

00362

2

29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS  
1990

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS

METALIZACION HOLLIDENO-MANGANESO EN ALUMINA Y SU  
APLICACION A LA SOLDADURA METAL-CERAMICA

T E S I S  
Que para obtener el grado de :  
Maestro en ciencias ( Fisica )  
p r e s e n t a  
LUIS MIGUEL APALIGA CASTRO

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

METALLIZACION NIQUELO-HIERRO EN ALUMINA Y SU  
APLICACION A LA SOLDADURA METAL-CERAMICA

Introducción	1
1 Metallización	4
1.1 Comportamiento de la Alumina con la Temperatura	5
1.2 Metallización Ni-Fe en Alumina	9
1.3 Redispersión de Iones Aplicada al Estudio de la Metallización	27
1.4 Aplicación de la Metallización a la Soldadura Metal-Ceramica	42
1.5 Aplicación de la Soldadura Metal-Ceramica al Diseño de Tubos Electronicos	47
2 Desarrollo Experimental	51
2.1 Equipo Experimental	51
2.2 Metallización y Soldadura Metal-Ceramica	56
3 Resultados y Conclusiones	61
3.1 Analisis de los Espectros	61
3.2 Pruebas a la Soldadura Metal-Ceramica	71
3.3 Conclusiones	74
Referencias	76

## INTRODUCCION

La metalización de cerámicas es tan vieja como la misma alfarería y ya sea deliberadamente o accidentalmente se obtuvieron como resultado de haberlas sometido junto con metales a altas temperaturas. Las primeras metalizaciones se hicieron con oro y plata teniendo usos unicamente decorativos. A mediados del siglo XIX se inició su aplicación en electricidad, se tenía entonces el conocimiento de que sobre la metalización se podía soldar, en algunos casos, algún metal. Poco después se encontró que estas soldaduras podían utilizarse, bajo ciertas condiciones, como sellos en bajo vacío.

En realidad la tecnología de la metalización de cerámicas y de soldaduras metal-cerámica aplicables al alto vacío fue desarrollada en Alemania antes de la II Guerra Mundial y posteriormente fue refinada en E.U.A. a principios de la década de los cincuentas. Es en estos países donde se inició el desarrollo de nuevos materiales, cerámicas y metales, con propiedades tendientes a facilitar y a mejorar la calidad de las soldaduras. El uso de cerámicas de alúmina y de ciertos metales con bajo coeficiente de expansión térmico, dió como resultado una ampliación en el campo de aplicación.

La primera aplicación de la tecnología de las soldaduras metal cerámica se dió en la fabricación de tubos electrónicos de alta potencia, cuyo uso se ha incrementado notablemente en los últimos años, desplazando a los tubos de vidrio, debido a que sus

propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas son superiores. La superioridad de la soldadura metal-cerámica sobre la de metal-vidrio radica principalmente en que:

- son fuertes y resistentes a los impactos
- su aplicación puede darse a elevadas temperaturas
- mantienen mejor el vacío
- su vida en promedio es larga
- se requiere menos tamaño para la misma aplicación eléctrica
- en algunos casos el costo es menor.

Conforme la industria de semiconductores y de tubos electrónicos evolucionó, el uso de estructuras a base de soldaduras metal-cerámica se incrementó y en la actualidad se han desarrollado métodos especiales, logrando que tanto la metalización como la soldadura metal-cerámica sean cada vez de mejor calidad.

Hoy en día la tecnología de la soldadura metal-cerámica se extiende en aplicaciones que requieren temperaturas cada vez más elevadas y en ambientes extremadamente corrosivos, por lo que día con día se desarrollan nuevos métodos para lograr que estas aplicaciones se den exitosamente, al mismo tiempo que se estudian los mecanismos por medio de los cuales se logra la adherencia del metal con la cerámica.

En la actualidad el proceso de metalización es motivo de diversos estudios con los que se intenta comprender mejor el modo en que ésta se da, así como la manera de cómo influyen los diferentes parámetros presentes en el proceso en el resultado final.

En esta tesis se presenta el desarrollo de una técnica para llevar a cabo la metalización con molibdeno-manganeso en cerámicas de alúmina y su posterior soldadura a metal, así mismo, se hace un estudio de los mecanismos presentes en la metalización tomando en cuenta los parámetros involucrados en este proceso y se aplica la técnica de retrodispersión de iones al estudio de la metalización.

## CAPITULO 1

### METALIZACION

En este capítulo se hace un estudio de los diferentes parámetros que intervienen en la metalización de cerámicas de alta alúmina y en su posterior soldadura con metal. Así mismo, se exponen los fundamentos teóricos relacionados con la aplicación de la retrodispersión de iones al estudio de la metalización y finalmente se presenta una aplicación de la soldadura metal-cerámica al diseño de un tubo de rayos x.

#### 1.1 COMPORTAMIENTO DE LA ALUMINA CON LA TEMPERATURA

Los tipos de minerales encontrados en la naturaleza son debidos principalmente a la abundancia de los elementos y a sus características geoquímicas. El oxígeno, el silicio y el aluminio, junto con el 90% de los elementos encontrados en la corteza terrestre, dan como resultado que la mayoría de los minerales sean cuarzo, silicatos y aluminatos [1].

La materia prima empleada en la industria de la cerámica esta constituida principalmente por compuestos inorgánicos, no-metálicos y sólidos cristalinos formados por procesos geológicos muy complejos. Las propiedades de las cerámicas estan

determinadas principalmente por su estructura cristalina y por la composición química de sus constituyentes básicos así como por la cantidad de minerales presentes.

Una cerámica es entonces, un material inorgánico, no metálico y policristalino hecha bajo tratamiento térmico con o sin presión y son en general mecánicamente fuertes con excelentes propiedades dieléctricas y una baja presión de vapor. Las cerámicas incluyen vidrios con algunos agregados cristalinos y componentes tales como óxidos, sulfuros, nitruros, carburos, etc.. La tabla I muestra algunas cerámicas, las más comunes y sus propiedades.

TABLA I  
Propiedades Físicas de Algunas Cerámicas

Cerámica	Composición	Coefficiente de Expansión ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	Temperatura de Ablandamiento ( $^\circ\text{C}$ )
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3-5	1000
Steatita	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	7-9	1400
Forsterita	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	9-12	1400
Zirconia	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	3-5	1500
95% Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5-7	1650
98% Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5-7	1700

Las cerámicas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido de aluminio) existen en tres diferentes formas:  $\alpha$ -alúmina,  $\beta$ -alúmina y  $\gamma$ -alúmina [2].

$\alpha$ -Alúmina (corindón). Es de alta pureza (>94%) y se obtiene por calcinación a alta temperatura. Su estructura consiste de átomos de oxígeno que junto con átomos de aluminio forman una estructura hexagonal. Cada átomo de aluminio está rodeado por seis de oxígeno, como lo indica la figura 1.1.1 [3],[4].

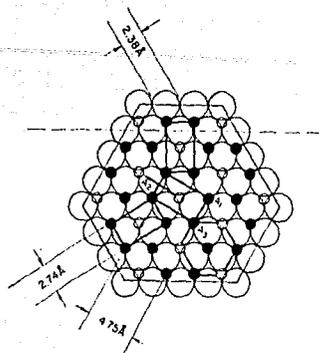


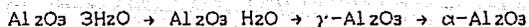
Fig.1.1.1.1. Estructura hexagonal de la  $\alpha$ -alúmina.

$\beta$ -Alúmina. Esta alúmina se da cuando los hidratos contienen impurezas alcalinas y es calentada moderadamente de tal manera que los iones alcalinos forman parte de su estructura. Su constitución es debida principalmente a impurezas de  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.5-0.7%) presentes en su formación inicial. Su composición química es  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$\gamma$ -Alúmina. Esta alúmina se obtiene calentando óxido de aluminio hidratado a temperaturas entre 200 y 500°C, de tal manera que su estructura contiene iones de agua o hidroxilo.

La tabla II muestra las principales formas en que se da la alúmina así como los cambios que experimentan con la temperatura.

De los datos proporcionados por la tabla II se puede observar que a partir de la alúmina hidratada gibsita, cuando se calienta primero se convierte en bohemita y después en  $\gamma$ -alúmina. Diaspora al ser calentada se convierte directamente en  $\alpha$ -alúmina. Lo que sucede entonces es que durante el calentamiento, los hidratos de alúmina pierden su combinación química con el agua de acuerdo con:



El cambio de  $\gamma$ -alúmina a  $\alpha$ -alúmina se da en un intervalo de temperaturas comprendido entre 1300 y 1450 °C [5].

Tabla II  
Cambios Experimentados por las Diferentes  
Alúminas Durante el Calentamiento.

Forma del Óxido	Contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	Cambios durante el Calentamiento
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Gibbsita)	65.4	De 290 a 340°C se convierte en bohemita
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bohemita)	85	De 490 a 500°C se convierte en $\gamma$ -alúmina
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Diaspora)	85	De 450 a 500°C se convierte en $\alpha$ -alúmina
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\gamma$ -Alúmina)	100	Arriba de 900 a 1200°C cambia gradualmente a $\alpha$ -alúmina
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\alpha$ -Alúmina)	100	Forma estable
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\beta$ -Alúmina)	~90	Arriba de 1600°C cambia a $\alpha$ -alúmina

Las cerámicas de alúmina comerciales de alta pureza contienen 99-99.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y fundente constituido por 0.25-0.1%  $\text{SiO}_2$ ; 0.5-0.3%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0.1-0.05% de otros óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ), además contienen algunos remanentes de hidratos de alúmina (gibbsita y

bohemitas), en algunos casos el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  llega a ser mayor al 0.7%.

Dependiendo del contenido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se puede tener mulita o mulita- $\alpha$ -alúmina. Cuando el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es menor al 72% se tiene silice. La figura 1.1.2 muestra un diagrama de fase binario para el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  en el que se puede observar productos de silice (0.2-1.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de arcilla (35-50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de alta alúmina (94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mulita pura (72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y alúmina de alta pureza (>94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [1].

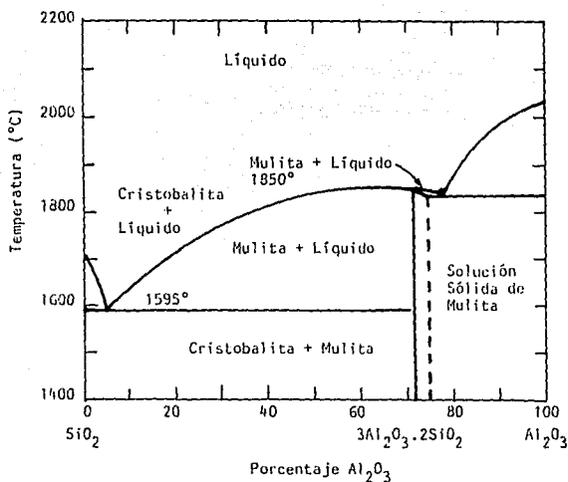


Fig1.1.2. Diagrama de fase binario para el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

## 1.2 METALIZACION Mo-Mn EN $Al_2O_3$

El uso de cerámicas en la manufactura de tubos electrónicos de alta potencia se ha aumentado notablemente en los últimos años, desplazando al vidrio debido a que sus propiedades eléctricas y mecánicas son superiores. En todas las aplicaciones la cerámica forma un excelente sello al vacío con el metal. El método usual de hacer tal sello es aplicando una capa delgada de molibdeno en la superficie de la cerámica y después calentarla a más de  $1200^{\circ}C$  en una atmósfera compuesta de 25% $H_2$ -75% $N_2$ . El resultado es la formación de una capa metálica fuertemente adherida a la superficie de la cerámica a la que después se puede soldar con algún metal. Si la soldadura se hace con una aleación de Ag/Cu eutéctica, la capa metálica se cubre con níquel antes de soldar. Esta capa de níquel generalmente se deposita por electrólisis.

El proceso de metalización a alta temperatura fue desarrollado en Alemania posterior a la II Guerra Mundial usando cerámicas de steatita ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , silicato hidrato de magnesio). La adición de pequeñas cantidades de manganeso [6] en polvo a la solución, así como de algunos óxidos de titanio y silicio, mejoró notablemente la calidad de la metalización y hoy se conoce como proceso Mo-Mn. Conforme se desarrolló la industria de tubos electrónicos, la steatita fue sustituida por cerámicas de alúmina ( $Al_2O_3$ , óxido de aluminio) con propiedades mecánicas y dieléctricas superiores. Este cambio produjo considerables

dificultades para producir soldaduras satisfactorias. Aunque la mayoría de estas dificultades han sido superadas, aun hoy en día permanecen algunas sin resolver, por lo tanto, es importante tratar de entender los mecanismos que se dan en el proceso Mo-Mn.

En realidad existen, relativamente, pocas dificultades durante la soldadura metal-cerámica, como veremos mas adelante, así que centraremos nuestra atención en el proceso Mo-Mn estudiando el papel que cada uno de estos componentes desempeña en la metalización así como los fenómenos que se dan en la interfase metal-cerámica.

En 1961 Cole y Sommer [7] encontraron que para producir metalizaciones de buena calidad es importante la formación de una capa densa de molibdeno-vidrio en la superficie de la cerámica degradada, el vidrio emigra de la cerámica hacia la capa metálica produciéndose así la adherencia. Trabajos subsecuentes han confirmado la importancia de la fase vidriosa en el proceso de metalización, aún antes de 1961 algunos procesos incluían pequeñísimos fragmentos de vidrio a la solución Mo-Mn para metalizar cerámicas de alta alúmina (>99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y a pesar de la aparente simplicidad al usar estas soluciones, son raramente utilizadas, pues los resultados no son del todo satisfactorios tratándose de cerámicas de alta alúmina, y hasta la fecha no hay alternativas reales para mejorar su calidad en adherencia.

Estudiando el efecto de diversos parametros en la metalización, Floyd [8] encontró que la resistencia mecánica de la metalización depende del tipo de fundente presente en la alúmina así como de la temperatura empleada en el proceso. La tabla III

muestra la composición del fundente contenido en tres alúminas, el comportamiento de la resistencia mecánica en la metalización como función de la temperatura para cada una de ellas aparece en la figura 1.2.1. La figura 1.2.2 muestra que cuando aumenta el tamaño de grano en la alúmina, la resistencia mecánica de la metalización también aumenta, independientemente del fundente contenido en la alúmina.

TABLA III

	COMPOSICION DE LA ALUMINA (%)				PROMEDIO EN EL TAMAÑO DE GRANO ( $\mu\text{m}$ )
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	
A	94	4.5	0.5	1.0	6.3
B	94	3.0	2.0	1.0	7.1
C	94	1.5	1.5	3.0	6.1

Reed [9] también encontró que la presencia de la fase vidriosa en la alúmina influye en la temperatura para el cual se producen metalizaciones de alta resistencia. Usando alúmina con 94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{CaO}$  produjo uniones resistentes metalizando a  $1425^\circ\text{C}$  y utilizando alúmina 94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4%  $\text{SiO}_2$ , 2%  $\text{CaO}$  obtuvo la misma resistencia solo que metalizando a una temperatura de  $1600^\circ\text{C}$ . Esta diferencia, según Reed, se debe a que en la primera alúmina hay mayor fluidez del vidrio que en la segunda. También obtuvo metalizaciones de baja resistencia con la primera alúmina cuando el promedio del tamaño de grano es relativamente pequeño

CS. 6  $\mu\text{m}$ .

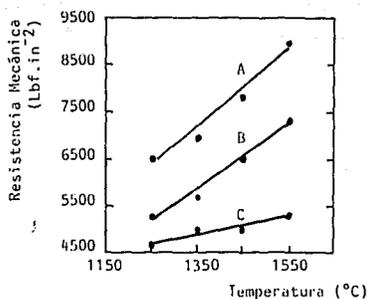


Fig. 1.2.1. Efecto del contenido de fundente en la resistencia mecánica como función de la temperatura para varias alúminas.

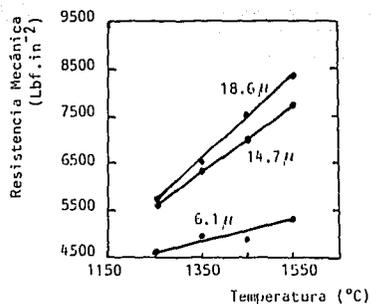


Fig. 1.2.2. Efecto del tamaño de grano de la alúmina en la resistencia mecánica como función de la temperatura.

Cole y Hynes [10] encontraron que la resistencia mecánica de la metalización para una cerámica degradada mejora conforme la temperatura original de calentamiento aumenta, este efecto lo muestra la gráfica de la figura 1.2.3. Las resistencias mecánicas fueron medidas por un método poco usual ilustrado en la figura 1.2.4. La presión fue aplicada a los dos pistones metálicos haciendo, a su vez que los discos de hule ejercieran una presión sobre las paredes del dispositivo. La fuerza de ruptura es entonces, la fuerza necesaria para hacer que la metalización se rompa. También estudiaron la resistencia como función del fundente contenido en la alúmina. La figura 1.2.5 muestra una gráfica de la fuerza de ruptura como función del contenido de fundente en la alúmina, en ésta se puede observar que la fuerza se incrementa para alúminas con contenido de fundente menor al

11%, aproximadamente, y que disminuye al aumentar este porcentaje.

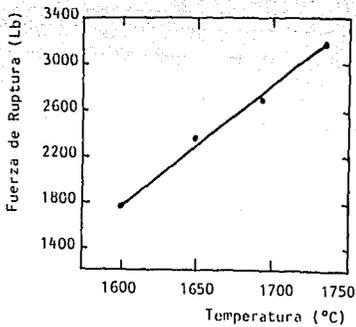


Fig. 1.2.3. Fuerza de ruptura como función de la temperatura original de calentamiento

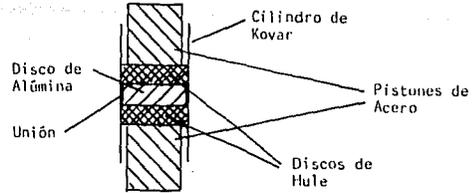


Fig. 1.2.4. Dispositivo para medir la fuerza de ruptura.

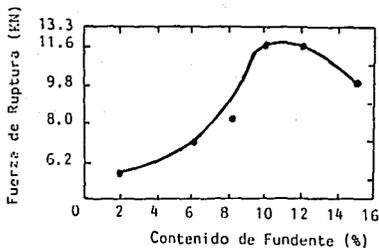


Fig. 1.2.5. Fuerza de ruptura como función del contenido de de fundente en la alúmina.

No se tienen estudios sistemáticos del efecto del tamaño de las partículas en la solución Mo-Mn o del espesor de la capa metálica como función de su resistencia mecánica. Reed [9] encontró que mediante el uso de soluciones Mo-Mn con tamaño promedio de partículas de  $1.6 \mu\text{m}$  se pueden obtener uniones fuertes a baja temperatura al igual que con soluciones de  $5 \mu\text{m}$ .

También se han utilizado soluciones a base de trióxido de molibdeno y trióxido de tungsteno. Tentarelli [11] por

ejemplo, asegura que tales soluciones pueden usarse para producir metalizaciones a temperaturas comprendidas entre 900 y 1100 °C las cuales son muy bajas para que se dé la fase vidriosa en la alumina. Posteriores investigaciones mostraron que se puede obtener buena adherencia con sólo pulir la capa metalizada antes de soldarla al metal, así obtuvieron resistencias mecánicas de aproximadamente 70 MMm<sup>-2</sup> con alúmina pura, pero los resultados fueron muy erráticos y las soldaduras no fueron del todo satisfactorias. Reed [9] por otro lado, obtuvo mejoría en la resistencia mecánica pintando con una solución a base de óxido de molibdeno a temperaturas mayores de 1300 °C. Brymner y Calvert [13], sin embargo reportan recientemente que usando soluciones con contenido de óxidos se obtienen resultados satisfactorios a una temperatura de 1100 °C.

La situación con las soluciones que contienen óxidos no es del todo clara y es posible que la adhesión de la capa metálica en la cerámica involucre diferentes mecanismos de los que se dan con soluciones a base de metales.

Las atmósferas empleadas en los hornos durante el proceso de metalización varían desde 100% H<sub>2</sub> hasta mezclas de nitrógeno con sólo el 10% de H<sub>2</sub>. El uso de gases secos casi siempre producen metalizaciones poco satisfactorias y es usual humedecerlo pasándolo a través de agua antes de introducirlo al horno. El punto de rocío para el gas empleado en la metalización generalmente es arriba de los 25 °C.

Recientemente Arthur y Fussel [13] investigaron la resistencia mecánica en las metalizaciones tomando en cuenta el

tiempo de calentamiento y la composición del gas empleando 94 % alúmina. El punto de rocío del gas se mantuvo constante a 4 °C. El aspecto más importante de esta investigación es que se obtuvieron altas resistencias y que el intervalo de variación de éstas fue pequeño a pesar de que se emplearon un total de 270 muestras bajo 27 diferentes combinaciones en las condiciones. Una observación interesante está en el hecho de que con sólo ocho minutos de tiempo máximo de calentamiento se pueden obtener metalizaciones resistentes.

A pesar de la tradición de usar soluciones que contienen dióxido de manganeso en lugar de manganeso, no se sabe si este aditivo es benéfico, ni siquiera se sabe si lo es el propio manganeso. Observaciones experimentales indican que bajo condiciones normales de metalización,  $MnO_2$  y Mn son ambos convertidos en MnO y se sabe que el dióxido de manganeso puede reaccionar con la alúmina para formar aluminato de manganeso ( $MnAl_2O_4$ ) [8]. Se ha sugerido que este aluminato de manganeso produce la adhesión entre el molibdeno y la alúmina. Helgesson [14] por ejemplo, está en desacuerdo con la teoría de migración del vidrio. Sus resultados, sin embargo, lo llevan a obtener metalizaciones de  $40 \text{ MNm}^{-2}$  las cuales están por debajo de las buenas metalizaciones comerciales. Floyd [8] también obtuvo metalizaciones con resistencias similares en presencia del aluminato de manganeso en la interfase metal-cerámica, pero a diferencia de Helgesson, Floyd mostró que si se requieren metalizaciones de alta resistencia ( $> 70 \text{ MNm}^{-2}$ ) la capa de aluminato de manganeso desaparece y entonces la metalización se da

por la migración de la fase vidriosa de la alúmina a la capa metálica.

La mayor parte de los resultados encontrados en la literatura indican que las metalizaciones fuertes de alta resistencia ( $> 70 \text{ MNm}^{-2}$ ) se producen cuando la capa metálica consiste de una capa densa metal-vidrio. El papel del manganeso en la solución empleada en la metalización tiene un efecto que modifica la producción de tales metalizaciones pero no es esencial en la formación de metalizaciones fuertes de alta resistencia [15].

La evidencia de la literatura estudiada muestra que las variables presentes en el proceso de la metalización afectan la resistencia de la unión metal cerámica siendo un factor importante la migración del vidrio en la capa metálica. El mecanismo más probable de la migración del vidrio se conoce como flujo capilar, en el cual la fuerza actuante es la de la tensión superficial [16] del vidrio líquido. Sin embargo, como el movimiento de líquidos en sólidos porosos es un fenómeno algo complicado, es conveniente empezar representando el vidrio en la alúmina y en el metal aplicando un modelo que consiste en dos tubos capilares muy parecidos entre sí, conocidos como capilares gemelos (figura 1.2.6) a una representación muy simple de la capa metálica en la alúmina (figura 1.2.7.) [17]. Los poros en el metal están representados por un tubo capilar de radio  $r$  y los poros llenos de vidrio en la cerámica por un tubo capilar de radio  $R$ . Cuando el vidrio se encuentra en la fase fluida a la temperatura de metalización, el vidrio fluye a la capilaridad del metal, si la presión de capilaridad en el metal es mayor que en la alúmina, es

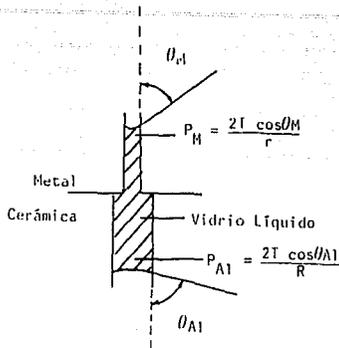


Fig. 1.2.6. Modelo de capilares gemelos mostrando la presión del vidrio en el metal y la cerámica

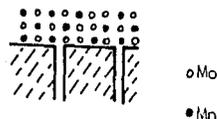


Fig. 1.2.7 Representación geométrica de la alumina con la capa metálica.

decir si:

$$\frac{2 T \cos \theta_m}{r} , \frac{2 T \cos \theta_{Al}}{R} ,$$

donde  $T$  es la tensión superficial del vidrio,  $\theta_m$  el ángulo de contacto vidrio-Mo y  $\theta_{Al}$  el ángulo de contacto vidrio- $Al_2O_3$ . Puede no darse la migración del vidrio en el metal si ocurre que:

$$\frac{2 T \cos \theta_m}{r} < \frac{2 T \cos \theta_{Al}}{R} ,$$

es decir, que los poros en el metal no sean lo suficientemente pequeños con respecto a los poros llenos de vidrio en la alumina o bien si hay poca humedad entre el vidrio y el metal y entonces  $\cos \theta_m$  es pequeño. Alternativamente el sistema puede fallar al alcanzar el equilibrio debido a que el vidrio tenga una alta viscosidad y que el tiempo no sea suficiente para que se de la migración. Estudiando la forma en la cual los poros en el metal se llenan, podemos establecer si el flujo del vidrio está limitado

por condiciones de equilibrio o por factores dinámicos. De acuerdo con Washburn [18], la razón de penetración de un líquido en un tubo corto de capilaridad ya sea vertical u horizontal bajo su propia presión capilar es:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r \cdot T \cos\theta}{\eta^2 l}$$

donde  $l$  es la longitud de la columna del líquido al tiempo  $t$ ,  $r$  es el radio del tubo capilar,  $\eta$  la viscosidad del líquido,  $T$  la tensión superficial del líquido y  $\theta$  el ángulo de contacto entre el líquido y las paredes del tubo capilar.

La razón de penetración debe, por lo tanto, incrementarse con un aumento en el radio del tubo capilar, y entonces los poros grandes se llenaran antes que los poros chicos. Si el flujo del vidrio está limitado por condiciones de equilibrio entonces los poros grandes no deben llenarse completamente. Examinando diversas muestras de poros en el metal, en los cuales sólo una pequeña cantidad de vidrio había migrado, mostraron que sólo había vidrio entre pequeños poros o grietas entre las partículas de molibdeno lo que indica que el flujo de vidrio está limitado por condiciones de equilibrio mas que por factores dinámicos.

Para explicar por qué el vidrio fluye mejor en el metal cuando se usa una atmósfera húmeda que una seca y también por qué mejora la adherencia de la metalización al aumentar la temperatura, es necesario que  $\cos\theta_m/r$  aumente con respecto a  $\cos\theta_{at}/R$ . Reed [9] midió los ángulos de contacto de nueve vidrios de aluminosilicatos de calcio sobre molibdeno en atmósfera de  $H_2-3N_2$  con diferentes humedades. Los ángulos de contacto entre el

vidrio y el molibdeno se muestran en las figuras 1.2.8, 1.2.9, y 1.2.10, como se puede observar para cada vidrio y a una sola temperatura, el ángulo disminuye notablemente al aumentar la humedad. También se midieron los ángulos de contacto como función de la temperatura. Las figuras 1.2.11 y 1.2.12 muestran los ángulos de contacto sobre molibdeno para un tipo de vidrio similar (30.0% CaO, 30.6% SiO<sub>2</sub>, 39.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) medidos en un intervalo de humedades y temperaturas con una atmósfera de H<sub>2</sub>.

Una notable característica de los resultados en las figuras 1.2.11 y 1.2.12, es que en atmósfera húmeda de hidrógeno el ángulo de contacto entre el vidrio y el molibdeno disminuye bruscamente para temperaturas relativamente bajas (~ 1400 °C), arriba de ésta no se puede dar aumento en  $\cos\theta_m$  ( $\cos 20^\circ = 0.94$ ,  $\cos 0^\circ = 1$ ). Esto sugiere que es necesaria una razón adicional para explicar por qué la migración del vidrio se incrementa al aumentar la temperatura (~ 1700 °C) para alúmina conteniendo vidrios de diferente composición. La gran facilidad con la que el vidrio

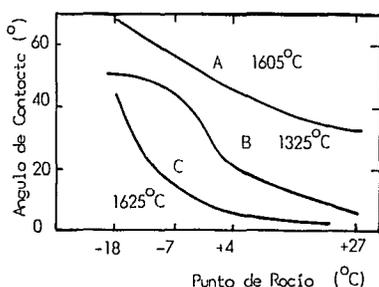


Fig. 1.2.8. Ángulo de contacto contra punto de rocío para SiO<sub>2</sub>-CaO 1:1 sobre molibdeno. A. 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B. 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y C. 45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

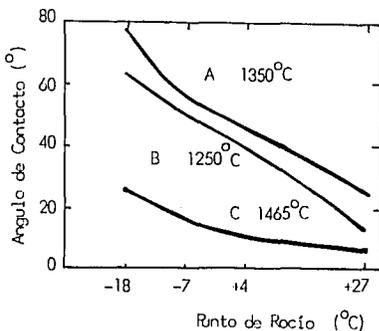


Fig. 1.2.9 Ángulo de contacto contra punto de rocío para SiO<sub>2</sub>-CaO 2:1 sobre molibdeno. A. 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B. 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y C. 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

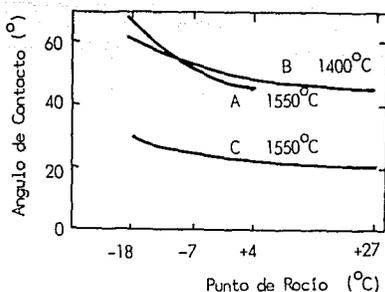


Fig. 1.2.10. Ángulo de contacto contra punto de rocío para  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  3:1 sobre molibdeno. A. 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B. 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y C. 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

emigra puede ser causada por un aumento en el volumen del vidrio el cual es producido ya sea por un aumento en la disolución de la alúmina y/o por un aumento en la expansión térmica del vidrio respecto a la alúmina. Hasta la fecha hay poca evidencia para que se de la primera y parece poco probable, en vista de la lentitud con la que la alúmina se funde cuando el vidrio de aluminosilicato es preparado para este estudio.

En la tabla IV se muestra evidencia en favor de un aumento en la expansión térmica del vidrio respecto a la alúmina. La composición del vidrio 6 es muy similar a la del vidrio empleado en la medición de los ángulos de contacto de las figuras 1.2.11 y 1.2.12. Entonces, si una alúmina conteniendo este tipo de vidrio es calentada entre 1400 y 1600°C, el volumen se expande 2.9% mientras la alúmina apenas el 0.6. La expansión neta del vidrio (2.3%) es por lo tanto significativa y podría entenderse por la

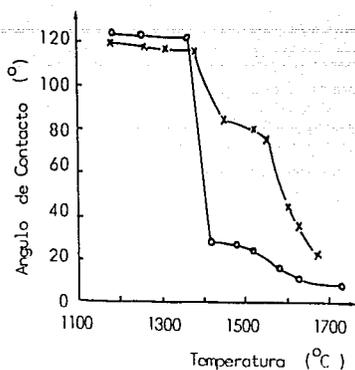


Fig.1.2.11. Ángulo de contacto contra la temperatura en un vidrio de aluminosilicato de calcio sobre molibdeno en atmósferas de  $H_2$  seco y a  $3^\circ C$  de punto de rocío.

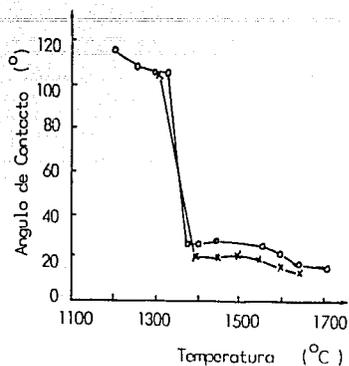


Fig.1.2.12. Ángulo de contacto contra la temperatura en un vidrio de aluminosilicato de calcio sobre molibdeno en atmósferas de  $H_2$  a  $24^\circ C$  y  $40^\circ C$  de punto de rocío.

penetración del vidrio en las fronteras de grano de la alúmina y la expansión de todo el cuerpo, o por la descarga gradual a través de los poros de la superficie del cuerpo. El efecto posterior es quizá más probable que ocurra cuando la alúmina tiene un tamaño de grano grande y podría explicar por que en circunstancias excepcionales la superficie metálica puede inundarse con vidrio como lo observó Floyd [8].

Hasta aquí el modelo de capilares gemelos a enfocado nuestra atención en el efecto del tamaño relativo de los poros y el ángulo de contacto vidrio-molibdeno al regular la migración del vidrio. Para explicar la migración del vidrio haremos uso de otros sistemas en fase sólida líquida, para esto consideremos la diferencia de presión como una presión de succión (presión

TABLA IV

Coefficientes de expansión volumétrica de algunos vidrios de aluminosilicatos de calcio (28).

VIDRIO	COMPOSICION (%)			COEFICIENTE DE EXPANSION VOLUMETRICO A 1600 °C ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	39	19	42	223
2	35	10	55	280
3	34	30	36	183
4	30	25	45	192
5	30	10	60	291
6	29	40	31	144
7	25	20	55	246
8	25	10	65	260
9	23	15	62	298
10	15	20	65	219
11	0	100	0	10

negativa) que la capa de "polvo" (alúmina o metal) puede ejercer a una temperatura particular y en una cierta atmósfera. Habrá entonces un par de presiones de succión para cada capa, dependiendo de si el líquido está fluyendo dentro de la capa  $P_e$  (presión de entrada) o de si fluye hacia afuera  $P_s$  (presión de salida). Entonces cuando la capa metálica y la alúmina degradada están en contacto a la temperatura de metalización, el vidrio emigrará de la alúmina a la capa metálica hasta que la presión de succión de la capa metálica de entrada ( $P_{Me}$ ) iguale a la presión de succión de salida del vidrio ( $P_{Ats}$ ). En una situación favorable de metalización las dos presiones de succión no se equilibran hasta que el metal está prácticamente saturado de vidrio, mientras que en una situación desfavorable se equilibran cuando la capa metálica está sólo parcialmente saturada. Para entender el efecto de la temperatura de metalización en equilibrio, se ilustra en las

Figuras 1.2.13, 1.2.14, 1.2.15 algunas relaciones de las presiones de succión como función de la temperatura de metalización empleando escalas arbitrarias. En las figuras 1.2.13 y 1.2.14 las

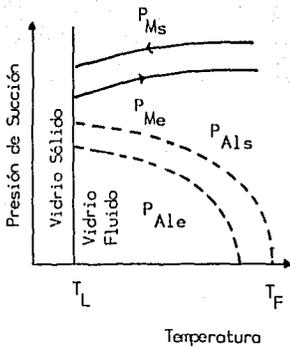


Fig.1.2.13. Condiciones ideales de metalización.  $T_L$  es la temperatura a la cual el vidrio se hace fluido y  $T_F$  la temperatura a la cual la superficie de la alúmina se inunda con vidrio.

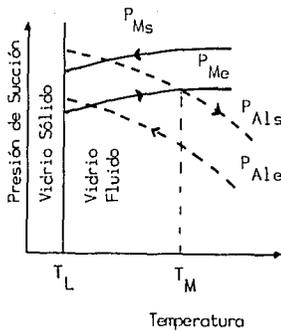


Fig.1.2.14. Condiciones favorables de metalización.  $T_L$  es la temperatura a la cual el vidrio se hace fluido y  $T_M$  la temperatura a la cual el metal se satura de vidrio.

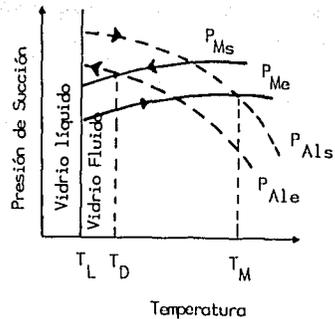


Fig. 1.2.15. Condiciones desfavorables de metalización.  $T_L$  es la temperatura a la cual el vidrio se hace fluido,  $T_D$  es la temperatura a la cual el vidrio se escurre del metal durante el enfriado y  $T_M$  es la temperatura mínima para el cual el metal se satura de vidrio.

presiones de succión  $P_{Ms}$  y  $P_{Me}$  se refieren a las presiones de

succión que la capa metálica puede ejercer cuando ésta está prácticamente saturada con vidrio líquido. En las figuras 1.2.13, 1.2.14 y 1.2.15 se supone que la atmósfera en el horno es tal que da las mejores condiciones de humedad entre la cerámica y el metal a una temperatura en particular, y que un aumento en ésta mejora la humedad, es decir;  $\cos\theta_M$  aumenta ligeramente y entonces aumenta la presión de succión del metal. A altas temperaturas  $P_{M_s}$  y  $P_{M_e}$  adquieren valores constantes conforme  $\cos\theta_M \rightarrow 1$ .

La presión de succión de la alúmina  $P_{Al_s}$  y  $P_{Al_e}$  también se refiere a la proximidad del nivel de saturación de la alúmina, conforme las circunstancias normales, sólo se requieren pequeñas cantidades de vidrio en la alúmina para llenar todos los poros en el metal. Los valores de  $P_{Al_s}$  y  $P_{Al_e}$  disminuyen al aumentar la temperatura conforme el vidrio se expande más que la alúmina y finalmente, a una temperatura alta ( $T_F$ ) es posible para el vidrio expanderse fuera de la alúmina e inundar su superficie.

La figura 1.2.13 muestra la relación entre las presiones de succión y las temperaturas a las cuales se dan las condiciones ideales de metalización que generalmente estarán asociadas con los granos gruesos de la alúmina. Al calentar, el vidrio se hace fluido a la temperatura  $T_L$  para la cual la presión de succión de la alúmina  $P_{Al_s}$  es relativamente baja y menor a la del metal  $P_{M_e}$ , entonces el vidrio penetra al interior del metal hasta saturarlo prácticamente. Al calentar la muestra a alta temperatura,  $P_{M_e}$  aumenta ligeramente y al mismo tiempo el vidrio en la alúmina se expande haciendo que la presión de succión  $P_{Al_s}$  disminuya. Por lo tanto, para todas las temperaturas superiores a

$T_L$ ,  $P_{Me}$  y  $P_{Al}$  así que al aumentar la temperatura de metalización arriba de  $T_L$  no hay otro efecto en la metalización del vidrio, excepto si la temperatura se aumenta por arriba de  $T_F$  cuando el vidrio comienza a salir fuera de la alúmina inundando la capa metálica. Al enfriarse no hay tendencia de que el vidrio fluya de regreso hacia la alúmina porque  $P_{Ms}$  es siempre mayor que  $P_{Al}$ .

La figura 1.2.14 también representa condiciones favorables para la metalización pero en este caso la temperatura de metalización tiene que aumentarse a una temperatura  $T_M$  o superior, antes de que  $P_{Me} > P_{Al}$  y la capa metálica quede saturada de vidrio. Al enfriarse no habrá tendencia de que el vidrio fluya de regreso a la alúmina conforme  $P_{Ms} > P_{Al}$ . El ligero aumento de  $P_{Ms}$  y  $P_{Me}$  al incrementarse la temperatura está nuevamente asociado con una disminución en el ángulo de contacto vidrio-metal, mientras que la disminución correspondiente a  $P_{Al}$  y a  $P_{Al}$  está asociada con la alta expansión del vidrio en la alúmina.

La figura 1.2.15 representa condiciones desfavorables para la metalización. La saturación de la capa metálica cuando  $P_{Me} > P_{Al}$  solo ocurre a temperaturas elevadas y entonces, conforme la muestra se enfría  $P_{Ms}$  se hace menor que  $P_{Al}$  y entonces es posible que alguno de los vidrios salgan de la capa metálica y regresen a la alúmina. El vidrio no sale completamente del metal debido a que la presión de succión del metal aumenta conforme disminuye el grado de saturación. La capa metálica contendrá por lo tanto algo de vidrio pero será porosa y débil.

Las curvas de las figuras 1.2.13 y 1.2.14 pueden usarse también para explicar el lleno parcial de la capa metálica por el

vidrio si las curvas para  $P_{Ms}$  y  $P_{Me}$  se toman para representar las presiones de succión a grados bajos de succión.

Las figuras 1.2.13, 1.2.14 y 1.2.15 representan el proceso de metalización en la cual la atmósfera en el horno da condiciones óptimas de humedad entre el vidrio y el molibdeno-manganeso. Si en lugar de esta atmósfera se usara una seca, las curvas de succión que representan a la capa metálica empesarían en cero o en valores mucho más bajos debido a que la ausencia de humedad reduce  $\cos\theta$ , pero se aproximará a valores optimos al aumentar la temperatura. La comparación entre tales curvas se muestra en la figura 1.2.16. Si las presiones de succión del metal en atmósfera seca sustituyeran a las presiones de succión en las figuras 1.2.13 o 1.2.14, el efecto sería un aumento en la temperatura mínima de metalización  $T_M$ . La probabilidad de obtener condiciones como las que muestra la figura 1.2.15 también aumentaría. Las oportunidades de obtener un aglomerado metal-metal, el cual cierra los poros en la capa metálica y evita la migración del vidrio también aumentarían.

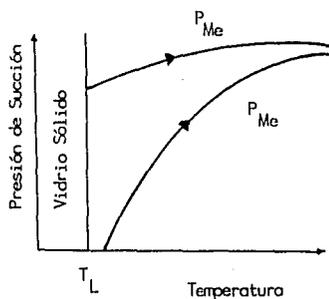


Fig.1.2.16. Comparación de las presiones de succión en el metal, con óptimas condiciones y en atmósfera seca.

### 1.3 RETRODISPERSION-APLICADA AL ESTUDIO DE LA METALIZACION

El avance obtenido en los últimos años en el estudio de superficies por retrodispersión de iones IBS (Ion Back Scatering), ha tenido una importante repercusión en el desarrollo y tecnología de materiales, mediante el análisis de películas delgadas.

El estudio de materiales por retrodispersión de iones, involucra tres conceptos fundamentales [19]:

1. Factor Cinemático (Análisis de masas)
2. Sección Eficaz (Análisis Cuantitativo)
3. Pérdida de energía (Análisis de Profundidad)

1. Factor Cinemático. El proceso de retrodispersión de iones, cubre solamente colisiones elásticas entre un átomo estacionario de la muestra de masa  $M$  y un proyectil de energía  $E_0$  y masa  $m$ . Durante la interacción del proyectil con el átomo de la muestra, se supone que no hay reacciones nucleares, lo cual es cierto si la energía del haz es menor que el umbral para la reacción correspondiente. La energía del átomo rebotado y la del proyectil retrodispersado se calculan de las leyes de conservación de energía y del momento. De la figura 1.3.1 y de las leyes de conservación se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$mv_0 = MV \cos\theta + mv_1 \cos\theta_1 \quad (1)$$

$$0 = -MV \sin\theta + mv_1 \sin\theta_1 \quad (2)$$

$$mv_0^2 = MV^2 + mv_1^2 \quad \text{ó} \quad E_0^2 = E^2 + E_1^2 \quad (3)$$

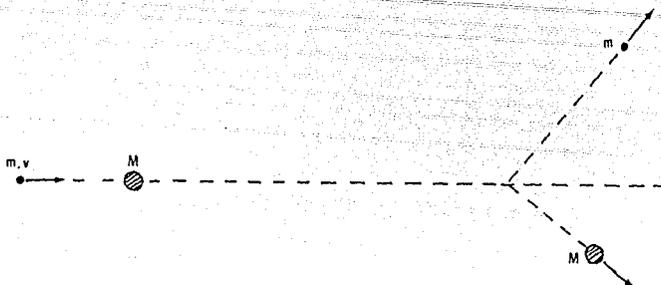


Fig. 1.3.1. Colisión del proyectil de masa  $m$  con el átomo de la muestra de masa  $M$ .

El factor cinemático de retrodispersion o factor  $K$ , que relaciona la energía del ión antes de la colisión ( $E_0$ ) con la energía después de la colisión ( $E_1$ ) en función del ángulo de dispersión  $\theta_1$ , de la masa del ión  $m$  y de la masa del átomo  $M$  que está definida por:

$$E_1 = K(M, m, \theta_1) E_0. \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones 1, 2 y 3 se obtiene:

$$K = \left[ \frac{m \cos \theta_1 + (M^2 - m^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}}{m + M} \right]^2 \quad (5)$$

Como en un experimento el ángulo de dispersión y la masa del proyectil son conocidos, entonces por medio del factor cinemático se puede encontrar la masa  $M$  del del átomo de la muestra, obteniéndose de esta manera un método para analizar la masa de los átomos contenidos en una muestra.

Para ángulos  $\theta_1$  mayores de  $169^\circ$ ,  $K$  puede aproximarse por:

$$K = \left[ \frac{M - m}{M + m} \right] \quad (6)$$

Al incidir los iones en una muestra, los átomos pesados retienen menor energía que un átomo ligero, debido a la conservación del momento. En las figuras 1.3.2 y 1.3.3 se muestra como varía  $K$  en función de  $M$  y  $\theta$  usando partículas  $\alpha$  y protones como proyectiles, respectivamente [20].

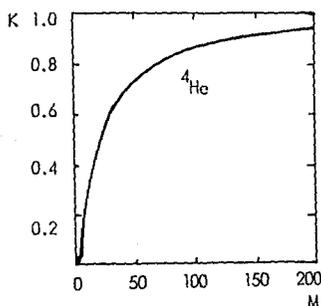


Fig.1.3.2 Factor cinemático  $K$  como función de la masa  $M$  de la muestra.

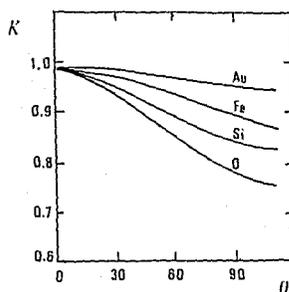


Fig.1.3.3 Factor cinemático  $K$  como función del ángulo de dispersión  $\theta_1$ .

2. Sección Eficaz. El proceso de dispersión es simplemente una interacción coulombiana entre el proyectil y el átomo dispersor. Durante los cálculos se desprecian las desviaciones producidas por los electrones, considerándose únicamente la interacción proyectil-núcleo, debida a la fuerza coulombiana entre ellas, se supone además que éstas actúan como masas puntuales.

En realidad se opera no con una partícula, sino con todo un

haz de partículas iguales que inciden sobre la partícula dispersora con una velocidad  $v_0$  y parámetros de impacto diferentes, comprendidos entre  $b$  y  $b+db$  y que se dispersan un ángulo entre  $\alpha$  y  $\alpha+d\alpha$ , como lo indica la figura 1.3.4. Se define la sección eficaz de dispersión  $\sigma$ , como el número de partículas  $dN_0$  que son dispersadas en un ángulo sólido  $d\Omega$ , entre el número  $N_0$  de partículas que pasan en la unidad de tiempo por unidad de área transversal al haz, es decir:

$$\sigma(\theta)d\Omega = \frac{dN_0}{N_0} \quad (7)$$

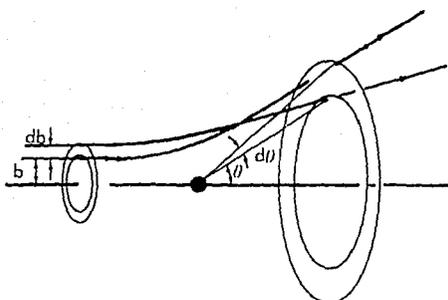


Fig.1.3.4. Dispersión de un haz de iones por una partícula dispersora.

Rutherford calculó la distribución angular de dispersión de una partícula por un átomo a través de las ecuaciones de movimiento de la partícula, encontrando la dependencia angular de la sección eficaz

$$\sigma(\theta) = \left[ \frac{z Z e^2}{4Ec} \right]^2 \frac{1}{(\sin \theta/2)^4} \quad (8)$$

donde  $z$  es la carga del proyectil de masa  $m$  y  $Z$  la del átomo dispersor de masa  $M$  y  $E_c$  la energía del proyectil en el centro de masa. Mediante unas sustituciones trigonométricas la sección eficaz en el sistema del laboratorio se escribe como:

$$\sigma(\theta) = \left[ \frac{zZe^2}{4E_c} \right]^2 \frac{4}{(\sin\theta)^4} \frac{[(1 - (m/M)\sin\theta)^2]^{1/2} + \cos\theta^2}{[1 - (m/M)\sin\theta^2]^{1/2}} \quad (9)$$

3. Pérdida de Energía. Al interaccionar el ión con los átomos de la muestra, éste perderá energía conforme penetra en la muestra. A la pérdida de energía por unidad de longitud se le llama poder de frenamiento y depende de la energía del ión,

$$S(E) = - \frac{dE}{dx} \quad (\text{eV}/\text{\AA}) \quad (10)$$

Bohr, Bethe y Bloch demuestran que para un ión de velocidad  $v$  y número atómico  $z$

$$- \frac{dE}{dx} = 4\pi z^2 e^4 N B / m v^2, \quad (11)$$

donde  $N$  es el número de átomos por  $\text{cm}^3$ ,  $m$  es la masa electrónica y  $B$  es el número de frenado, para el cual Bethe deduce que:

$$B = Z \ln(2mv^2/I), \quad (12)$$

para una muestra de número atómico  $Z$  y excitación electrónica media  $I$ . Bloch adiciona un término que toma en cuenta la perturbación de la función de onda atómica por el ión bombardeante

y muestra que  $I$  esta dada por  $I = 10.5 Z (eV)$ .

Por conveniencia se usa el poder de frenamiento,  $S(E)$ , expresado como:

$$S(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \left( \frac{eV \cdot cm^2}{átomo} \right), \quad (13)$$

cuya ventaja es su facilidad de medición, pues permite conocer el frenamiento a escala atómica y se le conoce como sección eficaz de frenado.

La penetración del ion en la muestra (alcance) suele tomarse a lo largo de la trayectoria, medida perpendicularmente a la superficie de la muestra

$$R = \int dx = \int \frac{dE}{S(E)}, \quad (14)$$

o bien en términos de la sección eficaz de frenado

$$R = \int \frac{d\varepsilon}{\varepsilon(E)}, \quad (15)$$

Cuando se tiene una muestra compuesta, se aproxima el poder de frenamiento por medio de la ecuación de Bragg:

$$\varepsilon = \sum \varepsilon_i n_i, \quad (16)$$

donde  $n_i$  es el número de átomos de elemento  $i$  en la molécula del compuesto y  $\varepsilon_i$  es la sección eficaz de frenamiento correspondiente a cada elemento.

Para entender el análisis de espectros obtenido por IES considérese la figura 1.3.5 en la que se muestra un haz de iones incidiendo en una película delgada y dispersándose hacia el detector. Es la energía inicial de los iones los cuales pueden

encontrar varios elementos en la muestra (factor cinemático).

Los choques continuos con los electrones de la muestra (poder de frenamiento) dispersan la energía final, dando información de la trayectoria del proyectil en la muestra (alcance).

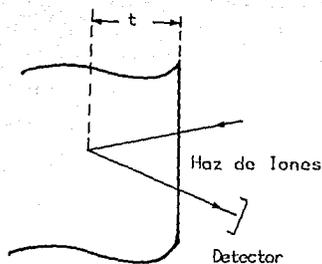


Fig.1.3.5. Haz de iones incidiendo y dispersándose en una película delgada.

La figura 1.3.6 muestra el espectro de retrodispersión de algunos elementos, en el eje

vertical se tiene el número de cuentas o concentración (iones dispersados) y en el eje horizontal la profundidad de cada elemento, la parte de alta energía (línea continua) de cada pico corresponde a los átomos en la superficie y la parte de baja energía (línea punteada) corresponde a la concentración de cada elemento dentro de la muestra. Además el número de cuentas aumenta conforme el número atómico de la muestra (sección eficaz), lo que produce un aumento en la altura del pico.

Por otro lado, la energía del proyectil será  $KE_0$  cuando se retrodispersa de la superficie. Una partícula dispersada por un

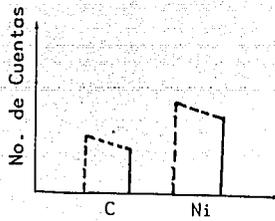


Fig. 1.3.6. Espectro de retrodispersion de algunos elementos.

núcleo a una profundidad  $t$ , al salir de la superficie lo hace con menor energía, debido a la pérdida de energía sufrida al pasar por la muestra (figura 1.3.7). La energía de la partícula a la profundidad  $t$ , antes de la dispersión es  $E$  y se relaciona a la energía  $E_0$  mediante la ecuación

$$E = E_0 - \int_0^{t/\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} dx. \quad (17)$$

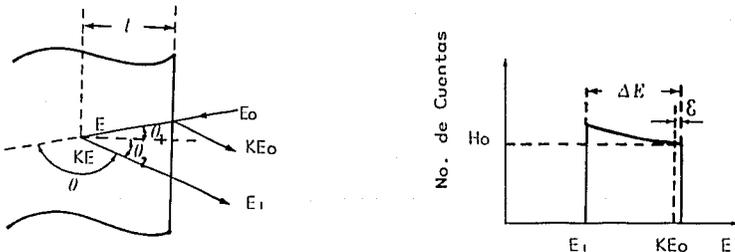


Fig.1.3.7. Haz de iones incidiendo y dispersándose en una película delgada con su respectivo espectro de retrodispersion.

Después de la dispersión, cuando la energía de la muestra tiene una energía  $E_1$  dada por:

$$E_1 = KE - \int_0^{l/\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} dx \quad (18)$$

La diferencia de energías  $\Delta E$ , entre una partícula dispersada a una profundidad  $t$  y otra dispersada en la superficie, se deduce del espectro de la figura 1.3.7, es decir:

$$\Delta E = KE_0 - E_1, \quad (19)$$

sustituyendo las ecuaciones 17 y 18 en la ecuación 19 se obtiene:

$$\Delta E = K \int_0^{l/\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} dx - \int_0^{l/\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} dx, \quad (20)$$

donde el primer término representa la pérdida de energía en la trayectoria al entrar y el segundo, la pérdida al salir.

Quando la muestra es una película muy delgada se hace una aproximación conocida como aproximación superficial en la que se supone que  $dE/dx$  del proyectil no cambia y puede evaluarse en  $E_0$ , el poder de frenamiento para la trayectoria de incidencia y en  $KE_0$  al salir. Haciendo la aproximación superficial las ecuaciones 17, 18 y 20 se convierten en:

$$E = E_0 - \frac{t}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}, \quad (21)$$

$$E_1 = KE_0 - \frac{t}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \quad (22)$$

y

$$\Delta E = t \left[ \frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \right] \quad (23)$$

El término entre paréntesis de la ecuación 23 es el factor de pérdida de energía  $S$  en la superficie, es decir:

$$\Delta E = t[S], \quad (24)$$

en la que  $S$  varía lentamente como función de  $E$  y  $t$ .

Considerando que las trayectorias de entrada y salida varían linealmente con la energía (figura 1.3.8) se tiene entonces lo que se conoce como aproximación lineal, la ecuación 23 se convierte en:

$$\Delta E = t \left[ \frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}_i} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}_s} \right] \quad (25)$$

donde  $\bar{E}_i$  y  $\bar{E}_s$  son las energías promedio de entrada y de salida, respectivamente y vienen dadas por:

$$\bar{E}_i = \frac{E_0 + E}{2} \quad \text{y} \quad \bar{E}_s = \frac{E_1 + KE}{2} \quad (26)$$

Si la incidencia del haz de iones es normal ( $\theta_1 = 0^\circ$ ), el

factor pérdida de energía por retrodispersión se expresa como:

$$\langle S \rangle = K \left[ \frac{dE}{dx} \Big|_{E_i} + \frac{1}{|\cos\theta_2|} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_s} \right] \quad (27)$$

Mediante la aproximación superficial se obtiene:

$$\bar{E}_i \sim E_0 - \frac{\Delta E}{4} \quad \text{y} \quad \bar{E}_s \sim E_0 + \frac{\Delta E}{4} \quad (28)$$

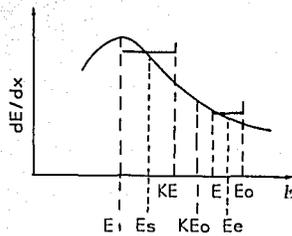


Fig.1.3.8 Gráfica de  $dE/dx$  como función de  $E$ .

Es posible derivar las ecuaciones anteriores en términos de la sección eficaz de frenamiento, de esta manera la ecuación 27 se convierte en:

$$|\varepsilon| = K\varepsilon(\bar{E}_i) + \frac{\varepsilon(\bar{E}_s)}{|\cos\theta_2|} \quad (29)$$

Dado que la aproximación superficial se hace cuando se toma el espectro de retrodispersión de una película delgada, las ecuaciones 19 y 24 pueden escribirse como:

$$\Delta E = KE_0 - \varepsilon \quad \text{y} \quad \varepsilon = \langle S \rangle t_0 = N \langle \varepsilon \rangle t_0 \quad (30)$$

donde, de acuerdo con la figura 1.3.9,  $\epsilon$  es la energía por ancho de canal del sistema de detección,  $t_0$  es el grosor de la película y  $H$  es la altura del espectro que representa el número de cuentas por canal el cual depende del número total de iones que golpean la muestra, del ángulo sólido del sistema de detección, de la sección eficaz evaluada en  $E_0$  y del número de átomos por unidad de volumen en la película, lo cual da la diferencia de energía correspondiente al ancho del canal detectado, es decir:

$$H = Q \Omega \sigma N \delta x \quad (31)$$

de las ecuaciones 30,  $H$  se puede escribir en términos de  $S$  o  $\epsilon$  como:

$$H = Q \Omega \sigma N \delta x / |S| \quad \text{y} \quad H = Q \Omega \sigma x / (\epsilon), \quad (32)$$

donde  $Q$  es el número de proyectiles incidentes en el blanco.

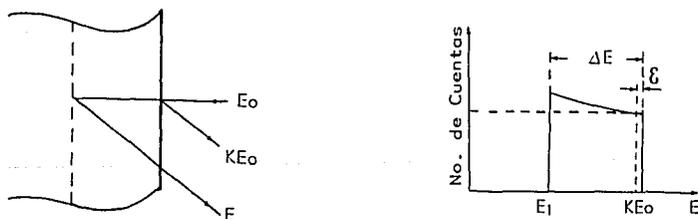


Fig.1.3.9. Incidencia normal de un haz de iones en una película delgada con su respectivo espectro de retrodispersión.

Tomand en cuenta que para una película delgada se tiene además que  $E_0 \gg E$  y que no hay cambios significativos en la pérdida de

energía, cuando la energía cambia de  $E_0$  a  $E$  y de  $KE$  a  $E_1$  (figura 1.3.9) el área del espectro se obtiene tomando la suma de cuentas que configura el espectro.

Para el caso de un blanco formado por un compuesto de elementos A y B con energías de las partículas  $E_A$  y  $E_B$  dispersadas de estos elementos, la sección eficaz de frenado se convierte en:

$$\varepsilon^{ABDn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B, \quad (33)$$

de acuerdo con la ecuación de Bragg [21].

La diferencia de energía  $\Delta E$  entre partículas dispersadas de la superficie a una profundidad  $x$  puede tener dos valores  $\Delta E_A$  o  $\Delta E_B$ , dependiendo de si las partículas se dispersan de los átomos A o de los átomos B (figura 1.3.10). De esta manera, las diferencias

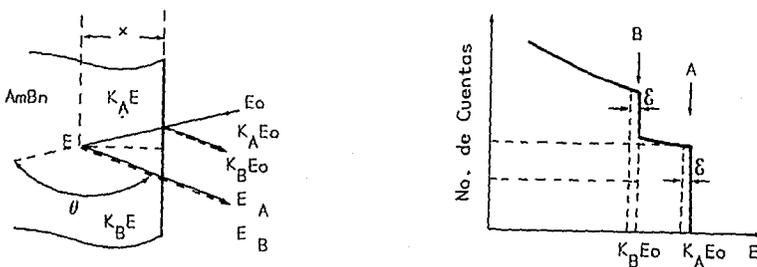


Fig.1.3.10. Haz de iones incidiendo y retrodispersándose de una muestra formada por un compuesto de elementos A y B.

de energías para cada elemento vienen dadas por:

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad \text{y} \quad \Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} N^{AB} x, \quad (34)$$

donde:

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos\theta_1} \varepsilon_A^{AB} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_B^{AB} \quad (35)$$

y

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos\theta_1} \varepsilon_A^{AB} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_B^{AB} \quad (36)$$

son las secciones eficaces de frenado debidos a los átomos A y B, respectivamente.

Para regiones próximas a la superficie, el espesor  $x$  es pequeño y los cambios de la energía al entrar y salir, también son pequeños, por lo que las secciones eficaces se pueden escribir como:

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos\theta_1} \varepsilon_A^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_B^{AB}(K_A E_0) \quad (37)$$

y

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos\theta_1} \varepsilon_A^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_B^{AB}(K_B E_0), \quad (38)$$

donde  $[\varepsilon]_A^{AB}$  y  $[\varepsilon]_B^{AB}$  denotan la aproximación superficial de la sección eficaz de frenado cuando las partículas son dispersadas de los átomos A y B respectivamente. El espectro de dispersión de tal compuesto consiste ahora de la superposición de dos señales generadas por los elementos A y B, figura 1.3.10.

De acuerdo con las ecuaciones 32, la altura correspondiente a cada señal puede escribirse como:

$$H_{A,c} = \sigma_A(E_0) \Omega Q n [ \mathcal{E} / [\varepsilon]_A^{AB} \cos\theta_1 ] \quad (39)$$

y

$$H_{B,c} = \sigma_B(E_0) \Omega Q n [ \mathcal{E} / [\varepsilon]_B^{AB} \cos\theta_1 ], \quad (40)$$

el cociente de estas alturas es:

$$\frac{H_{A,o}}{H_{B,o}} = \frac{\sigma_A(E_o)m[\varepsilon_o]_B^{AB}}{\sigma_B(E_o)n[\varepsilon_o]_A^{AB}} \quad (41)$$

Para determinar la razón m/n de espectro de retrodispersión el cociente  $[\varepsilon_o]_B^{AB}/[\varepsilon_o]_A^{AB}$  puede tomarse como la unidad con aproximación de orden cero. Este cociente tiende a la unidad con el 10% en la mayoría de los casos, cuando se trata de iones de He con energías de 1 a 2 MeV, aproximadamente, entonces:

$$m/n \sim [H_{A,o}/\sigma_A(E_o)] / [H_{B,o}/\sigma_B(E_o)] \quad (42)$$

#### 1.4 APLICACION DE LA METALIZACION A LA SOLDADURA METAL-CERAMICA

La aplicación inmediata de la metalización en la alúmina es la soldadura metal-cerámica, que consiste en soldar sobre la parte metalizada algún metal [22]. Antes de efectuar la soldadura es conveniente depositar, sobre la parte metalizada, una capa delgada de níquel o cobre para hacer que la aleación empleada en la soldadura moje perfectamente haciendo, que ésta se distribuya uniformemente entre el níquel o cobre y el metal, de tal manera que se logra una mejor adherencia entre estas dos superficies, dando como resultado una soldadura mecánicamente fuerte y resistente [23],[24]. El método mas común para depositar en níquel o cobre se hace por electrólisis, que además de ser de fácil aplicación es tal que se pueden obtener capas de espesor relativamente uniforme [25].

Uno de los aspectos que se deben tomar en cuenta en el diseño de las soldaduras metal-cerámica es el uso que se le dará. Generalmente, como se mencionó con anterioridad, forman parte de la estructura de tubos electrónicos así como de algunos componentes empleados en los sistemas de vacío. Sea cual sea su aplicación, casi siempre son empleadas en vacío, por lo que los materiales empleados en el diseño deberán ser propios para este fin [26], [27], [28].

Otro de los factores importantes que se deben tomar en cuenta en el diseño de las soldaduras metal-cerámica es la diferencia entre las propiedades térmicas y mecánicas existentes entre una

cerámica y un metal. La diferencia más importante en este caso es la del coeficiente de expansión térmica, cuyo valor no es constante, depende de la temperatura. La figura 1.4.1 muestra una gráfica del coeficiente de expansión térmica como función de la temperatura para diversos materiales empleados típicamente en la fabricación de tubos electrónicos y de componentes para vacío. En esta figura se puede observar el parecido que hay entre las curvas para el kovar (54% Fe, 29% Ni, 17% Co), el cerambar (48% Fe, 27% Ni, 25% Co) y el acero inoxidable 446 (75% Fe, 25% Cr) con la alúmina a ciertas temperaturas. El uso de alguno de estos metales en la soldadura, dará como resultado una disminución en la posibilidad de que se produzca una fractura en la cerámica debida a esfuerzos durante el proceso de la soldadura. La mayoría de las casas comerciales que se dedican a fabricar tubos electrónicos y componentes de vacío con soldaduras metal-cerámica emplean alguno de estos metales, pues además sus propiedades para vacío son excelentes lo que los hace dignos de tomarse en cuenta en estos diseños [26], [27] y [28].

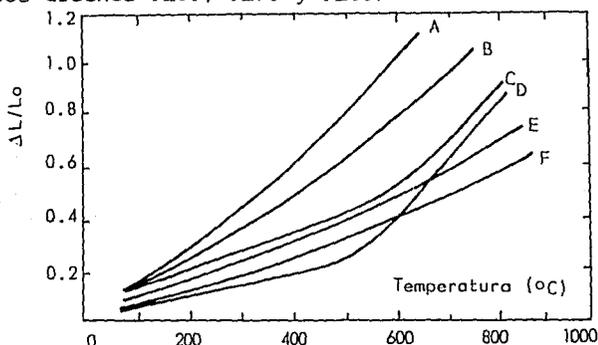


Fig.1.4.1. Coeficiente de expansión térmica como función de la temperatura. A Cu, B Ni, C Cerambar, D Kovar, E Acero 446 y F Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Otro aspecto importante que se debe tomar en cuenta en el proceso de soldadura, son los choques térmicos, éstos deben evitarse pues en ocasiones pueden llegar a fracturar a la cerámica. Es importante entonces, que el calentamiento y enfriamiento durante este proceso se haga gradualmente [29], [30].

La aleación comúnmente usada para soldar la cerámica con el metal se conoce como plata 1801 que se funde a 605 °C, es de alta resistencia y con la cualidad de alearse con casi todos los metales ferrosos. Los elementos que la componen son fundamentalmente plata, cobre, zinc y cadmio. Para su aplicación se puede usar soplete de oxígeno-acetileno, hornos y equipos de inducción de calor, además es necesario emplear un fundente para facilitar la fundición.

La geometría empleada en la soldadura metal-cerámica es también importante, pues debe ser tal que ayude a eliminar los esfuerzos a los que se somete la cerámica durante el proceso de soldadura. Existe una gran variedad de geometrías en la que su aplicación elimina prácticamente estos esfuerzos. Las tres principales geometrías son: a) soldadura a tope, b) soldadura de compresión y c) soldadura de perno.

a) La soldadura de tope, como su nombre lo dice, consiste en poner a tope una laminilla de metal con la superficie metalizada de la cerámica soldándolos juntos como se indica en la figura 1.4.2a.

b) La soldadura de compresión es más fuerte en compresión que en tensión y generalmente se emplea en geometrías cilíndricas, tal compresión se da al disminuir la temperatura. Esta geometría consiste en poner un anillo metálico en contacto con la superficie metalizada, la cual también debe formar un anillo alrededor de la

cerámica, la soldadura se aplica en la pequeña vertiente que el anillo forma con la cerámica como lo indica la figura 1.4.2b.

c) La soldadura de perno [31] consiste en pasar un pequeño perno a través de un disco de cerámica, por lo que se requiere que el disco tenga metalizado el diámetro interno, que es el que estará en contacto con el perno, como lo indica la figura 1.4.2c.

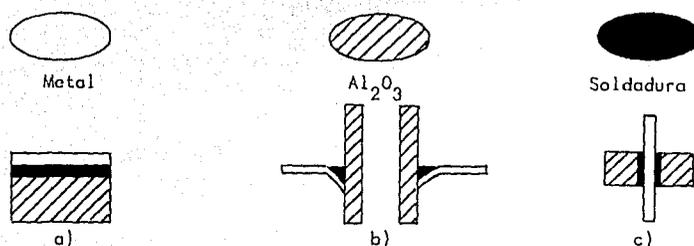


Fig.1.4.2. a) Soldadura de tope, b) Soldadura de compresión y c) Soldadura de perno.

Por lo tanto, los aspectos importantes que se deben tomar en cuenta para lograr una soldadura metal-cerámica mecánicamente fuerte y a prueba de vacío son, de acuerdo con lo expuesto en las secciones 1 y 2 de este capítulo y con los aspectos mencionados aquí:

1. La cerámica. Debe ser de alta alumina ( $\sim 94\%$ ) y con un tamaño de grano de aproximadamente  $15\mu m$  en promedio.
2. La solución Mo-Mn. Debe tener un tamaño en las partículas de 1 a  $5\mu m$  en promedio.
3. La metalización. Debe hacerse a una temperatura mayor a  $1200^\circ C$  y en una atmósfera húmeda de  $H_2-H_2$ .
4. El depósito de níquel o cobre. Debe hacerse preferentemente

por electrolisis pues provee de una capa relativamente uniforme.

5. El metal. Debe tener un coeficiente de expansión bajo, lo mas parecido al de la ceramica y con propiedades aplicables al vacio.

6. La geometria. Debe ser tal que disminuya la produccion de esfuerzos, al mismo tiempo que se ajuste al diseño especifico que se requiera.

7. La soldadura. Debe ser, preferentemente, de baja temperatura ( $\sim 600^{\circ}\text{C}$ ) y con propiedades aplicables al vacio.

8. Choques térmicos. Deben evitarse durante el calentamiento y enfriamiento al momento de soldar.

## 1.5 APLICACION DE LA SOLDADURA METAL-CERAMICA AL DISEÑO DE TUBOS ELECTRONICOS

Todos los tubos electrónicos, tales como diodos, triodos, de rayos laser, de rayos x, etc., se mantienen sellados al alto vacío [32], [33] y requieren para su funcionamiento del paso de corriente eléctrica a cierto voltaje en el filamento, además del voltaje aplicado entre ánodo y cátodo. En cada uno de estos tubos la unión metal-vidrio o metal-cerámica es un factor común y juega un papel muy importante, pues no solo permiten el paso de corriente eléctrica y aíslan de cierto voltaje, sino que además mantienen un alto vacío durante un tiempo prolongado, por lo que estas uniones deben estar libres de fugas [34].

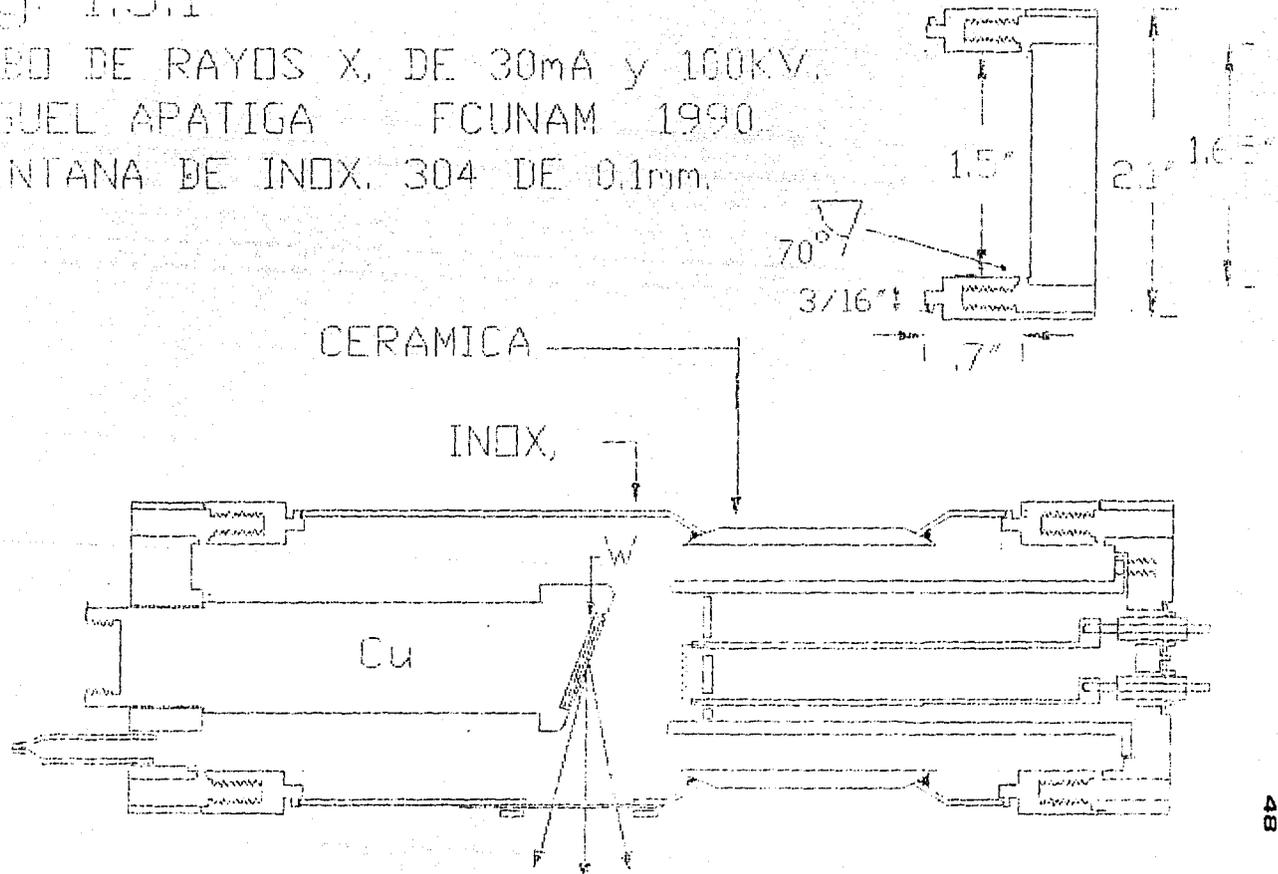
Todos los tubos electrónicos, así como los medidores de ionización para vacío y los pasamuros son de fabricación extranjera y desde luego la tecnología empleada en su construcción es únicamente conocida por las casas comerciales que se dedican a producirlos. En esta sección se presenta el diseño de un tubo de rayos x de ánodo fijo de 100kV y 25mA empleando la soldadura metal-cerámica mediante la geometría de compresión. La figura 1.5.1 muestra el diseño del tubo de rayos x en la que se puede observar el uso de la soldadura metal-cerámica formando parte de la estructura del tubo y de los pasamuros, que son los que alimentan con corriente eléctrica al filamento, al mismo tiempo que lo aíslan de cierto voltaje. El diseño de este tubo fue pensado tomando en cuenta su posterior aplicación en medicina y como la mayoría de los tubos comerciales, estará sumergido en

Fig. 1.5.1

TUBO DE RAYOS X, DE 30mA y 100kV.

MIGUEL APATIGA - FCUNAM 1990.

VENTANA DE INOX. 304 DE 0.1mm.



aceite a fin de aislar los 100kV y al mismo tiempo enfriarlo, pues como se sabe, aproximadamente el 99% de la energía del choque de los electrones emitidos por el filamento con el blanco, se convierte en calor, el resto en rayos x [35].

El diseño de este tubo de rayos x consiste de una estructura de cerámica de 94%  $Al_2O_3$  con los extremos metalizados a los que se soldó acero inoxidable tipo 446 empleando una variante de la geometría de compresión mencionada con anterioridad, esta variante consiste en que la metalización se aplica en los extremos de la cerámica los cuales no son rectos sino que forman un ángulo de  $30^\circ$  respecto al eje longitudinal del cilindro de cerámica. La soldadura se aplica en la cavidad formada por la cerámica y el metal, como lo indica la figura 1.5.2. El ánodo y el cátodo se

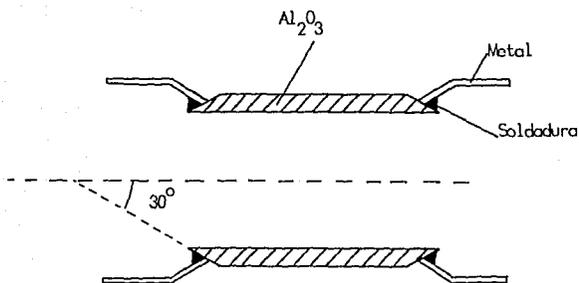


Fig.1.5.2. Geometría de compresión modificada, empleada en el diseño del tubo de rayos x.

encuentran fijos cada uno en los extremos de la estructura mediante una brida tipo Varian para mantener así el alto vacío. El ánodo es de cobre y se extiende desde uno de los extremos del tubo

hasta el centro. En la cara anterior de ánodo, que queda en el centro del tubo, hay un bloque de tungsteno y es precisamente lo que se conoce como blanco. El blanco es de tungsteno por las siguientes razones:

1. Tiene un punto de fusión muy elevado ( $3410^{\circ}\text{C}$ ) que le permite resistir el calor al que se le somete.
2. Su número atómico es también muy alto, lo cual hace que produzca radiaciones x mucho más eficazmente que con materiales de menor número atómico.

El cátodo es un alambre de tungsteno (filamento) enrollado en forma espiral de 1.27 cm de longitud y 0.32 cm de diámetro. Está colocado en un retenedor en forma de copa (llamada copa enfocadora), situada a 1.7 cm del ánodo. El soporte de la copa enfocadora se extiende hasta fuera del tubo, donde se hacen las conexiones apropiadas.

La pequeña zona del blanco donde chocan los electrones se llama mancha focal y es en realidad la fuente de rayos x. Estos rayos x salen del tubo a través de una ventana metálica de acero inoxidable de apenas 0.1mm de espesor [32].

El diseño es desarmable permitiendo así el libre acceso al filamento para cambiarlo cuando se requiera.

## CAPITULO 2

### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe con detalle el equipo utilizado en la metalización así como el acelerador empleado en su estudio y el modo en que estos se aplicaron. También se explica el método para soldar el metal con la cerámica al mismo tiempo que se describe el equipo para probar estas soldaduras al vacío.

#### 2.1 EQUIPO EXPERIMENTAL.

La metalización de la alúmina se hizo en un horno de atmósfera controlada [36], hecho con un tubo de alumina [37] de 3' de diámetro y que resiste una temperatura de hasta 1900°C. A este tubo se le hizo un filamento, enrollándole 18m de alambre de kanthal A-1 de un milímetro de diámetro a razón de 8 vueltas por pulgada. Este alambre soporta una temperatura de hasta 1350°C y una vez enrollado en la cerámica se cubrió con un cemento refractario tipo QF180 [38] con temperatura máxima de uso de 1300°C. Posteriormente se cubrió, tanto el cemento como el filamento, con tres capas de aislante térmico tipo durablankel 2600-1 [38] hecho básicamente de fibra de vidrio de cuarzo con 1' de espesor y una temperatura máxima de trabajo de 1400°C [38]. Esta capa se cubrió finalmente con lámina de aluminio. Los extremos del tubo de

cerámicas se encuentran a 13 cm del filamento y tienen una temperatura tal que permiten el uso de teflon para sellar y permitir, como lo muestra la figura 2.1.1, la circulación del gas empleado en el proceso.

Las placas cuadradas de aluminio de 1/4'' y cuatro tornillos largos sostienen a los sellos de teflon, mismos que permiten la entrada y salida del gas a través de unos orificios por medio de dos tubos de 1/2'' de cerámica de mulita.

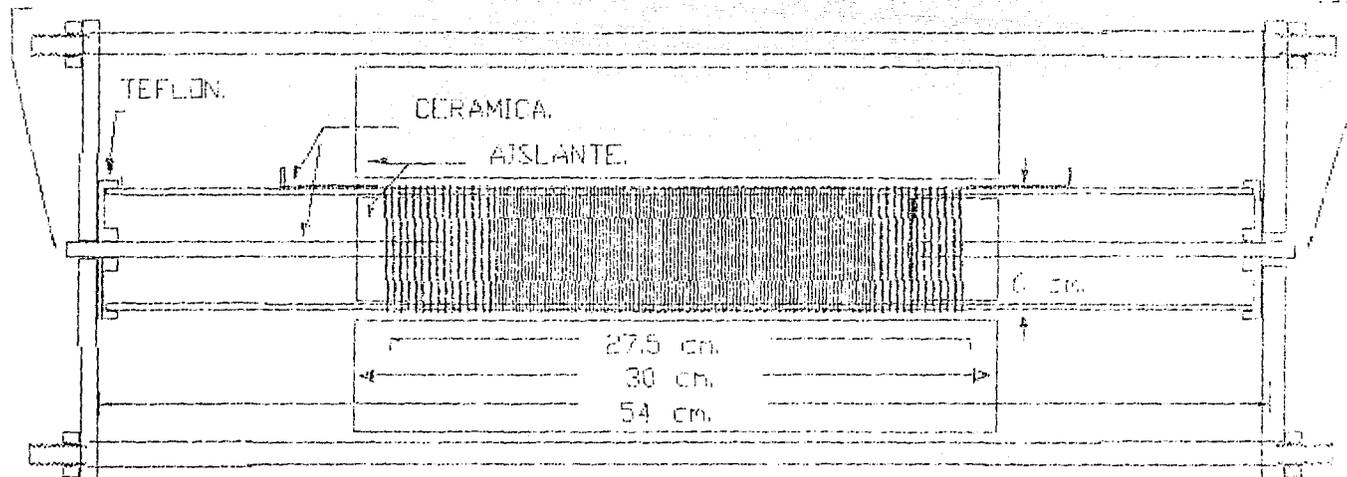
Las mediciones de la temperatura se hicieron con un termopar de chromel-alumel que permite leer temperaturas de hasta 1371°C y está fijo en uno de los extremos de tubo a través del sello de teflon que se encuentra a la salida del gas.

La figura 2.1.2 muestra dos curvas obtenidas al graficar el aumento en la temperatura como función del tiempo sin carga térmica ni flujo de gas, con voltajes aplicados de 123 y 130 volts.. En el primer caso la corriente en el filamento es de 3.5 amp. y en el segundo de 4.2 amp. obteniendo así potencias de 430 y 546 watts, respectivamente.

La figura 2.1.3 muestra las variaciones de la temperatura con la distancia a partir del centro geométrico del horno. En ésta se puede observar que hay una región central de 5cm ( $\pm$  2.5cm del centro), en la que la variación es de 5°C máximo.

ENTRADA DE 25% H + 75% N.

TERMOPAR Y SALIDA DE GAS



HORNO DE ATMOSFERA CONTROLADA DE 1200 GRADOS.

MIGUEL APATIGA FCUNAM 1990

Fig. 2.11.

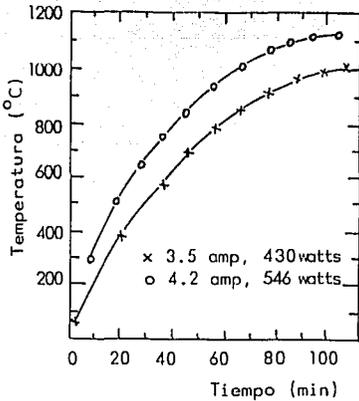


Fig.2.1.2. Temperatura como función del tiempo.

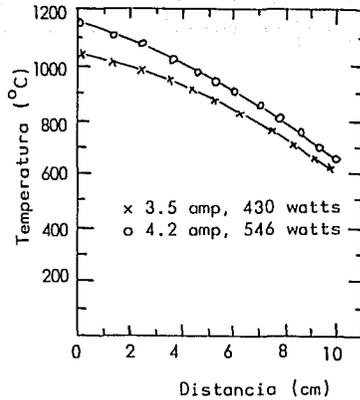


Fig.2.1.3. Temperatura como función de la distancia.

El equipo empleado en el estudio de la metalización es un acelerador vertical tipo Van de Graaff de 5.5 MeV [30] el cual se encuentra en las instalaciones del Instituto de Física de la UNAM. Los componentes de este acelerador se muestran en el esquema de la figura 2.1.4. La fuente de iones genera un haz de partículas colimado y con la misma energía  $E_0$ . La corriente de partículas puede variar de 10 a 100 nA con una energía máxima de 5.5 MeV y una mínima de 1.7 MeV.

Casi todas las partículas se impregnan en la muestra y muy pocas, menos que 1 en  $10^4$ , son retrodispersadas de la muestra, de las cuales una pequeña fracción inciden en el área definida por la abertura de sistema analizador. La salida de este sistema es una señal analógica que posteriormente es procesada por el analizador multicanal subdividiendo su magnitud en una serie de intervalos iguales, cada uno de los cuales corresponde a una canal. Así un

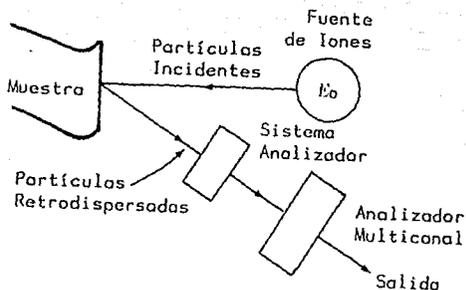


Fig. 2.1.4. Representación esquemática de los componentes del acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV.

evento cuya magnitud cae en algún canal en particular se registra como una cuenta de tal manera que al finalizar el experimento cada canal tiene registrado un cierto número de cuentas.

Se utilizan salidas digitales para hacer el análisis, de tal forma que mediante el uso de una computadora es posible obtener información del número de cuentas en función del canal, lo que se conoce como espectro de retrodispersión.

## 2.2 METALIZACION Y SOLDADURA METAL-CERAMICA

La metalización se hizo mediante el proceso Mo-Mn, cuyo estudio se hizo en la segunda sección del primer capítulo. En esta sección se explica la manera en que se aplica este proceso y se mencionan las características principales de la cerámica, de la solución Mo-Mn y de la atmósfera empleados en tal proceso.

La cerámica empleada es de alta alumina (94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fabricada por la compañía Coors Porcelain [37], tiene un tamaño de grano de  $12\mu\text{m}$  en promedio, la temperatura máxima de uso es de  $1700^\circ\text{C}$  y su coeficiente de expansión térmica es de  $7.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  a  $500^\circ\text{C}$ . Esta cerámica es además recristalizada y a prueba de vacío.

La solución Mo-Mn empleada en este proceso esta compuesta básicamente de Molibdeno con algunos aditivos desconocidos y que posteriormente se determinarían con el método de retrodispersión de iones y es fabricada por la compañía International Technical Associates [ ], tiene un tamaño de partículas de  $8\mu\text{m}$  en promedio. su viscosidad es tal que se puede aplicar fácilmente con un pincel y la atmósfera sugerida por el fabricante para su uso es de 25% $\text{H}_2$ -75% $\text{N}_2$  a una temperatura mínima de  $1200^\circ\text{C}$ .

La atmósfera utilizada es de 24.46% $\text{H}_2$ -75.54% $\text{N}_2$  contenida en un tanque con capacidad para  $80 \text{ Kg/cm}^2$  distribuido por la compañía IHFRA. El tanque esta provisto de un regulador que permite el paso del gas en un intervalo de 0 a  $42 \text{ Kg/cm}^2$ . Adicional a este regulador existe una válvula marca NUPRO modelo ss-4BMG que permite regular el flujo de salida del gas con mayor precisión [41].

El diseño de la metalización se hizo tomando en cuenta que su posterior soldadura a metal debe ser tal que permita efectuar las correspondientes pruebas de vacío. El diseño más adecuado para este fin es el que presenta la geometría de compresión, en este caso se utilizaron pequeños tubos de alumina en lugar de discos, como lo muestra la figura 2.2.1. El método consistió en lo siguiente:

Se limpiaron cuidadosamente las cerámicas empleando primero tetracloruro de carbono y después ultrasonido en agua destilada. Después se pintaron con la solución Mo-Mn usando un pincel y formando anillos en los extremos, como lo indica la figura 2.2.1.

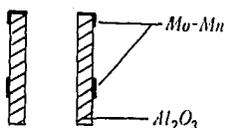


Fig.2.2.1. Cilindro de alumina mostrando la zona pintada con la solución Mo-Mn.

Finalmente se introdujeron al horno, cuyas características fueron mencionadas en la sección anterior de este capítulo. El tiempo total empleado en el proceso es de aproximadamente 8 horas y la temperatura máxima fue de  $1270^{\circ}C$ . La circulación del gas (24.48%  $H_2$ -75.54%  $N_2$ ), previamente humedecido, se inicia y se termina cuando la temperatura es de  $150^{\circ}C$ . La figura 2.2.2 muestra la curva obtenida al graficar la temperatura como función del

tiempo durante el proceso [36].

La metalización obtenida resulta tener una coloración gris, su resistencia eléctrica en promedio es de 2.5Ω, suficiente para realizar el electrodepósito de níquel, que es el siguiente paso antes de efectuar la soldadura con algún metal. Este electrodepósito se hizo preparando una solución cuyo contenido por cada litro de agua destilada es:

- 290.00 gr de sulfato de níquel
- 69.50 gr de cloruro de níquel
- 47.00 gr de ácido bórico
- 2.40 gr de carbón activado

esta solución se conoce como solución al alto sulfato y a diferencia de otras soluciones, produce depósitos menos quebradizos que otras, con menos tensiones internas y buena ductilidad a temperaturas normales de operación (60-65 °C). El cátodo es una placa de níquel de alta pureza de forma rectangular. El voltaje aplicado entre ánodo y cátodo es de 12 Volts con una corriente de 1.1 amp. y mantenido durante 50 segundos aproximadamente produce una capa con espesor de  $2\mu$ , en promedio [25].

Una vez depositado el níquel sobre la cerámica, lo siguiente es soldarle algún metal, en este caso se empleó acero inoxidable 446 con bajo coeficiente de expansión lo que lo hace, de acuerdo con la gráfica de la figura 1.4.1, un metal adecuado, pues su uso disminuye la posibilidad de que se presente fractura en la cerámica debida a esfuerzos. El diseño de la soldadura metal-cerámica es en si el de un pasamuros en el que se emplea la geometría de compresión [31], su forma es tal que se puede adaptar

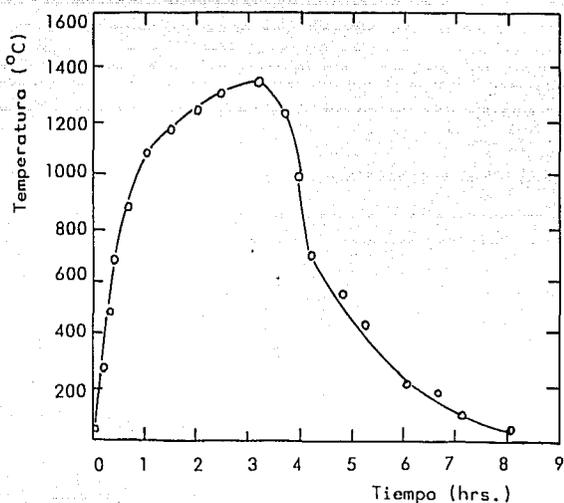


Fig.2.2.2. Variación de la temperatura como función del tiempo durante el proceso de metalización.

fácilmente al detector de fugas, como lo muestra la figura 2.2.3.

La soldadura empleada es una aleación Ag-Cu conocida como plata 1801 cuya temperatura de aplicación es de  $605^{\circ}\text{C}$  mediante el uso de fundente. Esta soldadura se aplicó con soplete de oxígeno-acetileno evitando al máximo los choques térmicos, por lo que, tanto el calentamiento como el enfriamiento se hicieron gradualmente evitando así fracturas en la cerámica debidos a cambios bruscos en la temperatura [29], [30].

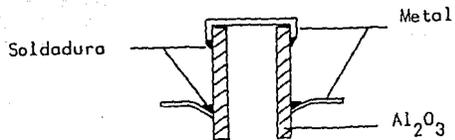


Fig. 2.2.3. Diseño de la soldadura metal-cerámica.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, tanto en la aplicación de la retrodispersión de iones como en la metalización y la soldadura metal-cerámica en base a los desarrollos teóricos expuestos en el capítulo 1 y se exponen las conclusiones a las que se llega mediante estos resultados.

#### 3.1 ANALISIS DE LOS ESPECTROS

Comenzaremos primero con el espectro obtenido para la alúmina sin metalizar. Las condiciones iniciales del bombardeo son las siguientes.

proyectil: partículas  $\alpha$

energía inicial:  $E_0=2052$  KeV

ángulo de incidencia:  $\theta_1=0^\circ$

ángulo de dispersión:  $\theta_2=10^\circ$

ángulo (sist. lab.):  $\theta=170^\circ$

ángulo sólido:  $\Omega=1.24$  msr

energía por canal:  $\xi=8.04$  KeV

carga:  $Q=5.96$   $\mu$ c.

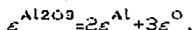
Con estas condiciones iniciales se obtienen las siguientes

cantidades (Tabla V):

TABLA V

Elemento	No. Atómico	Masa (uma)	K	K <sub>Ec</sub> (KeV)	$\sigma^{25}$ ( $\times 10^{-25}$ cm <sup>2</sup> )
O	8	15.94	0.36	742	0.69
Al	13	26.98	0.55	1137	2.00

Empleando la ecuación de Bragg (ecuación 33) para la alumina se obtiene:



y mediante un método de cómputo [42] se obtiene la siguiente gráfica para el poder de frenamiento como función de la energía:

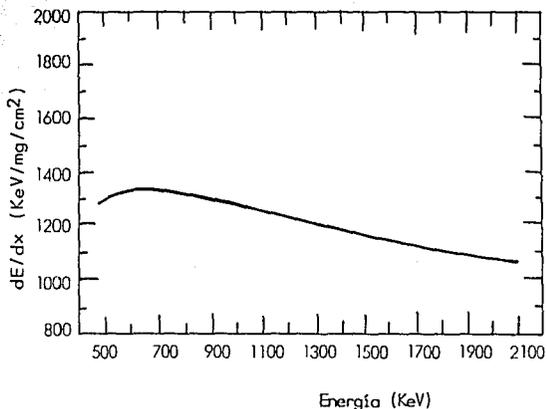


Fig. 3.1.1. Poder de frenamiento como función de la energía para la alumina si metalizar.

Empleando la aproximación superficial se obtiene el poder de frenamiento debido a cada átomo (ecuaciones 37 y 38), es decir:

$$[\epsilon_0]_{Al}^{Al_2O_3} = \frac{K_{Al}}{\cos\theta_1} \epsilon^{Al_2O_3}(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \epsilon^{Al_2O_3}(K_{Al}E_0) = 1808 \text{ KeV/mg/cm}^2$$

y

$$[\epsilon_0]_O^{Al_2O_3} = \frac{K_{Al}}{\cos\theta_1} \epsilon^{Al_2O_3}(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \epsilon^{Al_2O_3}(K_O E_0) = 1732 \text{ KeV/mg/cm}^2$$

donde  $[\epsilon_0]_{Al}^{Al_2O_3}$  y  $[\epsilon_0]_O^{Al_2O_3}$  se refieren al poder de frenamiento debido a los átomos de aluminio y oxígeno, respectivamente y  $[\epsilon]^{Al_2O_3}(E_0) = 1000 \text{ KeV/mg/cm}^2$ ,  $[\epsilon]^{Al_2O_3}(K_{Al}E_0) = 1235 \text{ KeV/mg/cm}^2$  y  $[\epsilon]^{Al_2O_3}(K_O E_0) = 1350 \text{ KeV/mg/cm}^2$  se obtienen directamente de la gráfica anterior (figura 3.1.1).

El número de cuentas correspondiente a cada elemento se obtiene mediante las ecuaciones 39 y 40:

$$H_{Al}^{Al_2O_3} = \sigma_{Al}(E_0) \Omega Q \frac{\Sigma}{[\epsilon_0]_{Al}^{Al_2O_3}} = 242$$

y

$$H_O^{Al_2O_3} = \sigma_O(E_0) \Omega Q \frac{\Sigma}{[\epsilon_0]_O^{Al_2O_3}} = 88,$$

las cuales coinciden con las obtenidas directamente del espectro.

En la figura 3.1.2 se muestra el espectro de retrodispersión en donde aparecen indicadas estas cantidades. En el eje vertical se tiene el número de cuentas y en el eje horizontal el número de canal.

Para el caso de la alúmina metalizada, el interés radica en conocer la composición de la capa metálica, además de las

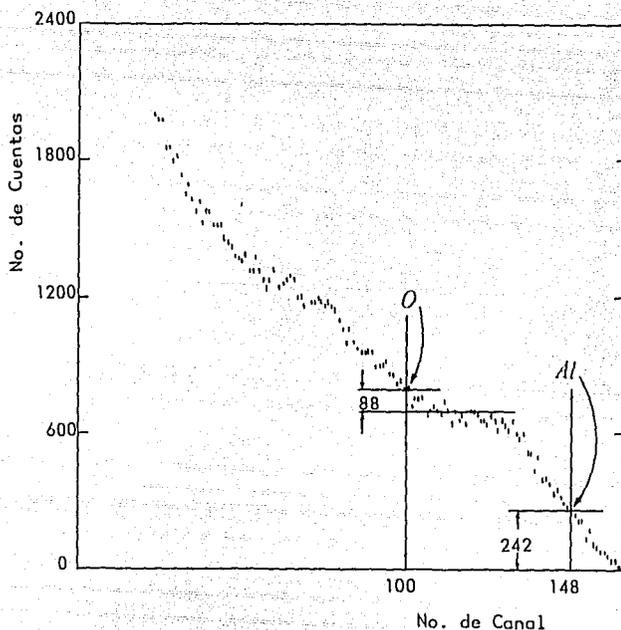


Fig.3.1.2. Espectro de retrodispersion para la alumina sin metalizar.

otras cantidades relacionadas directamente con la retrodispersion, por lo que a diferencia del caso anterior se iniciará su estudio a partir del espectro. las condiciones iniciales del bombardeo son las siguientes:

proyector: partículas  $\alpha$

energía inicial:  $E_0=2000$  Kev

ángulo de incidencia:  $\theta_1=0^\circ$

ángulo de dispersión:  $\theta_2=10^\circ$

ángulo (sist. lab.):  $\theta=170^\circ$

ángulo sólido:  $\Omega = 2.01 \text{ sr}$

energía por canal:  $\delta = 10 \text{ KeV}$

carga:  $Q = 15 \mu\text{C}$

El espectro obtenido se muestra en la figura 3.1.3:

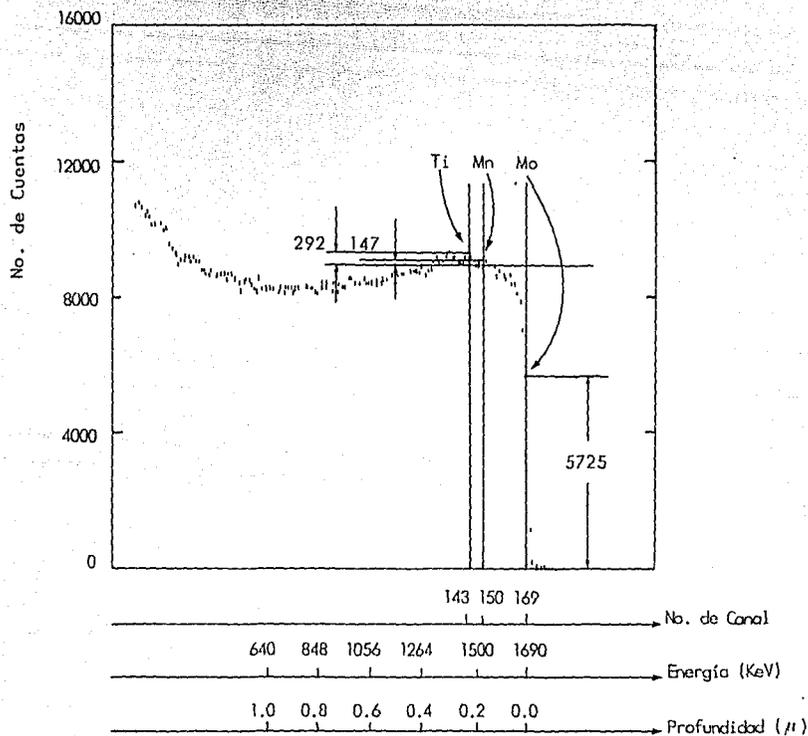


Fig. 3.1.3. Espectro de retrodispersión de la alumina metalizada.

Con la ecuación:

$$E = KE_0 = ZHc.$$

donde  $N_c$  es el número de canal, se obtiene:

$$K = \frac{\sum N_c}{E_c}$$

Las señales indicadas en la figura 3.1.3 se localizan en los canales 169, 150 y 143 que corresponden al molibdeno, manganeso y titanio, respectivamente. Con esta información, se obtienen los siguientes resultados (Tabla VI):

TABLA VI

Elemento	No. Atómico	Masa (uma)	K	KE <sub>c</sub> (KeV)	$\sigma$ ( $\times 10^{-14}$ cm <sup>2</sup> )
Mo	42	95.94	0.84	1680	2.18
Mn	25	54.94	0.74	1480	0.76
Ti	22	47.88	0.71	1420	0.59

Con las alturas obtenidas directamente del espectro de la figura 3.1.3 correspondientes a cada señal se puede obtener la composición de la capa metálica (ecuación 43), es decir:

$$\frac{H_{Mo}^{Mo-Mn}}{H_{Mn,Ti}^{Mo-Mn}} = \frac{\sigma_{Mo}}{\sigma_{Mn,Ti}} \frac{x}{(1-x)} \Rightarrow x=0.89,$$

donde  $H_{Mo}^{Mo-Mn}=5725$  es el número de cuentas de la señal correspondiente al molibdeno,  $H_{Mn,Ti}^{Mo-Mn}=220$  es el promedio del número de cuentas de las señales para el manganeso y el titanio, respectivamente, ambas obtenidas directamente del espectro de la

figura 3.1.3,  $\sigma_{Me}$  es la sección eficaz del molibdeno y  $\sigma_{Mn,Ti}$  es el promedio de las secciones eficaces del manganeso y titanio, respectivamente.

Se tiene entonces, que el 89% de la capa metálica está formada por molibdeno y el 11% por manganeso y titanio. De esta manera la ecuación de Bragg se convierte en:

$$\sigma_{MeMnTi} = 0.89\sigma^{Mo} + 0.055\sigma^{Mn} + 0.055\sigma^{Ti},$$

y mediante el método de cómputo [42], se obtiene la siguiente gráfica para el poder de frenamiento en función de la energía (figura 3.1.4).

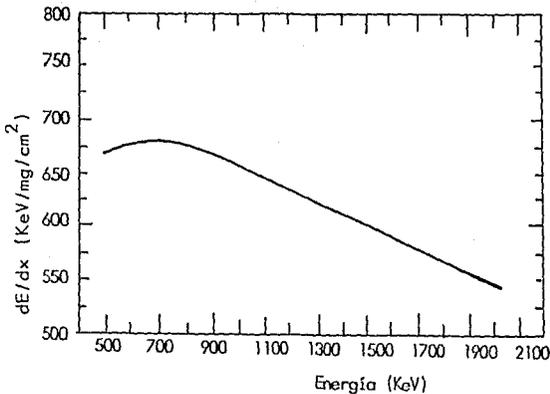


Fig. 3.1.4. Poder de frenamiento como función de la energía para la alúmina metalizada.

El poder de frenamiento debido a cada átomo se obtiene con las ecuaciones 38 y 39:

$$[\epsilon_0]_{\text{Mn}}^{\text{Mo-Mn}} = K_{\text{Mo}} \epsilon^{\text{Mo-Mn}}(E_0) + (\cos\theta z)^{-1} \epsilon^{\text{Mo-Mn}}(K_{\text{Mo}}E_0) = 1059 \text{ KeV/mg/cm}^{-2}$$

$$[\epsilon_0]_{\text{Mn}}^{\text{Mo-Mn}} = K_{\text{Mn}} \epsilon^{\text{Mo-Mn}}(E_0) + (\cos\theta z)^{-1} \epsilon^{\text{Mo-Mn}}(K_{\text{Mn}}E_0) = 1025 \text{ KeV/mg/cm}^{-2}$$

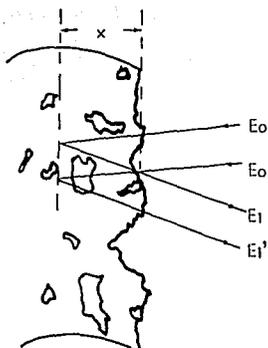
y

$$[\epsilon_0]_{\text{Ti}}^{\text{Mo-Mn}} = K_{\text{Ti}} \epsilon^{\text{Mo-Mn}}(E_0) + (\cos\theta z)^{-1} \epsilon^{\text{Mo-Mn}}(K_{\text{Ti}}E_0) = 1017 \text{ KeV/mg/cm}^{-2}$$

donde  $[\epsilon_0]_{\text{Mo}}^{\text{Mo-Mn}}$ ,  $[\epsilon_0]_{\text{Mn}}^{\text{Mo-Mn}}$  y  $[\epsilon_0]_{\text{Ti}}^{\text{Mo-Mn}}$  se refieren al poder de frenamiento en la capa metálica debida a los átomos de molibdeno, manganeso y titanio, respectivamente y  $\epsilon^{\text{Mo-Mn}}(E_0) = 552 \text{ KeV/mg/cm}^2$ ,  $\epsilon^{\text{Mo-Mn}}(K_{\text{Mo}}E_0) = 582 \text{ KeV/mg/cm}^2$ ,  $\epsilon^{\text{Mo-Mn}}(K_{\text{Mn}}E_0) = 604 \text{ KeV/mg/cm}^2$  y  $\epsilon^{\text{Mo-Mn}}(K_{\text{Ti}}E_0) = 512 \text{ KeV/mg/cm}^2$  se obtienen directamente de la gráfica de la figura 3.1.4.

Observando el espectro de cada compuesto (alúmina sin metalizar y alúmina metalizada), se tiene que la señal correspondiente a cada elemento presenta una inclinación y esta es mayor para la alúmina sin metalizar que para la alúmina metalizada, esto se debe fundamentalmente a que la alúmina es más porosa que la capa metálica, es decir cuando el haz de partículas  $\alpha$  incide en la alúmina se encuentra que cada una de ellas pasa por zonas irregulares, huecos o poros, de tal manera que el recorrido de cada una a través de la alúmina es diferente haciendo que la energía  $E_i$  al salir de la muestra no sea la misma aunque las partículas hallan recorrido la misma distancia  $x$ , como lo indica

la figura 3.1.5. Esto también produce que el perfil de la señal sea curvo en lugar de recto como ocurriría si la muestra fuera homogénea y pulida, figura 3.1.6.



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

Fig.3.1.5. Haz de partículas  $\alpha$  incidiendo en la superficie irregular de la alumina.

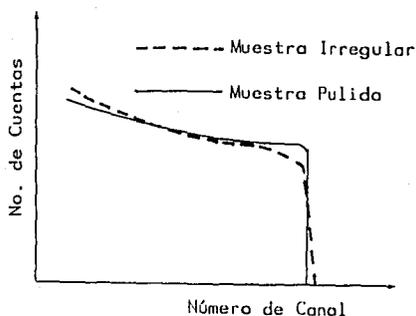


Fig.3.1.6. Espectro de retrodispersión para una muestra irregular y para una muestra pulida.

El espectro obtenido para la capa metálica presenta además una disminución gradual en el número de cuentas (figura 3.1.3) conforme el número de canal disminuye a partir de la señal

correspondiente al titanio (hacia la izquierda), lo que indica que conforme aumenta la profundidad, la cantidad de molibdeno, manganeso y titanio disminuye gradualmente lo cual nos hace pensar que en efecto, la capa metálica se quedada adherida en los poros de la alúmina y el mecanismo más probable con que esto ocurre, de acuerdo con lo expuesto en la sección 2 del primer capítulo, es el de flujo capilar [17], en el que el vidrio fluye hacia la capilaridad del metal.

### 3.2 PRUEBAS A LA SOLDADURA METAL-CERAMICA

Se efectuaron pruebas de vacío a las soldaduras metal-cerámica mediante un detector de fugas de helio marca Varian modelo 936-40 con sensibilidad de hasta  $10^{-10}$  atm cc/s, tiene una bomba mecánica que produce un vacío de hasta 50 militorr y una bomba difusora de 80 l/s [42].

La figura 3.2.1 muestra el diagrama de funcionamiento del detector. La soldadura a probar es colocada en el portaobjetos para ser bombeada. Al colocar la fuente de helio en la fuga, el gas entra a través de ésta, esparciéndose casi instantáneamente en todas las partes del sistema al vacío pasando por la bomba de difusión, donde alcanza al tubo del espectrómetro. Aquí se produce una señal eléctrica la cual es amplificada para activar el indicador. Cuando la fuente de helio se aleja de la fuga, el remanente de helio que queda es bombeado rápidamente y el efecto es una variación en el indicador de fuga.

El resultado de estas pruebas es que solo el 30% del total de las soldaduras presentan fugas que van desde  $1 \times 10^{-7}$  std cc/s hasta  $1 \times 10^{-6}$  std cc/s, y de este 30% la mitad puede corregirse volviendo a fundir la soldadura, es decir; el 15% de las soldaduras que no es posible corregir presentan imperfecciones en la metalización. Se tiene entonces que el 85% de las soldaduras presentan una metalización a prueba de vacío.

También se hicieron pruebas de ruptura a las soldaduras resultando en todos los casos que la cerámica se rompe antes que la

soldadura, es decir; la soldadura metal cerámica es mas resistente a la ruptura que la misma cerámica.

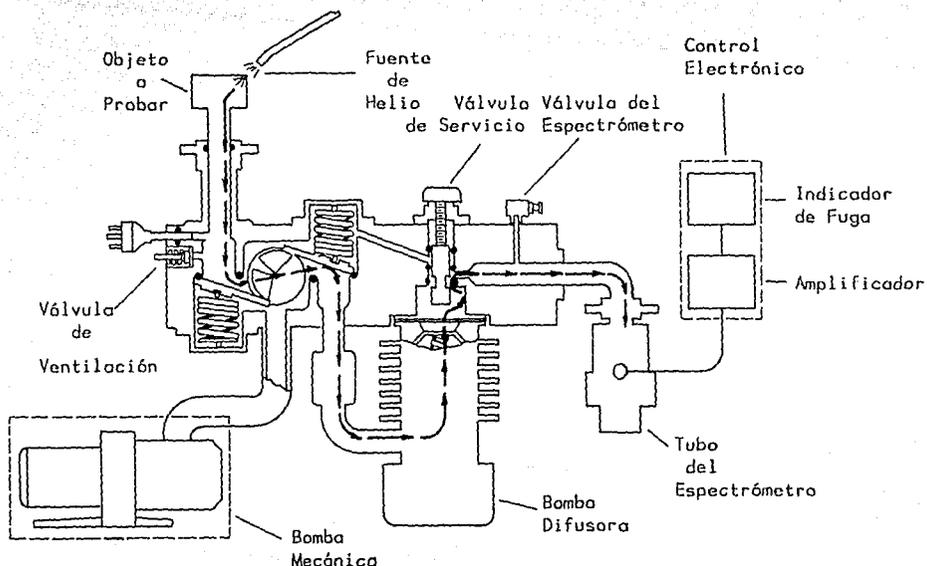


Fig.3.2.1. Diagrama de funcionamiento del detector de fugas.

De acuerdo con Cole y Hynes [10], la fuerza de ruptura de la metalización aumenta cuando el contenido de fundente en la alumina se encuentra en el intervalo de 2 a 10%, aproximadamente, y disminuye cuando el contenido es mayor al 10% pero menor al 16%. Este efecto lo muestra la grafica de la figura 1.2.5, de esta manera la fuerza de ruptura en la metalización debe ser del orden de 8KN, ya que el contenido de fundente en la alumina es del 5%. Como se desconoce la temperatura original de calentamiento

do la alumina, es posible tener una idea de ésta, de acuerdo con Cole y Hynes y con la gráfica de la figura 1.2.3, la fuerza de ruptura es también función de la temperatura original de calentamiento, así es posible establecer tal temperatura en aproximadamente  $1600^{\circ}\text{C}$ .

De acuerdo con Floyd [8], se produce un aumento en la resistencia mecánica de la metalización dependiendo del tamaño de grano de la alumina. En este caso el tamaño de grano es de  $12\mu\text{m}$  en promedio, así que de acuerdo con la gráfica de la figura 1.2.2 y dado que la temperatura de metalización empleada en el proceso fue de  $1270^{\circ}\text{C}$ , la resistencia mecánica de la metalización debe estar en un intervalo comprendido entre 4500 y 5500  $\text{lb f plg}^{-2}$ . Floyd asegura que tal resistencia depende también de la composición del fundente en la alumina, de esta manera y de acuerdo con la gráfica de la figura 1.2.1, tal composición debe ser parecida a la de la cerámica C (94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.5%  $\text{SiO}_2$ , 1.5%  $\text{CaO}$  y 3%  $\text{MgO}$ ).

### 3.3 CONCLUSIONES

En realidad el método de metalización Mo-Mn involucra diversos parámetros, muchos de los cuales son difíciles de controlar, como por ejemplo, el tamaño de grano en la alumina, la composición del fundente empleado en su fabricación, el tamaño de partículas en la solución Mo-Mn así como el tipo y cantidad de aditivos que contiene, lo que reduce en gran medida la cantidad de resultados que se puedan obtener en la metalización y en las soldaduras. Sin embargo se puede asegurar que con el método desarrollado se obtuvieron resultados satisfactorios pues las soldaduras cumplen con el fin para el cual fueron desarrolladas, es decir; aíslan de cierto voltaje y son aplicables al alto vacío, como se vio en la segunda sección de este capítulo.

Los desarrollos teóricos y experimentales expuestos en la segunda sección del primer capítulo dan una idea de las características físicas de la metalización cuando estos se aplican y se comparan con los parámetros manejados con nuestro método. La técnica de retrodispersión de iones aplicada al estudio de la metalización arrojó resultados muy interesantes que permiten conocer algunos aspectos que difícilmente se podrían conocer con otros métodos de análisis, por ejemplo, ahora sabemos, de acuerdo con el espectro de la figura 3.1.3, que la adherencia de la capa metálica en la alumina ocurre de manera gradual hasta aproximadamente  $1\mu$  y que el contenido de esta capa es fundamentalmente de molibdeno (89%), teniendo al manganeso y al

titanio como aditivos que juntos forman el 11%. Este trabajo contribuye entonces, dando un enfoque diferente respecto a la manera tradicional de estudiar las metalizaciones, con sus naturales limitaciones, propias del método. Sin embargo, aun queda mucho por entender acerca de lo que ocurre en la frontera metal-cerámica y resultaría provechoso ampliar el método a otro tipo de fenómenos relacionados con física de superficies y con la tecnología de películas delgadas, en los que se involucre algún tipo de metalización en cerámicas.

## REFERENCIAS

- [1] W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons Inc., Cambridge, Massachusetts (1965).
- [2] R. W. Grimshaw, *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials*, Ernest Benn Limited, London, England (1971).
- [3] W. Krakow and V. Castaño, *Nat. Res. Soc.*, vol. 83 (1987) 219-217.
- [4] W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., (1965).
- [5] P. P. Budnikov, *The Technology of Ceramics and Refractories*, The M.I.T. Press, Cambridge Massachusetts (1964).
- [6] M. E. Twentyman, *J. Mat. Sci.*, vol. 10 (1975) 765-776.
- [7] S. S. Cole and Sommer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 44 (1961) 265
- [8] J. R. Floyd, *Bull. Amer. Soc.*, vol. 42 (1963) 65.
- [9] L. Reed. A.D. 636,950 (Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, USA, 1966).
- [10] S. S. Cole and F. J. Hynes, *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 37 (1958) 135.
- [11] L. A. Tentarelli, J. M. White and, R. W. Buck, A.D. 632, 362 (Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, USA, 1966).
- [12] R. Brymner and D. J. Calvert, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 71 (1972) 96.
- [13] M. E. Arthur and L. E. Fussel, *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 50 (1971) 982.
- [14] C. I. Hogesson, *Ceramic-to-Metal Bonding*, Boston Technical Publishers, Cambridge, Massachusetts (1968).
- [15] D. M. Mattox and H. D. Smith, *Ceramic Bulletin*, vol. 64, No. 10 (1985) 1363-1367.

- [16] J. B. Marion, *General Physics with Bioscience Essays*, John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., (1979).
- [17] J. T. Klomp, *Amer. Ceram. Soc.*, vol. 59, No. 8, (1980) 794-802.
- [18] E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, vol. 17, (1921) 273.
- [19] J. F. Ziegler, *New Uses of Ion Accelerators*, Plenum Press, New York, N.Y. (1975).
- [20] J. W. Mayer and L. C. Feldman, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier Science Publishing Co. Inc., Amsterdam The Netherlands.
- [21] Wei-Kan Chu, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press Inc., New York, N.Y. (1978).
- [22] L. Reed, *Ceramic-to-Metal Sealing*, Electronic Ceramics (Amer. Ceram. Soc.) California, USA.
- [23] L. G. Pincus and Shung-Huei Chang, *78th Annual Meeting of The American Ceramic Society*, Cincinnati Ohio, vol. 58 (1977) 433-436.
- [24] B. J. Dalgleish, M. C. Lu and A. G. Evans, *Acta Metall.*, vol. 36, No. 8 (1988) 2029-2035.
- [25] R. O. Hull de Mexico S.A. de C.V., *II Congreso de Galvanoplastia*, San José Purua, Mich. (1979).
- [26] J. F. O'Hanlon, *A Users Guide to Vacuum Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y. (1980).
- [27] A. Both, *Vacuum Technology*, North-Holland Publishing, Amsterdam, The Netherlands (1986).
- [28] G. Lewin, *Fundamentals of Vacuum Science and Technology*, Mc. Graw-Hill Book Co. New York, N.Y. (1965).
- [29] W. E. Borbidge, R. V. Allen and P. T. Whelan, *Journal de Physique*, Colloque C1, Supplement au No. 2, Tome 47 (1968) 131-137.
- [30] Wendy E. Borbidge, *Comunicación Personal*, CSIRO Division of Chemical Physics, P.O. Box 160, Clayton, Victoria, Australia 3168.
- [31] M. D. Kelly, *Cerment-Bonded Metal Pins for Weldable Electrical Feedthroughs in Alumina*, Monsanto Research Corp., US Department of Energy.
- [32] *Metal Center Section Tube for High Power Applications*, Catalog Part Number 4508-84 1.5M, Salt Lake City, Utah, USA.
- [33] Eureka X-Ray Tube Co., *A Profile of Precision*, Catalog (1984), Chicago, Illinois, USA.

- [34] L. M. Apatiga, F. Alba, H. Cruz-Manjarrez y D. Flores, *IX Congreso Nacional de Física de Superficies e Interfaces*, Universidad Autónoma de Zacatecas, Zac. (1989).
- [35] Machlett Laboratories Inc., *Guidelines for the Proper Use of Rotating Anode Tubes*, Stamford, Conn., USA.
- [36] F. Alba, L. M. Apatiga, H. Cruz-Manjarrez, E. Méndez y A. Nogueira, *V Simposio de Instrumentación*, Universidad Autónoma de Querétaro, Qro. (1988).
- [37] Coors Porcelain Co., 600 9th St., Golden Colorado 80401, USA.
- [38] The Carborundum Co., P.O.Box 808, Niagara Falls, New York, N.Y., USA.
- [39] E. Andrade, M. Feregrino, E. P. Zavala, J. C. Pineda, R. Jiménez and A. Jaidar, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A287 (1990) 135-138.
- [40] International Technical Associates, 2281 Calle Luna, Santa Bárbara, California 95064, USA.
- [41] Hupro Co., 4800 East 345th St. Willoughby, Ohio 44094, USA.
- [42] Varian, Vacuum Division, 121 Hartwell Ave., Lexington, Mass., USA.
- [43] J. Rickards, Instituto de Física, UNAM, Apartado Postal 20-364, México D.F..