

Nuevas aplicaciones decorativas de aleaciones a base de aluminio-molibdeno

V.H. Mesa-Laguna^a, C.D. Hernández-Pérez^a, M.A. Alvarez-Pérez, J. Guzmán,
M. García-Hipólito, J. A. Juárez-Islas, C. González^b y O. Alvarez-Fregoso
*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apdo. Postal 70-360, México, D.F., Coyoacan, 04510, Tel: 56224649,
e-mail: oaf@servidor.unam.mx*

^aEstudiantes de posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales:
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
^bFacultad de Química-UNAM.

Recibido el 10 de marzo de 2005; aceptado el 12 de abril de 2005

Las propiedades decorativas de aleaciones bimetálicas nanoestructuradas de aluminio molibdeno se han analizado en función de la composición química y los tratamientos térmicos aplicados. Sus aplicaciones decorativas se deben exclusivamente a que las aleaciones están nanoestructuradas. Las aleaciones se elaboraron a temperatura ambiente por la técnica de erosión catódica a magnetrón en atmósfera de argón, variando los tiempos de depósito para obtener diferentes grosores y composiciones elementales, en el intervalo de 3 a 30 % de molibdeno.

Descriptores: Erosión catódica; metales y aleaciones; nanomateriales; corrosión.

Decorative properties of aluminum-molibdenum alloys have been analyzed as a function of chemical composition and applied heat treatment. These decorative application are due exclusively for their nanostructure nature. The alloys were prepared at room temperature by DC magnetron sputtering technique in argon atmosphere at different deposition time to obtain several thickness and chemical compositions in the range 3 to 30 % of molibdenum metal.

Keywords: Magnetron sputtering; metals and alloys; nanomaterials; corrosion.

PACS: 81.05.-t; 81.15Cd; 81.05.Bx; 81.05.Ys; 81.65.Kn

1. introducción

La investigación de nuevos materiales con base en aleaciones bimetálicas usando metales de transición para su aplicación en la industria aeroespacial y metal-mecánica es debida a sus propiedades anticorrosivas, alta dureza y resistencia a la degradación a altas temperaturas de operación. Actualmente, en la elaboración de aleaciones de metales de transición de carácter metaestables con tamaño de grano nanométrico se aplican los procesos de solidificación rápida (*melt-spinning*), aleado mecánico, fusión por laser, rocío térmico (*thermal-spraying*), haces iónicos (*ion mixing*), reacción en estado sólido (*ssr*), evaporación rápida en vacío y erosión catódica a magnetrón, entre otras [1–4].

La caracterización de estas aleaciones se enfoca, principalmente, en su microestructura, en la dependencia de la dureza con la composición y el tamaño de grano, en las diferentes fases que se generan respecto a los tratamientos térmicos y en sus propiedades anticorrosivas. Como resultado directo de su caracterización se ha reportado que la dureza se incrementa cuando el tamaño de grano disminuye, las aleaciones se producen normalmente a menores temperaturas de formación y sus parámetros de red cristalográfica dependen directamente de su composición [5] y por último, su resistencia al desgaste, a la corrosión y a la degradación térmica, son superiores respecto a la misma aleación pero con tamaño de grano micrométrico [6].

El sistema Al- Mo pertenece al grupo de aleaciones con base en aluminio que tienen gran potencial de aplicación

como recubrimiento protector a la corrosión, como recubrimiento duro y extra-duro así como electro-catalizador [6–7].

Un aspecto que no se ha considerado en la literatura, consiste en las propiedades decorativas que las aleaciones de Al-Mo nanoestructuradas presentan, debido a los diferentes colores y texturas superficiales que se pueden inducir en función de la composición y tratamientos térmicos. Estas propiedades decorativas pueden tener aplicaciones industriales en las ramas de laminados. Tentativamente, sugerimos su aplicación en: anaqueles, refrigeradores, alacenas, mesas para jardín, portones de entrada de coches, puertas y marcos de ventanas, entre otras. Por estas posibles aplicaciones a nivel nacional, es que presentamos este trabajo de investigación enfocado esencialmente a las propiedades decorativas de las aleaciones bimetálicas de aluminio-molibdeno, elaboradas por la técnica de erosión catódica a magnetrón. Estos aspectos decorativos se analizan en función del contenido y grosor de la capa de molibdeno en la aleación, así como en función de los tratamientos térmicos aplicados.

2. Desarrollo experimental

La elaboración de las aleaciones se llevó a cabo por la técnica de erosión catódica a magnetrón, por medio del equipo Cook Vacuum Mag.III, que contiene dos magnetrones independientes a DC que operan a voltaje constante de 3kV, con capacidad de aplicar hasta 500 Watts de potencia a cada blanco. Éstos son de aluminio y de molibdeno con un grosor de

0.3 cm y un diámetro de 5.0 cm, con una pureza de 99.99 %. Cada blanco tiene su propio obturador para evitar la contaminación de un blanco respecto al otro en el proceso de depósito.

Inicialmente, se realizó un depósito de aluminio sobre vidrio pyrex a temperatura ambiente durante un tiempo de 60 minutos, a una potencia de 100 Watts en atmósfera de argón a una presión de trabajo de 5×10^{-3} Torr, constante. Estos depósitos se usaron para determinar el grosor de las capas de aluminio, por medio de un perfilómetro Sloan Dektak, obteniéndose un grosor promedio de $10 \pm 0.2 \mu\text{m}$, así como, su estructura cristalográfica por difracción de rayos X, usando el difractómetro Siemens D-5000 que opera a una longitud de onda de 1.5401 Å. Este mismo procedimiento se efectuó con el blanco de molibdeno para determinar el grosor de la capa en función del tiempo de depósito.

El molibdeno se depositó a una potencia de 25 Watts a una presión de trabajo de 5×10^{-3} Torr, durante un tiempo de depósito de 15 a 120 minutos, para obtener diferentes grosores promedios (20 a 1800 nm) y en consecuencia, diferentes contenidos de molibdeno. Estos primeros depósitos no se usaron para formar la bicapa de Al-Mo debido a que ambos metales al contacto con el aire del medio ambiente se oxidan.

Las bicapas de Al-Mo se elaboraron sobre substratos monocristalinos de NaCl (100) con dimensiones de $1.5 \times 2.0 \times 0.1 \text{ cm}^3$ recién cribados. Primero se depositó la capa de aluminio durante 60 minutos a una presión de 5×10^{-3} Torr, con una potencia en el blanco de 100 Watts. Sin abrir la cámara de depósito se procedió al depósito de la capa de molibdeno por un tiempo de 15 minutos, a una potencia aplicada de 25 Watts. Este procedimiento se repitió para 30, 45, 60 y 120 minutos. Los substratos de NaCl se disolvieron en agua deionizada obteniendo así las bicapas de Al-Mo.

La caracterización de los depósitos y de las aleaciones que se generan a partir de los tratamientos térmicos, se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X, para determinar la formación de fases metalúrgicas; por microscopía electrónica de barrido, (SEM) para determinar la morfología superficial y la composición química elemental por medio de la espectroscopia de dispersión de energía (EDS) usando un detector marca Oxford, modelo Pentafet, acoplado en el SEM.

Por medio de la microscopía de fuerza atómica se determinó el tamaño de grano nanométrico y la microscopía óptica se utilizó para ilustrar los diferentes colores y contrastes que las superficies de las muestras presentan con y sin tratamiento térmico (300 y 400°C, durante 60 min.) en atmósfera de 85 % nitrógeno y 15 % de hidrógeno, para evitar la oxidación.

3. Resultados y discusión

La estructura cristalina de las capas de aluminio se determinó por difracción de rayos X por medio del equipo Siemens D-5000. En la Fig. 1 se presenta el espectro correspondiente, que indica que el aluminio es policristalino con una dirección preferencial de crecimiento (200). En la Fig. 2 se

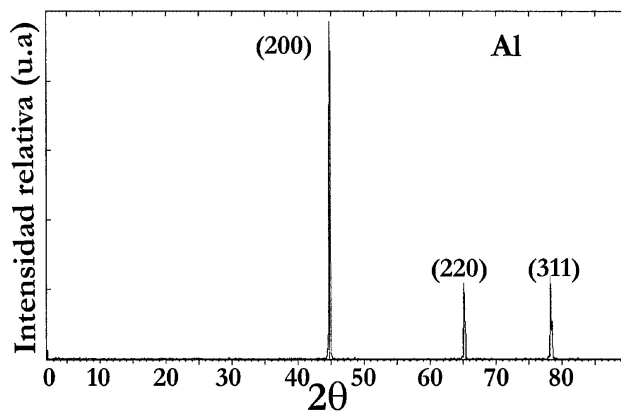


FIGURA 1. Patrón de difracción de rayos X del depósito de aluminio. Se observa una dirección preferencial de crecimiento (200).

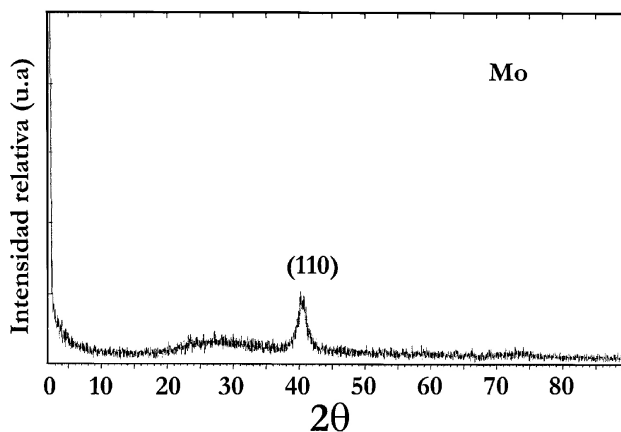


FIGURA 2. Patrón de difracción de rayos X del molibdeno. El ensanchamiento del pico (110) es debido a los cristallitos nanoestructurados.

muestra un espectro de difracción típico de las capas de molibdeno. En este caso, el molibdeno crece en la dirección preferencial (110) con un ensanchamiento en su pico característico, lo cual indica que el material está nanoestructurado. El tamaño de grano se determinó por medio de la ecuación de Scherrer [8] usando el programa PC X-tal. El tamaño de grano indica un ligero incremento entre $26.8 \pm 0.5 \text{ nm}$ y $44.7 \pm 0.5 \text{ nm}$ para las capas de molibdeno sin hornear respecto al tiempo de depósito de 15 a 120 minutos. Estos resultados se resumen en la Tabla I, junto con los valores de composición química elemental y grosores correspondientes a cada capa de molibdeno. Las bicapas Al-Mo muestran un espectro de difracción consistente en la suma de los espectros individuales de las Figs. 1 y 2 (véase Fig. 3) ya que los depósitos de aluminio y de molibdeno se realizaron a temperatura ambiente de substrato. Para generar la aleación, las bicapas se sometieron a un horneado por 60 minutos en atmósfera de 85 % nitrógeno y 15 % de hidrógeno, a 300°C y después otro conjunto de muestras se hornearon a 400°C. En la Fig. 4 se observa el patrón de difracción correspondiente a las muestras horneadas a 400°C, en donde es claro que la aleación de las capas individuales de Al y de Mo, ya se llevó a

TABLA I. Resumen de datos experimentales.

Tiempo de depósito (minutos)	15	30	45	60	120
Grosor de la capa de Mo (± 0.5 nm) ¹	20	160	850	1200	1800
Composición elemental ± 0.1 at %	Mo: 3 Al: 97	Mo: 7 Al: 93	Mo: 12 Al: 88	Mo: 15 Al: 85	Mo: 30 Al: 70
Tamaño de grano (XRD) ± 0.5 nm. sin hornear	26.8	29.6	34.5	37.4	44.7
Tamaño de grano (XRD) ± 0.5 nm. hornear a 300°C.	42.6	44.8	49.3	52.5	68.4
Tamaño de grano (XRD) ± 0.5 nm. hornear a 400°C.	48.7	56.4	62.3	72.4	82.2

¹ El grosor de la capa de aluminio es constante de 10 μ m

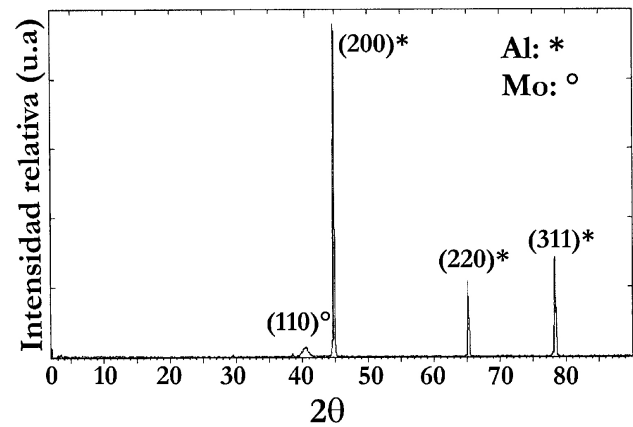


FIGURA 3. Espectro de difracción de la bicapa. Las líneas punteadas indican los patrones estándar de difracción para el aluminio y el molibdeno en polvo.

cabo. Comparando los picos de difracción de este espectro con patrones estándar reportados en el Diffract- Data se encuentra que la aleación que se formó a partir de los hornados corresponde a la aleación reportada Al_5Mo no observándose ningún pico que coincida con otro tipo de aleación. En consecuencia, de acuerdo con la tarjeta de difracción 25-1132 del JCPDS la aleación presenta una estructura hexagonal con parámetro de red: $a = 4.937 \text{ \AA}$ y $c = 13.072 \text{ \AA}$, con una densidad de 4.207 g/cm^3 . Nótese que los picos del espectro de difracción en la figura 4, son anchos, lo cual indica que las aleaciones son de carácter nanométrico (véase Tabla I). Para

determinar las posibles aplicaciones en términos decorativos es necesario mostrar los diferentes colores que se generan en las bicapas y en las aleaciones fabricadas a partir de los hornados a 300 y 400°C. En consecuencia, en la Fig. 5 se pueden observar los diferentes colores que tienen las bicapas sin hornear. Estos colores son ; azul marino, azul cobalto, café claro, café oscuro y rojo. Estos colores son debido a que el grosor de la capa de molibdeno es cada vez mayor, así como, a que el tamaño de grano del molibdeno es ligeramente más grande al incrementarse el contenido de molibdeno, es decir, el tiempo de depósito. El efecto que el hornado a 300°C tiene sobre los colores iniciales se ilustra en la Fig. 6, en donde es claro que se ha inducido un cambio en la textura superficial y tamaño de grano. Los colores presentan una interferencia de franjas que van del verde-azul, amarillo-verdoso, amarillo-azul, amarillo- azul-anaranjado y rojo-azul-anaranjado. Esta interferencia de la luz blanca con la morfología de la superficie induce una imagen tipo alfombra que se puede aplicar como recubrimiento en láminas para fabricar refrigeradores, mesas para jardín, portones para entrada de coches, etc. Al hornear a 400°C, los colores y texturas cambian como se muestra en la Fig. 7, en donde, los colores son a base de franjas azules- rojizas- negras, algunas tonalidades de rojo- amarillo y un entramado tipo rejilla. Estos cambios son debido a un incremento en el tamaño de grano en la aleación, así como, a un ordenamiento columnar que se muestra en las imágenes de microscopia de fuerza atómica en la Fig. 8 (a, b y c), para una muestra de bicapa sin hornear, una aleación hornada a 300°C y una hornada a 400°C. La muestra sin hornear indica una superficie formada por cúmulos metálicos, constituidos de un gran número de pequeños cristallitos de molibdeno nanoestructurado, mientras que para la aleación, se observa una morfología columnar debido a que los granos de la aleación son semiesféricos y se han ordenado en forma de hileras (véase Fig. 8 b y c), generando como consecuencia, una textura óptica del tipo rejilla de reflexión-difracción que inducen los diferentes colores y tonos en la superficie de las muestras.

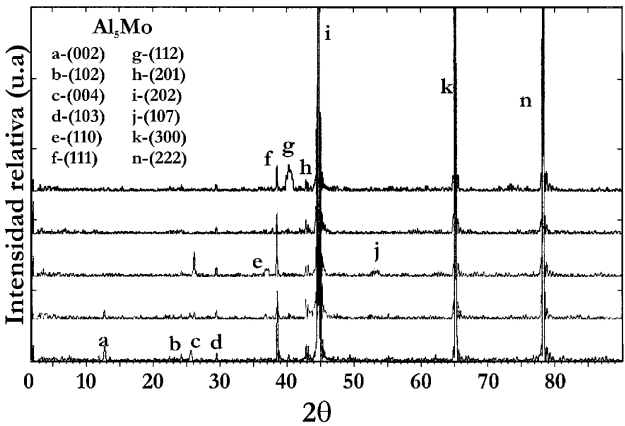


FIGURA 4. Difracción de rayos X de las muestras hornadas a 400°C. El difractograma coincide con el estándar de la aleación Al_5Mo .

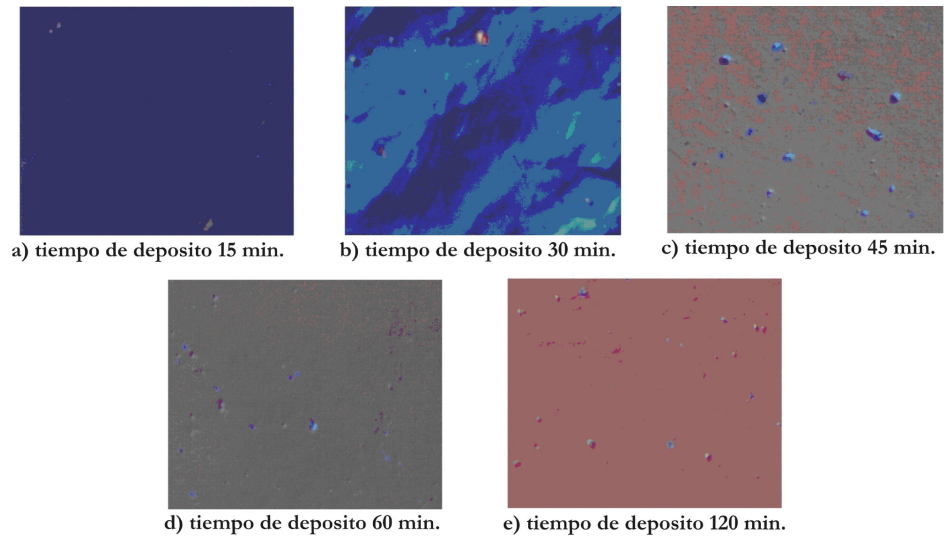


FIGURA 5. Imágenes ópticas de la superficie de las bicapas sin hornear. A = 20X.

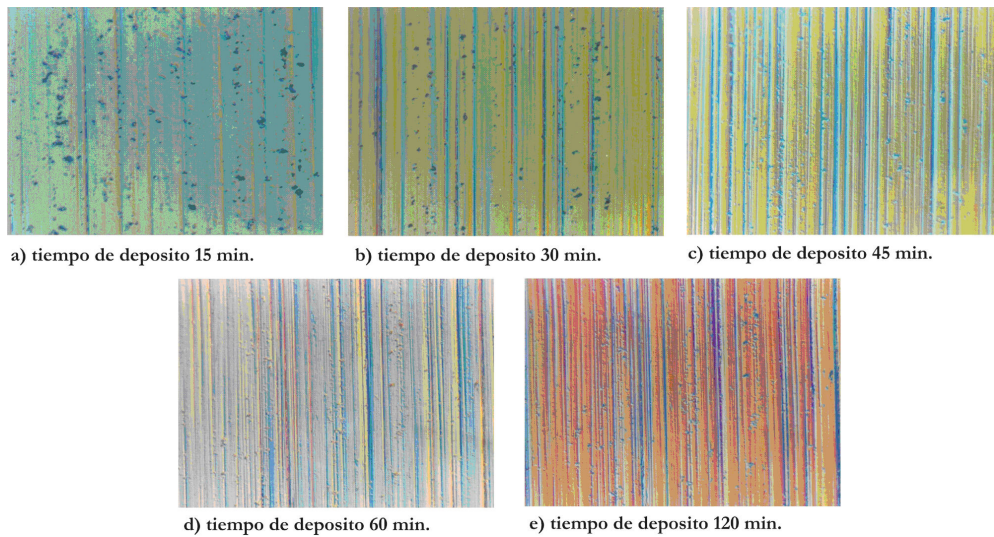


FIGURA 6. Imágenes ópticas para las aleaciones preparadas a 300°C. A = 20X.

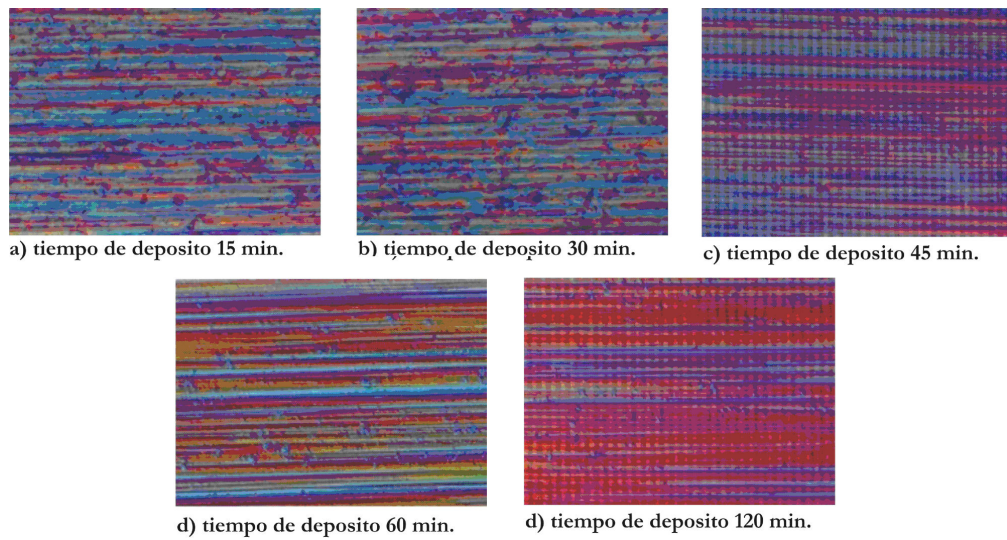


FIGURA 7. Imágenes ópticas de las aleaciones horneadas a 400°C. A = 20X.

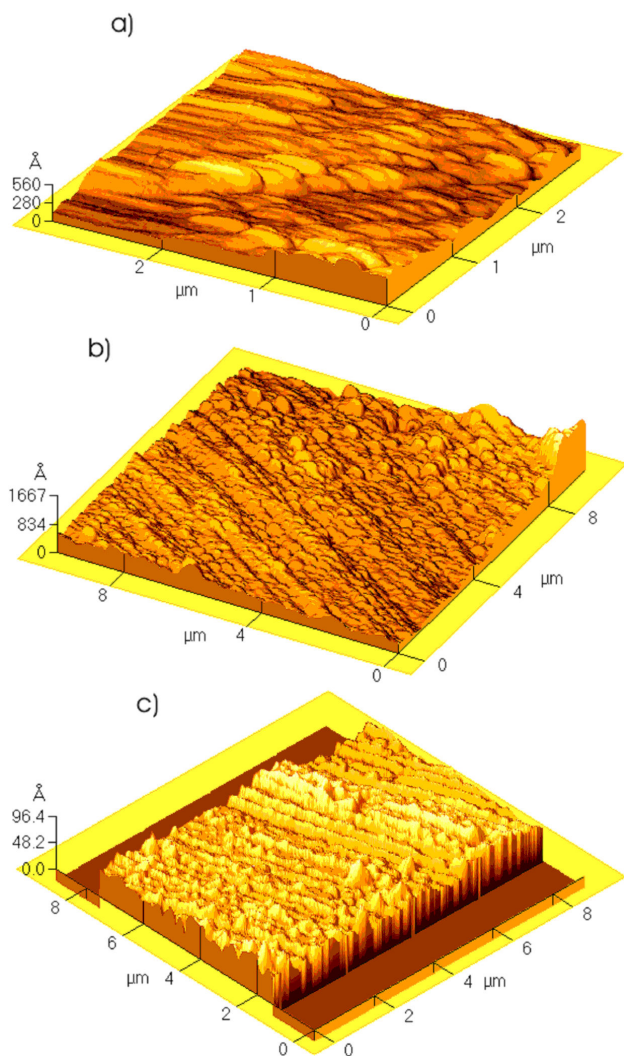


FIGURA 8. Imágenes de microscopia de fuerza atómica: a) Morfología superficial de una bicapa típica de Al-Mo, b) Morfología superficial de la aleación Al_5Mo (300°C) y c) ordenamiento columnar en forma de rejilla de reflexión-difracción óptica (400°C).

4. Conclusiones

Se han elaborado recubrimientos metálicos a base de bicapas de Al-Mo y sus aleaciones tipo Al_5Mo con propiedades decorativas, debido a que el material es nanoestructurado. Cuando el material es microcristalino su color es el clásico gris perla sin franjas ni tonalidades diversas (7). La caracterización se efectuó en función del tiempo de depósito y de los hornados a 300 y 400°C en atmósfera reactiva para evitar el proceso de oxidación. Se determinó que los diversos colores y tonalidades son debido a la morfología superficial y al ordenamiento de los cristalitos nanoestructurados como lo demuestran las imágenes de microscopia de fuerza atómica. Como resultado importante proponemos la aplicación de estos recubrimientos y aleaciones en la industria de laminados nacionales para la fabricación de mesas para jardín, portones, marcos para ventanas, refrigeradores y alacenas para el hogar, entre otras aplicaciones.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo técnico de la Ing. Quím. Leticia Baños y del técnico Raúl Reyes Ortiz

1. N.A. Ahmed, *Anticorrosion* **6** (1984) 4.
2. A. Malishev, G. Nikolaiev, Y. Shuvalov, *Tecnología de los metales* Ed. Mir (1994) 12.
3. W.G. Moffat, J. Wulff, *Ciencia de los materiales III* Ed. Limusa (1991) 35.
4. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications* Ed. IPP, Bristol, **3** (1996) cap. 3.
5. L.D. Bourell, *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powders* Ed. TMS, minerals-metals (1995) 40.
6. C. Suryanarayana, *Nanocrystalline Materials, International Mater. Rev.* **40** (1995) 1.
7. R.I. Bates, O.A. Abu-Zeid, *Vacuum* **47** (1996) 107.
8. B.D. Cullity, *Elements of X ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley (1976) 127.