $F^{5+}$  con un átomo-blanco ya sea que pertenezca a la matriz o al elemento difundente. Este factor cumple un papel muy relevante en esta técnica de análisis.

El segundo aspecto, es la sección eficaz de colisión; el tercero, el poder de frenado y por último se abordará la interacción con el blanco o muestra.

### IV.3.1 Factor cinemático

Esta expresión surge de considerar la conservación del impulso lineal y la conservación de la energía del sistema en un choque elástico clásico entre dos partículas de masas  $M_1$  y  $M_2$ .

El proyectil  $M_1$  con una energía  $E_0$  y una velocidad  $v_0$  choca con el átomo blanco  $M_2$  en reposo; luego de la colisión se dispersan con un ángulo  $\phi$  con velocidad  $v_2$  y energía  $E_2$  en el caso del blanco y con un ángulo  $\theta$ , una velocidad  $v_1$  y energía  $E_1$  el proyectil. (Las consideraciones relativistas son despreciables en este régimen de energías). (Ver Fig.IV.8).

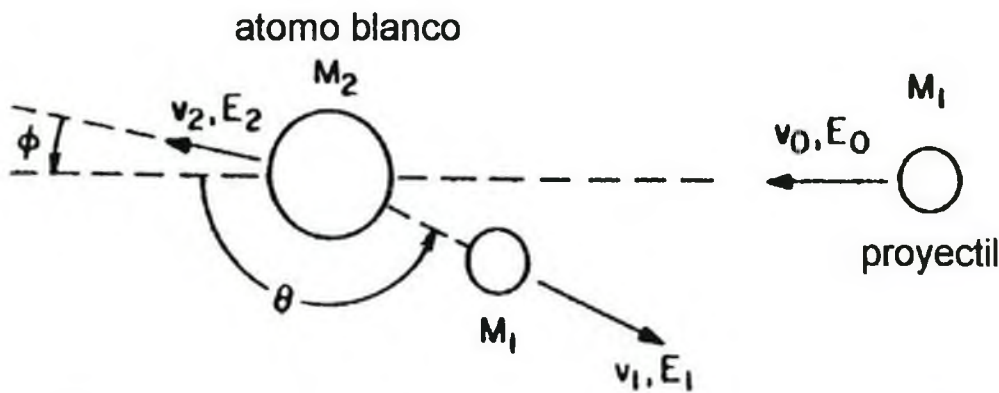


Fig.IV.8. Sistema blanco en reposo y proyectil con energía cinética  $E_0$ , régimen de colisión elástica

Planteando las ecuaciones de conservaciones ya citadas tenemos:

$$\frac{1}{2} M_1 v_0^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \tag{IV-4}$$

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \phi \quad \text{IV-5}$$

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta - M_2 v_2 \sin \phi \quad \text{IV-6}$$

Definiendo el factor cinemático  $K$  como:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad \text{IV-7}$$

se obtiene la siguiente expresión:

$$K_{M_2} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{IV-8}$$

Como se puede observar el factor cinemático depende de las masas  $M_1$  y  $M_2$  y del ángulo de scattering  $\theta$  [3, 4].

Este factor contiene información relevante del sistema dado que, conociendo la masa del proyectil y el ángulo de scattering, permite identificar la masa del elemento blanco. Fig. IV.9.

Cuando un blanco contiene dos tipos de átomos A y B que difieren en una pequeña cantidad de masa  $\Delta M_2 = M_{2A} - M_{2B}$ , es importante que dicha diferencia produzca una apreciable variación de energía  $\Delta E_1$  para ser detectada después de la colisión con el proyectil; bajo estos términos se tendrá que la variación  $\Delta E_1$  esta dada por:

$$\Delta E_1 = (K_{2B} - K_{2A}) \cdot E_0 = \frac{K_{2B} - K_{2A}}{M_{2A} - M_{2B}} \cdot E_0 \cdot \Delta M_2 = \frac{dK}{dM_2} \cdot E_0 \cdot \Delta M_2 \quad \text{IV-9}$$

Considerando el ángulo de scattering muy próximos a  $\pi$  y además que  $M_1 \ll M_{2A,B}$  se puede desarrollar en serie de Taylor alrededor de  $(\pi - \theta)$  la expresión  $K_{M_2}$  (ecuación IV-9) y despreciar el cociente  $M_1/M_{2A,B}$  frente a 1 para llegar a una expresión de la forma:

$$\Delta E_1 \cong E_0 \left[ 4 - (\pi - \theta)^2 \right] \left( \frac{M_1}{M_{2A,B}^2} \right) \Delta M_2 \quad \text{IV-10}$$

con lo cual, como el sistema de detección tiene una resolución finita, se puede observar que si el valor de  $\Delta E_1$  es menor que la resolución electrónica del sistema se confundirán las señales de los dos tipos de átomos existentes en el blanco (A y B). Por lo tanto si se quiere estudiar la difusión de A en B, con una diferencia de masas definida, se deberá hacer una selección adecuada de los parámetros de la ecuación IV-10 como se discutirá en la sección IV.4.

Para tener un choque elástico clásico, la energía del haz  $E_0$  debe estar acotada. La cota inferior se encuentra por encima del valor de la energía de ligadura de los átomos blanco. (La energía de ligadura es del orden de 10 eV, por lo tanto este límite inferior para  $E_0$  se encuentra para valores cercanos a 1 keV).

Con la cota superior, se trata de evitar los fenómenos de resonancias y reacciones nucleares. Como consecuencia, el valor de  $E_0$  no debe llegar a ser superior al de la energía necesaria para saltar la barrera de Coulomb dada por la expresión:

$$E_{bc}[\text{MeV}] = \frac{1.44 Z_1 Z_2}{1.22 \left( M_1^{\frac{1}{3}} + M_2^{\frac{1}{3}} \right) + 2[\text{fm}]} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \right) \tag{IV-11}$$

donde  $Z_1$  es el número atómico del proyectil  $Z_2$  el numero atómico del blanco y [fm] son fermis ( $1\text{ fm} = 10^{-15}\text{ m}$ ).

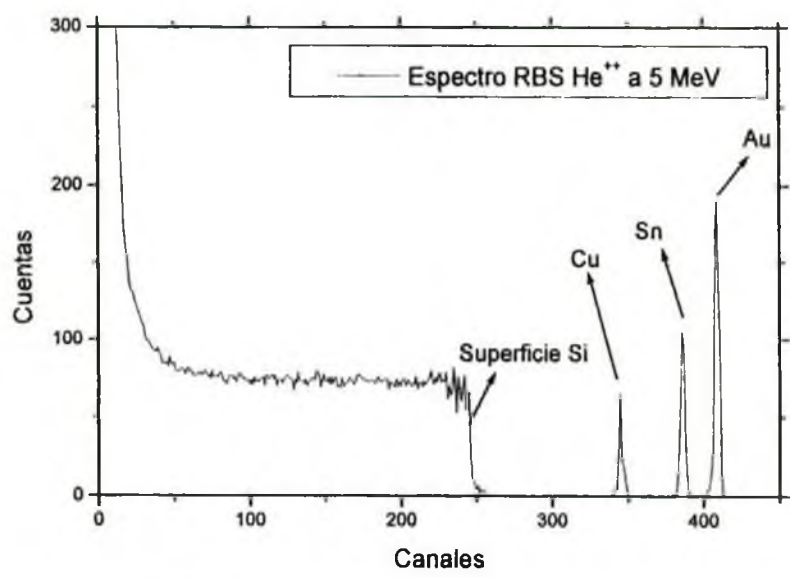


Fig.IV.9. Espectro característico de un blanco de calibración donde cada uno de los elementos presentes se ubican en el mismo de menor a mayor masa atómica.

Para conocer la relación que hay entre el número de eventos colectados (  $n^\circ$  de cuentas) y la densidad de átomos blanco es necesario abordar el concepto de sección eficaz de colisión.

### IV.3.2 Sección eficaz de colisión

La definición de sección eficaz de colisión es un concepto básicamente

experimental. El proyectil después de colisionar con el átomo blanco sale dispersado con un ángulo de scattering  $\theta$  e incide sobre un detector que subtiende un ángulo sólido  $d\Omega$ . Si el número de proyectiles es  $dQ$ , se puede establecer la sección eficaz de colisión diferencial dada por  $d\sigma/d\Omega$  de la siguiente forma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{1}{N \cdot l} \right) \left[ \frac{\left( \frac{dQ}{d\Omega} \right)}{Q} \right] \tag{IV-12}$$

donde  $N$  es la densidad de átomos por unidad de volumen del blanco y  $l$  es el espesor del mismo, es decir que  $N.l$  es la densidad atómica por unidad de área. De lo que se puede deducir que las unidades de  $d\sigma/d\Omega$  son de superficie, generalmente medidas en *barn* ( $\text{barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

Uno puede imaginar que la sección eficaz de colisión consiste en pequeñas áreas con superficies activas de colisión igual a  $d\sigma/d\Omega$  con respecto al sistema de referencia de los proyectiles.

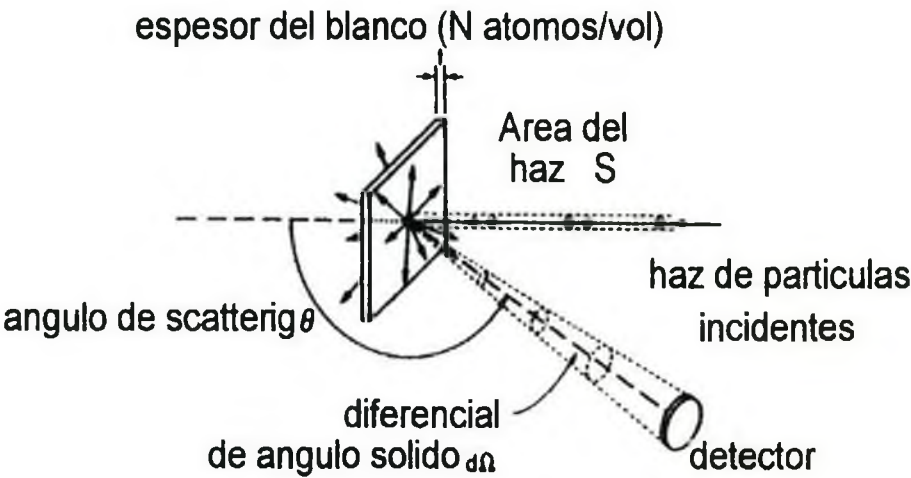


Fig.IV.10. Bombardeo de partículas sobre un film delgado a un ángulo  $\theta$  se coloca el detector para medir el haz retrodispersado

Con nuestra configuración experimental como se puede observar en la Fig.IV.10 el número total de partículas detectadas  $C$  por medio del detector, esta dado por:

$$C = \sigma \Omega Q N l \tag{IV-13}$$

Teniendo en cuenta la condición de colisión elástica, la conservación de momento y de energía y el tipo de interacción entre el blanco y el proyectil

(Coulombiana), considerando además: las cargas del blanco  $Z_2$  , su masa  $M_2$  , la carga del proyectil  $Z_1$  y su masa  $M_1$  y la energía  $E$  del proyectil incidente, se obtiene para la sección eficaz diferencial de colisión  $d\sigma/d\Omega$  :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_2 Z_1 e^2}{4 E} \right)^2 \frac{4 \left\{ \left[ 1 - \left( \frac{M_2}{M_1} \right) \sin \theta \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} + \cos \theta}{\sin^4 \theta \left[ 1 - \left( \frac{M_2}{M_1} \right) \sin \theta \right]^2} \quad \text{IV-14}$$

donde el primer factor es la sección eficaz de colisión diferencial respecto del centro de masa y toda la expresión completa es su transformación respecto del sistema del laboratorio.(IV-14 [3] [4]).

Para una energía típica de RBS de 5 MeV se tienen unas secciones eficaces típicas para los elementos como el *Fe*, *Sn*, *Sb* y *As* de:  $\sigma_{Fe} = 0.14$  barn,  $\sigma_{Sn} = 0.52$  barn  $\sigma_{Sb} = 0.54$  barn y  $\sigma_{As} = 0.22$  barn respectivamente.

En síntesis, la sección eficaz de colisión  $d\sigma/d\Omega$  es proporcional:

- al cuadrado de la carga de proyectil  $Z_1^2$ ; es decir que por ejemplo se tiene mayor sección eficaz con un ion  $He^{++}$  que con un protón.
- al cuadrado de la carga del blanco  $Z_2^2$ ; significa que átomos pesados producen más scattering que átomos livianos lo que representa que la técnica de RBS es más sensible para elementos pesados.
- al cuadrado de la inversa de la energía ( $E^{-2}$ ); significa que la sección eficaz disminuye al aumentar la energía del proyectil.
- tiene una simetría axial coincidente con la dirección del haz incidente, dependiente exclusivamente del ángulo de scattering (proporcional a  $\theta$ ).

A medida que el proyectil va atravesando la muestra (blanco-sólido) va interactuando con el campo conformado por la red cristalina de átomos de la misma y esto va ocasionando una pérdida de energía del proyectil durante el viaje hasta la próxima colisión.

Esta disminución de la energía se denomina "poder de frenado" y es lo que se pasará a describir.

### IV.3.3 Poder de Frenado (Stopping Power)

Al incidir el haz de partículas sobre la muestra, el proyectil penetra en la distribución de blancos con una energía cinética inicial  $E_0$ , que se va reduciendo a medida que va recorriendo el espesor de la misma. La energía perdida  $\Delta E$  por la partícula al recorrer una distancia  $\Delta x$  es lo que se denomina poder de frenado que esta definido por (Ver Fig.IV.11):

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad \text{IV-15}$$

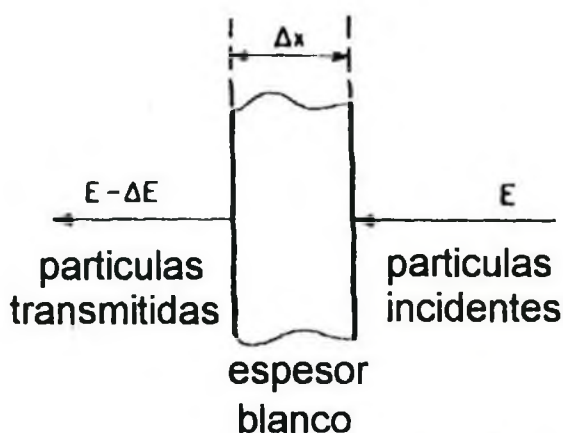


Fig.IV.11. Energía ( $\Delta E$ ) perdida por el haz incidente debido al poder de frenado al recorrer un espesor  $\Delta x$

Al ir penetrando la muestra, el proyectil irá perdiendo energía. En esta circunstancia aparecen dos efectos dominantes de pérdida de energía, uno es a través de la interacción del ion-proyectil con los electrones ligados o libres del átomo blanco. La otra fracción de energía perdida se debe a la interacción con el potencial de apantallamiento entre el núcleo del ion y de los átomos blanco. De lo que a partir del tipo de interacción se lo puede clasificar como poder de frenado nuclear o poder de frenado electrónico. A este último se lo asocia con una resistencia o fricción que sufre el ion al pasar por la nube electrónica del átomo blanco.

Cálculos teóricos predicen que la perdida de energía debida a la interacción electrónica se realiza en forma continua, en cambio, la pérdida de energía debida a la las interacciones nucleares se produce en forma discreta y es particularmente importante para el rango de energías bajas [5].

El poder de frenado depende básicamente de la energía del ión o si se quiere de la velocidad del mismo (Ver Fig.IV.12 a)). En el régimen de altas velocidades, el ión tiene una alta probabilidad de colisionar en forma elástica con los electrones de los

átomos blancos. A esta región de altas velocidades o de altas energías se la denomina zona de Bethe-Bloch, donde predominan las colisiones con electrones, esta región se puede ajustar mediante la fórmula de Bethe-Bloch [3]. En el régimen de baja velocidades, existe una alta posibilidad de que el ión capture un electrón del átomo blanco, la fórmula de Bethe-Bloch no ajusta esta región y además hay que considerar el otro efecto que es la interacción electrostática provocada por el apantallamiento entre los núcleos del ion y el átomo blanco (poder de frenado nuclear) (Fig.IV.12 b)).

Valores típicos de poder de frenado para proyectiles como el  $He^{++}$  con una energía entre 0.5 MeV y 3 MeV se encuentran entre 10 y 100 eV/Å.

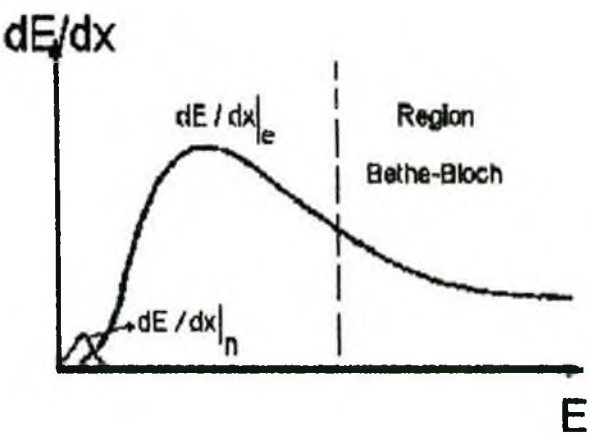


Fig.IV.12.a) Zona de poder de frenado nuclear y electrónico

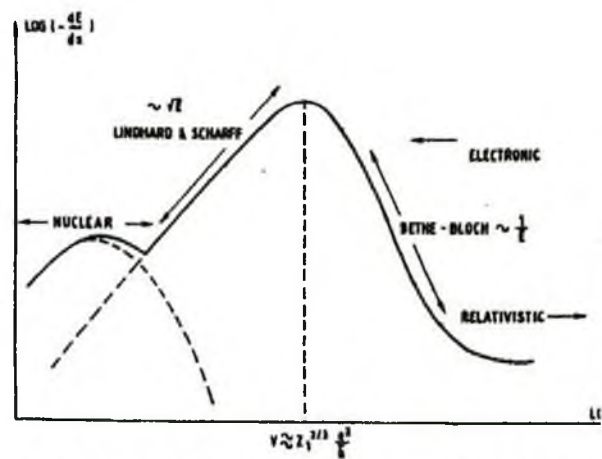


Fig.IV.12.b) Detalle en escala logarítmica del la fig.a): Regiones donde prevalecen los distintos stopping powers en función de la velocidad del proyectil

En síntesis, el proyectil va siendo frenado durante su trayectoria dentro del blanco, hasta ser dispersado producto de la colisión con el núcleo de un átomo, ya sea del elemento constitutivo de la matriz o del difundente. Este frenado es proporcional a la energía a la que ocurre la colisión.

Se pasará a describir el análisis de como interactúa el proyectil con un átomo-blanco de un film delgado, para lo cual se tendrán que considerar las aproximaciones pertinentes del caso. De manera tal de asociar la información que suministra el poder de frenado con las penetraciones de los elementos difundentes.

IV.3.4 Interacción con el blanco

Si un haz de partículas incide sobre el blanco con una energía  $E_0$ , algunas de ellas colisionarán con los átomos blanco que se encuentran en la superficie y como consecuencia de esto, serán retrodispersadas con energía  $KE_0$ .

Una fracción importante del haz continua su camino libre de colisiones atravesando una profundidad  $x$ , hasta finalmente colisionar con una energía  $E$ . Después de la colisión con el blanco su energía será la fracción  $KE$  y el proyectil realizará su camino de retorno recorriendo el espesor  $x$ , surgiendo al final del mismo retrodispersado con energía emergente igual a  $E_1$ . (Ver Fig.IV.13)

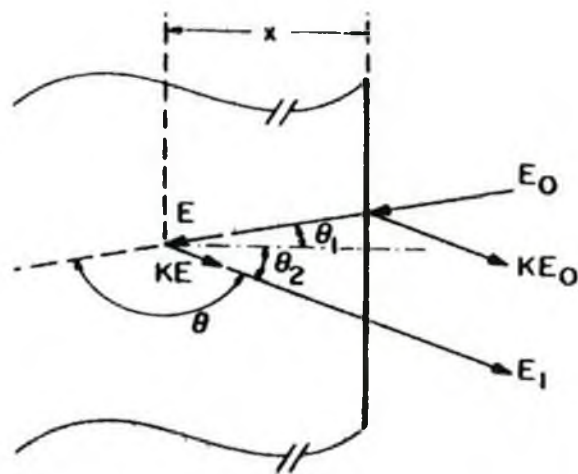


Fig.IV.13.Trayectoria del proyectil en el blanco

Relacionando los ángulos de emergencia  $\theta_1, \theta_2$  con la profundidad  $x$  y las energías  $E_0, E, KE, E_1$  y considerando el poder de frenado se tiene las siguientes expresiones:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E dE / (dE / dx) \tag{IV-16}$$

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} dE / (dE / dx) \tag{IV-17}$$

Para resolver este sistema de ecuaciones, podemos optar por las siguientes aproximaciones:

- Usar valores tabulados para  $dE/dx$  (como por ejemplo la subrutina stopp del código de cálculo tipo Montecarlo TRIM [6]) y realizar una integración numérica, determinando los valores de  $x, E, KE$  y  $E_1$ .

- Asumir que  $dE/dx$  toma un valor constante para cada sección de muestra, con lo cual es trivial la integración de las ecuaciones eliminando la variable desconocida  $E$ .
- Definir  $dE/dx$  con una dada dependencia funcional.

Trabajando con la segunda hipótesis, es decir  $dE/dx$  es constante, las ecuaciones IV-16 y IV-17 (donde *in* corresponde a valores asignados durante el trayecto de entrada y *out* durante la salida) toman el siguiente aspecto:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \quad \text{IV-18}$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad \text{IV-19}$$

Eliminando  $E$  se tiene:

$$KE_0 - E_1 = \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right] \cdot x \quad \text{IV-20}$$

Redefiniendo las variables tenemos:

$$\Delta E = [S] \cdot x \quad \text{IV-21}$$

con:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad \text{IV-22}$$

y

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad \text{IV-23}$$

donde a  $S$  se lo denomina factor de pérdida de energía.

### Aproximación de superficies:

Para zonas cercanas a la superficie, la penetración  $x$  es pequeña y la pérdida de energía también lo es, por lo tanto se puede considerar que  $(dE/dx)_{in}$  puede ser evaluada en  $E_0$  y con el mismo criterio  $(dE/dx)_{out}$  en  $KE_0$ .

### Aproximación del Valor medio:

Cuando la penetración es mayor, se realiza otra aproximación donde se considera al poder de frenado como un valor constante pero ahora evaluado a una energía intermedia:

$$E_{in} = \frac{1}{2}(E + E_0) \quad \text{IV-24}$$

$$E_{out} = \frac{1}{2}(E_1 + KE) \quad \text{IV-25}$$

Los valores de poder de frenado ( $dE/dx$ ) para diversos materiales se pueden obtener de datos experimentales o de programas de cálculo semiempíricos diseñados para este fin (como por ejemplo la subrutina stopp del código de cálculo tipo Montecarlo TRIM diseñado a partir de los datos experimentales obtenidos por Ziegler et al [6, 7]).

A continuación, se verá como un espectro acumulado se transforma en un perfil de difusión, es decir en concentración de material difundente en función de la profundidad a la que este material se encuentra.

#### **IV.4 OBTENCIÓN DE PERFILES DE DIFUSIÓN**

Una vez obtenido el espectro se realiza la conversión de los mismos en gráficos concentración vs penetración. El primer paso para ello es encontrar la relación entre la energía del ión que llegó al detector y el número de canal en el que se almacena el evento. Con este fin se realiza la calibración durante las mediciones [1].

La calibración se realiza utilizando blancos patrones de elementos conocidos (como por ejemplo, Au, Sn, Hf) bombardeando nuevamente con proyectiles de  $He^{++}$  o  $F^{5+}$  y relacionando en forma lineal el canal en el que se almacena el evento colisión de un átomo blanco específico (Au, Sn, Hf) con la energía después de dicha colisión ( $K_{Au} \cdot E_0$ ,  $K_{Sn} \cdot E_0$ ,  $K_{Hf} \cdot E_0$ ). Así se obtiene la curva de calibración mediante una regresión lineal (Fig.IV.14) a través de los puntos de los elementos patrones del tipo:

$$E_{i,i} = \varepsilon i + \beta \quad \text{IV-26}$$

De esta forma se determina la relación que hay entre el número de canal y la energía del ión detectado.

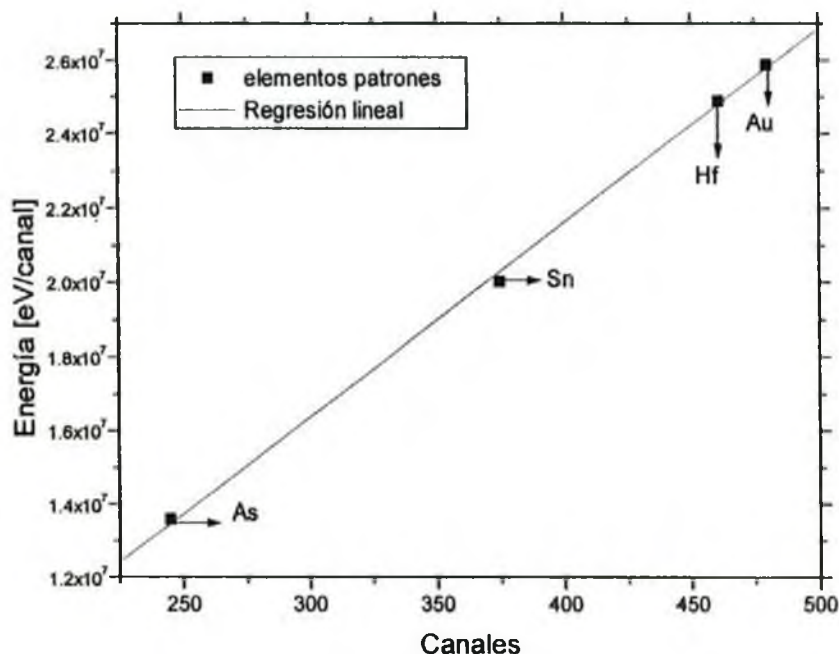


Fig.IV.14. Recta de calibración utilizando elementos patrones

#### IV.4.1 Conversión del número de canal en penetración del elemento difundente

Para este propósito es necesario retomar las ecuaciones IV-16 y IV-17, que relacionan la pérdida de energía del ión con la profundidad a la que ocurre la colisión. Para poder integrarlas se establece la dependencia funcional del poder de frenado ( $dE/dx$ ). Para ello se utiliza la subrutina stopp del programa TRIM [6], en este caso de un ion  $He^{++}$  o  $F^{5+}$  en una matriz de  $Fe$ .

Se aproxima la curva obtenida en la región de Bethe-Bloch (zona de decrecimiento suave) por un polinomio de segundo grado, por lo tanto tenemos [8]:

$$\frac{dE}{dx} = a_0 + a_1 E + a_2 E^2 \quad \text{IV-27}$$

donde los coeficientes del polinomio ( $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ) son obtenidos por una regresión cuadrática con el software ORIGIN.(Ver Fig.IV.15 a, b )

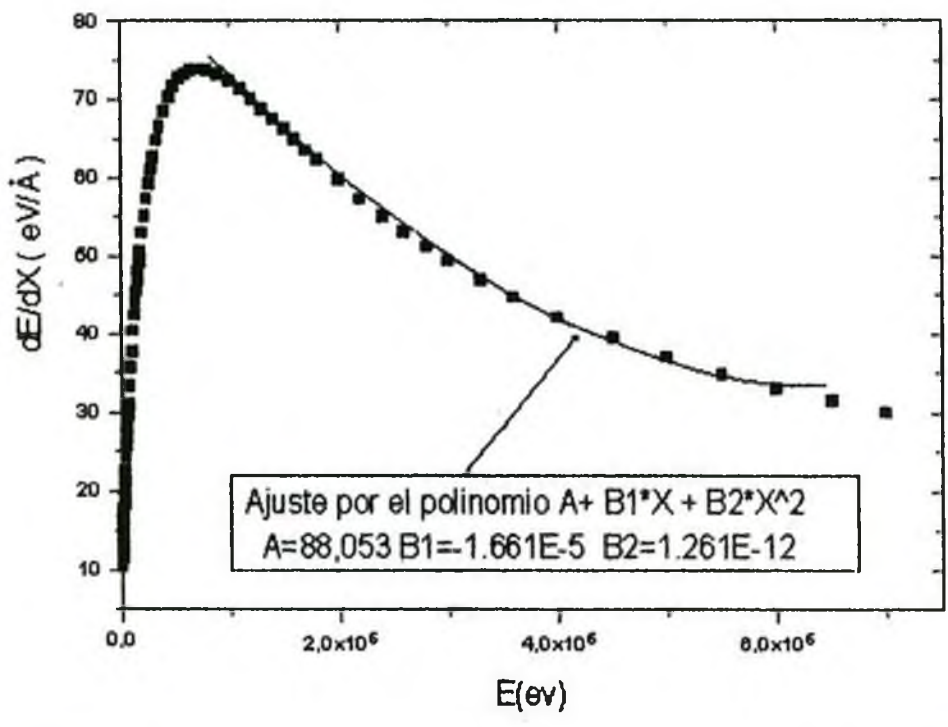


Fig.IV.15.a). Ajuste polinómico para el ion  $He^{++}$  en la matriz Fe en la región entre 1-6 MeV

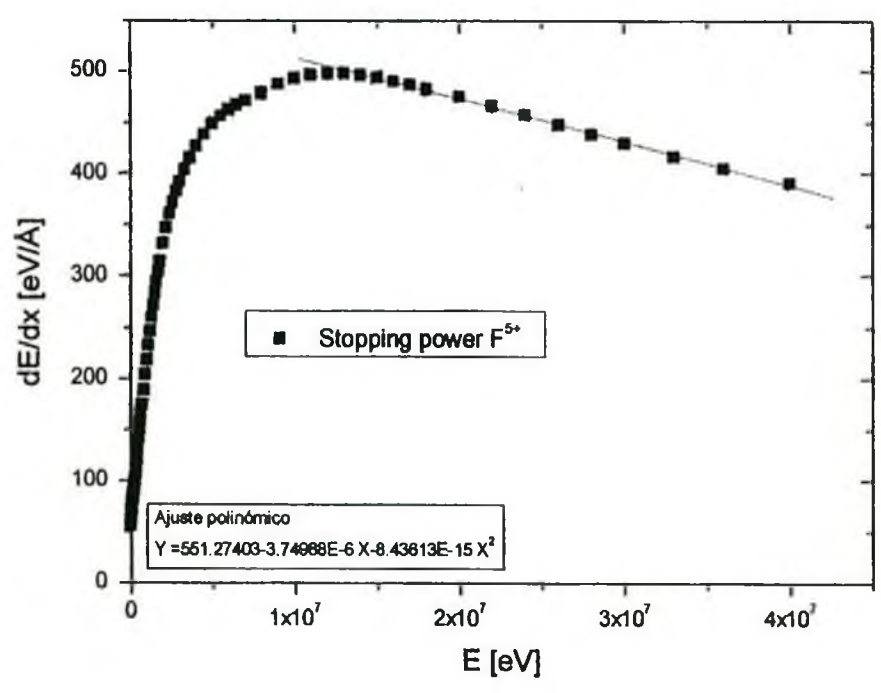


Fig.IV.15.b). Ajuste polinómico para el ion  $F^{5+}$  en la matriz Fe entre 10-40 Mev

Sustituyendo en las ecuaciones, IV-16 y IV-17 se tiene:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{a_0 + a_1 E + a_2 E^2} \quad \text{IV-28}$$

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{a_0 + a_1 E + a_2 E^2} \quad \text{IV-29}$$

integrando se obtiene la primitiva del tipo:

$$\int \frac{dE}{a_0 + a_1 E + a_2 E^2} = - \frac{1}{2 \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \ln \left[ \frac{a_2 E + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] \quad \text{IV-30}$$

sí se cumple que:

$$\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 \cdot a_2 \geq 0$$

Reemplazando las primitivas en las ecuaciones IV-28 y IV-29 se obtienen dos ecuaciones con dos incógnitas: la energía del ión al momento del impacto  $E$  y la profundidad a la que ocurre la colisión  $x$ .

$$x = \frac{-\cos \theta_1}{2 \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \left\{ \ln \left[ \frac{a_2 E + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] - \ln \left[ \frac{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] \right\} \quad \text{IV-31}$$

$$x = \frac{-\cos \theta_1}{2 \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \left\{ \ln \left[ \frac{a_2 E_1 + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_1 + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] - \ln \left[ \frac{a_2 KE + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 KE + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] \right\} \quad \text{IV-32}$$

Igualando las dos expresiones y realizando un poco de álgebra se obtiene la expresión en función  $E(x)$  solamente.

$$\left[ \frac{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \cdot \frac{a_2 E + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right]^{\cos \theta_1} = \left[ \frac{a_2 KE + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 KE + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \cdot \frac{a_2 E_1 + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_1 + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right]^{\cos \theta_1} \quad \text{IV - 33}$$

De esta ultima igualdad se despeja en forma numérica el valor de  $E$  (energía antes de colisión o del scattering) y a partir de dicho valor de energía se obtiene reemplazando en la ecuación IV-31/32 el valor de  $x$ .

Esta ecuación es válida para cada canal  $i$ , considerando la relación obtenida a través de la curva de calibración IV-26  $E_{1,i} = \epsilon \cdot i + \beta$ , donde se relaciona la energía con el número de canal; se tiene finalmente la relación entre la profundidad y el número de canal [8]. ( $E_1$  será la energía  $E_{1,i}$  almacenada en el canal  $i$ , lo que dará como resultado una serie de energías antes de la colisión  $E_i$  y de profundidades  $x_i$  para cada canal).

#### **IV.4.2 Conversión del número de cuentas en concentración del elemento difundente**

Para completar el perfil de difusión hace falta establecer la relación entre el número de cuentas y la concentración del difundente. Para esto se considera que el número de partículas detectadas  $C$  esta dado por:

$$C = \sigma \Omega Q N dx \quad \text{IV-34}$$

con  $Q$  número de partículas incidentes ( dosis total),  $N dx$  número de partículas por unidad de superficie,  $\sigma$  sección eficaz de colisión y  $\Omega$  ángulo sólido subtendido por el detector.

Para saber el número de partículas registradas por el detector en un blanco grueso, las cuales son acumuladas en el canal  $i$  (teniendo en cuenta el ángulo de incidencia del haz  $\theta_1$ ), basta modificar la expresión anterior de la siguiente forma:

$$C_i = \sigma(E) \Omega Q N_i \frac{dx_i}{\cos \theta_1} \quad \text{IV-35}$$

Ahora, de la muestra gruesa se analiza una rodaja de espesor  $dx_i$  entre  $x_i$  y  $x_i + dx_i$ . Se quiere determinar la concentración de partículas asociadas al número de cuentas acumuladas en el canal  $i$ . Para esto se tienen en cuenta dos partículas, con energía incidente  $E_0$ . Una colisiona a una profundidad  $x_i$ , perdiendo una energía  $\Delta E_{in}$  y es dispersada con una energía  $KE_i = K(E_0 - \Delta E_{in})$ . A la salida recorrerá nuevamente  $x_i$ , perdiendo una energía  $\Delta E_{out}$ , registrando en el detector una energía  $E_{1,i} \equiv KE_i - \Delta E_{out} = K(E_0 - \Delta E_{in}) - \Delta E_{out}$ . La otra partícula colisiona a una profundidad  $x_i + dx_i$ , tendrá una pérdida de energía en la entrada  $\Delta E_{in} + \epsilon_{in}$ , y después de la colisión tiene una energía  $K(E_0 - \Delta E_{in} - \epsilon_{in})$ . Al recorrer  $dx_i$  a la salida, pierde una energía  $\epsilon_{out}$ , su energía será  $K(E_0 - \Delta E_{in} - \epsilon_{in}) - \epsilon_{out}$ . En el último tramo de regreso  $x_i$ , perderá una energía  $\Delta E_{out}$ , teniendo una energía  $K(E_0 - \Delta E_{in} - \epsilon_{in}) - \epsilon_{out} - \Delta E_{out}$ . La diferencia de energías entre la que colisionó en  $x_i$  y la que colisionó en  $x_i + dx_i$  estará dada por  $K \cdot \epsilon_{in} - \epsilon_{out}$  a la cual se la denominará  $\epsilon^*$  ( Fig.IV.16).

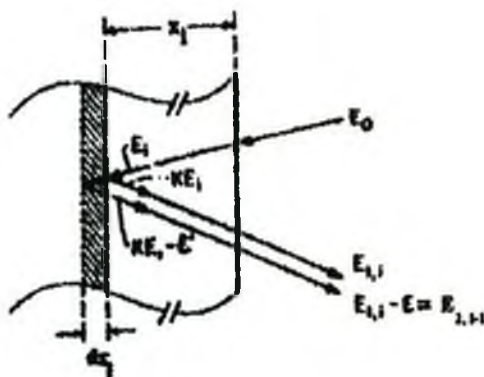


Fig IV.16. Detalle de las energías antes y después de la colisión para distintas profundidades

Como el espesor  $dx_i$  es pequeño se puede considerar que el stopping power será constante en esa franja por lo tanto la ecuación IV-20 es válida. Siendo  $S$  la cantidad de energía que pierde el ión al recorrer un amstrong,  $\Delta E = \epsilon^*$  la pérdida de energía y  $\Delta x = dx_i$  la profundidad, se tiene la expresión:

$$\epsilon^* = [S] dx_i \quad \text{IV-36}$$

Ahora bien, trabajando con los segundos sumandos de la expresión de  $S(E)$  y considerando  $E_i = E_{i,i}$  (ver ecuaciones IV-16 y IV-17) para las partículas aquí consideradas se tiene las expresiones:

$$\frac{x_i}{\cos \theta_2} = - \int_{KE_i}^{E_{i,i}} dE / (dE / dx) \quad \text{IV-37}$$

$$\frac{x_i + dx_i}{\cos \theta_2} = - \int_{KE_i - \varepsilon'}^{E_{i,i} - \varepsilon} dE / (dE / dx) \quad \text{IV-38}$$

Si aproximamos  $x_i + dx_i \approx x_i$  se tiene:

$$\int_{KE_i}^{E_{i,i}} dE / (dE / dx) = \int_{KE_i - \varepsilon'}^{E_{i,i} - \varepsilon} dE / (dE / dx) \quad \text{IV-39}$$

Ahora bien, como  $\varepsilon$  y  $\varepsilon'$  son magnitudes mucho más pequeñas que  $E_{i,i}$  y  $KE$  (2KeV contra 800 y 950 KeV en el acelerador de partículas  $\alpha$  y 29KeV contra 38 MeV en el acelerador de iones pesados) se tiene que:

$$\int_{KE_i - \varepsilon'}^{E_{i,i} - \varepsilon} dE / (dE / dx) \approx \int_{KE_i}^{E_{i,i}} dE / (dE / dx) + \left[ - \frac{\varepsilon}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_{i,i}}} \right] - \left[ - \frac{\varepsilon'}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_i}} \right] = \int_{KE_i}^{E_{i,i}} dE / (dE / dx) \quad \text{IV-40}$$

por IV-39 la suma de los dos sumandos entre corchetes de la segundo miembro de IV-40 debe ser nula; despejando se obtiene:

$$\varepsilon' = \varepsilon \left( \frac{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_i}}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_{i,i}}} \right) \quad \text{IV-41}$$

y teniendo en cuenta que

$$dx_i = \frac{\varepsilon'}{[S]} \quad \text{IV-42}$$

reemplazando IV-41 en IV-42 se deduce:

$$dx_i = \frac{\varepsilon}{[S(E_i)]} \left( \frac{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_i}}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_{i,i}}} \right) \quad \text{IV-43}$$

Con lo cual una vez calculado  $dx_i$  de la forma anterior, la sección eficaz de colisión evaluada a la energía con la que el ión llega a la profundidad  $x_i$  también es función de  $i$ . (expresión obtenida en IV-35). En consecuencia se puede expresar que:

$$N_i = \frac{C_i \cos \theta_i}{\Omega Q \sigma(E_i) dx_i} \quad \text{IV-44}$$

A partir de los datos de  $x_i$  y de  $N_i$  se construye el perfil de difusión y en base a éste se obtiene el coeficiente de difusión  $D$ , para una dada temperatura.

#### **IV.4.3 Determinación del coeficiente de difusión máximo medible**

En esta sección se analizarán los criterios a utilizar para la elección del ión y la energía para obtener el mejor perfil de difusión posible con estas técnicas.

Para ello se vuelve a analizar la ecuación IV-10, que relaciona la diferencia de masas entre difundente A y difusor B con la separación en energías correspondientes a colisiones con átomos A y con átomos B en la superficie:

$$\Delta E_1 \cong E_0 \left[ 4 - (\pi - \theta)^2 \right] \left( \frac{M_1}{M_{2A,B}^2} \right) \Delta M_2 \quad \text{IV-10}$$

Una vez definido el par difusivo,  $\Delta M_{2A,B}$  está fijo; asimismo elegida una geometría en la cual el detector se coloca en un ángulo lo más trasero posible (esto implica  $\theta \approx \pi$ ) las únicas variables que pueden ser modificadas en dicha ecuación son la energía ( $E_0$ ) y la masa del ión ( $M_1$ ). Con lo cual se puede apreciar que se tiene una mayor resolución en masas ( $\Delta E_1$ ) cuando:

- Se incrementa la energía del haz  $E_0$ .
- Sea mayor la masa del proyectil  $M_1$  (pero conservando la restricción  $M_1 < M_{2A,B}$ )

La forma estándar de trabajo en RBS es utilizando los iones H o He siendo, como ya se puntualizara, la energía máxima para que la colisión siga siendo elástica la de la barrera de Coulomb (ec IV-11). Aplicado al caso de la difusión en la matriz Fe el valor de la barrera coulombiana es  $\approx 10$  MeV, pero el límite de operatividad del acelerador empleado es de 6 MeV, por lo tanto la separación  $\Delta E_1$  máxima obtenible estará dada por el uso de He a 6 MeV. Si el difundente es As esto implica  $\Delta E_1 = \Delta E_{RBS} \approx 0.35$  MeV. El uso de iones más pesados que el He (técnica de Heavy Ions RBS), permite aumentar la

masa  $M_1$ , aumentando a su vez el valor de la barrera de Coulomb según se ve en la ecuación IV-11. Si se aplica esta técnica al ejemplo de la difusión del As en Fe, usando  $F^{5+}$  a 38 MeV, el valor de  $\Delta E_1 = \Delta E_{HIRBS} \approx 4$  MeV (Fig.IV.17).

Esta diferencia de energía se traduce en una profundidad máxima de análisis dada por:

$$x_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta E_1}{S(E)} \tag{IV-45}$$

En efecto, iones que colisionen con átomos As a una profundidad tal que su energía a la salida sea igual a  $K_{Fe}.E_0$  producirán una señal que se superpondrá con la señal originada por colisiones con átomos  $Fe$  en la superficie y no podrán ser analizadas.

Ahora bien esta profundidad máxima de análisis permite acceder a un coeficiente de difusión máximo  $D_{m\acute{a}x}$  para un tiempo mínimo de recocido, tiempo necesario para que se establezca térmicamente la muestra, dado por:

$$D_{m\acute{a}x} = \frac{x_{m\acute{a}x}^2}{4 t_{m\acute{i}n}} = \frac{\Delta E_1^2}{S^2(E) 4 t_{m\acute{i}n}} \tag{IV-46}$$

De la expresión IV-46 se puede notar que valor de  $D_{m\acute{a}x}$  no siempre es posible mejorarlo si se tiene una resolución en energías  $\Delta E_1$  pues hay que recordar que el stopping power, y como consecuencias el factor de perdidas ( $S(E)$ ), aumenta con la energía y puede neutralizar esta ventaja.

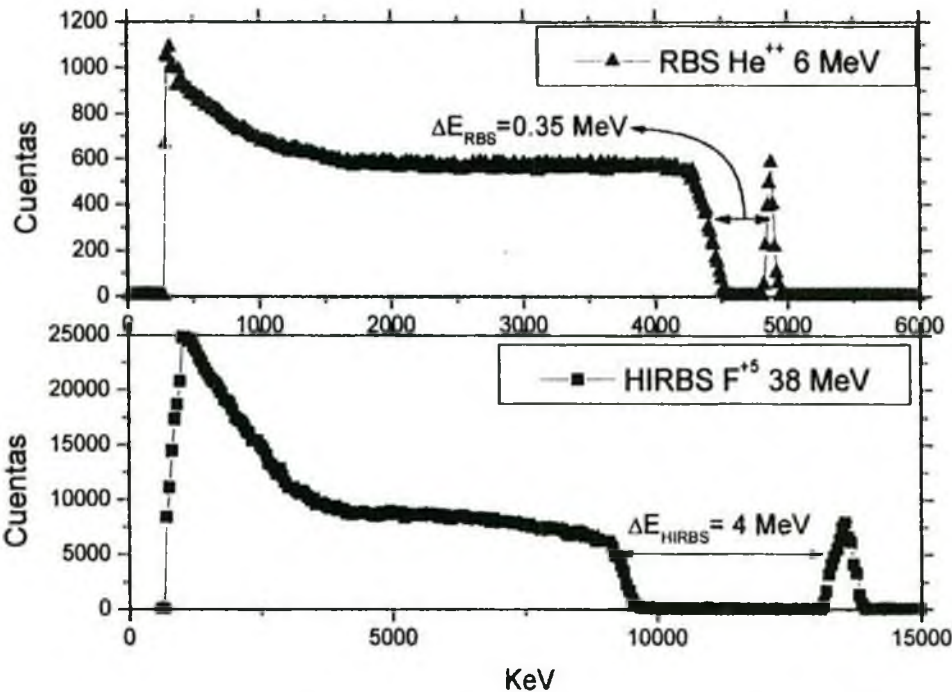


Fig.IV.17. La técnica HIRBS amplifica el rango de las señales de estudio.

Este mismo razonamiento se realizará en el capítulo V para distintos sistemas difundente-difusor de acuerdo a la diferencia de masas del par difusivo.

- 
- [1] Angulo .J. Tesis de maestría en Cs de Materiales. UNSAM.1997
  - [2] Pogrebnjak A., Bakharev O., Martynenko V., Rudenko V., Brusa R., Zecca A., Oeschner R., Rysel H., Thikomirov I., Ryabchikov A. Nuclear Inst. and Methods in physics Research. B.94.81-90.1994.
  - [3] W.Chu, J.Mayer, M.Nicolet.*Backscattering Spectrometry*.Academic Press.1978
  - [4] Tesmer.J and Nastasi.M. *Handbook of modern ion beam materials analysis*.Materials Research.1995
  - [5] J.Tirira,Y.Serruys and P.Torcellier. *Forward Recoil Spectrometry*.Plenum.Press.1996 .
  - [6] F.Ziegler, J.Biersack.*The stopping power and the range of ion in solids* Pergamos Press. New York.1985.
  - [7] Andesen H. and F.Ziegler: "Hidrogen stopping power and range in all elements". Pergamon, Oxford 1977.
  - [8] Pérez.R. Tesis de Doctorado. UBA.1993.

# **CAPÍTULO V**

## **RESULTADOS**

En este capítulo se presentará el análisis de los espectros obtenidos con las técnicas nucleares y los perfiles de difusión que surgen de la conversión de los mismos, los perfiles obtenidos por las técnicas convencionales que utilizan radiotrazadores y finalmente los valores de los coeficientes de difusión obtenidos a partir de los mismos.

### **V.1 OBTENCIÓN DE DATOS**

En la presente sección se indicará como se obtuvieron los datos de los coeficientes de difusión de cada una de las impurezas en  $Fe-\alpha$  y en acero de la serie 33XX, con las técnicas de RBS, HIRBS y seccionamiento directo, para cada uno de los pares de difusión descritos anteriormente, a las temperaturas de estudio.

Los perfiles de difusión se obtienen a partir de los espectros de RBS o HIRBS del elemento implantado y difundido a través de los algoritmos tratados en el Capítulo IV. Estos, como se vió, permiten transformar los espectros obtenidos en gráficos de concentración-penetración,  $\ln C$  vs  $x^2$ .

Sobre la base de estos datos empleando las expresiones dadas en el Capítulo I ecuaciones I-11 y I-13 se calcula el valor del coeficiente de difusión  $D$  expresado en función de las pendientes ( $p$ ,  $p_0$ ) obtenidas de los perfiles de difusión y del tiempo de recocido  $t$  (ecuación I-14 del Capítulo I).

Se prepararon un total de 52 muestras, con sus diversos pares difusivos, para el estudio de los tres sistemas.

Como es bien sabido, el Fe es un elemento muy ávido de oxígeno razón por la cual se debe evitar la contaminación con el mismo. Se controló la contaminación superficial por  $O_2$  en una muestra testigo empleada en una experiencia standard de RBS o HIRBS mediante espectroscopia Auger (AES). Se determinó una capa de  $O_2$  de espesor menor a los 100 Å. Con lo cual las muestras observadas por microscopía óptica que tenían una apreciable oxidación (apreciable coloración) fueron descartadas.

Por otro lado, también es conocida la reacción de las muestras con el tubo de cuarzo durante el recocido, de allí que se las proteja con un envoltorio de *Ta* a efecto de minimizar la contaminación. No obstante, se determinó contaminación con *Ta* proveniente del envoltorio “protector”. Esto fue advertido experimentalmente en un espectro HIRBS donde la señal del pico característico del *Sn* se encontraba superpuesta con la señal de *Ta* ( $\approx 181$  a.m.u) que por supuesto es más pesado que el difundente ( $\approx 119$  a.m.u). Por lo tanto se dejaron de utilizar estas envolturas en todos los tratamientos térmicos realizados con posterioridad.

Al dejar de utilizarse la cobertura de *Ta* se debe tener en cuenta la contaminación con óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) proveniente del tubo de cuarzo durante los tratamientos térmicos.

El estudio de la muestra standard arrojó que la contaminación con  $\text{SiO}_2$  es la más superficial con un espesor entre 20 a 40 Å. No obstante, se observaron mediante microscopía electrónica y Edax precipitados de  $\text{SiO}_2$  en borde de grano de *Fe- $\alpha$*  y contaminación con *Si* y  $\text{O}_2$  por espectroscopia Auger presente desde la superficie en algunas muestras, hasta el interior (por debajo de la capa de  $\text{SiO}_2$ ) razón por la cual estas muestras fueron desechadas.

Otra situación a considerar es el depósito del trazador, dado que debido a la alta concentración de ácido clorhídrico que tiene la solución que contiene el radiotrazador (solución de cloruro de *Sn* 4M) puede ocurrir un ataque corrosivo en toda la superficie de la muestra, con la consecuente formación de una película de un compuesto que puede actuar como barrera antidifusión. También en estos casos las muestras que han sufrido este inconveniente no han sido empleadas.

Las muestras que no presentaron ninguno de estos inconvenientes fueron finalmente 37 de las 52 iniciales.

La energía de los iones He en las experiencias de RBS fue elegida de forma tal de maximizar la sensibilidad de la técnica.

Todas la experiencias de HIRBS fueron hechas con  $\text{F}^{5+}$  a 38 Mev.

Los errores experimentales en las técnicas de RBS y HIRBS son del 20% y para seccionamiento directo son del 3%. La propagación de los mismos se encuentra detallado en el Apéndice II (Errores).

### V.1.1 (Fe- $\alpha$ )-Sn

El *Sn* ( $\approx 119$  a.m.u), tiene una diferencia de masas con el *Fe* ( $\approx 56$  a.m.u) de  $\approx 63$  a.m.u y tal como se vió en el capítulo IV tendrá una profundidad máxima de análisis de acuerdo a la técnica de iones retrodispersados empleada.

Para la técnica de RBS con una energía de 6 MeV la separación de la señales en superficie de *Fe* y *Sn* es de 0.75 MeV, lo que indica una profundidad máxima de análisis de aproximadamente 1000 nm. Por otro lado, usando el ión  $F^{5+}$  a 38 MeV la separación en energías es de 11 MeV por lo que la profundidad máxima de análisis es de  $\approx 1700$  nm.

A continuación se presentarán los valores experimentales de los coeficientes de difusión con sus respectivos perfiles medidos en el sistema *(Fe- $\alpha$ )-Sn*.

#### V.1.1.1 RBS y HIRBS

Se midieron 15 muestras abarcando un rango de temperaturas entre 673-1023 K en la región ferromagnética. La temperatura límite superior de medición del coeficiente de

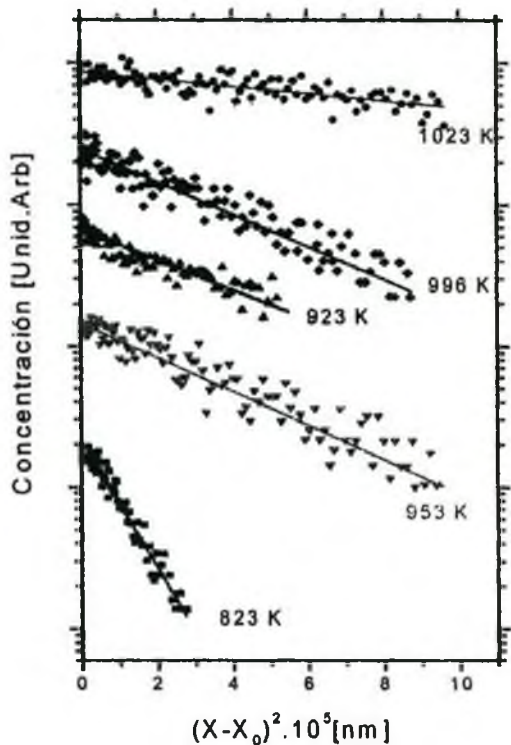


Fig.V.1.a). Perfiles de difusión en volumen de *Sn* obtenidos por (HIRBS).

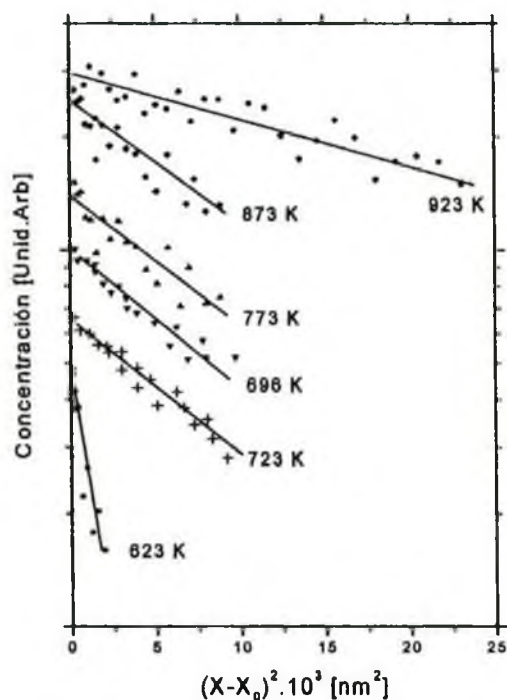


Fig.V.1.b). Perfiles de difusión en volumen de Sn obtenidos por (RBS)

difusión de Sn en Fe- $\alpha$  fue de 1023 K debido a que, a mayor temperatura, el tiempo de duración de los tratamientos térmicos resultaba extremadamente corto (menores que 10 minutos). De allí que para acceder a la región paramagnética ( $T > T_c = 1043$  K) se tenga que cambiar de técnica de medición (seccionamiento).

Los perfiles, así como las rectas de la regresión lineal obtenidos se pueden observar en la Fig.V.1 .a), b).

Hay que tener en cuenta que el valor de  $x_0$  en las Fig.V.1.a)-b) depende del método de preparación del par de difusión. Es de aproximadamente 5 nm para el caso del difundente implantado y cero cuando lo está en superficie (evaporado).

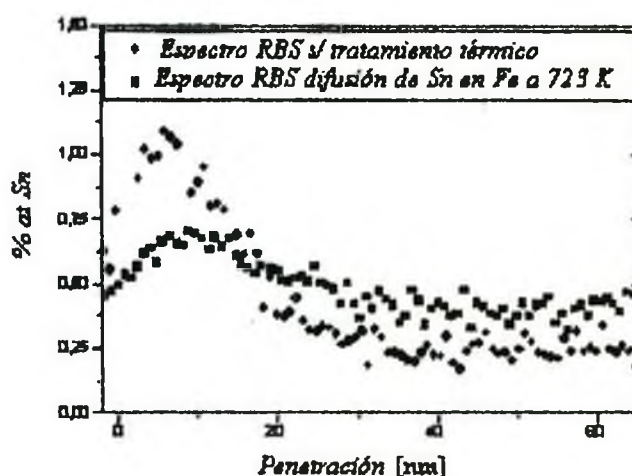


Fig.V.2.Comparación después de un recocido a 773K durante 5 horas

La evolución del difundente cuando es implantado se observa en la Fig.V.2. Se compara el pico inicial del espectro con el pico del difundente registrado después del recocido. El pico del espectro

de  $Sn$  considerado como una función gaussiana inicialmente, se va ensanchando como consecuencia de la migración de material difundente hacia el seno de la matriz de  $Fe-\alpha$ . Esta deformación del pico de  $Sn$  se nota como un ensanchamiento de la señal del elemento en cuestión, además de la disminución del número cuentas en el canal característico de forma de conservar el área bajo el pico, lo que implica la conservación de la masa total del difundente.

Los valores obtenidos de los coeficientes de difusión se presentan con sus respectivos errores en la Tabla.V.1.

### V.1.1.2 Seccionamiento directo

Las experiencias realizadas por seccionamiento directo se ajustaron a la solución gaussiana de la segunda ley de Fick (propuestas en el capítulo I), es decir, que la actividad específica es proporcional a la concentración del radiotrazador y para cada concentración le corresponde una penetración  $x$ ; a partir de la pendiente del perfil de difusión se obtuvo  $D$ .

En la Fig.V.3.se observa la variación de la actividad del radiotrazador  $Sn^{113}$ , proporcional a su concentración, en función de la profundidad analizada en un gráfico ( $\ln Act$  vs  $x^2$ ), donde  $Act$  es la actividad específica.

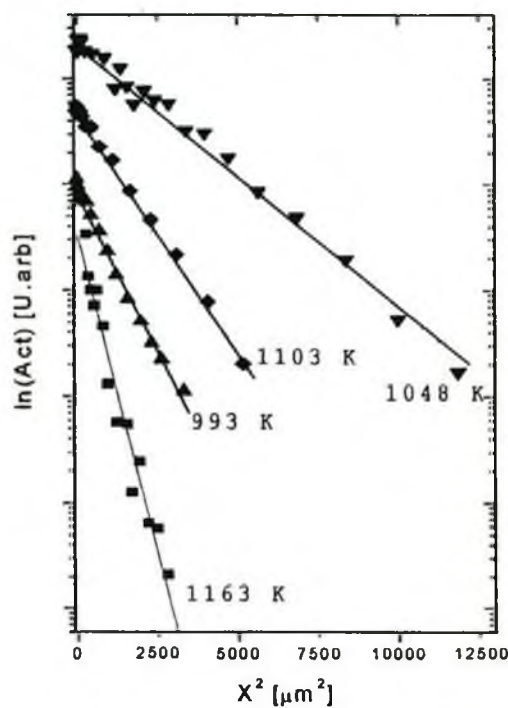


Fig.V.3. Perfiles de difusión obtenido por seccionamiento directo

Los coeficientes de difusión medidos por seccionamiento directo a las temperaturas de 1163, 1103, 1063 y 993 K se encuentran en la Tabla.V.1.

V.1.1.3 Resultados en (Fe-α)-Sn

La Tabla V.1 presenta todas las mediciones efectuadas por medio de las técnicas ya mencionadas, especificando la zona del diagrama de fases donde fue efectuada la medida, la temperatura del tratamiento térmico realizado, duración del recocido, técnica de análisis, el tipo de depósito y el coeficiente de difusión obtenido con sus correspondientes errores.(Ver apéndice II).

Tabla.V.1. Difusión de Sn en Fe-α.

| zona  | Temperatura (K) | Tiempo de recocido (10 <sup>4</sup> s) | Técnicas de análisis | Tipo de depósito | D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|-------|-----------------|----------------------------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
| Ferro | 673             | 648                                    | RBS-6 MeV            | Implantación     | (2.0 ± 0.5).10 <sup>-23</sup>        |
| Ferro | 696             | 1185                                   | RBS-6 MeV            | Implantación     | (4.0 ± 1.0).10 <sup>-23</sup>        |
| Ferro | 723             | 907.2                                  | RBS-4 MeV            | Implantación     | (1.0 ± 0.2).10 <sup>-21</sup>        |
| Ferro | 773             | 22.8                                   | RBS-2 MeV            | Implantación     | (1.5 ± 0.4).10 <sup>-20</sup>        |
| Ferro | 823             | 72                                     | HIRBS                | Implantación     | (9.5 ± 2.4).10 <sup>-20</sup>        |
| Ferro | 873             | 0.216                                  | RBS-2 MeV            | Evaporación      | (1.1 ± 0.3).10 <sup>-18</sup>        |
| Ferro | 923             | 0.18                                   | RBS-2 MeV            | Implantación     | (8.0 ± 2.0).10 <sup>-18</sup>        |
| Ferro | 953             | 0.228                                  | HIRBS                | Evaporación      | (4.0 ± 1.0).10 <sup>-17</sup>        |
| Ferro | 973             | 0.162                                  | HIRBS                | Evaporación      | (7.1 ± 1.7).10 <sup>-17</sup>        |
| Ferro | 993             | 180.68                                 | Abrasión             | Micropipeta      | (9.5 ± 0.3).10 <sup>-17</sup>        |
| Ferro | 1000            | 0.048                                  | HIRBS                | Implantación     | (2.1 ± 0.5).10 <sup>-16</sup>        |
| Ferro | 1023            | 0.075                                  | HIRBS                | Implantación     | (5.7 ± 1.4).10 <sup>-16</sup>        |
| Para  | 1048            | 17.16                                  | Abrasión             | Micropipeta      | (2.5 ± 0.1).10 <sup>-15</sup>        |
| Para  | 1103            | 2.88                                   | Abrasión             | Micropipeta      | (8.3 ± 0.2).10 <sup>-15</sup>        |
| Para  | 1163            | 0.45                                   | Seccionamiento       | Micropipeta      | (2.1 ± 0.1).10 <sup>-14</sup>        |

En la Fig.V.4. se muestran los coeficientes de difusión de Sn en Fe-α con sus respectivos errores en un gráfico de Arrhenius, utilizando la expresión dada en el Capítulo I (ecuación 1-32). Los valores obtenidos por seccionamiento directo no tienen representadas las barras de error debido a que éste es menor que las dimensiones del símbolo graficado (Δε ≈ 3 %).

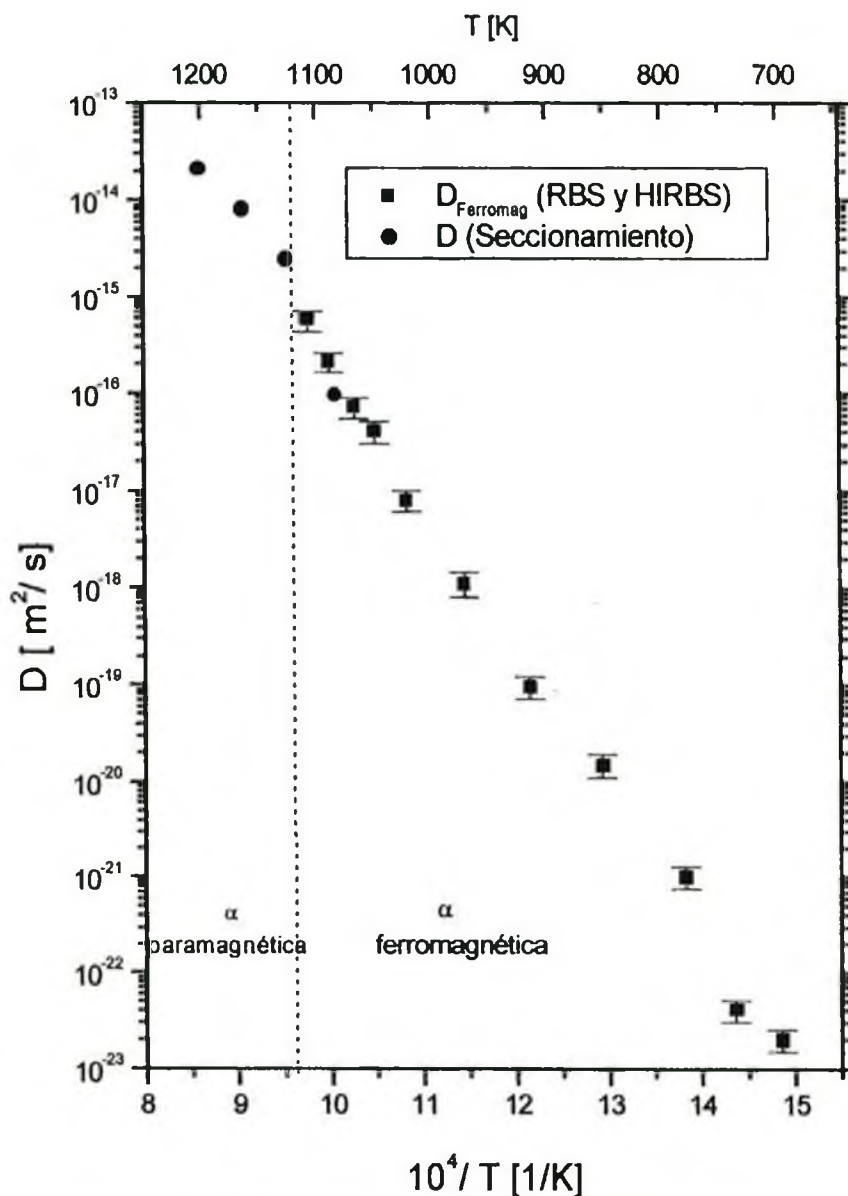


Fig.V.4.Gráfico de Arrhenius sistema (Fe- $\alpha$ )-Sn en el rango 673-1023 K

### V.1.2.(Fe- $\alpha$ )-Sb

A continuación se presentarán los valores experimentales de los coeficientes de difusión con sus respectivos perfiles medidos en el sistema (Fe- $\alpha$ )-Sb.

#### V.1.2.1 RBS y HIRBS

Para el estudio de la difusión de Sb en Fe- $\alpha$  se midieron 15 muestras abarcando el rango de temperaturas de 695 a 1073 K.

En la Fig.V.5. a) se observan los perfiles de muestras recocidas a bajas temperaturas obtenidas mediante la técnica de RBS.

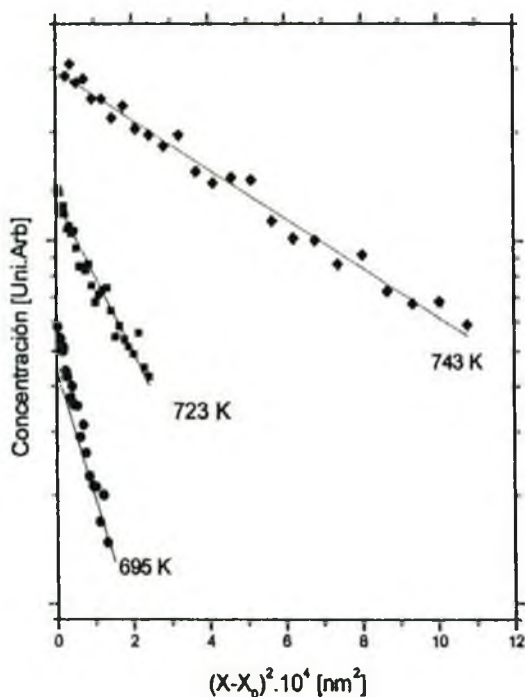


Fig. V.5.a. Perfiles de difusión de *Sb* en *Fe-α* (RBS)

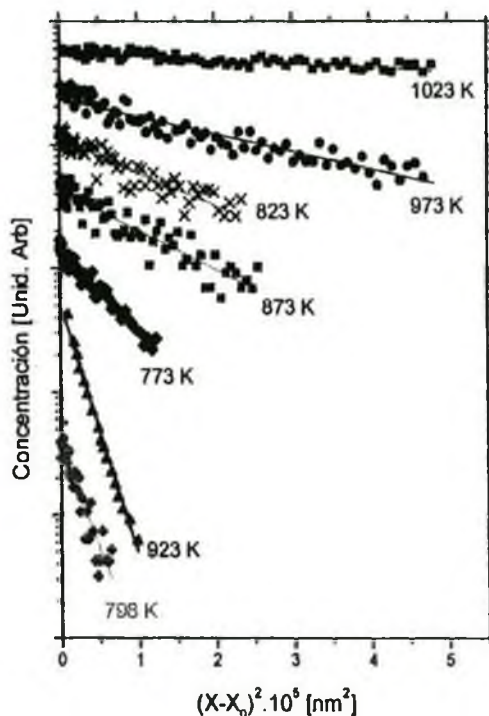


Fig. V.5.b. Perfiles de difusión de *Sb* en *Fe-α* (HIRBS).

En la Fig. V.5.b.) se muestran los perfiles obtenidos en el rango de temperaturas intermedias, a partir de 773 hasta 1023 K, mediante la técnica de HIRBS.

Los depósitos por evaporación de *Sb* de entre 200 y 300 Å, un poco más gruesos que lo normal (100 Å), permitieron lograr una relación de compromiso entre los espesores de material a depositar y la pérdida por evaporación del mismo durante los tratamientos térmicos a alta temperatura en atmósfera de Ar. Así es como se pudo acceder a la región paramagnética en el rango de temperaturas de 1053 a 1073 K. Los perfiles obtenidos se encuentran en la Fig. V.6.

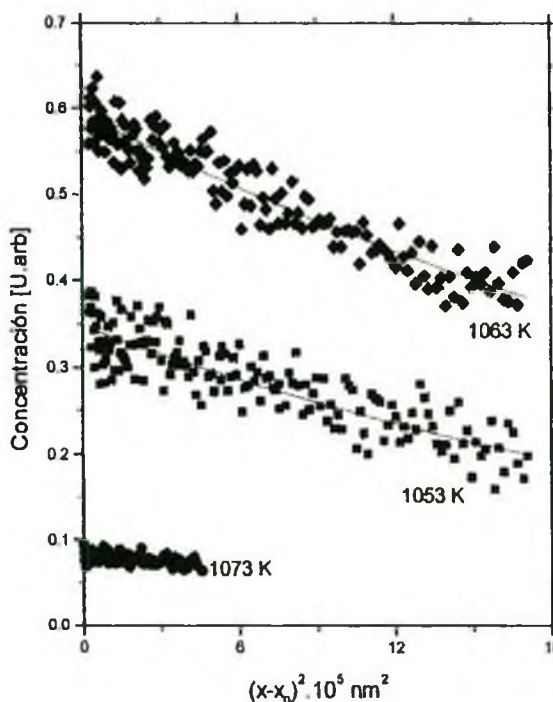


Fig. V.6. Perfiles de *Sb* en la región paramagnética (HIRBS).

### V.1.2.2 Resultados (Fe- $\alpha$ )-Sb

El Sb (122 a.m.u) es el difundente que tiene una diferencia de masas con el Fe ( $\approx 56$  a.m.u) mayor. Como se vió en el capítulo IV esto implica que la profundidad máxima de análisis, a su vez, es la mayor de los tres sistemas.

Para la técnica de RBS con una energía de 6 MeV la separación de la señales en superficie de Fe y Sb es de 0.75 MeV, lo que da una profundidad máxima de análisis de aproximadamente 1100 nm. Por otro lado, usando el ión F a 38 MeV la separación en energías es de 11,05 MeV por lo que la profundidad máxima de análisis es de  $\approx 1800$  nm.

La Tabla V.2 presenta todas las mediciones efectuadas por medio de las técnicas ya mencionadas, especificando la zona del diagrama de fases donde fue efectuada la medida, la temperatura del tratamiento térmico realizado, duración del recocido, técnica de análisis, el tipo de depósito y el coeficiente de difusión obtenido con sus correspondientes errores.

Tabla V.2.: Difusión de Sb en Fe- $\alpha$ .

| Zona  | Temperatura (K) | Tiempo de recocido ( $10^4$ s) | Técnicas de análisis | Tipo de depósito | D ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|-------|-----------------|--------------------------------|----------------------|------------------|----------------------------------------|
| Ferro | 695             | 1589.87                        | RBS-2 MeV            | Implantación     | $(6.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-23}$         |
| Ferro | 723             | 1529.28                        | RBS-2 MeV            | Evaporación      | $(3.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-22}$         |
| Ferro | 743             | 1408.32                        | RBS-4 MeV            | Implantación     | $(7.4 \pm 2.0) \cdot 10^{-22}$         |
| Ferro | 773             | 224.1                          | HIRBS                | Implantación     | $(6.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-21}$         |
| Ferro | 798             | 5.29                           | HIRBS                | Evaporación      | $(8.0 \pm 1.6) \cdot 10^{-21}$         |
| Ferro | 823             | 95.04                          | HIRBS                | Implantación     | $(4.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-20}$         |
| Ferro | 848             | 34.56                          | HIRBS                | Implantación     | $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-19}$         |
| Ferro | 873             | 8.64                           | HIRBS                | Implantación     | $(4.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-19}$         |
| Ferro | 903             | 2.88                           | HIRBS                | Implantación     | $(1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-18}$         |
| Ferro | 923             | 0.186                          | HIRBS                | Implantación     | $(6.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-18}$         |
| Ferro | 973             | 0.18                           | HIRBS                | Implantación     | $(4.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-17}$         |
| Ferro | 1023            | 0.12                           | HIRBS                | Evaporación      | $(3.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-16}$         |
| Para  | 1053            | 0.072                          | HIRBS                | Evaporación      | $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-15}$         |
| Para  | 1063            | 0.066                          | HIRBS                | Evaporación      | $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-15}$         |
| Para  | 1073            | 0.06                           | HIRBS                | Evaporación      | $(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-15}$         |

Los valores de los coeficientes de difusión de *Sb* medidos en *Fe-α*, se presentan en un gráfico de Arrhenius en la Fig.V.7.

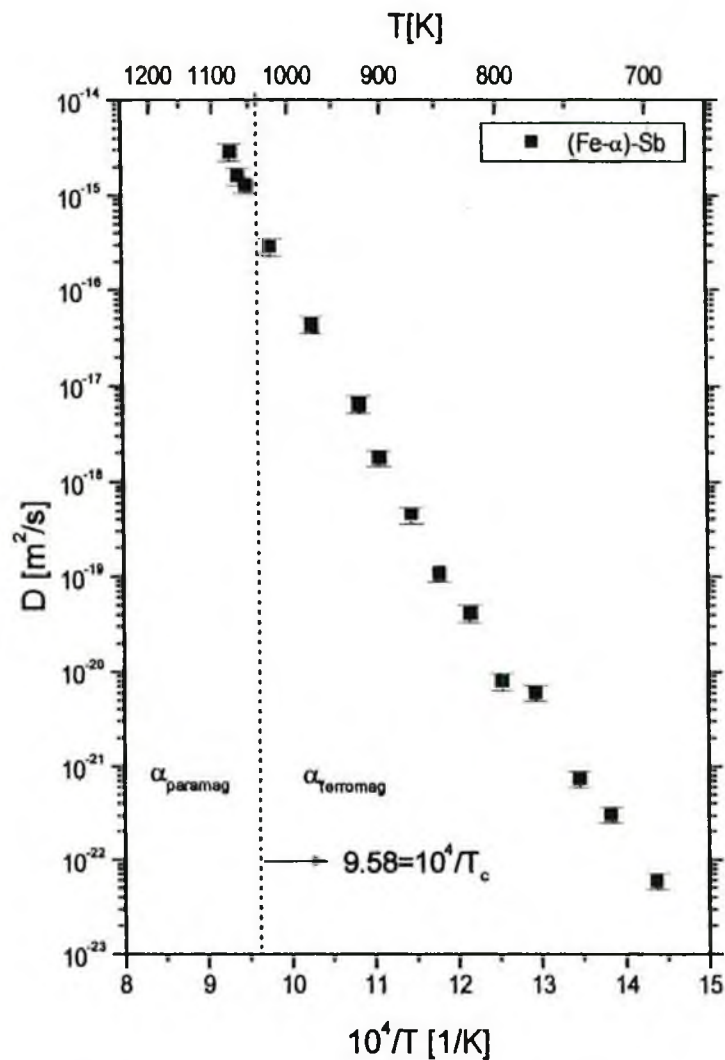


Fig.V.7.Gráfico de Arrhenius del sistema *(Fe-α)-Sb* en el rango de 1073 a 695 K

### V.1.3 (Fe-α)-As

De los difusores estudiados el *As* ( $\approx 75$  a.m.u) es el que tiene una diferencia de masas con el *Fe* ( $\approx 56$  a.m.u) menor. Como se vió en el capitulo IV esto implica que la profundidad máxima de análisis, a su vez, es la menor de los tres sistemas.

Para la técnica de RBS con una energía de 6 Mev la separación de la señales en superficie de *Fe* y *As* es de 0.35 MeV, lo que da una profundidad máxima de análisis de aproximadamente 90 nm. Por otro lado, usando el ión *F* a 38 MeV la separación en energías es de 4MeV por lo que la profundidad máxima de análisis es de  $\approx 700$  nm.

A continuación se presentarán los valores experimentales de los coeficientes de difusión con sus respectivos perfiles medidos en el sistema  $(Fe-\alpha)-As$ .

**V.1.3.1 RBS y HIRBS**

Para el estudio de la difusión de  $As$  en  $Fe-\alpha$  se midieron 7 muestras abarcando un rango de temperaturas de 673 a 923 K.

Los perfiles de difusión, así como las rectas de la regresión lineal obtenidos se presentan en la Fig.V.8.

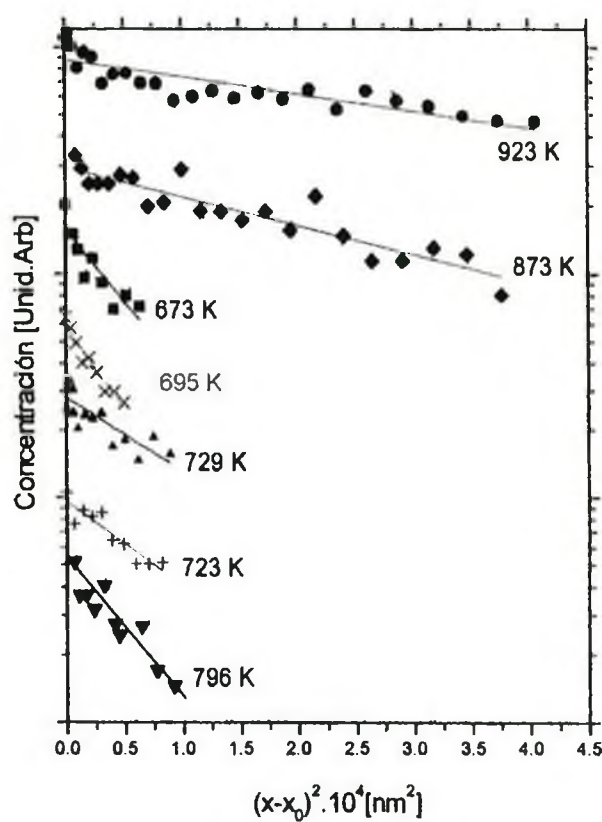


Fig.V.8. Perfiles de difusión de  $As$  en  $Fe-\alpha$

**V.1.3.2 RESULTADOS**

La Tabla V.3 presenta todas las mediciones efectuadas por medio de las técnicas ya mencionadas, la temperatura del tratamiento térmico realizado, duración del recocido, técnica de análisis, el tipo de depósito y el coeficiente de difusión obtenido con sus correspondientes errores.

Tabla V.3 : Difusión de *As* en (*Fe-α*)

| Temperatura (K) | Tiempo de recocido (10 <sup>4</sup> s) | Técnicas de análisis | Tipo de depósito | D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|----------------------------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
| 673             | 2130                                   | HIRBS                | Implantación     | (3.7±0.7) 10 <sup>-23</sup>          |
| 691             | 725.76                                 | RBS-3 MeV            | Implantación     | (1.1±0.2) 10 <sup>-22</sup>          |
| 723             | 691.2                                  | RBS-3 MeV            | Implantación     | (3.3±0.6)10 <sup>-22</sup>           |
| 729             | 518.4                                  | RBS-3 MeV            | Implantación     | (4.5±0.9)10 <sup>-22</sup>           |
| 796             | 9                                      | RBS-3 MeV            | Implantación     | (1.2±0.2)10 <sup>-20</sup>           |
| 873             | 3.35                                   | HIRBS                | Implantación     | (2.3±0.5)10 <sup>-19</sup>           |
| 923             | 0.12                                   | HIRBS                | Implantación     | (6.6±1.3)10 <sup>-18</sup>           |

Los valores de los coeficientes de difusión de *As* medidos en *Fe-α*, se presentan en un gráfico de Arrhenius en la Fig.V.9.

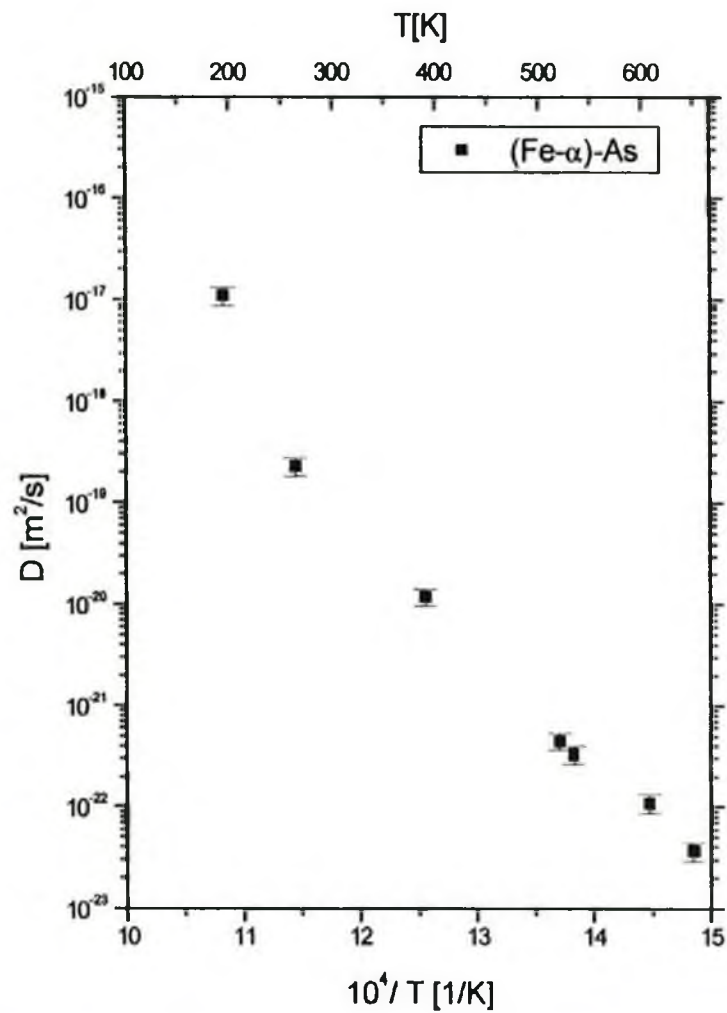


Fig.V.9.Gráfico de Arrhenius del sistema (*Fe-α*)–*As* en el rango de temperaturas 673-923 K.

**V.1.4. Acero ferrítico de baja aleación (serie 33XX)**

Se prepararon 16 probetas de un acero de baja aleación (serie 33XX). Los pares de difusión se prepararon por implantación iónica en el caso de *As*, *Sb* y por evaporación en vacío en el caso de *Sn*.

Las temperaturas estudiadas en todas las probetas independientemente del difundente estuvieron comprendidas en el rango donde ocurre la fragilización por revenido (873–673 K). En el caso de las impurezas de *As* y *Sb* los tratamientos térmicos se realizaron en forma simultánea con las muestras de *Fe-α* , en el mismo tubo de cuarzo, en atmósfera de *Ar*. De manera tal que las muestras de acero y *Fe-α* tuvieran asociado el mismo tratamiento térmico inicial. Después se veía que, en algunas ocasiones, fueron necesarios recocidos individuales dependiendo de la matriz de la muestra y de la duración de los recocidos.

Todos los datos resultantes de las experiencias fueron obtenidos con las técnicas de RBS y HIRBS.

**V.1.4.1. Acero 33XX - Sb**

Las muestras de acero implantadas con *Sb* fueron sometidas a tratamientos térmicos a 873, 796 y 729 K.

Los valores obtenidos de coeficientes de difusión así como los tiempos de recocido se detallan en la Tabla.V.4:

**Tabla.V.4: Acero 33XX- Sb**

| Temperatura (K) | Tiempo de recocido (10 <sup>4</sup> s) | Técnicas de análisis | Tipo de depósito | D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|----------------------------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
| 873             | 3.24                                   | HIRBS                | Implantación     | (5.5±1.1)10 <sup>-19</sup>           |
| 796             | 147.33                                 | HIRBS                | Implantación     | (2.7±0.5)10 <sup>-20</sup>           |
| 729             | 518.4                                  | HIRBS                | Implantación     | (9.8±2)10 <sup>-22</sup>             |

Los perfiles de difusión así como los coeficientes de difusión de *Sb* en un grafico de Arrhenius se presentan en los gráficos de las Fig.V.10. y Fig.V.11.

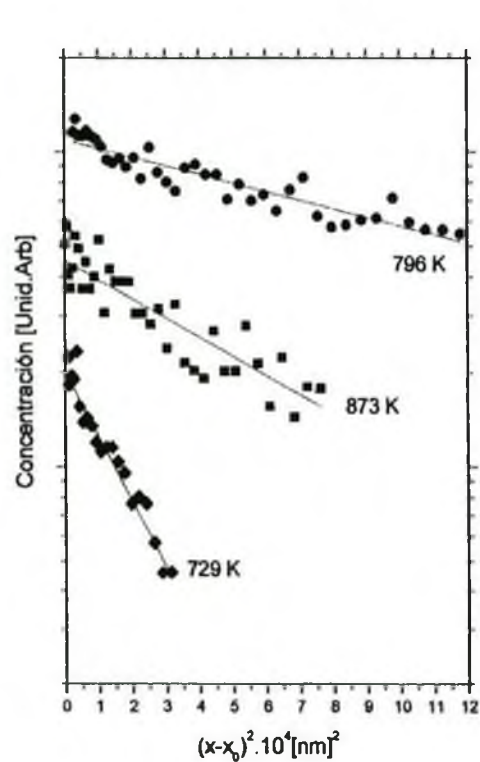


Fig .V.10.Perfiles de difusión de Sb acero 33XX.

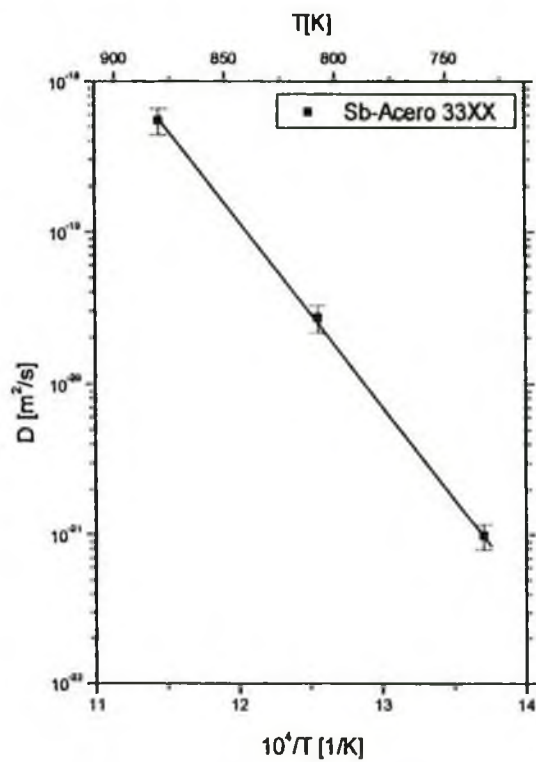


Fig.V.11.Gráfico de Arrhenius: Sb-acero 33XX

**V.1.4.2.Acero 33XX- Sn**

Las temperaturas medidas fueron 873 y 796 K.

Los resultados obtenidos con sus respectivos errores son presentados en la siguiente TablaV.5:

Tabla.V.5.: Acero 33XX-Sn

| Temperatura (K) | Tiempo de recocido (10 <sup>4</sup> s) | Técnicas de análisis | Tipo de depósito | D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|----------------------------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
| 873             | 1,8                                    | HIRBS                | Evaporación      | (1,3±0,26).10 <sup>-18</sup>         |
| 796             | 8,64                                   | HIRBS                | Evaporación      | (8,2±1,6).10 <sup>-20</sup>          |

Los perfiles se aprecian en la Fig.V.12. Los coeficientes de difusión de Sn en acero se presentan en el gráfico de Arrhenius Fig.V.13.

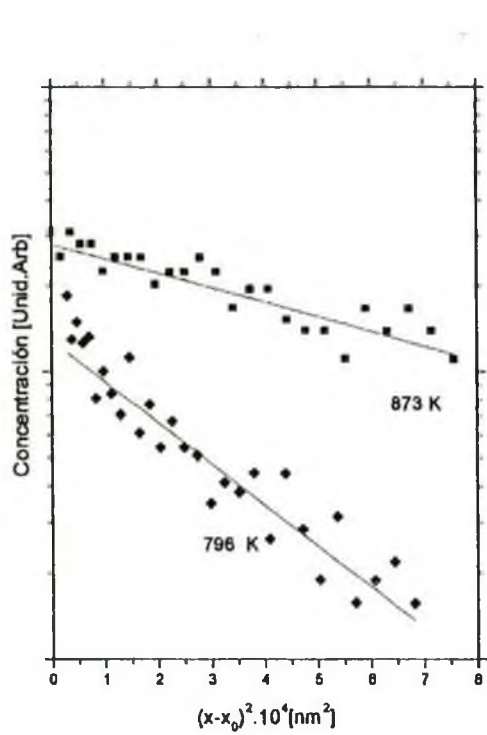


Fig.V.12.Perfiles de difusión de Sn-acero 33XX.

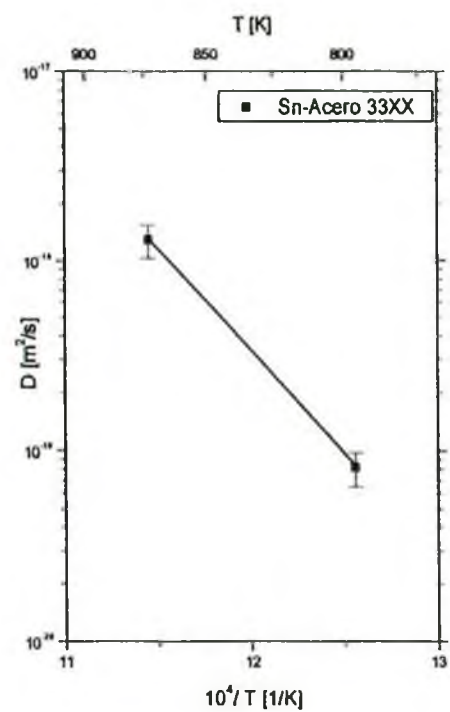


Fig.V.13.Gráfico de Arrhenius: Sn-acero 33XX

### V.1.4.3.Acero 33XX- As

Cuatro muestras fueron tratadas térmicamente a: 873, 796, 729 y 673 K. El primer tratamiento térmico realizado a 873 K durante 9 horas resultó ser satisfactorio para el estudio de la difusión en la muestra de Fe- $\alpha$  puro, pero para el caso de la muestra de acero, el tiempo de duración del recocido fue demasiado extenso, no se pudo encontrar la señal de As en los espectros de HIRBS. De lo que se dedujo la necesidad de preparar otra muestra a la misma temperatura (873 K) pero reduciendo el tiempo del tratamiento térmico a 4 horas.

En el caso de las muestras a 673 K, se midió la difusión del As en la muestra de acero pero no fue suficiente tiempo para medir dicho fenómeno en Fe- $\alpha$ . Por esa razón se recoció esta última muestra a la misma temperatura por un tiempo más prolongado.

Los datos obtenidos se pueden observar en la Tabla.V.6.

Tabla V.6.: Acero 33XX-As

| Temperatura (K) | Tiempo de recocido ( $10^4$ s) | Técnicas de análisis | Tipo de depósito | D ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|------------------|----------------------------------|
| 873             | 1.44                           | HIRBS                | Implantación     | $(3,2\pm0.6).10^{-18}$           |
| 796             | 9                              | HIRBS                | Implantación     | $(4.3\pm0.8).10^{-19}$           |
| 729             | 518.58                         | HIRBS                | Implantación     | $(1.1\pm0.2).10^{-20}$           |
| 623             | 397.44                         | HIRBS                | Implantación     | $(1.1\pm0.2).10^{-21}$           |

Los perfiles de concentración-penetración obtenidos se muestran en el gráfico Fig.V.14. y en un gráfico de Arrhenius los valores de los coeficientes de difusión en el rango de temperaturas de estudio Fig.V.15.

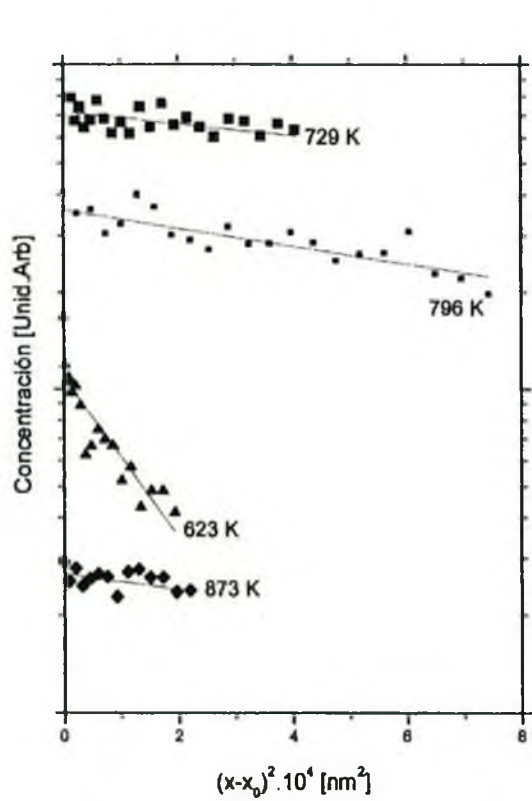


Fig.V.14.Perfiles de difusión de As-acero 33XX

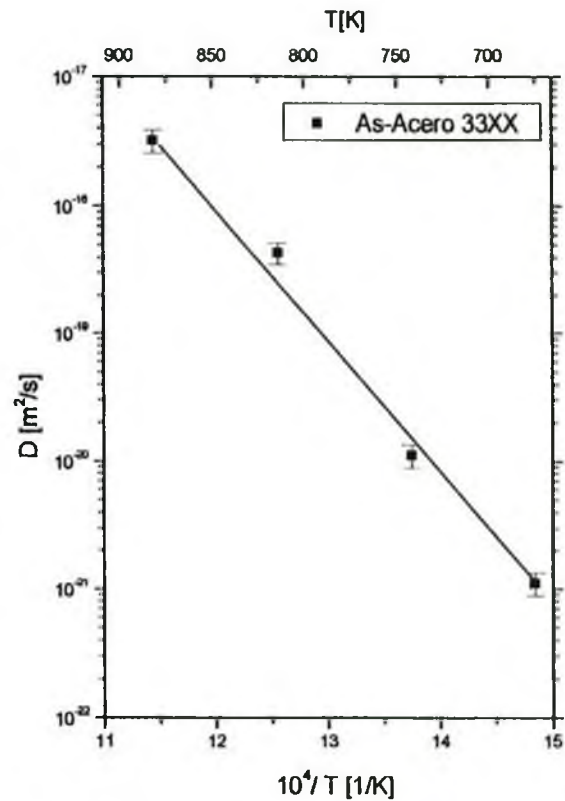


Fig V.15.Gráfico de Arrhenius: As-acero 33XX

## **CAPÍTULO VI**

### **ANÁLISIS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se compararán los valores de los coeficientes de difusión obtenidos en el presente trabajo con los pocos datos existentes en la literatura y se discutirán con las diversas técnicas empleadas en cada uno de ellos.

Se aplicará el modelo ferromagnético, presentado y desarrollado en el capítulo II en la autodifusión de  $Fe-\alpha$ ,  $Cr$  y  $Co$ , ahora al caso de difusión de las impurezas  $Sn$ ,  $Sb$  y  $As$  para determinar el comportamiento del coeficiente de difusión durante la transición para-ferromagnética.

En el caso del acero se compararán los resultados obtenidos con los correspondientes a  $Fe$  puro y se analizará el efecto de la microestructura sobre la cinética que corresponda al proceso de difusión en función del tiempo y la temperatura.

#### **VI.1. Antecedentes de difusión de impurezas no magnéticas**

En la literatura se encuentran algunos trabajos de las distintas impurezas que aquí abordaremos, pero hay que marcar que la información recabada existente abarca cortos rangos de temperaturas, que en un gráfico de Arrhenius representan segmentos de rectas, con lo cual la influencia del orden ferromagnético sobre el coeficiente de difusión no puede ser estudiada. De aquí la importancia de poder evaluar el comportamiento de la difusión en el más amplio rango de temperaturas posible como los que se han logrado en esta tesis, en un mismo tipo de muestras de  $Fe-\alpha$ .

##### **VI.1.1. Difusión de $Sn$ en $Fe-\alpha$**

Entre los antecedentes, se encuentra el trabajo aportado por Treheux *et al* [1] que mediante el uso de técnicas de seccionamiento y el radiotrazador de  $Sn^{113}$  midieron en cortos rangos de temperaturas en la fase ferromagnética (973 K < T < 1063 K) y en la fase paramagnética (1073 K < T < 1183 K) Fig VI.1. De la comparación con los datos aquí

presentados se observa que se tiene una total coincidencia con los puntos medidos en la región paramagnética, con la misma técnica de seccionamiento, ampliándose en esta tesis el rango de temperaturas de estudio en dicha zona. En la fase ferromagnética, en la región medida en común, se tiene una leve diferencia con respecto al punto medido por seccionamiento y un mejor acuerdo con los puntos medidos con las técnicas de RBS y HIRBS como se puede apreciar en la Fig.VI.1.

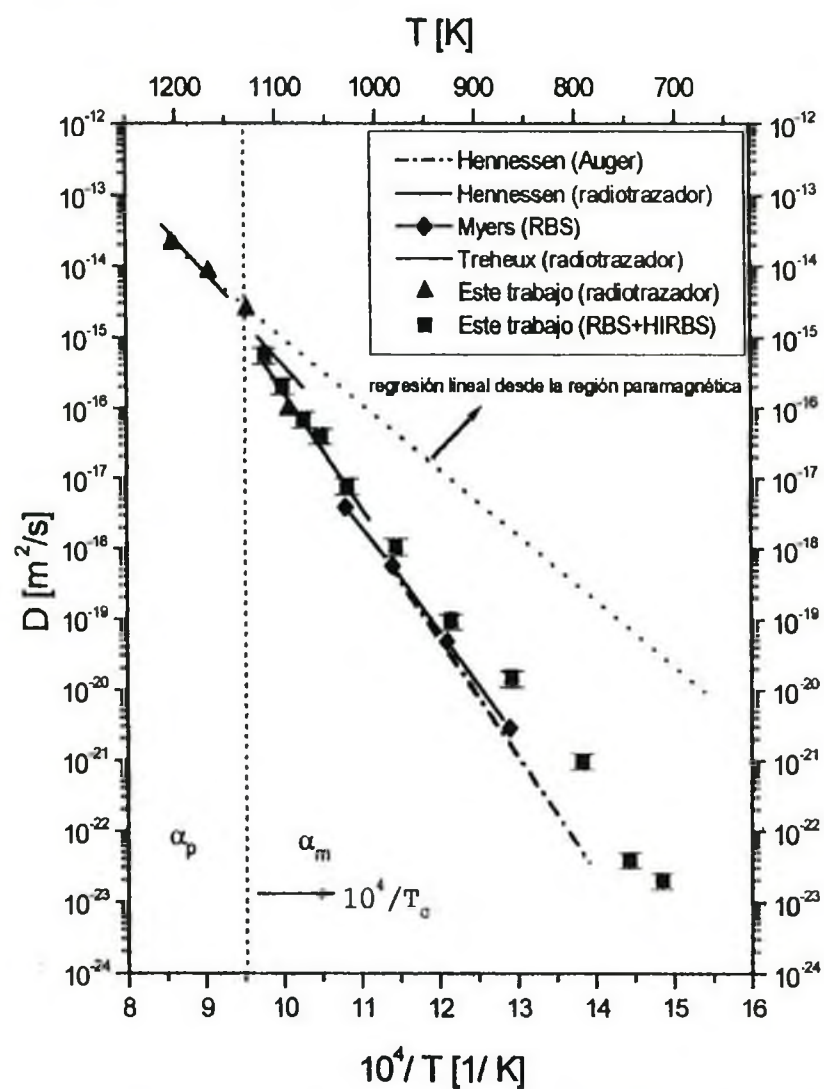


Fig.VI.1. Mediciones de trabajos anteriores y los obtenidos para la presente tesis en *(Fe-α)-Sn*.

Con respecto a las mediciones realizadas con radiotrazador con la técnica de seccionamiento por Hennesen *et al* [2], se tiene coincidencia tanto en el punto medido por seccionamiento directo como en los medidos por RBS y HIRBS en un rango de temperaturas intermedias.

En lo que respecta al otro tramo medido por Hennesen con la técnica de segregación superficial con espectroscopía Auger surge una discrepancia, que se va haciendo más notable (en forma creciente) a medida que se ve descendiendo en temperatura, al comparar los valores con los obtenidos en [2], llegando a más de un orden de magnitud en el rango de coeficientes de difusión bajos  $\approx 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$

En la técnica AUGER el valor de los coeficientes de difusión se obtiene en forma indirecta: segregación en la superficie de  $\text{Sn}$  y determinación de la concentración del mismo mediante espectroscopía Auger; por lo que se puede ver enmascarado por otros fenómenos, en especial, por el mecanismo de segregación; en tanto que las técnicas RBS y HIRBS aportan información directa de los perfiles de concentración-penetración.

Por otra parte es de destacar que estas diferencias se hacen más apreciables debido a los efectos ferromagnéticos. Dicha influencia se podrá apreciar más adelante en la ley de Arrhenius donde se nota una curvatura más pronunciada hacia la región de bajas temperaturas avalado por el ajuste del modelo ferromagnético [3].

Por último, queda clara la coincidencia existente con el trabajo de Myers [4] el cual consistió en el estudio de la difusión de  $\text{Sn}$  en muestras policristalinas de  $\text{Fe-}\alpha$  en un corto rango de temperaturas de 150 K con la técnica de RBS.

### **VI.1.2. Difusión de $\text{Sb}$ en $\text{Fe-}\alpha$**

En esta tesis se extendió el rango de estudio hacia la región de bajas temperaturas, llegando a medir coeficientes de difusión 6 órdenes de magnitud inferiores a los medidos en los trabajos previos (Fig.VI.2). Esto permite la evaluación del comportamiento difusivo del  $\text{Sb}$  en la región ferromagnética así como la influencia del orden ferromagnético en el proceso difusivo.

El primer trabajo que se encuentra en la literatura es el de Bruggeman et al [5] en el cual los valores de los coeficientes de difusión medidos pertenecen a la región paramagnética. Mediante el uso del radiotrazador  $\text{Sb}^{124}$ , con la técnica de actividad residual (técnica de seccionamiento directo en donde se registra la actividad remanente en la muestra y no la de la capa seccionada), estudió el rango de temperaturas entre 973 y 1173 K.

Otra publicación es la de Myers et al [6], en la cual se presentan los valores del coeficiente de difusión de *Sb* en *Fe-α* obtenidos por RBS a las temperaturas de 873K, 823K y 773K.

Por último, encontramos el trabajo de Schroder et al [7] quienes midieron la difusión química de *Sb* en monocristales de *Fe-α*. Utilizando depósitos de la fase ε del sistema *Fe-Sb*, logrados por evaporación, evaluaron la difusión de dicha aleación (ε) sobre los monocristales de *Fe* puro en el rango de temperaturas de 971 a 1176K.

Los valores obtenidos en esta tesis de los coeficientes de difusión de *Sb* en *Fe-α* son totalmente compatibles con los obtenidos por Bruggeman et al [5], tanto en la zona paramagnética como en la ferromagnética, como se puede apreciar en la Fig.VI.2. Si bien en esta última se va acentuando una ligera discrepancia especialmente con los dos últimos puntos medidos en [5].

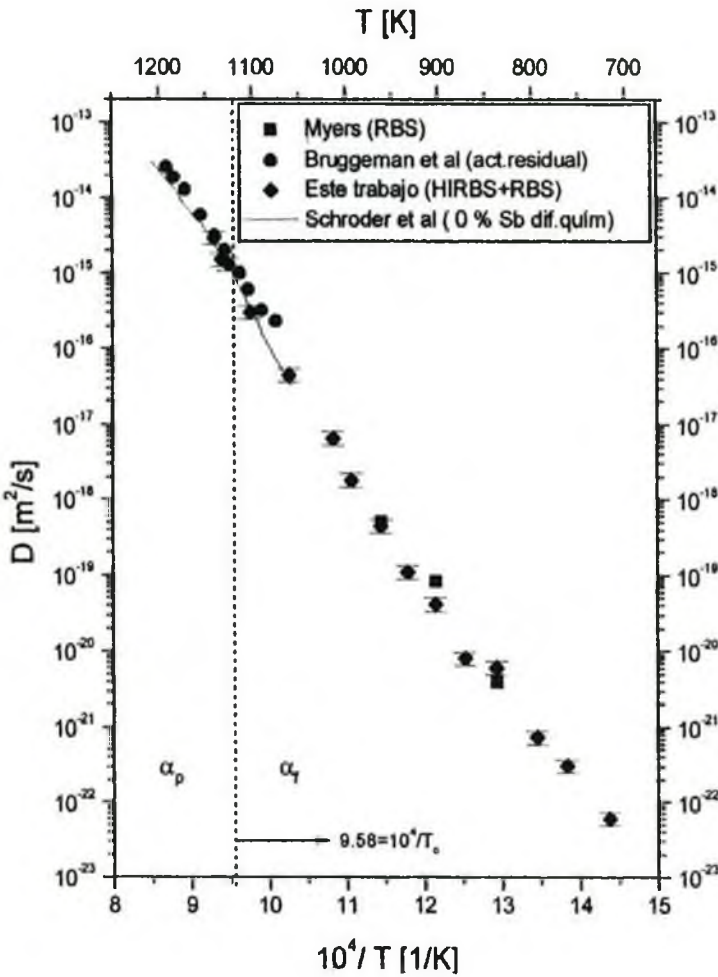


Fig.VI.2. Mediciones de trabajos anteriores y los obtenidos para la presente tesis en (*Fe-α*)-*Sb*.

Por otro lado, los datos presentados aquí se encuentran en excelente acuerdo con los valores obtenidos por Myers con la misma técnica empleada en este trabajo, RBS [8]. Figura VI.2. También es de notar un claro acuerdo con los valores medidos por difusión química extrapolados al 0% at por Schroder et al [7] en el corto rango de 1043 a 971 K (zona ferromagnética) y en nuestro corto rango alcanzado en la región paramagnética Fig.VI.2.

### VI.1.3.Difusión de As en Fe-α

En esta tesis se han logrado medir los coeficientes de difusión As en un amplio rango de temperaturas en la región ferromagnética, a la cual no se había podido acceder con anterioridad Fig VI.3.

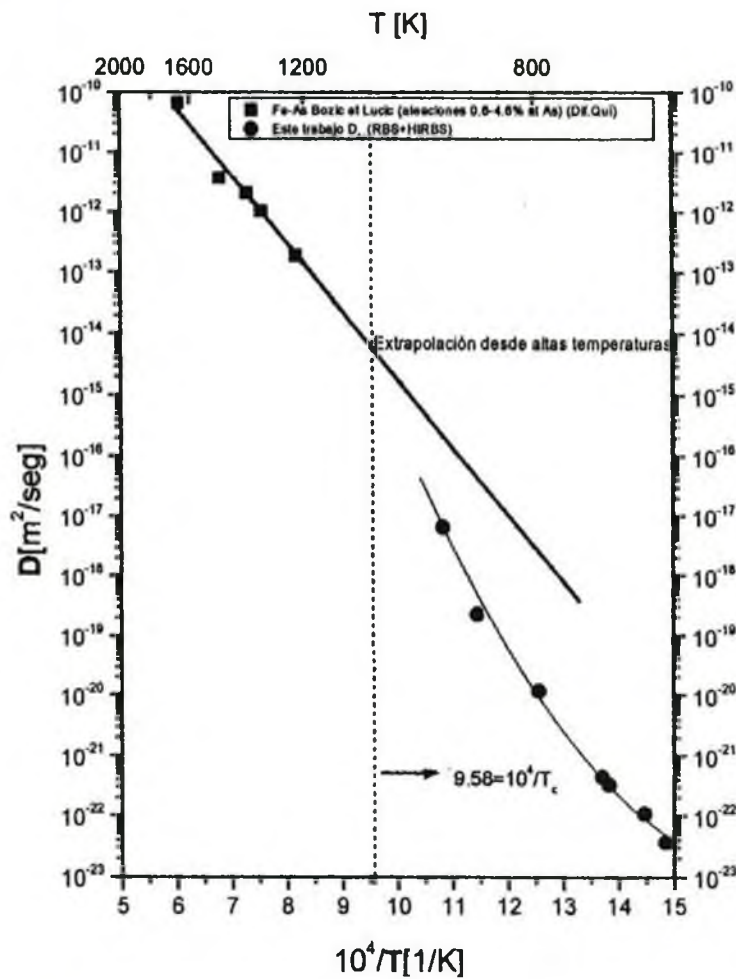


Fig.VI.3.Mediciones de trabajos anteriores y los obtenidos para la presente tesis en (Fe-α)-As.

No existen trabajos previos en los que se estudie la difusión de As en Fe puro. El único trabajo que se encuentra en la literatura es el de Bozic y Lucic [8], en el que se midieron los coeficientes de difusión de As en fase  $\gamma$  y en fase  $\alpha$  en aleaciones Fe-As con baja concentración de As (0.6% a 4.6% atómico). La técnica usada fue la microsonda electrónica en el rango de temperaturas de 1223 a 1653 K. Esta extensión en el rango de temperaturas de medición se debe al carácter alfégeno del As.

## VI.2 Modelo ferromagnético aplicado a la difusión de impurezas no magnéticas

### VI.2.1 (Fe- $\alpha$ )-Sn

En la difusión de Sn en Fe- $\alpha$  se observa una suave curvatura en el gráfico de Arrhenius de los datos en la fase ferromagnética como puede verse en la Fig.VI.5. Se aplicó el modelo descrito en la sección II.2 a los efectos de observar la influencia del orden ferromagnético en el proceso difusivo, así como para realizar una comparación para los casos de autodifusión y de difusión de otras impurezas.

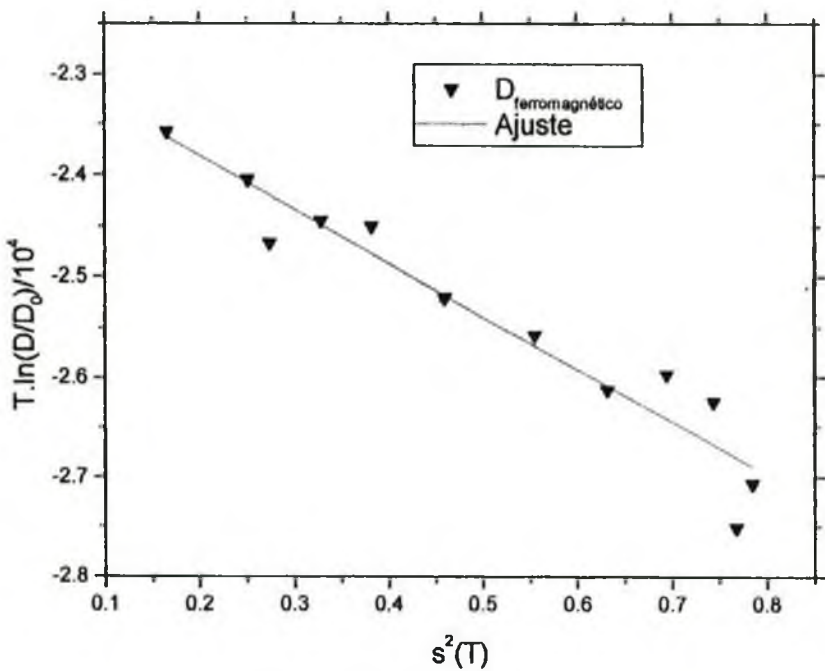


Fig.VI.4.Cálculos de los parámetros  $Q$  y  $\alpha$  en el sistema Sn-Fe- $\alpha$

Repitiendo el tratamiento realizado por Hirano et al [9] para la autodifusión y la difusión de *Co* y *Cr* en *Fe-α* con el modelo de la sección II.2 , se efectuó una regresión lineal en la zona paramagnética en el sistema *Sn-(Fe-α)*. Se obtuvo un factor pre-exponencial de  $D_{p0}=(6 \pm 3).10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  y una energía de activación  $Q_p = 190 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para luego ajustar la región ferromagnética.

Del gráfico de  $T. \ln(D(T)/D_{0p})$  vs  $s^2$  mostrado en la Fig.VI.4. surgen los valores, de la recta de cuadrados mínimos: de la ordenada  $Q =(190 \pm 20) \text{ kJ.mol}^{-1}$  (el mismo valor inicial medido en la región paramagnética) y de la pendiente el valor  $\alpha= 0.23 \pm 0.02$ .

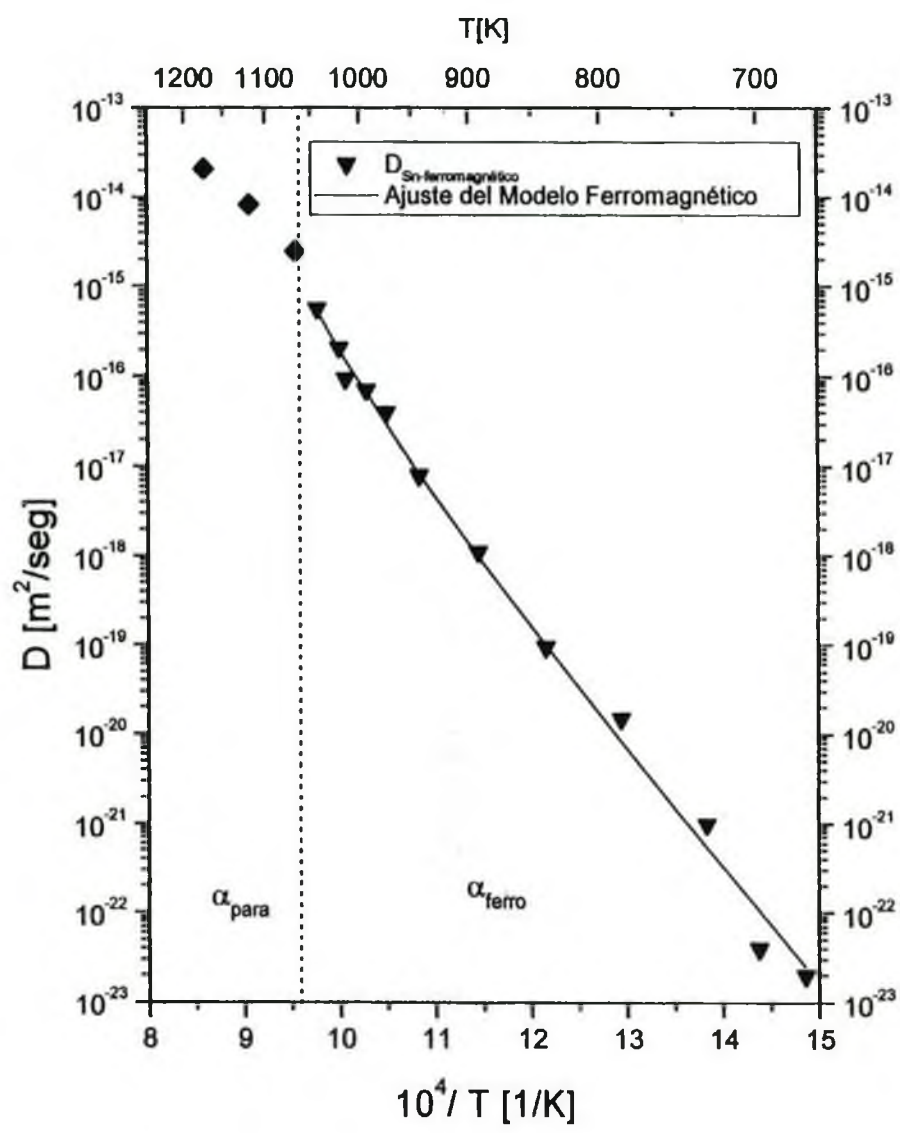


Fig.VI.5.Ajuste de la región ferromagnética con  $\alpha=0.23$ .

El buen ajuste de los datos experimentales en la región ferromagnética, con la ecuación II-14 de la Sección II.2 y con el valor de  $\alpha$  obtenido, se observa en la Fig.VI.5.

Finalmente, de los valores obtenidos de  $Q$  y  $\alpha$  se tiene un valor de  $Q.\alpha|_{Sn} = (43 \pm 4)$  kJ/mol. Esta cantidad representa el incremento en la variación de la energía de activación debido al orden magnético y su valor numérico, como veremos más adelante, parece estar relacionado con el carácter no-magnético del  $Sn$ .

### VI.2.2 (Fe- $\alpha$ )-Sb

De la regresión lineal de los puntos medidos en esta tesis en la región paramagnética se obtuvieron los valores de factor pre-exponencial  $D_{op} = (1,35 \pm 0.7).10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s y de la energía de activación  $Q_p = (202 \pm 20)$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

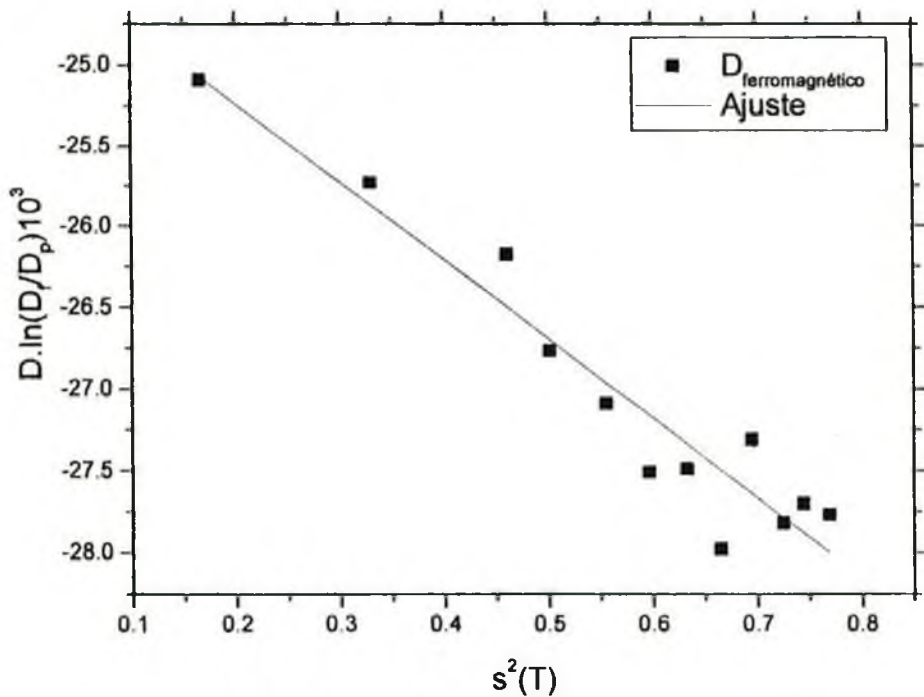


Fig.VI.6.Cálculos de los parámetros  $Q$  y  $\alpha$  en el sistema (Fe- $\alpha$ )-Sb

Del gráfico de  $T. Ln(D(T)/D_{0p})$  vs  $s^2$ , Fig.VI.6, y de la recta de cuadrados mínimos calculada surgen los valores: de la ordenada  $Q = (201 \pm 20)$  kJ.mol<sup>-1</sup>, (el mismo valor inicial medido en la región paramagnética) y de la pendiente el valor  $\alpha = 0.20 \pm 0.02$ .

Como se puede ver en la Fig.VI.7 el ajuste de los valores de los coeficientes de difusión de *Sb* en *Fe-α* en la región ferromagnética mediante el modelo la Sección II.2 es muy bueno. Se nota una suave curvatura por el efecto del orden ferromagnético semejante al caso presentado de la difusión de *Sn* [3]; fue publicado en [10].

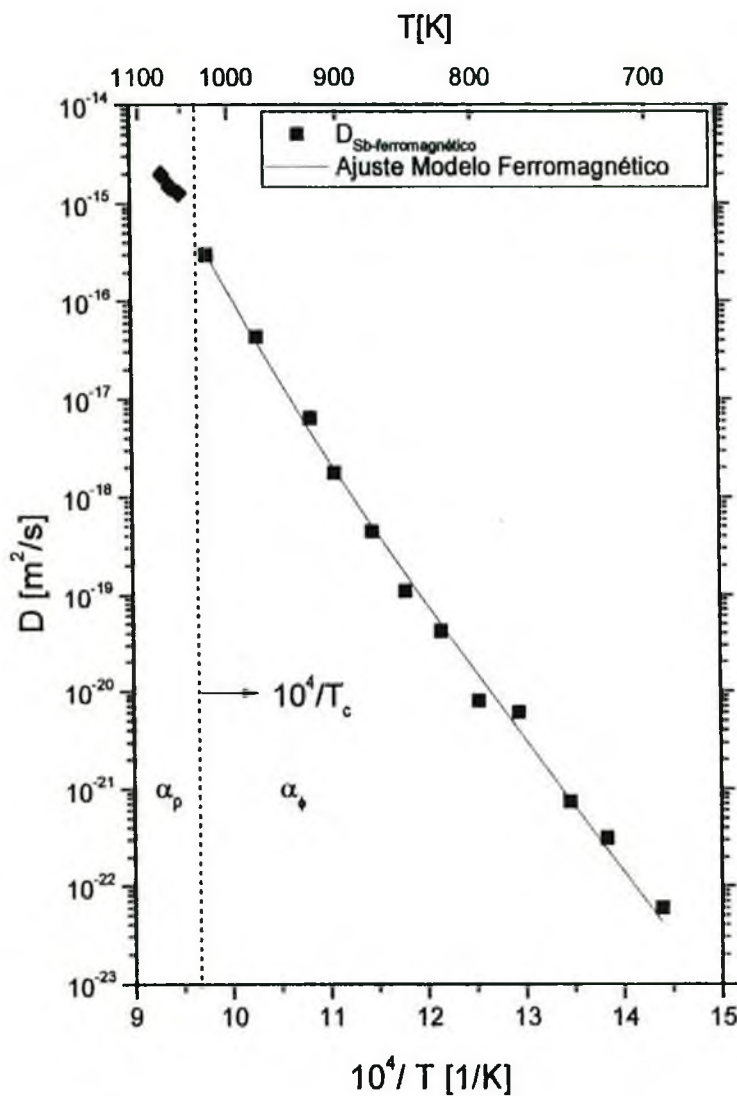


Fig.VI.7.Ajuste de la región ferromagnético con  $\alpha=0.20$

De los valores obtenidos de  $Q$  y  $\alpha$  se tiene un valor de  $Q.\alpha|_{sb} = (40 \pm 4) \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Este valor representa el incremento en la variación de la energía de activación debido al orden magnético que es similar al obtenido para el caso de la autodifusión del *Fe* ( $Q.\alpha|_{Fe} = (39 \pm 4) \text{ kJ.mol}^{-1}$  [9]) y para la difusión de *Sn* presentada en la sección anterior ( $Q.\alpha|_{sn} = (43 \pm 4) \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

VI.2.3 *(Fe-α)-As*

Por los inconvenientes expuestos en el capítulo IV no fue posible medir los coeficientes de difusión de *As* en *Fe-α* en la región paramagnética; por lo tanto no se puede observar si existe o no el quiebre en el gráfico de Arrhenius en la temperatura de Curie. Sin embargo es clara la curvatura que aparece en dicho gráfico en la zona ferromagnética medida.

Asimismo al no conocerse los parámetros *Q* y *D<sub>0</sub>* de la zona paramagnética no es posible aplicar el modelo enunciado en la Sección II.2. No obstante, es razonable suponer que el comportamiento en difusión del *As* será similar al de los otros difusores no magnéticos estudiados, *Sn* y *Sb*. Puntualicemos, entonces, las características de dicho comportamiento.

Tabla VI.1. Valores de *Q.α* en kJ.mol<sup>-1</sup>

|            | <i>(Fe-α)-Sn</i> | <i>(Fe-α)-Sb</i> | <i>(Fe-α)-Fe</i> |
|------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>Q.α</i> | 43 ± 4           | 40 ± 4           | 39 ± 5           |

En la tabla VI.1 es posible observar los valores del incremento en la energía de activación por pasar del completo desorden de los espines del Fe (zona paramagnética) al completo orden (*T* = 0 K) para la autodifusión y para la difusión de solutos no magnéticos; todos estos valores son aproximadamente iguales, dentro del rango de error de las mediciones. Si se comparan estos valores con el obtenido por Hirano *et al* en [9] para el incremento en la energía de activación del *Co* en *Fe-α* *Q.α*<sub>Co</sub> = (57 ± 6) kJ mol<sup>-1</sup>, se observa que este último es superior.

La razón de esta diferencia reside en el hecho de que el *Co* es un soluto que presenta un momento magnético alto, dentro de la red bcc del Fe en tanto que el *Sn* y el *Sb* no. Se profundizará sobre este tema en la siguiente sección.

Generalizando, se debería esperar que el incremento en la energía de migración debido al orden magnético sea aproximadamente el mismo valor para todas los solutos no magnéticos, incluyendo al *As*.

Por lo tanto es razonable asumir que para la difusión de *As* en *Fe-α* el valor del incremento en la energía de activación debido al orden magnético debe ser aproximadamente de 40 kJ.mol<sup>-1</sup>, con lo cual se pueden determinar los valores de los coeficientes de difusión en la región paramagnética a partir de los coeficientes de difusión medidos en la región ferromagnética. Para ello haremos el proceso inverso al que realizáramos para obtener el valor de  $Q\alpha$ .

Partiendo de la expresión de la ley de Arrhenius modificada por influencia del fenómeno ferromagnético (Ec.II.14.Sección II.2) se obtiene la expresión:

$$T \cdot \ln D + \frac{Q\alpha \cdot s^2(T)}{k} = \frac{-Q}{k} + T \cdot \ln D_0 \quad (VI.1)$$

Si se grafica  $T \cdot \ln D + (40 \cdot s^2(T))/k$  en función de la temperatura *T* se obtiene una función lineal donde la ordenada al origen es  $-Q/k$  y la pendiente es  $\ln D_0$ . Finalmente se obtienen los valores de  $Q = 176 \text{ kJ.mol}^{-1}$  y  $D_0 = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  que son los que permiten predecir los valores de los coeficientes de difusión en la región paramagnética mediante la expresión de Arrhenius “normal”  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ . Estos datos están representados en el gráfico de Arrhenius Fig.VI.8 para temperaturas entre 1043-1183 K. Asimismo, asumiendo que  $Q\alpha = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , el valor de  $\alpha$  será de 0.23.

Por otra parte, con este valor para  $\alpha$ , en la Fig.VI.8. se observa un buen ajuste del modelo ferromagnético de los coeficientes de difusión medidos.

Del gráfico de Arrhenius de la Fig.VI.8 se puede apreciar las diferencias en órdenes de magnitud de los coeficientes de difusión medidos con los ya existentes en [8]. Estas diferencias se explican si tenemos en cuenta que los datos de [8] no fueron medidos en *Fe* puro bajo condiciones donde el proceso difusivo se realiza a difusión infinita, como son los valores obtenidos en esta tesis, sino que son valores que surgen del estudio de aleaciones binarias *Fe-As*.

En efecto, el *As* tanto como el *Sn* y el *Sb* tiene la particularidad de ser alógeno, es decir de ampliar el campo bcc a temperaturas mayores a  $T_{\alpha\gamma} = 1183 \text{ K}$ ; por esta razón las mediciones de coeficientes de difusión efectuadas en [8] corresponden a valores de temperaturas superiores a la  $T_{\alpha\gamma}$  del *Fe* puro, pero igualmente son valores correspondientes a una fase  $\alpha$  de la aleación.

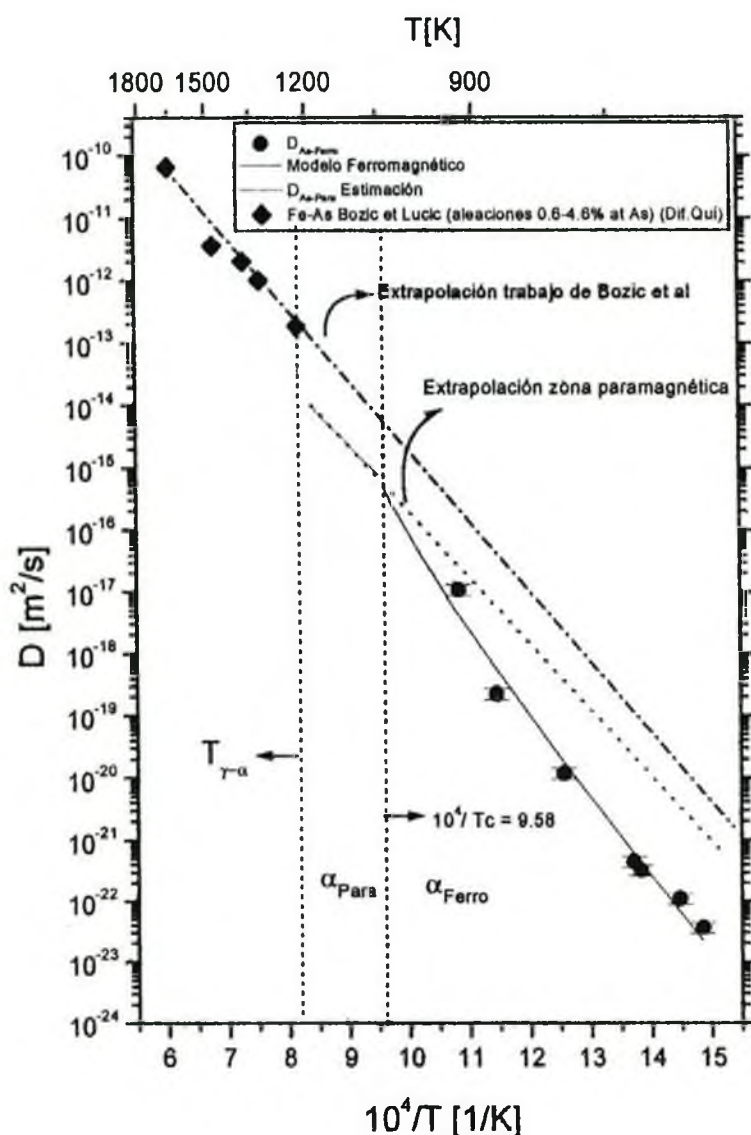


Fig.VI.8.Mediciones de trabajos anteriores y los obtenidos para la presente tesis en  $(\text{Fe-}\alpha)\text{-As}$

### VI.3 Acerca de la difusión de impurezas no magnéticas en $\text{Fe-}\alpha$

Hasta aquí se mostró que debido al orden ferromagnético el movimiento de las impurezas en la red de  $\text{Fe-}\alpha$  se lentifica como consecuencia del endurecimiento de la red conforme a la alineación de los espines de los átomos de  $\text{Fe}$  a medida que se desciende en temperatura. De allí que les sea necesaria una mayor energía para la migración en dicha red y por consecuencia los coeficientes de difusión son más bajos y se observan las suaves curvaturas en la ley de Arrhenius.

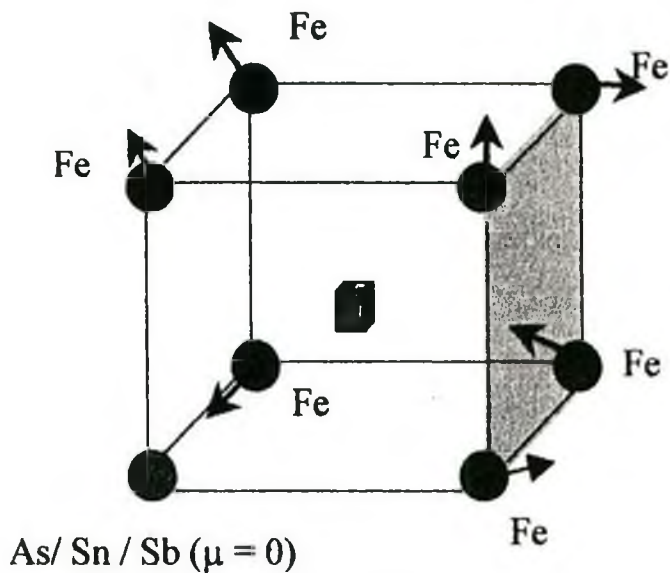


Fig.VI.9. Esquema de la configuración de primeros vecinos en el desorden paramagnético

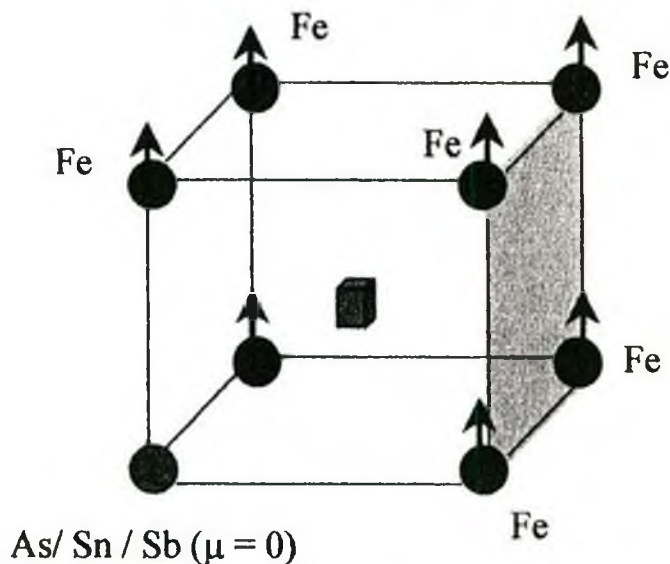


Fig.VI.10. Esquema de la configuración de primeros vecinos en el ordenamiento ferromagnético

Entonces,  $Q^p$  es la energía de la barrera que un átomo, en la configuración paramagnética esquematizada en la figura VI.9, tiene que superar en el salto difusivo. Por debajo de la temperatura de Curie los espines de los átomos de Fe se van alineando hasta que, a  $T = 0 \text{ K}$ , se llega a la configuración de la figura VI.10. En este caso, el valor de la energía de activación se ve incrementado:  $Q^p(1+\alpha)$  ya que  $s(T=0K) = 1$ .

Notemos que mientras que  $Q^p$  es un valor distinto para cada soluto difundente y, puede depender de las características de la interacción del soluto con los átomos de Fe de la matriz (vía su configuración electrónica, relación entre radios iónicos o atómicos, etc.), el incremento  $\alpha Q^p$  se origina únicamente en la alineación de los espines de los átomos de Fe.

Lo que se propone, entonces, es que si el soluto difundente tiene un momento magnético asociado, habrá una interacción entre este y los espines alineados de la matriz, estableciendo un valor para  $\alpha Q^p$  que puede ser distinto (o no) al de la autodifusión, como es el caso del Co; pero que en el caso de la difusión de solutos no-magnéticos, sin momento magnético asociado en la matriz, como en el caso del Sn, el Sb o el As, el valor  $\alpha Q^p$  permanecerá constante y aproximadamente igual  $40 \text{ kJmol}^{-1}$ , el de la autodifusión, dado que para los primeros vecinos Fe, colocar en una posición sustitucional un átomo de As, uno de Sb o uno de Sn conforman configuraciones totalmente equivalentes, es decir la energía debido al ordenamiento magnético en dicho entorno no cambia y por lo tanto la energía para superar la barrera de potencial debe ser la misma para cualquier tipo de impureza no magnética. (Fig. VI.9-10).

Desde un punto de vista comparativo, en lo que respecta a la movilidad de las impurezas, si se superponen los gráficos de Arrhenius de las tres impurezas medidas en la Fig. VI.11, se observa que los coeficientes de difusión medidos se encuentran en una franja, por encima de los valores para la autodifusión de Fe, no mayor a un orden de magnitud. Esta pequeña variación está determinada por los parámetros  $Q$  y  $D_0$  de la región paramagnética y se corresponden con las reglas semi-empíricas que rigen el comportamiento en difusión de los difusores sustitucionales en metales de comportamiento regular.

A modo de síntesis se presentan en la Tabla VI.2. donde se puede apreciar el comportamiento de las impurezas no magnéticas, la diferencia con las impurezas magnéticas en el incremento en la energía de activación debida al orden magnético, los parámetros característicos para la difusión en volumen de cada uno de los elementos en Fe- $\alpha$ , el estado magnético, y el momento dipolar magnético,  $\mu_{\text{dip}}$ , de cada uno de los elementos presentados.

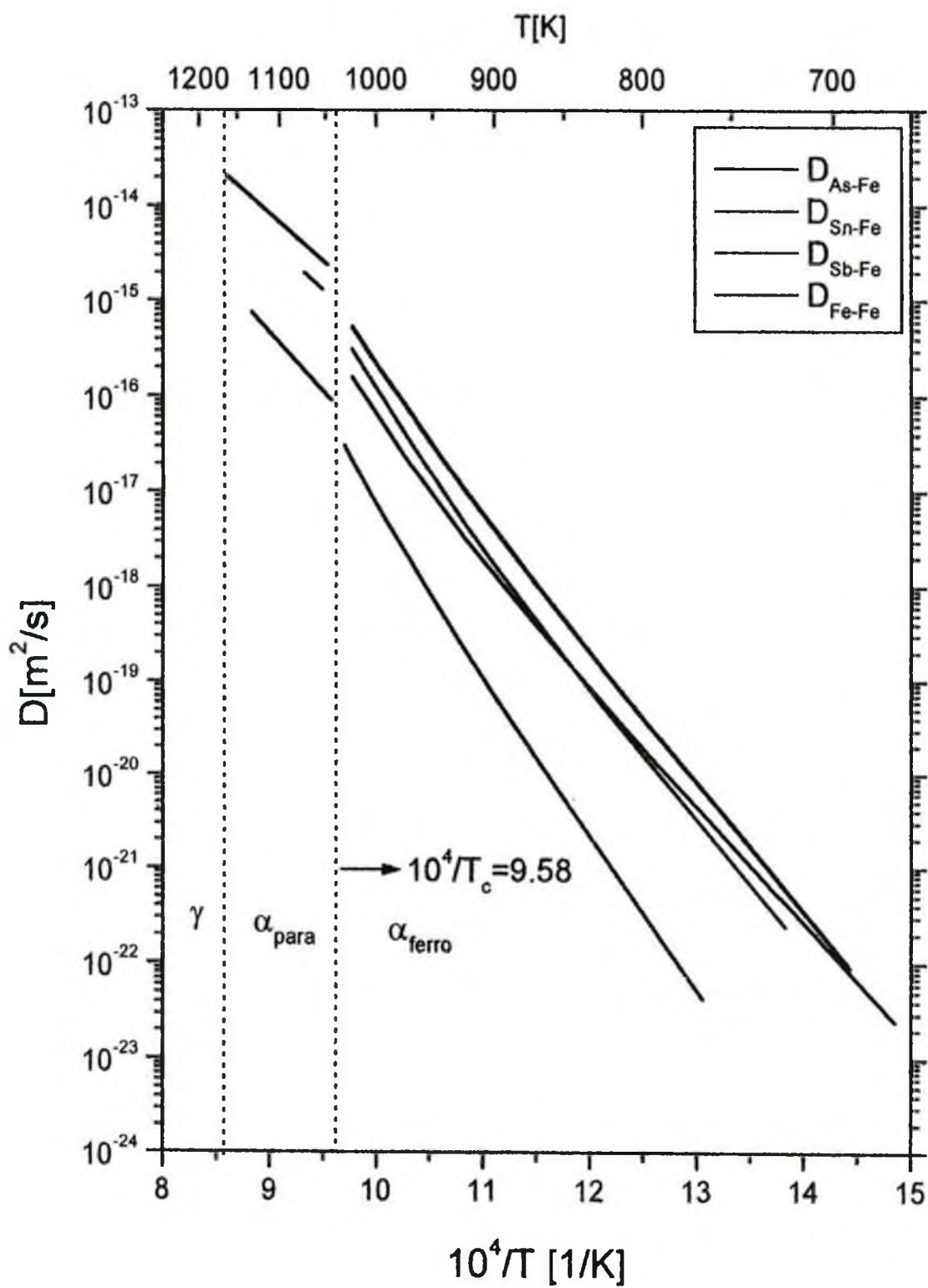


Fig.VI.11. Gráfico de Arrhenius  $Sn$ ,  $Sb$  y  $As$  en  $Fe-\alpha$ .

TablaVI.2

|    | $D_0$ [m <sup>2</sup> /s] | $Q_{para}$ [kJmol <sup>-1</sup> ] | $\alpha$ | $Q_{para} \cdot \alpha$ [kJmol <sup>-1</sup> ] | Estado Magnético | $\mu_{dip}$ [μo] |
|----|---------------------------|-----------------------------------|----------|------------------------------------------------|------------------|------------------|
| Sn | 6.10 <sup>-6</sup>        | 190                               | 0,23     | 43 ± 4                                         | -                | 0                |
| Sb | 1,3.10 <sup>-5</sup>      | 201                               | 0,20     | 40 ± 4                                         | -                | 0                |
| As | 3,6.10 <sup>-7*</sup>     | 176 *                             | 0,23     | 40 *                                           | -                | 0                |
| Fe | 2,7.10 <sup>-4</sup>      | 251                               | 0.16     | 39 ± 5                                         | Ferromag.        | 2,17 ±0.01       |
| Co | -                         | -                                 | 0,23     | 57.5 ± 5                                       | Ferromag.        | 1.71 ± 0.16      |
| Cr | 4.10 <sup>-3</sup>        | 267                               | 0,14     | 37.5 ± 4                                       | Antiferromag.    | -3.46 ± 0.33     |

\* Valores obtenidos al considerar que el incremento en la variación de la energía de migración para impurezas no magnética es del orden (40±4) kJ.mol<sup>-1</sup>.

**VI.4 Difusión de *Sn*, *Sb* y *As* en un acero de la serie 33XX**

**VI.4.1. Difusión de *Sb* en Acero ferrítico serie 33XX**

Los coeficientes de difusión de *Sb* en *Fe-α* y en el acero de la serie 33XX resultaron ser muy similares bajo las condiciones experimentales a que fueron expuestos los dos sistemas. Es decir, que la duración de los tratamientos térmicos utilizados para los pares de difusión con acero, son los adecuados para medir coeficientes de difusión en volumen sin influencias de bdg.

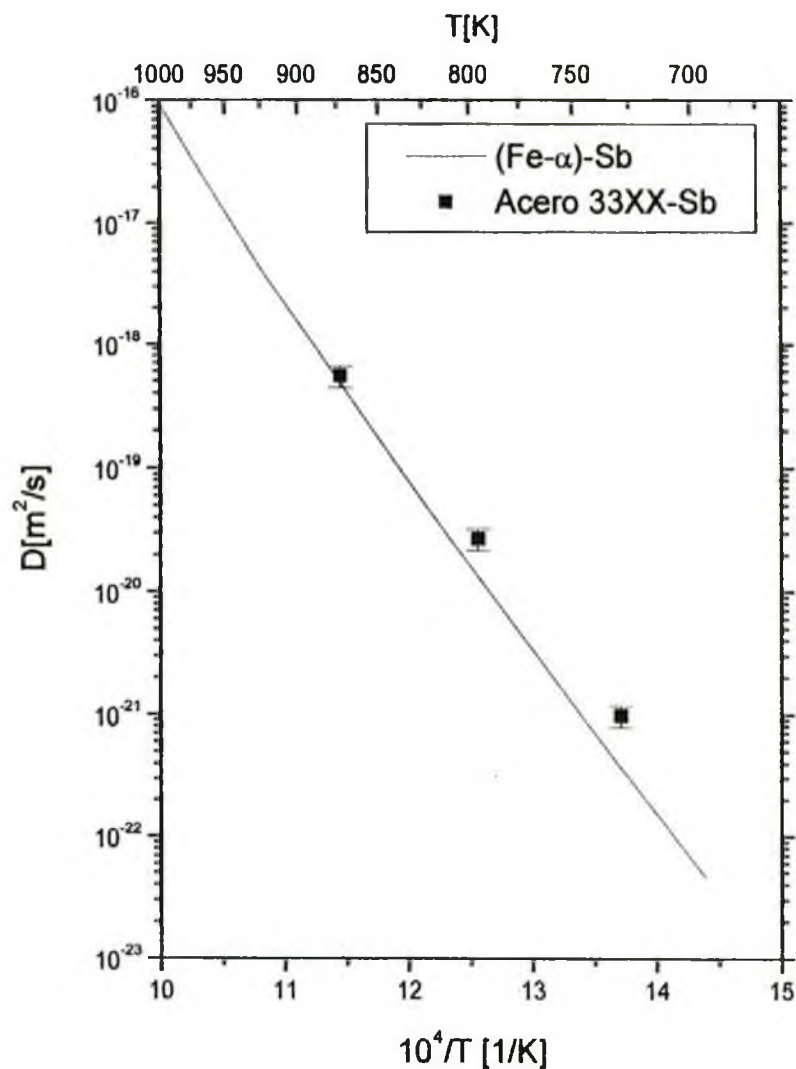


Fig.VI.12. Comparación de valores de coeficiente de difusión de *Sb* en *Fe-α* y acero.

Esto último se puede observar con la superposición de los gráficos de Arrhenius del acero ferrítico con el de Fe- $\alpha$  Fig.VI.12, donde puede apreciarse que no hay diferencias significativas entre uno y otro sistema en el rango de temperaturas donde se produce el fenómeno de fragilización por revenido.

En lo que respecta a la influencia del Cr como aleante, tampoco se puede advertir la misma sobre el coeficiente de difusión de Sb en el acero; este comportamiento estaría de acuerdo con lo observado por Briant en [11] donde concluye la neutralidad del Cr en la segregación de Sb y Ni.

El sistema ternario Fe-Ni-Sb fue estudiado por Gas et al [12] para determinar la influencia de la cosegregación en la difusión por borde de grano con la técnica de AES. Los coeficientes de difusión en borde de grano del Sb presentados en [12], calculados por el método de Suzuoka ecuación VI.1, están relacionados directamente con el coeficiente de difusión en volumen de Sb que en [12] surge de una extrapolación lineal desde un angosto rango de temperaturas debajo de la temperatura de Curie ( $680^{\circ}\text{C} < T < 750^{\circ}\text{C}$ ). El valor del mismo, con este procedimiento, para una temperatura de  $T=550^{\circ}\text{C}$  es de  $D(T=550^{\circ}\text{C}) = 3,6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ , que difiere con el medido en esta tesis que es de  $D(T=550^{\circ}\text{C}) = 4,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  en un orden de magnitud aproximadamente.

De acuerdo con Suzuoka la expresión para el coeficiente de difusión aparente esta dada por:

$$P = \frac{\partial \ln C}{\partial y^{\frac{6}{5}}} \left[ \frac{4D_v}{t} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{0,578}{10^6} \beta^{0,013} \quad \text{VI-2}$$

con  $\beta = P / (2D_v^{3/2} t^{1/2})$ . Considerando la razón entre el  $P$  recalculado con el valor de  $D_v$  ( $T=550^{\circ}\text{C}$ ) medido en esta tesis,  $P_{\text{recal}}$  y el  $P_{\text{ext}}$  con el coeficiente de difusión extrapolado,  $D_{\text{ext}}$  en [12]:

$$\frac{P_{\text{ext}}}{P_{\text{recal}}} = \left( \frac{D_{\text{ext}}}{D_v} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \sqrt{10}$$

con lo que se puede observar que habría un factor 3 de diferencia para los valores de los coeficientes de difusión en bdg del Sb con los presentados en [12]. Diferencia que surge de

la extrapolación lineal realizada ([12]) ignorando la influencia del orden ferromagnético en el coeficiente de difusión en volumen del *Sb* en *Fe-α*.

**VI.4.2. Difusión de *Sn* en Acero ferrítico serie 33XX**

En lo que respecta al *Sn*, su interacción con los aleantes en los aceros no es un tema tan desarrollado comparado con los trabajos existentes sobre la segregación y cosegregación de *Ni-Sb*. Las citas más representativas se encuentran en los trabajos de Guttman, [23-24], donde se pone de manifiesto mediante los coeficientes de interacción (M-I) la menor afinidad del *Sn* con el *Ni* que la existente con el *Sb*. No hay mayor información sobre la interacción con los demás aleantes.

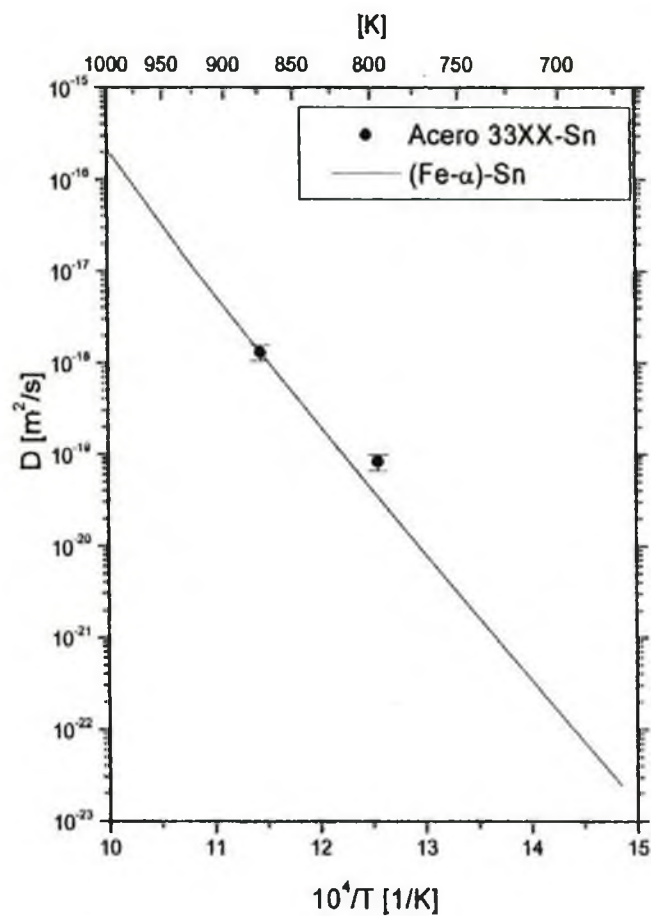


Fig.VI.13. Comparación de valores de coeficiente de difusión de *Sn* en *Fe-α* y acero

De la superposición de los coeficientes de difusión de Sn medidos en Fe- $\alpha$  y en el acero de la serie 33XX se puede observar que no hay diferencias significativas entre los mismos y están prácticamente dentro sus propios márgenes de error. Fig.VI.13.

**VI.4.3. Difusión de As en Acero ferrítico serie 33XX**

Así como no existen antecedentes en la difusión de As en Fe- $\alpha$  (salvo en aleaciones [8]) ocurre lo mismo en lo que respecta a la información existente sobre el As y la interacción con los aleantes de un acero susceptible a la fragilización por revenido. Escasamente se puede encontrar en la literatura algunos comentarios sobre las interacciones Ni-As y Mn-As en las primeras publicaciones de Guttman [23-24] que no son tan significativas como en el caso de Ni-Sb.

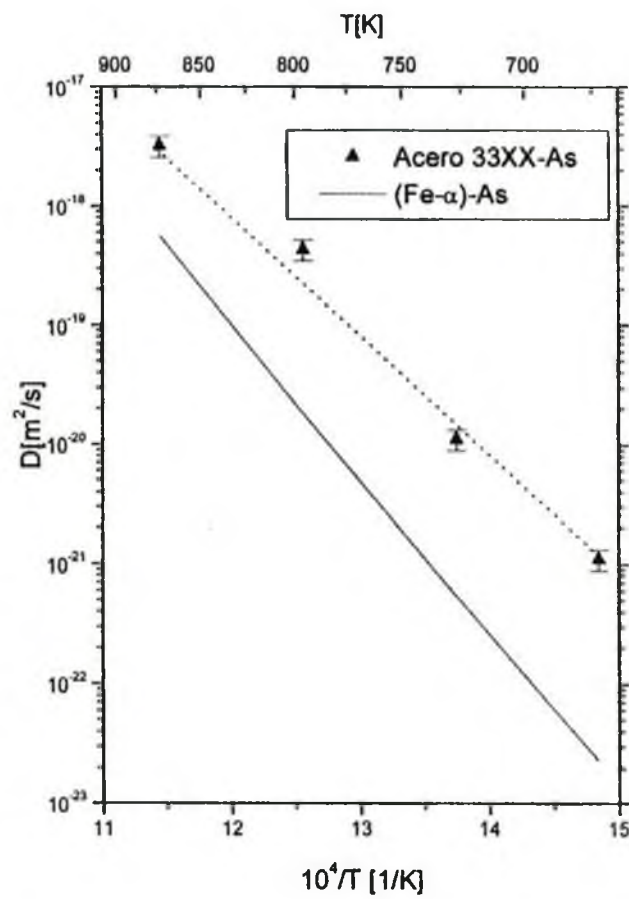


Fig.VI.14. Comparación de valores de coeficiente de difusión de As en Fe- $\alpha$  y acero entre 873-673 K.

En el caso de aceros al Cr-Ni resistentes a la corrosión (18Cr10Ni, 20Cr55Ni) se encuentra el estudio realizado por Koutnik et al [13] donde se estudia, entre otras impurezas, la segregación de As, que en borde de grano tiene influencia nefasta sobre las propiedades mecánicas del acero en la corrosión. Del estudio por AES se desprende que la segregación de As en borde de grano se incrementa con la concentración de Ni pero no en forma tan importante como ocurre con el Sb. Estas tendencias observadas son justificadas con el grado de afinidad química de las impurezas con los elementos aleantes y por la posible formación de nuevas fases como  $\text{Fe}_2\text{As}$  y  $\text{Ni}_3\text{As}$  [13].

En lo que compete a este trabajo, el comportamiento del As es distinto al del Sn y Sb. Como puede observarse en la Fig.VI.14 de la superposición de los gráficos de Arrhenius claramente se manifiesta que el As en el acero ferrítico se mueve mas rápidamente que en la red cristalina del Fe siendo la diferencia de aproximadamente un factor 10 a 40 entre las dos matrices.

#### **VI.4.4. Acerca de la difusión de impurezas en el acero de la serie 33XX**

Metalográficamente se determinó el tamaño de grano austenítico del acero de la serie 33XX estudiado, <X>, mediante un ataque químico con Picral utilizando detergente como sustancia tensioactiva, Fig.VI.15. Resultó un promedio de tamaño de grano entre 8 y 10  $\mu\text{m}$ , valor que se empleó para estudiar la cinética que gobierna el movimiento de estas impurezas en dicho acero. También se reveló la estructura martensítica del mismo mediante Nital al 4 % con lo que se estimó el ancho promedio de las agujas martensíticas del orden de 1  $\mu\text{m}$ , e inclusive menor.(Fig.VI.16).



Fig.VI.15.Tamaño de grano austenítico del orden de los 10  $\mu\text{m}$ . X100

Ahora bien, resulta interesante analizar el efecto de la microestructura en el valor de los coeficientes de difusión medidos, por la posible influencia de la difusión por borde de grano y/o borde de interfase, en la difusión en volumen, cuando las distancias típicas de difusión son importantes, comparadas con el tamaño medio de grano de la muestra a estudiar. La experiencia demuestra que cuando el tamaño de grano es pequeño, es necesario estimar la influencia de la difusión por caminos rápidos. En este contexto, es necesario considerar dos cuestiones:

- a) ¿Están los coeficientes de difusión medidos (Tablas V.4-5-6) influenciados por la microestructura, esto es, por la difusión a lo largo de los bordes de grano?
- b) ¿Existe algún rango de tiempos/ temperatura en los que esta influencia sea lo suficientemente importante como para que sea necesario imponer una modificación a los coeficientes hallados?



Fig. VI.16. Estructura martensítica original 50 x

Con respecto a la primer pregunta, si se considera que el tamaño de grano austenítico es de aproximadamente 10 micrones, no se cumple la condición de cinética tipo A, que es la que relaciona en un  $D$  efectivo los coeficientes de difusión en volumen y en borde de grano. En el caso en que se considere como representativo del defecto la distancia de las agujas martensíticas, comenzaría a haber una probable influencia entre el material difundente que proviene del filtrado lateral de dos granos adyacentes, aunque sin llegar a cumplirse las condiciones estrictas que la mencionada cinética tipo A impone. En efecto, para un tamaño de grano de 10 micrones, se verifica que:  $(Dt)^{1/2} < \langle X \rangle$ , mientras que para un tamaño de grano equivalente a la separación entre dos agujas martensíticas (1 micrón), se cumple que  $(Dt)^{1/2} \approx \langle X \rangle$ . En ambos casos las condiciones matemáticas no alcanzan para suponer influencias significativas de la difusión por borde de grano, y, por consiguiente, los valores medidos de los coeficientes de difusión pueden considerarse como coeficientes de difusión en volumen, a pesar de que la microestructura en la que se trabajó no es la ideal.

Con respecto a segunda pregunta, y en el caso de los materiales en servicio, solicitados durante tiempos prolongados en el rango de temperaturas donde se da la fpr, es necesario efectuar un re-análisis de la situación. (Por ejemplo, si el material fuera expuesto a temperaturas del orden de la más alta medida en este trabajo - límite superior de la región de fragilización - durante tiempos de algunos días). Estos tiempos surgen de la consideración de un tamaño de defecto del orden de 1 micrón (agujas martensíticas), con los coeficientes de difusión extremos ( $D_{sb}(T=600\text{ C}) = 5,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D_{As}(T=600\text{ C}) = 3,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (Fig.VI.17) :

$$t = \frac{\langle x \rangle^2}{D} = \begin{cases} \frac{\langle x \rangle^2}{D_{sb}} = \frac{10^{-12} \text{ m}}{5,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 / \text{s}} \approx 21 \text{ días} \\ \frac{\langle x \rangle^2}{D_{As}} = \frac{10^{-12} \text{ m}}{3,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{s}} \approx 4 \text{ días} \end{cases}$$

Estos valores estarían indicando que una vez pasado este tiempo, para piezas en servicio, la influencia debido al bdg se irá acentuando con el transcurrir del mismo. Por lo tanto, el coeficiente de difusión a ser tenido en cuenta ya no será el medido en este trabajo, sino el que surge de la expresión:

$$D_{ef} = gD_{bg} + (1 - g)D_v$$

donde  $g \approx \delta / \langle X \rangle$  con un espesor de borde de grano  $\delta$  del orden  $10^{-9} \text{ m}$  y tamaño de grano promedio de  $\langle X \rangle \approx 1 \text{ } \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$  toma el valor de  $\approx 10^{-3}$ , valor que se puede despreciar frente a 1 en la ecuación de arriba quedando:

$$D_{ef} = 10^{-3} D_{bg} + D_v$$

Considerando que  $D_{bg} \approx 10^5 D_v$  (usualmente encontrado en la literatura para prácticamente todos los sistemas medidos) se tiene que el coeficiente de difusión efectivo será:

$$D_{ef} \approx 100 D_v \quad \text{VI.3}$$

De lo que se desprende que el coeficiente de difusión efectivo que debe ser utilizado para cualquier cálculo en estas circunstancias es de mayor magnitud que el coeficiente de difusión en volumen medido en este trabajo.

Si tenemos en cuenta tamaños típicos de  $\langle X \rangle$  de  $10 \text{ } \mu\text{m}$  e idéntica temperatura, los tiempos necesarios para poder considerar influencia de los bordes de grano en estos

resultados, resultarían mucho más largos (años). Aún en este caso, el coeficiente  $D_{ef} \approx 10 D_v$ . Como es obvio hay una mayor influencia de difusión en bdg a medida que  $\langle X \rangle$  decrece.

Con lo cual, para esta clase de acero estudiado (ferrítico de baja aleación de la serie 33XX) se puede decir que bajo las condiciones experimentales (tiempo y temperatura) de este trabajo, los coeficientes de difusión aquí medidos son los coeficientes de difusión en volumen pero de acuerdo a la prolongación de la prestación en servicio se verán incrementados por bdg convirtiéndose el  $D_v$  en un  $D_{ef}$  y por lo tanto habrá que realizar los cálculos de correspondencia experimental con la cinética tipo A en cada temperatura y tiempo involucrado.

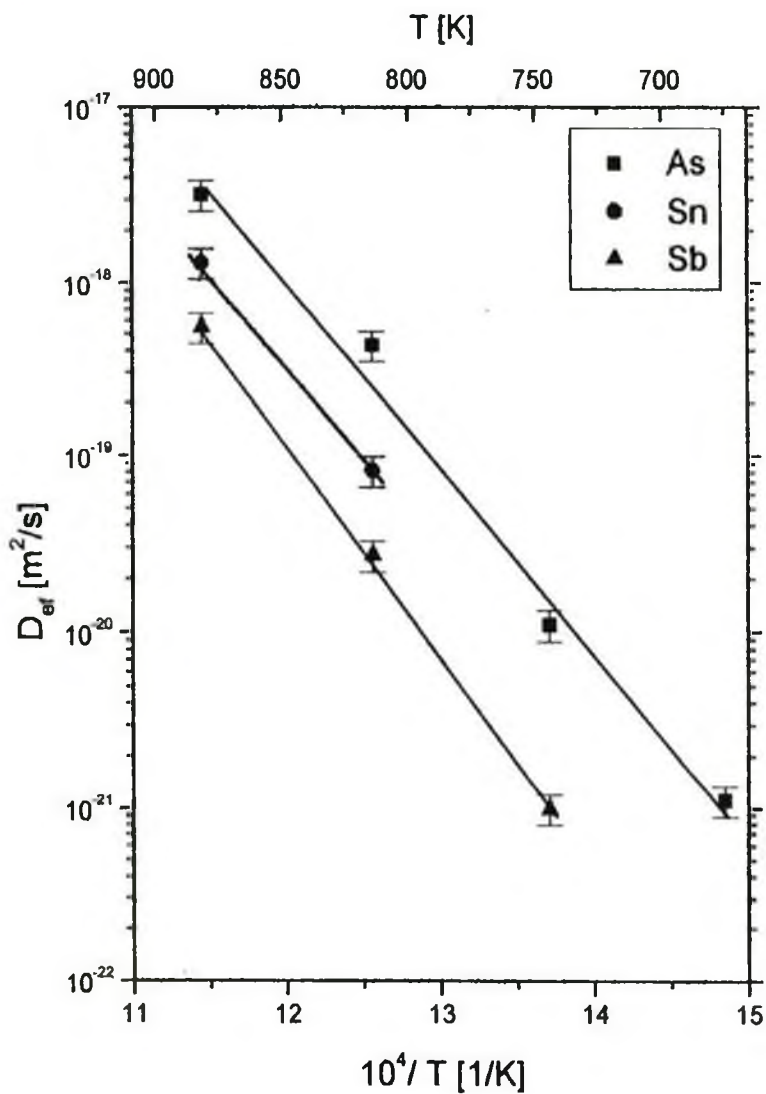


Fig.VI.17. Difusión de As, Sn y Sb en el acero ferrítico serie 33XX

Por otra parte, en el caso de una matriz de acero, con una importante cantidad de aleantes respecto del Fe puro, debe destacarse que la presencia de elementos que pueden segregarse en cualquier borde de grano, afecta el transporte neto de masa en la difusión a lo largo de un borde de grano, pues alteran el gradiente de concentración a lo largo del mismo. El mecanismo es complejo y lejos de poder ser dilucidado en este sistema. Por lo tanto, las teorías que involucran la segregación aleante-impureza [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] y cosegregación en equilibrio [23, 24]] de diferentes elementos, están implícitamente reforzando la necesidad de calcular las condiciones de tipos de cinética, a fin de verificar si es necesario considerar  $D$  o  $D_{ef}$  en los cálculos (por ejemplo, predicciones de distancias típicas de difusión involucradas).

De la comparación de los coeficientes de difusión en volumen de las tres impurezas en la matriz de este acero ferrítico. Fig. VI.17 se puede observar, que la impureza que se mueve más rápido en esta red es la de *As*, la cual es superior en medio orden de magnitud aproximadamente al *Sn* y casi un orden al *Sb*. Con lo cual sería necesario conocer la afinidad química con algún aleante tal como lo propuesto por Guttmann [23 24 21], que podría facilitar la movilidad de la misma.

- 
- [1] D.Treheux, D.Marchive, J.Delangrange et P.Guiraldenq.C.R. Acad.Sc.París.t.274. Serie C. (1972).1260-1262.
  - [2] K.Hennesen, H.Keller and H.Viefhaus.*Scripta.Metall.*Vol.18.pp1319-1322.1984.
  - [3] Torres.D, Pérez.R, Dymant.F. *Acta mater.*48 (2000) 2925-2931.
  - [4] Myers, S.M. Non traditional Methods in Diffusion, The Metallurgical Society of AIME. Ed. by G.F.Murch, H.B.Birnbaum and J.R.Cost. 1983,137.
  - [5] Bruggeman G.A and Roberts JR.*Metallurgical Transactions.*1975.April.Vol. 6A
  - [6] Myers S.M and Rack H.J. *J.Appl.Phys.*1978. 49 (6).
  - [7] Schroder.A and Feller-Kniepmeier.M. *phys.stat.sol.*1988. (a).110.,107.
  - [8] Bocic.B.I. and Lucic. *Journal of materials science.*1976. 11. 887-891.
  - [9] Hirano,K and Iijima, Y. *Defect.and Diffusion Forum.*66-69,1039.1989.
  - [10] R.A.Pérez, D.N.Torres, M.Weissmann and F.Dymant. *Defect and Diffusion Forum*.
  - [11] Briant.C. *Metallurgical Transactions.*20.10.Oct 1989. 2170-2171.
  - [12] Gas P., Poize S. and Bernardini J. *Acta Metall.*Vol34.No.3. pp 395-403.1986
  - [13] Milan Koutnik, Vaclav Landa Cihel V.*Mikrochimica Acta.* 11. 1990.121-125.

- 
- [14] Dumoulin Ph., Guttman M. *Materials Science and Engineering*. 42. 1980. 249-263
  - [15] Gas.P, Guttman.M, Bernardini.J. *Acta Metall.* Vol 30. 1982. 1309-1316.
  - [16] Briant.C.I. and Ritter A.M. *Acta Metallurgica*. Vol 32. No 11. 1984. 2031-2042
  - [17] Gas P., Poize S. and Bernardini J. *Acta Metallurgica*. Vol 34. No 3. 1986. 395-403
  - [18] Briant.C.L. *Acta Metallurgica*. Vol 35. No 1. 1987. 149-153
  - [19] Bernardini J. and Gas P. *Scripta Metallurgica*. Vol 22. 1988. 1165-1168
  - [20] Briant.C.L. *Materials Science and Technology*. Vol 4. 1988. 956-966.
  - [21] Guttman. M. Conference: " Grain boundary segregation and embrittlement in multicomponent system: Recent literature revisited ". 1995.
  - [22] Briant.C. *Metallurgical Transactions*. 20. 10. Oct 1989. 2170-2171
  - [23] Guttman.M. *Surface Science*. 53. 1975. pp. 213-227.
  - [24] Guttman.M. *Metal Science*. October. 1976. pp. 337-341.

## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES

De los datos experimentales obtenidos en los diversos sistemas estudiados en la presente tesis se desprenden las siguientes conclusiones:

- Se puso de manifiesto la importancia que tienen las técnicas que utilizan haces de iones retrodispersados en la determinación de coeficientes de difusión menores que  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ , las cuales permitieron ampliar el rango de medición (intermedias y bajas temperaturas). En el presente trabajo se midieron, en Fe- $\alpha$ , los coeficientes de difusión de Sn en el rango de temperatura entre 673 y 1163 K, Sb entre 523 y 1073 K y As entre 673 y 923 K.

Se complementaron las técnicas convencionales (seccionamiento directo) con las técnicas nucleares (RBS y HIRBS) como se pudo observar en el caso de la difusión de Sn.

- Se pudo apreciar que entre los tres elementos estudiados en Fe- $\alpha$  no hay diferencias significativas en su movilidad.
- En el estudio de Sn, Sb y As se observó la influencia del orden ferromagnético en los coeficientes de difusión de las mismas en Fe- $\alpha$ . Este comportamiento se vio reflejado en los gráficos de Arrhenius anómalos (con suaves curvaturas). Estas curvaturas se presentan a medida que los espines de los átomos de Fe se van alineando conforme a que la temperatura va descendiendo provocando un endurecimiento de la red.
- Se pudo apreciar la consistencia del modelo ferromagnético [1] para evaluar la influencia de los fenómenos magnéticos en la difusión. Los parámetros obtenidos constituyen un muy buen ajuste de los valores experimentales en los sistemas (Fe- $\alpha$ )-Sn y (Fe- $\alpha$ )-Sb.

- En las impurezas no magnéticas el incremento en la energía de activación debido al orden ferromagnético, es decir la energía extra necesaria para saltar la barrera de potencial promedio para un átomo no magnético es del orden de  $(40 \pm 4) \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Valor, este último, que es muy similar al de la autodifusión del Fe  $(39 \pm 4) \text{ kJ.mol}^{-1}$  y como consecuencia, las impurezas no magnéticas en la red de Fe actúan como “vacancias magnéticas” en un entorno de primeros vecinos.
- Con respecto al sistema  $(\text{Fe-}\alpha\text{)-As}$  el modelo ferromagnético permitió ajustar la curvatura debida al orden ferromagnético y predecir valores del coeficiente de difusión en la región paramagnética por medio de la suposición que la energía extra necesaria para superar la barrera de potencial en un material ferromagnético como el Fe es la misma para todas las impurezas no magnéticas estudiadas.
- Se observó que entre los tres elementos estudiados en el acero de la serie 33XX hay diferencias apreciables en su movilidad. La impureza que se mueve más rápido en esta red es la de As, la cual es superior en medio orden de magnitud aproximadamente al Sn y casi un orden de magnitud al Sb.
- Esta última observación muestra la importancia de medir la difusión en el sistema que interese pues no se pueden extrapolar los resultados de Fe puro a los diferentes tipos de aceros.
- Los coeficientes de difusión medidos en el acero ferrítico de baja aleación bajo las condiciones experimentales presentadas son coeficientes de difusión en volumen. Pero conforme al cambio de las condiciones tiempo y temperatura, la influencia de la microestructura se va acentuando acorde con una cinética de Harrison tipo A altamente influenciado por borde de grano.

- En el proceso de fpr en el acero ferrítico de baja aleación de la serie 33XX el tiempo de prestación de servicio de piezas es fundamental para que se comiencen a activar los mecanismos de difusión por caminos rápidos dada la microestructura del mismo.
- En lo que respecta al As la diferencia obtenida de un orden y medio de magnitud a favor de su movilidad en el acero ferrítico respecto al  $Fe-\alpha$  podría marcar la existencia de una fuerza impulsora asociada con una cierta afinidad química o interacción con aleantes de lo cual hasta el presente no hay antecedentes en la literatura.
- Como trabajos a futuro:
  - a) La difusión de una impureza en la región ferromagnética del  $Fe-\alpha$  está relacionada con el grado de endurecimiento que sufre la red debido al ordenamiento de espines a medida que se desciende en temperatura. Por lo tanto sería interesante encontrar una sistemática que permita modelar dicha influencia para impurezas magnéticas y no magnéticas.
  - b) Determinar el comportamiento del  $W$  y  $Mo$  en el  $Fe-\alpha$  y en el acero de la serie 33XX, ya que a diferencia del  $Sn$ ,  $Sb$  y  $As$ , una cierta concentración de los primeros producen efectos antifragilizantes.

---

[1] Lee Ruch, Djordijje R. Sain, Helen .I.Yeh and L.A.Girifalco. J.Phys.Chem.1976.Vol37.pp 649-653.

## **APÉNDICE I**

### **Técnica de aniquilación de positrones**

Esta técnica está basada en la espectroscopía nuclear mediante la cual se detecta la radiación  $\gamma$  emitida durante la aniquilación de los positrones. La fuente más usada es la de  $^{22}\text{Na}$  que se encuentra en una solución de NaCl que se coloca en forma de gotas en una folia a modo de sandwich entre dos muestras.

Las técnicas positrónicas poseen la notable ventaja de brindar información acerca de la naturaleza de los sitios en los cuales se aniquila el positrón. En el caso de las mediciones de “tiempo de vida” se utiliza la emisión simultánea del rayo  $\gamma$  con el positrón como señal de “start” en un circuito de coincidencias mientras que la señal de “stop” será el proveniente de la aniquilación del positrón. La diferencia de tiempos entre la detección de los rayos de “start” y “stop” determina el tiempo de vida media de los positrones. Obtener un espectro de aniquilación de positrones consiste en contar el número de fotones de aniquilación que llegan al analizador en un intervalo de tiempo a partir de la señal de “start”.

En un metal perfecto los positrones se aniquilan como partículas libres (la tasa de aniquilación es independiente del tiempo). En cambio en materiales más complejos los positrones tienden a localizarse en sitios tales como vacancias, clusters de vacancias, dislocaciones y voids. En tal caso el tiempo de vida de los positrones atrapados en defectos es más largo (entre un 30-70 %) que el tiempo de vida de los positrones aniquilados en una red libre de defectos.

En el caso de los trabajos [1] y [2] se ha utilizado la técnica de atrapamiento de positrones que, como se comentó, en metales, aleaciones y semiconductores los positrones son atraídos por los defectos con densidad electrónica menor que la densidad electrónica media de la red. Las energías de ligadura de los positrones son del orden de  $96.3 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , de manera que, una vez atrapados, los positrones se aniquilan en el defecto (en defectos como dislocaciones sus energías de ligadura son menores que  $9.6 \text{ KJ.mol}^{-1}$  y éstos pueden escaparse). A través de esta propiedad se puede determinar el coeficiente de atrapamiento,

que, como es de esperar, es proporcional a la concentración de defectos que actúan de trampa.

---

[1] H.E.Schaefer, K Maier, M. Weller, D.Herlach, A.Seeger and J.Dhiel. Scripta Metallurgica. Vol 11. pp.803-809.1977.

[2] L. De Schepper, G. Knuyt, M. Dorinkens and P. Moser. Physiccal Review B. Vol 27.9. 1983.

## **APÉNDICE II**

### **ERRORES DE MEDICIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS**

En este apéndice se tratarán los errores experimentales provenientes de medir con las técnicas nucleares de RBS y HIRBS.

#### **Desarrollo**

Recordemos que el coeficiente de difusión  $D$  proveniente de los perfiles de penetración está dado por [1]:

$$D = \frac{1}{4 p t} \quad (\text{A.1})$$

con  $p$ , la pendiente obtenida de la recta para ese perfil y  $t$ , el tiempo de tratamiento térmico .

Si se considera que el error introducido en la determinación del tiempo de recocido de difusión es despreciable (menor cuanto más largo es el recocido), el error en el coeficiente de difusión  $D$  es:

$$\delta D = \frac{1}{4 t} \left( \frac{1}{p^2} \delta p \right) = D \frac{\delta p}{p} \quad (\text{A.2})$$

Tomando la expresión de la pendiente y propagando errores tenemos:

$$p = \frac{y}{x} \Rightarrow \delta p = \frac{\delta p}{x} + \frac{y}{x^2} \delta x = \frac{y}{x} \frac{\delta y}{y} + \frac{y}{x} \frac{\delta x}{x} \quad (\text{A.3})$$

Luego el error en la pendiente es:

$$\delta p = p \left( \frac{\delta y}{y} + \frac{\delta x}{x} \right) \quad (\text{A.4})$$

Reemplazando la ecuación (A.4) en la ecuación (A.2):

$$\delta D = D \left( \frac{\delta y}{y} + \frac{\delta x}{x} \right) \quad (\text{A.5})$$

Los valores de la abscisa y la ordenada son:

$$Y = \ln N \quad X = x^2$$

siendo  $N$  la concentración de átomos del difundente y  $x$  la profundidad de avance del mismo después del recocido.

Para ver cuál es el error que se comete cuando se determina la profundidad  $x$ , se tiene en cuenta la aproximación de valor medio (Capítulo IV):

$$x = \frac{kE_0 - E_i}{[S]} \Rightarrow \delta x = \frac{kE_0 - E_i}{[S]^2} \delta[S] + \frac{\delta E_i}{[S]} \quad (\text{A.6})$$

siendo  $\delta E_i$  la resolución del detector y  $[S]$  el factor de pérdida de energía dada por la ecuación (23) del capítulo IV y cuyo error se puede expresar como:

$$\delta [S] = \frac{k}{\cos \theta_1} \delta \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{in} \right) + \frac{1}{\cos \theta_2} \delta \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right) \quad (\text{A.7})$$

De la expresión (A.7) queda en evidencia que el error en el factor de pérdida de energía está dado por el error con que se determina el poder de frenado. Este error es del orden de un 10 % a un 15 % ( $0.1 < err < 0.15$ ).

Redefiniendo que:

$$\delta \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{in / out} \right) \approx err \cdot \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{in / out} \right)$$

y reemplazando en (A.7) tenemos:

$$\delta [S] = \frac{k}{\cos \theta_1} \text{err} \cdot \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{in} \right) + \frac{1}{\cos \theta_2} \text{err} \cdot \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right) = \text{err} \cdot [S] \quad (\text{A.8})$$

Retomando la expresión (A.6), el error en la profundidad  $x$  queda:

$$\delta x = \frac{KE_0 - E_i}{[S]^2} \text{err} \cdot [S] + \frac{\delta E_i}{[S]} = \text{err} \cdot \left( \frac{KE_0 - E_i}{[S]} \right) + \frac{\delta E_i}{[S]} = \text{err} \cdot (x) + \frac{\delta E_i}{[S]} \quad (\text{A.9})$$

De lo que se puede deducir que:

$$\frac{\delta x}{x} = \text{err} + \frac{\frac{\delta E_i}{[S]}}{x} \quad (\text{A.10})$$

Para el caso de coordenada  $Y$  se toma la expresión de la ecuación (44) del capítulo IV que relaciona la densidad del difundente con el número de cuentas registradas. Además teniendo en cuenta que la expresión de la sección eficaz de colisión se escribirá como:

$$\sigma(E) = \text{cte} \cdot E^{-2}$$

obtenemos la fórmula:

$$N = \frac{C \cos \theta}{\sigma(E) \Omega Q \Delta x} = \frac{E^2 C \cos \theta}{\text{cte} \Delta x} \Rightarrow$$

$$\delta N = \frac{E C \cos \theta}{\text{cte} \Delta x} 2\delta E + \frac{E^2 C \cos \theta}{\text{cte} (\Delta x)^2} \delta (\Delta x) = N \left( \frac{2\delta E}{E} + \frac{\delta (\Delta x)}{\Delta x} \right) \quad (\text{A.11})$$

considerando que  $\Delta x = \varepsilon / [S]$ , con  $\varepsilon$  la pendiente de la curva de calibración de los espectros, cuyo error se puede despreciar. De esta forma se tiene:

$$\delta (\Delta x) = \frac{\varepsilon}{[S]^2} \delta [S] = \text{err} \left( \frac{\varepsilon}{[S]} \right) = \text{err} \cdot \Delta x \quad (\text{A.12})$$

Por otro lado la energía  $E$  antes de la colisión se la puede considerar como:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_m$$

con lo que el error en la determinación de esta energía es:

$$\delta E = \frac{\delta x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_m + \frac{x}{\cos\theta_1} \delta \left( \left. \frac{dE}{dx} \right|_m \right) = err \cdot \frac{x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_m + \frac{x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_m \cdot err$$

Desarrollando se llega a [1]:

$$\delta E = 2 \cdot err (E_0 - E)$$

lo que representa en  $N$  un error:

$$\frac{\delta N}{N} = 4 \cdot err \cdot \left( \frac{E_0}{E} - 1 \right) + err$$

Entonces el error en el coeficiente de difusión  $D$  es:

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta N}{N \ln N} + 2 \frac{\delta x}{x} \quad (A.13)$$

Reemplazando las relaciones obtenidas para los errores para  $N$  y  $x$  en (A.13) queda:

$$\frac{\delta D}{D} = 2 \cdot err + 2 \frac{\left[ \frac{\delta E_1}{x} \right]}{\ln N} + \frac{err}{\ln N} \left( 4 \left( \frac{E_0}{E} - 1 \right) + 1 \right) \quad (A.14)$$

De lo que se puede ver, que el último termino que es el que tiene en cuenta la pérdida de energía del proyectil antes de la colisión, es totalmente despreciable dado que está modulado por un factor  $\ln N$  que es del orden de  $10^{20}$  lo cual lo hace

insignificante, frente al valor del paréntesis (1.4 *err*). Luego, puede ser despreciado con respecto al primer término de la expresión (A.13).

El primer término proviene del error en el poder de frenado multiplicado por un factor dos, con lo cual hace oscilar al error entre un 20 y 30 %.

Por último, en el caso de HIRBS para el ion  $F^{6+}$  a 38 MeV, la resolución del detector es de 200 o 300 keV, mientras que los valores para el factor de pérdida de energía están en 500 a 600 eV/Å. Para una profundidad de análisis de 1 micrón el error es del 3 %.

**Es decir que la mayor fuente de error es la proveniente del cálculo del poder de frenado.**

Los errores considerados en el presente trabajo son consecuencia del código de cálculo tipo Montecarlo TRIM 91 aquí utilizados. Las versiones más modernas de este código aportan valores de poder de frenado con errores entre el 5 y 10% (no utilizadas por carecer de estas últimas versiones).

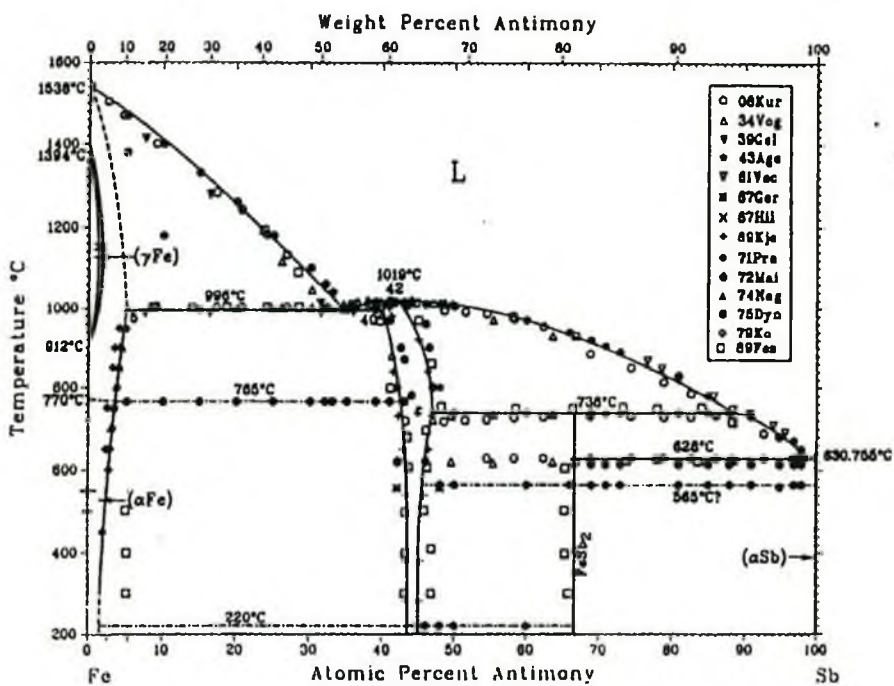
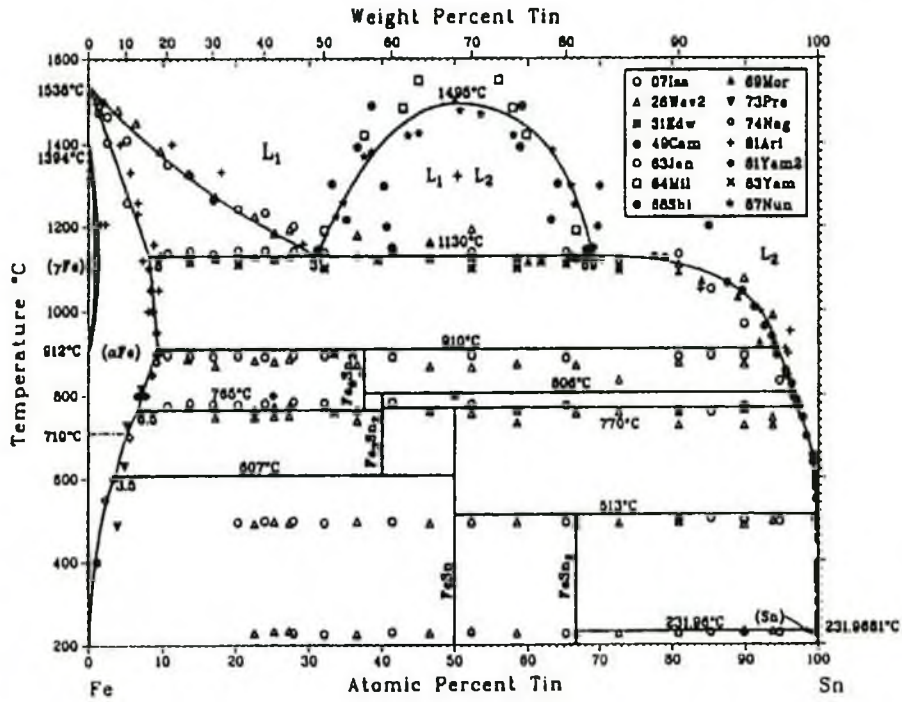
---

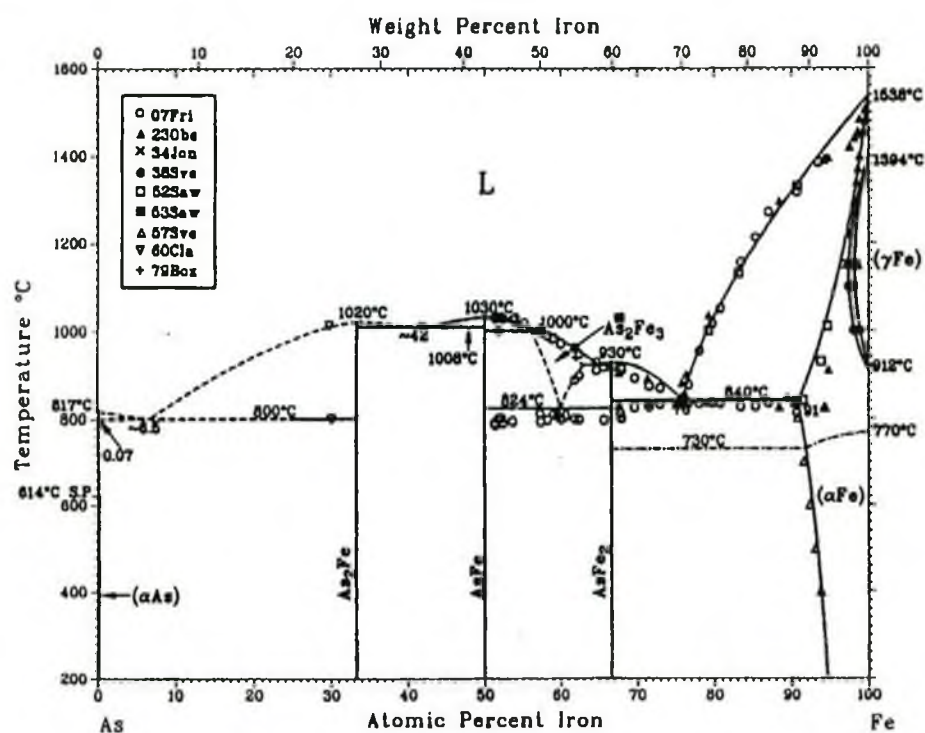
[1] Pérez.R. Tesis de Doctorado. UBA. 1993

## APÉNDICE III

### Diagramas de equilibrio

Se adjuntan los diagramas de fases de los sistemas Fe-Sn, Fe-Sb y Fe-As.





## **Publicaciones y presentaciones a Congresos**

Se detallan a continuación los trabajos publicados durante el desarrollo de la tesis y las presentaciones a Congresos nacionales e internacionales:

### **Publicaciones Internacionales**

1. "DIFFUSION OF TIN IN  $\alpha$ -IRON". D.N.Torres, R.A.Perez and F. Dymment. Acta Materialia **48**, 2925-31, 2000.
2. "SN AND SB DIFFUSION IN  $\alpha$ -FE". R.A.Pérez, D.N.Torres, M.Weissmann and F.Dymment. Defect and Diffusion Forum **194-199**, 97-99, 2001.
3. "SB DIFFUSION IN  $\alpha$ -FE". R.A.Pérez, D.N.Torres, and F.Dymment. Enviada para su publicación a Acta Mat.

### **Publicaciones Nacionales**

1. "DIFUSION DE SN EN FE- $\alpha$  MEDIDO POR RBS Y HIRBS". Torres Darío N., Dymment Fanny, Perez Rodolfo. CNEA.CAC. Dpto. de Materiales. Proceeding de las JORNADAS SAM'98 e IBEROMET V.
2. "DIFUSIÓN DE SB Y RESULTADOS PRELIMINARES DE SB EN FE- $\alpha$  MEDIDAS POR LAS TÉCNICAS NUCLEARES DE RBS Y HIRBS". Torres Darío N., Balart Silvia N., Fanny Dymment y Rodolfo A. Peréz. Proceeding de las jornadas de la AATN CAB, CNEA Noviembre de 1999.

3. "INFLUENCIA DEL ORDEN FERROMAGNÉTICO EN LA DIFUSIÓN DE *Sb* EN *Fe-α*". Torres Darío N., Fanny Dymment y Rodolfo A. Pérez. Proceeding de las jornadas SAM'2000, Neuquén.
4. "DIFUSIÓN DE *As* EN *Fe-α* Y EN ACERO FERRÍTICO" Torres Darío N., Fanny Dymment y Rodolfo A. Pérez. Proceeding de las jornadas SAM'2001. Misiones.

### **Congresos internacionales**

"Sn and Sb diffusion in  $\alpha$ -Fe" R.A.Pérez, D.N.Torres, M.Weissmann and F.Dymment. Congreso Internacional sobre difusión en materiales DIMAT 2000, París, Francia. 17-21/7/00.

### **Congresos nacionales**

- Sociedad Argentina de metales (SAM-1998). IBEROMET.(Rosario 1998) "Difusión de Sn en *Fe-α* medidos por RBS y HIRBS".
- AFA (LaPlata 1998) "Contribución del momento magnético del Sn en la desviación a la ley de Arrhenius en la difusión de Sn en *Fe-α*".
- AFA (Tucumán 1999) "Difusión de Sn y resultados preliminares de Sb medidos por las técnicas nucleares de RBS y HIRBS modelizadas por la teoría fenomenológica de Rush-Girifalco".
- Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN) (San Carlos De Bariloche 1999) tema: "Difusión de Sb y resultados preliminares de Sb en *Fe-α* medidas por las técnicas nucleares de RBS y HIRBS".

- Sociedad Argentina de metales (SAM-2000) Neuquén. "Influencia del orden ferromagnético en la difusión de Sb en Fe- $\alpha$ ".
- Sociedad Argentina de metales (SAM-2001). "Difusión de As en Fe- $\alpha$  y en acero ferrítico".Misiones.
- "Magnetic effect on the diffusion of some solutes in  $\alpha$ -Fe". Dymont, R.A.Pérez, D.N.Torres and M.Weissmann. Workshop Materia Condensada en homenaje a la Dra. Mariana Weissmann. Buenos Aires, Diciembre 2002
- Sociedad Argentina de metales (SAM-2003). Resumen aprobado " Difusión de As, Sb y Sn en acero ferrítico".Bariloche.