



Universitat de Girona

DESENVOLUPAMENT I CARACTERITZACIÓ D'ALIATGES DE BASE FERRO PRODUÏTS PER ALIATGE MECÀNIC I SOLIDIFICACIÓ RÀPIDA

Àlex GONZÁLEZ GASCH

ISBN: 978-84-690-6339-6

Dipòsit legal: GI-423-2007



Universitat de Girona

Escola Politècnica Superior d'Enginyeria
Departament de Física

Memòria presentada per **Àlex GONZÁLEZ GASCH** per a optar al grau de
Doctor per la Universitat de Girona

DESENVOLUPAMENT I CARACTERITZACIÓ D'ALIATGES DE BASE FERRO PRODUÏTS PER ALIATGE MECÀNIC I SOLIDIFICACIÓ RÀPIDA

Desembre 2005

Agraïments:

Una tesi doctoral és el fruit de tot un procés d'investigació que comporta un esforç important però que, sota el meu punt de vista, és impossible d'assolir en solitari. Per aquesta raó vull manifestar el meu agraïment a moltes persones que hi han col·laborat i m'hi han ajudat :

- Al Dr. Joan Josep Suñol, pel seu guiatge, els seus amplis coneixements i la seva ajuda sense la qual hauria estat impossible realitzar aquesta tesi. Li agraeixo especialment la seva disponibilitat en tot moment per mantenir nombroses discussions, la seva paciència i el seu esforç.
- Al Dr. Guosheng Shao per les seves ensenyances en modelització termodinàmica i al Dr. Yanglig Cheng les mesures preses per TEM durant la meva estada a la University of Surrey.
- Als doctors Pere Roura, Jordi Farjas, Joan Saurina, Josep Costa, Joaquim Fort, Josep M. Güell, Chandana Rath i Safia Aleg pels seus consells i la seva ajuda, tant al laboratori com en temes teòrics i de software, fets sempre amb la seva millor disposició.
- Als meus companys de despatx, Jordi, Francesc, Javi, Imma i Jordi amb els que hem format un grup cohesionat amb el que ve de gust anar a treballar.
- A en Xicu Gomez, l'Eduard Vidal i l'Eduard Touron per atendre amb amabilitat totes les meves sol·licituds al laboratori i en els sempre complicats temes informàtics.
- A en Pere Bruna, la Dra. Trinitat Pradell i la Dra. Bibiana Aracondo per les seves anàlisis d'espectroscòpia Mössbauer que han estat imprescindibles per a aclarir els entrellats presentats pels materials estudiats.
- Al Dr. Narcís Clavaguera per haver fet les mesures de XRD de les mostres a la UB. A la Dra. Maria Teresa Mora per la seva participació en el projecte.

- A tot el personal del servei de microscòpia de la UdG, però en especial a en Xavi Fontrodona i a la Dra. Carme Carulla per les mesures de XRD i SEM. També al Dr. Jordi Blavia, i a la Lluïsa Matas per la seva disponibilitat i els seus consells.
- A la Cèlia per la seva paciència i els seu ànims i per acceptar quedar-se un estiu a casa sense vacances, tot un repte!!!
- Als meus pares i germans pel seu interès i per recolzar-me i animar-me en totes les decisions preses.

Índex

1. Capítol 1: Introducció

1.1. Introducció	1
1.2. Justificació del treball	6
1.2.1. Objectius	6
1.2.2. Aplicacions	7
1.2.3. Model magnètic dels materials nanocristal·lins	8

2. Capítol 2: Tècniques de producció

2.1. Aliat mecànic	12
2.1.1. Introducció	12
2.1.2. Equip experimental	13
2.1.2.1. Dispositius experimentals emprats	15
2.1.3. Paràmetres controladors del procés d'aliat mecànic	16
2.1.3.1. Propietats dels precursors	17
2.1.3.2. Temperatura de mòlta	17
2.1.3.3. Atmosfera de mòlta	18
2.1.3.4. Medi de mòlta	19
2.1.3.5. Energia mitjana de col·lisió en el procés de mòlta	19
2.1.3.5.1. Freqüència de rotació	19
2.1.3.5.2. Ràtio en pes entre boles i pols (BPR)	21
2.1.3.5.3. Empaquetament de boles	22
2.1.3.6. Agents controladors del procés	22
2.1.4. Mecanismes de l'aliat mecànic	24
2.1.4.1. Difusió	24
2.1.4.2. Paràmetres influents en la difusió produïda en l'aliat mecànic	25
2.1.4.2.1. Energia d'activació	25
2.1.4.2.2. Temperatura	26
2.1.4.2.3. Grandària dels cristalls	26
2.2. Solidificació ràpida	27
2.2.1. Introducció	27

2.2.2. Equip experimental	29
2.2.2.1. Dispositiu experimental de “melt spinning”	30
2.2.2.2. Paràmetres controladors del procés en un equip de melt-spinning	33
2.2.3. Mecanisme de solidificació ràpida	34
2.2.4. Molturació de cintes	35

3. Capítol 3: Modelització termodinàmica

3.1. Introducció	37
3.2. Procediment del mètode Calphad	39
3.3. Models termodinàmics	41
3.3.1. Model de subxarxa	42

4. Capítol 4. Tècniques d'anàlisi

4.1. Tècniques d'anàlisi tèrmica	44
4.1.1. Anàlisi calorimètrica diferencial	46
4.1.1.1. Dispositiu experimental	47
4.1.1.2. Condicions experimentals	49
4.1.1.3. Fonament físic	49
4.1.1.4. Informació d'una corba calorimètrica	53
4.1.1.5. Determinació de l'energia d'activació	56
4.1.1.5.1. Mètode de Kissinger	56
4.1.2. Termogravimetria	57
4.1.2.1. Dispositiu experimental	58
4.1.2.2. Factors que intervenen en la mesura	60
4.1.2.3. Termogravimetria magnètica	61
4.2. Difracció de raigs X	62
4.2.1. Introducció	62
4.2.2. Fonament físic	64
4.2.3. Mètodes de difracció de raigs X	65
4.2.4. Informació extraïble per XRD	67
4.2.4.1. Fases presents	67
4.2.4.2. Grandària del cristall i esforç de deformació	68

4.2.4.3.	Paràmetre de cel·la	70
4.2.4.4.	Mètode de Rietveld	72
4.2.5.	Dispositiu experimental	72
4.3.	Microscòpia electrònica	73
4.3.1.	Introducció	73
4.3.2.	Microscòpia electrònica	74
4.3.3.	SEM: "Scanning electron microscopy"	77
4.3.4.	TEM: "Transmission electron microscopy"	79
4.3.5.	Difracció d'electrons	80
4.4.	Espectroscòpia Mössbauer	81
4.4.1.	Introducció	81
4.4.2.	Absorció i emissió ressonant	81
4.4.3.	Efecte Mössbauer	83
4.4.4.	Transicions nuclears	85
4.4.5.	Metodologia	87

5. Capítol 5: Obtenció i caracterització d'aliatges produïts per aliat mecànic

5.1.	Obtenció d'aliatges per aliat mecànic	89
5.1.1.	Aliatges estudiats	89
5.1.2.	Metodologia i paràmetres utilitzats en l'aliat mecànic	92
5.1.2.1.	Condicions de mòlta: P7	92
5.1.2.2.	Condicions de mòlta: SPEX	93
5.2.	Mostres produïdes amb el P7	94
5.2.1.	Mostres amb niobi	94
5.2.1.1.	Anàlisi calorimètrica de les mostres amb niobi	94
5.2.1.1.1.	Evolució del procés de mòlta	95
5.2.1.1.2.	Anàlisi de les mostres de 80 hores de mòlta	99
5.2.1.2.	Anàlisi de XRD per les mostres amb niobi	110
5.2.1.2.1.	Mostres tractades tèrmicament	117
5.2.1.3.	Anàlisi per TMS de les mostres amb niobi	126
5.2.1.3.1.	Mostres tractades tèrmicament	129
5.2.1.4.	Microscòpia electrònica de les mostres amb niobi	131
5.2.1.4.1.	SEM de les mostres amb niobi	132
5.2.1.4.2.	WDS de les mostres amb niobi	136
5.2.1.4.3.	TEM de les mostres amb niobi	139

5.2.2.	Mostres amb zirconi	145
5.2.2.1.	Anàlisi calorimètrica de les mostres amb zirconi	145
5.2.2.1.1.	Evolució del procés de mòlta	145
5.2.2.1.2.	Anàlisi de les mostres de 80 hores de mòlta	148
5.2.2.2.	Anàlisi per XRD de les mostres amb zirconi	158
5.2.2.2.1.	Mostres tractades tèrmicament	163
5.2.2.3.	Anàlisi per TMS de les mostres amb zirconi	167
5.2.2.3.1.	Mostres tractades tèrmicament	169
5.2.2.4.	Microscòpia electrònica de les mostres amb zirconi	172
5.2.2.4.1.	SEM de les mostres amb zirconi	173
5.2.2.4.2.	TEM de les mostres amb zirconi	175
5.3.	Mostres produïdes amb el SPEX	178
5.3.1.	Anàlisi calorimètrica de les mostres produïdes amb el SPEX	178
5.3.1.1.	Evolució del procés de mòlta	179
5.3.1.2.	Anàlisi de les mostres de 80 hores de mòlta	181
5.3.2.	Anàlisi per XRD de les mostres produïdes amb el SPEX	190
5.3.2.1.	Mostres tractades tèrmicament	194
5.3.3.	Anàlisi per TMS de les mostres produïdes amb el SPEX	198
5.3.4.	Microscòpia electrònica de les mostres produïdes amb el SPEX	201
5.3.4.1.	SEM de les mostres produïdes amb el SPEX	201
5.3.4.2.	TEM de les mostres produïdes amb el SPEX	202

6. Capítol 6: Molturació de cintes

6.1.	Metodologia	207
6.2.	Resultats	209
6.2.1.	Estudi calorimètric previ	209
6.2.2.	Estudi del procés de molturació	213

7. Capítol 7. Modelització termodinàmica d'aliatges Fe-Nb-B

7.1.	Base de dades	222
7.1.1.	Fases amb tres constituents	222
7.1.1.1.	Fase líquida	222
7.1.1.2.	Fase bcc_A2	223

7.1.1.3.	Fase fcc_A1	224
7.1.2.	Fases amb dos constituents Fe-B	225
7.1.2.1.	Fase Fe-B	225
7.1.2.2.	Fase M ₂ B tetragonal	225
7.1.3.	Fase amb dos constituents Fe-Nb	226
7.1.3.1.	Fase hcp_A3	226
7.1.3.2.	Fase de Laves_C15	226
7.1.3.3.	Fase Mu	227
7.1.4.	Fase amb dos constituents Nb-B	227
7.1.4.1.	Fase NbB	227
7.1.4.2.	Fase NbB ₂	228
7.1.4.3.	Fase Nb ₃ B ₂	228
7.1.4.4.	Fase Nb ₃ B ₄	228
7.1.5.	Fases amb un sol constituent	229
7.1.5.1.	Fase β-Rhombo-B	229
7.2.	Càlcul de paràmetres termodinàmics d'aliatges binaris	229
7.2.1.	Paràmetres termodinàmics Fe-B	230
7.2.2.	Paràmetres termodinàmics Fe-Nb	232
7.2.3.	Paràmetres termodinàmics Nb-B	234
7.3.	Càlcul de diagrama de fases	234
7.3.1.	Aliatges binaris	235
7.3.1.1.	Aliatge Fe-Nb	235
7.3.1.2.	Aliatge Fe-B	236
7.3.1.3.	Aliatge Nb-B	238
7.3.2.	Aliatge Fe-Nb-B	239

8. Capítol 8. Anàlisi dels resultats

8.1.	Aliatges produïts per aliat mecànic	244
8.1.1.	Substitució de ferro per níquel en mostres Fe-(Ni)-Nb-B	245
8.1.2.	Substitució de ferro per cobalt en mostres Fe-(Co)-Ni-Zr-B	251
8.1.3.	Comparació de mostres que contenen Nb o Ni-Zr	256
8.1.4.	Addició de coure en mostres Fe-Nb-B	259
8.1.5.	Comparació de mostres Fe-Nb-B produïdes amb diferents micromolins	260
8.2.	Molturació de cintes	265

8.3. Comparativa dels resultats obtinguts per diferents vies:	
Modelització i resultats experimentals	267
9. Capítol 9: Conclusions	
9.1. Conclusions	271
9.2. Perspectives	274
10. Apèndix 1 : Funcions de modelització	275
11. Apèndix 2: Micrografies TEM	281
12. Bibliografia	305

Capítol 1

Introducció

1.1. Introducció

L'evolució tecnològica, i la de la humanitat en general, ha estat sempre lligada a la progressió en el coneixement de les propietats dels diferents materials. La ciència i l'enginyeria de materials són àrees del coneixement molt importants a l'actualitat i ho han estat sempre en el decurs de la història. Prova d'aquest fet és que els historiadors classifiquen els inicis de la història de la humanitat segons el tipus de material que l'home dominava en aquell temps. L'edat de pedra, l'edat de bronze o l'edat de ferro en són bons exemples. La civilització que tenia el coneixement d'un material de propietats superiors als materials coneguts per l'època, era l'hegemònica d'aquell temps (Sass S.L, 1998). Tanmateix, no sols en aquells temps llunyans eren importants els materials. En la nostra època, el coneixement dels semiconductors va portar a la revolució de la informàtica, i el coneixement dels compòsits i aliatges ha portat a un gran desenvolupament en camps com l'aeronàutica, la construcció o el transport. Actualment, la irrupció dels materials nanoestructurats ha estat un pas endavant molt

significatiu, a partir de la qual han aparegut noves disciplines com la nanociència o la nanotecnologia.

Els materials que es desenvolupen en aquest treball són candidats a ser destinats a la pulverimetal·lúrgia. Aquesta tècnica es basa en la conformació de peces a partir de la compactació i sinterització de les diferents pólvores. La pulverimetal·lúrgia com a tècnica de conformació es coneix des de l'antiguitat, la columna de Ferro de Delhi (segle III) n'és un bon exemple. La revolució en el camp dels metalls es produeix en els segles XVI i XVII, però no és fins al segle XIX que es produeix el desenvolupament de la pulverimetal·lúrgia quan Wollaston va fabricar barretes coherents de platí amb pólvores obtingudes a partir de la reducció de clorplatinat amònic (Morral F.R, 1985). El present estudi es centra en la producció d'alguns aliatges de base ferro.

Els materials es poden classificar segons la disposició espacial dels àtoms, és a dir a partir de l'estructura del material. Quan els àtoms estan disposats periòdicament i amb un ordre a llarg abast, es diu que presenten un estat cristal·lí. Els materials cristal·lins solen ser policristal·lins, és a dir, formats per múltiples cristalls. Cada cristall s'anomena gra i està separat dels altres per les anomenades fronteres de gra. Depenent de la grandària dels cristalls, els materials són nanocristal·lins (si els grans són de grandària < 100 nm), microcristal·lins (si els grans són de l'ordre micromètric) o senzillament cristalls. Es parla de material amorf o vidre quan no presenta ordre a llarg abast. Els materials que s'estudien en aquest treball, són materials nanocristal·lins i/o amorfs.

La densitat atòmica de les vores de gra depèn de la grandària dels cristalls. En un material nanocristal·lí els àtoms que se situen a les fronteres de gra poden representar el 50% de la fracció volúmica dels àtoms del material (Birringer R, 1989). A les vores de gra d'un material nanocristal·lí, la densitat atòmica és inferior i la coordinació entre els veïns més propers diferent a la dels àtoms emplaçats a l'interior d'un cristall de mida convencional. A més a més, els àtoms situats a les fronteres de gra es troben en un estat metaestable perquè la seva energia és superior a l'energia dels àtoms que formen part dels cristalls (estat de mínima energia). D'aquesta manera es crea un camp de tensions que mou els àtoms interiors de les seves posicions d'equilibri (Gleiter H, 2000). Per tant els materials nanocristal·lins, normalment, presenten una densitat superior de defectes cristal·logràfics (dislocacions, vacants, falles d'apilament) que els materials convencionals. Aquest fet provoca que els materials nanocristal·lins tinguin unes propietats físiques diferents de les dels cristalls, ja que l'increment de

defectes i la baixa densitat augmenta la difusivitat (Schumacher S, 1989). Per exemple, les propietats mecàniques i de conductivitat elèctrica de materials nanocristal·lins produïts per aliatge mecànic varien perquè es dificulta el moviment tant de dislocacions com d'electrons. Aquest fet és degut per l'alt índex de microdeformacions dels materials nanocristal·lins, provocant un augment de la duresa i una disminució de la conductivitat elèctrica (Shaw L, 2004). Les propietats magnètiques dels materials nanoestructurats també varien respecte les propietats magnètiques dels sòlids policristal·lins (Cui B.Z, 2002). La raó d'aquest canvi s'explicarà a l'apartat 1.2.3 d'aquest capítol.

L'evolució d'aquests tipus de materials comença a principis dels anys 60 (s.XX) amb l'obtenció de cintes amorfes produïdes per solidificació ràpida (Duwez P, 1960). Aquest fet va ser el tret de sortida a la constant evolució en el camp dels materials magnètics tous. La dècada dels 60 va servir pel desenvolupament de diverses tècniques de solidificació ràpida com poden ser la tècnica de la pistola, la tècnica de la roda freda o la tècnica del martell i l'enclusa. No és, però, fins la dècada dels 70 que es produeix el boom en la recerca d'aquest tipus de materials. En aquesta dècada es va produir el pas tecnològic adequat que permetia superar la producció de materials a escala de laboratori i augmentar-ne la producció a escala industrial. El material obtingut per solidificació ràpida, que s'obté usualment en forma de cinta, té una aplicació tecnològica molt limitada. A finals dels 80 es van descobrir els primers materials nanocristal·lins moderns. Això va ser possible, gràcies al control de la cinètica de cristal·lització de materials amorfs mitjançant tractaments tèrmics adequats. El primer material nanocristal·lí modern descobert és el FINEMET[®] (Fe-Si-B-Nb-Cu) (Yoshizawa Y, 1988). Els materials nanocristal·lins, generalment, milloren les propietats mecàniques i magnètiques dels vidres (Bitoh T, 1997). Altres tipus de nanomaterials metàl·lics amb propietats magnètiques toves són el NANOPERM[®] (Fe-B-M-Cu on M=Nb, Hf, Zr...) (Kojima A, 1994) o el HITPERM[®] ((Fe,Co)-M-B-Cu on M: Nb, Zr, Hf) (Willard W, 1998).

El material magnèticament tou ideal seria el que tingués una magnetització de saturació i una permeabilitat superiors, així com un baix camp coercitiu. Per veure l'evolució en la millora de les propietats dels materials magnètics tous s'ha realitzat una comparativa de les diferents propietats magnètiques d'aquest tipus de materials. Aquesta comparativa es pot veure en la gràfica següent (Mc Henry ME, 1999):

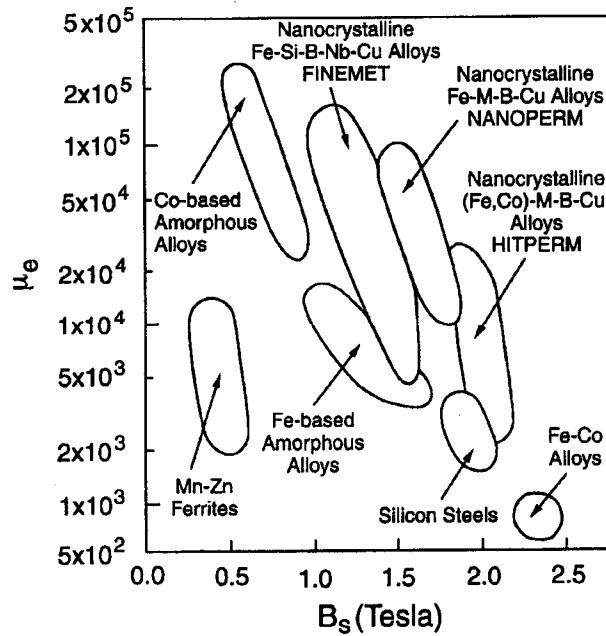


Fig. 1.1.1. Comparativa entre diferents tipus de materials per comparar les propietats magnètiques de la permeabilitat relativa vs. la magnetització de saturació

Tots aquests materials han estat obtinguts per solidificació ràpida. Des de principis dels 90 (Claka A, 1991) i fins a l'actualitat, s'han buscat rutes alternatives per al desenvolupament d'aquest tipus de materials magnètics tous nanoestructurats i/o de vidres metàl·lics massissos (bulk). Aquest desenvolupament ha estat possible per l'aplicació de la tècnica de l'aliatge mecànic a la producció d'aquests aliatges en forma de pólvores i la seva posterior compactació. L'obtenció de materials magnètics per la via de l'aliatge mecànic no ha estat tant àmpliament estudiada com la via d'obtenció per solidificació ràpida, per aquesta raó s'ha partit de les composicions dels materials obtinguts per solidificació ràpida i s'ha tractat d'obtenir el mateix directament en forma de pols per aliatge mecànic.

Per la formació de vidres metàl·lics per solidificació ràpida amb bones propietats, que posteriorment puguin cristal·litzar controladament i obtenir un material nanoestructurat s'han d'acomplir el que s'anomenen les tres regles empíriques d'or (Inoue, 1996a). Aquestes regles són:

- Sintetitzar sistemes multicomponents amb 3 o més elements
- Els elements han de tenir radis atòmics diferents $>12\%$
- L'entalpia de mescla entre els diferents components ha de ser negativa

En el cas de l'aliatge mecànic, l'amorfització en sistemes on no es compleix la tercera regla és possible (Bai H.Y, 2001). A més, en aliatges nanocristal·lins no són condicions necessàries.

Els aliatges que s'estudiaran en aquest treball aconsegueixen aquestes 3 regles. Són formats de 3 a 5 components: Fe-Nb-B; Fe-Nb-B-Cu; Fe-Ni-Nb-B; Fe-Ni-Zr-B, Fe-Co-Ni-Zr-B. S'utilitzen metalls de transició com el Ferro, el Cobalt i el Níquel, pel seu comportament magnètic. El Niobi i el Zirconi, s'utilitzen per a limitar el creixement dels grans ja que es situen, principalment, a l'exterior i, atès que són àtoms de grans dimensions, bloquegen el creixement cristal·lí. El Niobi també amplia l'interval de temperatures de consolidació, és a dir, creix la diferència entre la temperatura de transició vítria (T_g) i la temperatura de cristal·lització (T_x) (Inoue, 1996b).

Els radis atòmics dels materials utilitzats segueixen la següent relació: $Zr > Nb > Cu > Fe > Co > Ni > B$. Per tant, també es compleix la segona regla empírica d'or. Els aliatges tenen una estructura formada per un o més d'un metall ferromagnètic (Fe-Ni-Co-Cu), un metall de transició proper (Nb-Zr) i un metaloide (B). Els elements de les diferents classes presenten radis atòmics molt diferents. A més, en tenir una massa atòmica molt diferent, presenten una asimetria difusional. Aquesta asimetria permet que no s'arribi a l'equilibri i que el material es quedi en un estat metaestable.

Els elements utilitzats en l'aliatge afavoreixen la formació de fases metaestables per aliatge mecànic, ja que tenen tendència a formar dissolucions perquè la seva $\Delta H_{mez} < 0$. A la següent taula es pot constatar que les entalpies de mescla (ΔH_{mez}) són negatives (de Boer F.R, 1988):

element	Fe	Ni	Co	Cu	Nb	Zr	B
Fe		-2 kJ/mol	-1 kJ/mol	13 kJ/mol	-45 kJ/mol	-72 kJ/mol	-38 kJ/mol
Ni	-2 kJ/mol		0 kJ/mol	4 kJ/mol	-23 kJ/mol	-37 kJ/mol	-33 kJ/mol
Co	-1 kJ/mol	0 kJ/mol		6 kJ/mol	-25 kJ/mol	-41 kJ/mol	-9 kJ/mol
Cu	13 kJ/mol	4 kJ/mol	6 kJ/mol		3 kJ/mol	-23 kJ/mol	
Nb	-45 kJ/mol	-23 kJ/mol	-25 kJ/mol	3 kJ/mol		4 kJ/mol	-39 kJ/mol
Zr	-72 kJ/mol	-37 kJ/mol	-41 kJ/mol	-23 kJ/mol	4 kJ/mol		-56 kJ/mol
B	-38 kJ/mol	-33 kJ/mol	-9 kJ/mol		-39 kJ/mol	-56 kJ/mol	

Taula 1.1.1. Entalpies de mescla entre elements

1.2. Justificació del treball

La justificació d'aquesta tesi té com a base els objectius i les aplicacions que a continuació s'exposen. L'estudi d'aquest tipus de materials té una certa importància tecnològica.

1.2.1. Objectius

L'objectiu general d'aquest treball és l'obtenció de nous materials nanoestructurats magnètics tous produïts mitjançant la tècnica de l'aliatge mecànic. Forma part d'un projecte més ampli de desenvolupament d'aquests tipus d'aliatges amb altres tècniques, com les de solidificació ràpida, i la seva posterior molturació i compactació per a l'aplicació a la indústria pulverimetallúrgica. Aquests materials tindran una estructura amorfa i/o nanocristal·lina que comportarà una millora de les seves propietats magnètiques.

Els objectius particulars d'aquest treball són:

- Síntesi d'aliatges de Fe-Ni-Zr-B-(Co), Fe-Nb-B-(Cu), i Fe-Ni-Nb-B mitjançant aliatge mecànic. Es parteix de precursors cristal·lins i es tracta d'obtenir un aliatge bàsicament nanocristal·lí. En concret, es pretén obtenir aliatges:
 - Amb una alta estabilitat tèrmica que afavoreixi posteriors estudis de consolidació.
 - Amb la presència de nanocristalls de reduïdes dimensions o d'una fase amorfa que permeti posteriors tractaments tèrmics per a produir aliatges de nanoestructura controlada.
- Comparació entre les mostres produïdes per aliatge mecànic amb diferents micromolins de les mostres Fe-Nb-B. Els micromolins utilitzats són un P7 i un SPEX 8000
- Estudi de la influència dels diferents precursors i de la quantitat relativa dels mateixos que s'ha utilitzat per a cada mostra, concretament:

- La substitució en els aliatges de Fe-Nb-B de Fe per Ni, tot i que interessa que els aliatges tinguin una alta quantitat de ferro perquè tinguin millors propietats magnètiques.
 - La substitució en els aliatges de Fe-Ni-Zr-B de Fe per Co.
 - La inclusió de Cu en les mostres Fe-Nb-B
 - La comparació entre els aliatges amb Nb i amb Ni-Zr
- Modelització del comportament termodinàmic d'equilibri dels compostos Fe-Nb-B, mitjançant software de minimització de l'energia lliure dels diferents elements.

S'han utilitzat una sèrie de tècniques analítiques per a avaluar l'estabilitat tèrmica i realitzar la caracterització estructural dels aliatges obtinguts.

- Anàlisi de l'estabilitat tèrmica mitjançant anàlisi calorimètrica diferencial (DSC) i termogravimetria (TG). També s'analitzarà la cinètica de cristal·lització mitjançant tractaments isotèrmics i dinàmics.
- Anàlisi morfològic de les diferents mostres per microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i caracterització estructural de les diferents fases presents i de les diferents microestructures obtingudes mitjançant difracció de raigs X (XRD) i microscòpia electrònica de transmissió (TEM) . S'identificaran les diferents fases presents i es calcularan els diferents paràmetres de cel·la, així com la dimensió de les microestructures. L'anàlisi microestructural es complementarà amb algunes mesures d'espectroscòpia Mössbauer de transmissió (TMS).

1.2.2. Aplicacions

La física de materials magnètics és una de les branques de la física que més aplicacions té en el camp de la tecnologia. Les aplicacions d'aquests materials es poden dividir en diverses categories (Vazquez M, 2003):

- Multiplicadors de flux magnètic: Dins d'aquesta categoria s'hi poden incloure transformadors, generadors de corrent, o motors elèctrics. El principi que governa aquest aparells és la llei d'inducció de Faraday, en què en el si del material magnètic es produeix una força electromotriu induïda en produir-se una variació del flux magnètic extern. Per aquest tipus d'aplicacions s'utilitzen

materials magnètics tous, ja que aquests materials es troben sotmesos a processos de magnetització i desmagnetització contínuament. Per tant el material s'ha de poder magnetitzar i desmagnetitzar fàcilment .

- Emmagatzemadors d'energia o d'informació: En un material es pot emmagatzemar energia, per exemple, en forma de camp magnètic. La informació es pot emmagatzemar com a codi binari segons l'espín dels electrons del material. Els materials que realitzen aquesta funció són els imants. El tipus de materials que es comporten d'aquesta manera són magnèticament durs, ja que els materials durs són els que poden emmagatzemar més energia perquè la quantitat d'energia emmagatzemada està directament relacionada amb l'àrea del cicle d'histéresi.
- Sensors: aquest és un camp molt nou en el qual s'està invertint grans esforços actualment. S'acoblen capçals lectors a memòries magnètiques per tal de tenir lectura i emmagatzement en un mateix dispositiu.

Les possibles aplicacions dels materials del treball serien les primeres (Makino A., 1997) ja que es tracta de materials que s'espera siguin magnèticament tous. Evidentment, el present estudi és de caràcter bàsic. El material més utilitzat, per aquest tipus d'aplicacions, és el FeSi. Aquest acer va ser inventat al 1900 per Hadfield, presenta unes propietats adients i un baix cost per a ser utilitzat com a nucli. Altres materials, com el Permalloy, el Finemet, el Supermalloy o d'altres materials amorfs i nanocristal·lins, tenen unes propietats superiors, però el seu elevat cost no els fa aplicables a la producció del mercat de la pulverimetallúrgia. Un mercat que es xifra, en tot el món, en mil milions d'euros l'any (Hernando A, 2001).

1.2.3. Model magnètic dels materials nanocristal·lins

El model aplicable als materials nanocristal·lins i que explica la seves excel·lents propietats magnètiques és el "random anisotropy model" (Alben R, 1978). Per entendre aquest model s'han de tenir clars els conceptes d'interacció d'intercanvi i d'anisotropia magnètica.

La interacció d'intercanvi (Bozorth R.M,1978) és la responsable del comportament ferromagnètic, ferrimagnètic i antiferromagnètic dels materials. L'origen d'aquesta interacció es troba en el principi d'exclusió de Pauli i en les regles de selecció de Hund. Aquests principis de la mecànica quàntica provoquen l'acoblament que existeix entre els espins dels electrons dels àtoms. Aquest acoblament entre espins els força a

alinejar-se en la mateixa direcció. Si els espins són paral·lels, el material presenta ferromagnetisme, si són antiparal·lels, el material presenta antiferromagnetisme. El terme d'intercanvi depèn de l'orientació dels espins i també de la distància entre ells. La interacció d'intercanvi és a curt abast, així no s'aplica la interacció d'intercanvi entre tots els àtoms del material, sinó només entre els veïns més propers. El terme d'intercanvi és un terme isòtrop.

Es pot definir l'anisotropia magnètica com la dependència de l'energia d'un sistema de moments magnètics paral·lels, amb l'orientació d'aquests moments magnètics respecte als eixos característics de la mostra (Hernando, 2001). L'anisotropia magnètica no és més que la constatació que la imantació que pateix un material no és isòtropa, sinó que depèn de la direcció en que s'imanti. L'estructura del material no és la mateixa depenent de la direcció seleccionada, i les propietats magnètiques depenen de l'estructura. Conseqüentment, les propietats magnètiques depenen de la direcció seleccionada. Per tant, l'anisotropia magnetocristal·lina es podria veure com la força que tendeix a fixar la magnetització d'un material en una direcció determinada. L'anisotropia magnetocristal·lina és deguda a l'acoblament espín-òrbita que es produeix entre els espins dels electrons i els seus moments magnètics orbitals. L'acoblament espín-òrbita és menys intens que l'acoblament espín-espín del terme d'intercanvi. El moment angular orbital està acoblat fortament a la xarxa cristal·lina, a diferència de les interaccions espín-xarxa i espín-òrbita, que són més dèbils. En aplicar un camp magnètic extern, l'espín s'hauria d'acoblar amb el camp. Però, en existir l'acoblament de l'espín amb el moment orbital, i com que aquest al mateix temps, està fortament acoblat a la xarxa, l'espín no s'acobla amb el camp. Per aquesta raó, l'anisotropia cristal·lina desafavoreix el ferromagnetisme.

El terme d'anisotropia governa l'amplada del cicle d'histèresi, i per tant el comportament magnètic d'un material. L'anisotropia es controla mitjançant la composició i la microestructura del material. En el present treball, la microestructura es caracteritza per la presència de nanocristalls. Les propietats magnètiques depenen del balanç entre els termes d'intercanvi i d'anisotropia.

Per grans grossos, dins del mateix gra, existeixen diversos dominis magnètics. Aquests grans s'imanten seguint les direccions de fàcil imantació. En aquest cas l'anisotropia magnetocristal·lina (K_1) controla el procés de magnetització.

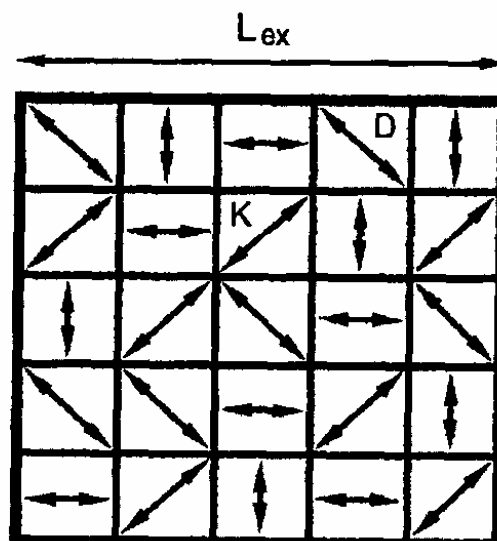
Per grans petits, l'anisotropia és una mitjana de molts nanocristalls i, per tant, és un terme poc important davant del terme d'intercanvi. Per tant, un únic domini magnètic inclou diversos nanocristalls.

La longitud d'intercanvi ferromagnètic descriu el gruix de la zona de transició entre zones amb diferents orientacions de la imantació. Es defineix com:

$$L_0^{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad 1.1$$

On K_1 és la constant d'anisotropia magnètica, i A és el paràmetre d'intercanvi entre grans. Per tant aquesta expressió fa balanç de quin dels dos termes té més importància. Les propietats magnètiques dependran de l'estructura del material. Si l'anisotropia és alta, el terme d'intercanvi no pot competir i els espins s'orientaran i fluctuaran segons els eixos de fàcil imantació. Aquest fet pot frustrar l'ordre ferromagnètic tou, ja que els espins fluctuen. Així, la forma del cicle d'histèresi s'eixampla i s'assembla més al cicle d'un material magnètic dur. Si domina la interacció d'intercanvi sobre l'efecte de l'anisotropia el comportament del material és ferromagnètic tou. Si la longitud de correlació de l'estructura és molt petita, la interacció d'intercanvi, per imposar-se no ha de ser gaire gran. D'aquesta manera pot produir-se un cicle d'histèresi molt estret. Aquest és un tret distintiu d'un material magnètic tou.

Si la longitud de correlació és més gran que la mida dels cristall, es pot aplicar el model d'anisotropia aleatòria (R. Alben, 1978) vàlid per materials amorfs. La idea principal és pot veure en la figura 1.2.3.1. En aconseguir-se que $L_{ex} \gg D$ el terme d'intercanvi domina sobre el d'anisotropia. Conseqüentment, s'obté una configuració ferromagnètica que allunya el moment total dels eixos de fàcil imantació.



Si es tenen nanocristalls s'acompleixen les condicions abans esmentades i, a més la coercitivitat és proporcional a la potència sisena de la grandària del nanocristall i la permitivitat creix com la inversa de la potència sisena de la mida del nanocristall (Herzer G, 1990). Per aquesta raó els materials nanocristal·lins són, majoritàriament, magnèticament tous. L'evolució de la coercitivitat es pot veure a la següent gràfica:

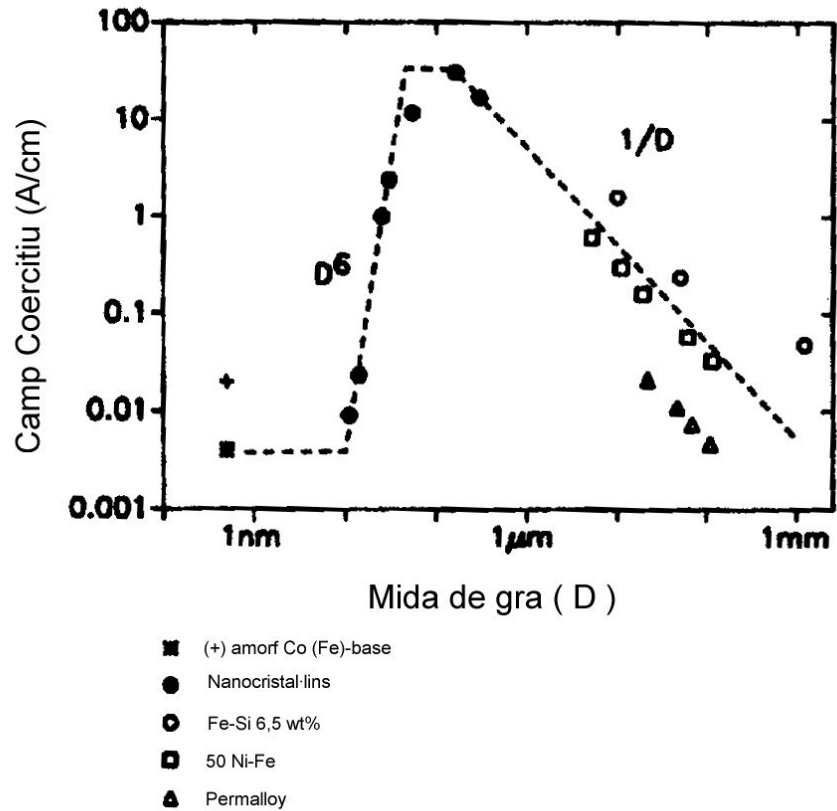


Fig.1.2.3.2. Dependència del camp coercitiu amb la mida de gra. (Herzer G, 1990)

Capítol 2

Tècniques de producció d'aliatges

2.1. Aliatge mecànic

2.1.1. Introducció

L'aliatge mecànic és una tècnica de producció de diferents tipus de materials que consisteix en la mòlta mecànica mitjançant boles d'alta energia de precursors, usualment en forma de pols (Benjamin J.S, 1992). Aquesta tècnica provoca una successió de fractures i soldadures en fred que porten a la síntesi d'aliatges amb diferents propietats. El balanç entre aquests dos processos, així com el tipus de precursors emprats i les condicions experimentals de realització del procés, defineixen les propietats dels materials obtinguts (Gilman P.S, 1983). Els aliatges produïts per aliatge mecànic, normalment, són lluny de l'estat d'equilibri. Les pólvores utilitzades com a precursors del procés, poden ser diferents elements químics barrejats o pólvores prealiades. Els diferents estats de no equilibri produïts poden ser:

- ◆ Solucions sòlides supersaturades
- ◆ Cristalls o quasi cristalls en fase metaestable.
- ◆ Materials amorfs
- ◆ Materials nanoestructurats.

L'aliatge mecànic és una tècnica versàtil que permet assolir diversos objectius (Suryanarayana C, 2001):

- ◆ Producció de materials amb dispersió d'òxids d'alta duresa
- ◆ Increment dels límits de solubilitat sòlida d'un material
- ◆ Refinament de la mida del gra a l'interval nanomètric
- ◆ Síntesi de noves fases cristal·lines o quasi-cristal·lines
- ◆ Desenvolupament de fases amorfes (vidres)
- ◆ Desordenació de compostos intermetàl·lics ordenats
- ◆ Aliatge d'elements amb dificultats per aliar-se
- ◆ Inducció de reaccions químiques a baixa temperatura

D'altres tècniques, com són la solidificació ràpida, la implantació iònica, o la deposició química en fase vapor, poden utilitzar-se per a les mateixes, o si més no semblants, finalitats que l'aliatge mecànic.

2.1.2. Equip experimental

El micromolí (o molí) és l'aparell amb el qual es realitza l'aliatge mecànic. Existeixen diferents tipus de micromolins:

- ◆ Micromolí de pales. Aquest molí consta d'un contenidor que està encaixat en un eix on són fixades diverses pales. L'eix gira i fa moure les boles que són a l'interior del contenidor. Aquest molí és de baixa energia, ja que l'alt nombre de boles que fa servir, no permet que l'energia cinètica de les boles creixi en excés (velocitat de rotació màxima entorn de 250 rpm) (Gilman P.S, 1983). Així, aquest tipus de molí treballa a temperatures d'entre 100 i 200 °C. La capacitat de producció d'aquest tipus de micromolí és molt gran, arribant a produir quantitats de l'ordre del metre cúbic. Per tant aquest tipus de micromolí s'empra en produccions industrials.

- ◆ Micromolí vibratori. El moviment del contenidor es dóna en tres direccions perpendiculars i descriu una trajectòria semblant al símbol de l'infinit. Un micromolí vibratori pot vibrar a unes 1200 rpm i per tant es considera un molí d'alta energia. Les velocitats de les boles a l'interior d'un molí vibratori es mouen al voltant de 3 m/s (Basset D, 1994). La producció d'aquest tipus de micromolins és petita perquè el contenidor té capacitats de l'ordre de 50 cm³ i per tant es sol utilitzar a escala de laboratori (Lu L, 1998)
- ◆ Micromolí horitzontal. Aptes per a la indústria, gràcies al fet que són de gran capacitat. Té un contenidor cilíndric d'un metre de diàmetre que gira sobre el seu eix. La velocitat de rotació és just per sota la velocitat crítica que permet el moviment de les boles, perquè sinó, les boles no tindrien l'efecte percussor sobre els precursors. Es tracta, doncs, d'un molí de baixa energia (Kaczmarek W.A, 1991).
- ◆ Micromolí planetari. S'utilitza normalment a escala de laboratori. El molí consta d'una plataforma giratòria, sobre aquesta plataforma s'emplacen dos contenidors que giren sobre el seu propi eix en el sentit contrari al de la plataforma. Aquest moviment sotmet les boles a una força centrífuga que les fa moure amb una gran energia cinètica, produint-se col·lisions d'alta energia. Atesa la composició dels dos moviments als quals estan sotmesos els contenidors, i tenint en compte que les direccions de rotació són oposades, es produeix una alternança entre les forces centrífugues que provoquen dos tipus de moviment. El primer moviment és de lliscament de les boles per la paret del contenidor. Aquest moviment produeix un efecte abrasiu sobre els precursors. El segon tipus de moviment es produeix quan les boles arriben a una posició on la direcció de la força canvia i no es compensa. Aleshores és quan les boles es mouen d'un cantó a l'altre del contenidor. Aquest moviment produeix un efecte percussor sobre el material. (Gaffet E, 1991)

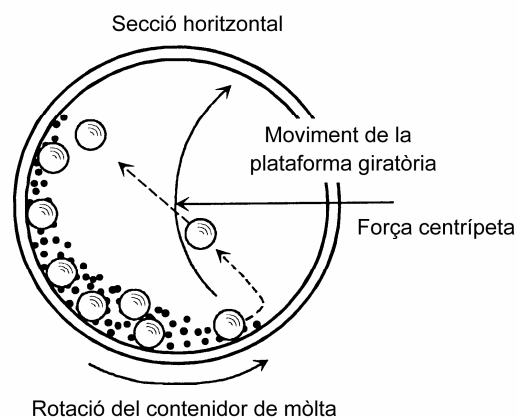


Fig. 2.1.2.1. Secció horitzontal del moviment d'un contenidor d'un micromolí planetari

2.1.2.1 Dispositius experimentals emprats

El grup de recerca en materials de l'UdG disposa d'un micromolí planetari model Pulverisette 7 (P7) i d'un micromolí vibratori model SPEX 8000M (SPEX). Ambdós molins s'han utilitzat en la producció de materials per aquest treball.

El micromolí planetari P7 té les següents especificacions tècniques:

- *Velocitat de rotació:* El P7 permet la selecció de diferents velocitats de rotació en un rang que abasta des de 10 rpm fins a 800 rpm amb un pas de 10 rpm.
- *Temps de treball:* El temps de treball es determina segons les necessitats de l'usuari. El P7 disposa d'un controlador del temps que permet el funcionament per cicles. L'usuari programa els temps de funcionament i els temps de pausa. El P7 permet la repetició d'aquest cicle de funcionament-pausa fins a un màxim de 99 vegades.
- *Mode de funcionament:* El P7 permet el gir de la plataforma en les dues direccions.

Tots aquests paràmetres estan controlats per un microprocessador, les funcions del molí P7 es mostren en una zona de comandament digital molt senzilla d'utilitzar.

El micromolí vibratori SPEX ha estat modificat per facilitar-ne el seu ús (Meuleman B, 2004). Les modificacions afecten la velocitat de rotació i el temps de treball. El SPEX té les següents especificacions tècniques:

- *Velocitat de rotació:* El SPEX permet la selecció de diferents velocitats de rotació, aquesta és una de les modificacions introduïdes. La velocitat de treball, però és la més alta possible per tal de realitzar una mòlta el més energètica possible.
- *Temps de treball:* L'altra modificació introduïda és la possibilitat d'efectuar cicles de treball com en el P7. El SPEX de sèrie sols permet la utilització del micromolí durant un temps màxim de 100 minuts i sense la possibilitat de realitzar pauses intermèdies. La modificació permet realitzar fins a 120 cicles de pausa-funcionament i temps de mòlta i/o pausa de 30 minuts.
- *Mode de funcionament:* El SPEX només permet el moviment en un sentit i reproduceix el moviment en forma d'infinít.

Unes fotos d'ambdós micromolins emprats es poden veure a continuació:



a)



b)

Fig. 2.1.2.1.1. Fotografies molins emprats. a) P7, b) SPEX

2.1.3. Paràmetres controladors del aliatge mecànic

Existeixen diferents paràmetres que controlen el procés de mòlta i, en certes ocasions, aquests paràmetres estan relacionats entre ells. Segons la combinació dels paràmetres experimentals que s'esculli l'aliatge resultant de l'aliatge mecànic i/o les seves propietats seran diferents (Suryanarayana C, 2001). Els paràmetres tenen una menor o major influència en el resultat de la mòlta en funció del tipus d'aliatge produït. El paràmetres principals són:

- Propietats dels precursors
- Temperatura de mòlta
- Atmosfera de mòlta
- Medi de mòlta
- Energia associada a la col·lisió
- Agents controladors del procés (PCA)

2.1.3.1. Propietats dels precursors

Els precursors, normalment, són elements senzills i/o compostos en forma de pólvores. Segons les propietats dels precursors s'obtenen diferents tipus d'aliatges. La propietat determinant en el comportament de l'aliatge és la capacitat dels precursors per experimentar deformació plàstica, és a dir, la seva ductilitat (Suryanarayana C, 2001). Si els precursors són dúctils, el procés predominant serà la soldadura en fred, en canvi, si els precursors són fràgils, el procés predominant serà la fractura. La combinació dels diferents tipus d'elements és molt important. Les diferents combinacions poden ser:

- dúctil-dúctil: En aquest cas predomina clarament la soldadura, ja que el tipus de tots dos precursors l'afavoreixen (Benjamin JS, 1974). Així es forma un material conglomerat amb una estructura laminar que es va homogeneïtzant a mesura que s'incrementa el temps de mòlta.
- dúctil-fràgil: L'aliatge depèn de la solubilitat del material fràgil en el material dúctil. Si el fràgil és soluble, aquest queda dissolt en la matriu del material dúctil ja que el fràgil en fracturar-se pot difondre's a través del dúctil. Aleshores, es forma un aliatge per dissolució sòlida (Gilman PS, 1983).
- fràgil-fràgil: Encara que per la naturalesa dels precursors no domini la soldadura, el material pot esdevenir un aliatge. En produir-se fractura repetidament en els precursors, s'arriba a una situació en què les partícules no es poden trencar més i passen a comportar-se dúctilment (Harris CC, 1967).

La mida de les partícules depèn de les hores de mòlta a les que s'ha sotmès el material, i del balanç entre la fractura i la soldadura en fred (Lee P.S, 1988)

2.1.3.2. Temperatura de mòlta

Com a resultat dels continus xocs de les boles amb les parets i el material, es produeix una transferència d'energia de les boles al material i al contenidor. Una petita part de l'energia cinètica de les boles es transforma en energia de transformació estructural del material, mentre que la part més important es dissipa en forma d'energia tèrmica. Aquesta energia tèrmica provoca un augment de la temperatura en el contenidor, fet

que pot provocar, depenent de la temperatura d'inici del procés, un procés de transformació (p.ex. una cristallització total o parcial del material) (Kaloshkin S.D, 1997). Un augment de la temperatura de mòlta, també provoca un augment de la grandària dels grans (Hong L.B, 1994). L'increment de la temperatura afavoreix la difusió amb la consegüent homogeneïtzació i/o aliat de la pols. Per a evitar l'augment excessiu de temperatura es poden realitzar diverses accions:

- ✓ Utilitzar un bany tèrmic de nitrogen líquid per a refredar el sistema (Koch CC, 1993)
- ✓ Utilitzar un temporitzador que controli del funcionament del micromolí. Programant una successió de processos de mòlta i de pauses. Aquestes pauses permeten el refredament del sistema (Takacs L, 2002).

En les nostres experiències hem utilitzat aquest darrer sistema de control de la temperatura.

2.1.3.3. Atmosfera de mòlta

Es controla l'atmosfera per evitar l'oxidació del material, així com la contaminació provinent de l'atmosfera (Gilman, 1981). L'aliatge mecànic indueix reaccions entre sòlid i gas. Existeixen dos mètodes per reduir aquests efectes:

- ✓ Atmosfera controlada dins el contenidor. S'introdueix un gas a l'interior del contenidor de mòlta. Depenent del tipus de gas el resultat de la mòlta pot canviar (Miki M, 1992). En el nostre cas, i normalment, s'utilitza argó d'alta puresa, però també es poden utilitzar altres tipus de gas com és heli o nitrogen. La utilització de nitrogen afavoreix la formació de nitrurs, que es formen a una temperatura al voltant dels 700 °C. Un cop establerta l'atmosfera controlada, es segella el contenidor amb tefló. El problema és que aquest segell no sigui òptim. També es pot segellar amb una anella que certes cases comercials posen com a complements per als contenidors.
- ✓ Un altre mètode és fer el buit dins el contenidor (Zhou G.F, 1995). Aquest mètode redueix la contaminació de l'atmosfera inerta .

2.1.3.4. Medi de mòlta

El medi de mòlta és un factor determinant en la contaminació (Suryanarayana C. 2001) que engloba els contenidors i les boles. Com a conseqüència dels xocs d'alta energia que es produeixen dins els contenidors, es poden despendre agents contaminants tant de les boles com de les parets del contenidor. La contaminació procedent del medi es veu influïda per dos factors:

- ✓ Les relacions entre el material i el medi. Segons aquestes relacions pot haver-hi més o menys fregament o afinitat química entre el material i el medi, cosa que indueix més o menys contaminació.
- ✓ Intensitat de mòlta: A més intensitat, més probable és la contaminació en ser els xocs d'alta energia.

2.1.3.5. Energia mitjana de col·lisió en el procés de mòlta

Aquest factor és fonamental en l'obtenció d'aliatges, en el seu grau d'homogeneïtzació, el grau d'amorfització, la microestructura...L'energia mitjana de col·lisió està influïda per molts factors controlables externament. Aquests paràmetres són els següents:

- Freqüència de rotació o vibració
- Raó en pes entre boles i pols
- Empaquetament de boles

Aquests paràmetres controlen altres paràmetres intermedis com ara, la intensitat de mòlta, el recorregut lliure mitjà de les boles o la freqüència de col·lisions.

Hi ha altres paràmetres que poden influir en aquests mateixos, com són la selecció del tipus de molí a més d'altres que se seleccionen segons les propietats buscades en el material.

2.1.3.5.1. Freqüència de rotació

Aquest és un paràmetre seleccionable externament a l'hora de realitzar l'aliatge mecànic. La freqüència de rotació (Ω) és clau en la intensitat de mòlta. La intensitat de mòlta està controlada tant per la freqüència i radi de rotació del plat (Ω , R), com per la

freqüència de rotació i el radi del contenidor (ω, r). En els models d'aliatge mecànic aquests paràmetres són essencials (Gaffet E, 1990).

Lògicament, a una major freqüència de rotació, major intensitat de mòlta i major energia mitjana per col·lisió. Això no implica que sempre s'hagi de treballar a una intensitat elevada. Existeix un valor límit de la freqüència de rotació per sobre de la qual les boles, en comptes de moure's pel contenidor i afavorir l'aliatge mecànic, es mantenen fixes a la paret pel fet que la força centrífuga és molt superior al pes de les boles. Per tant, s'ha de treballar a freqüències de rotació per sota d'aquest valor líndiar (Suryanarayana C, 2001).

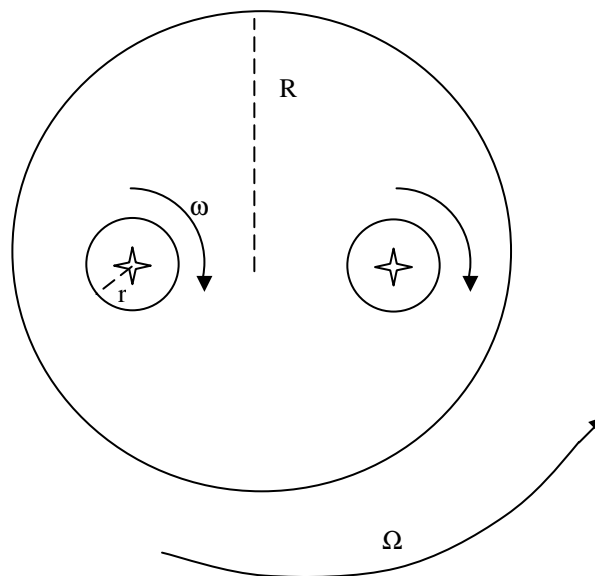


Fig. 2.1.3.5.1.1. Esquema del moviment de rotació d'un molí planetari

Depenent també de la intensitat de mòlta, la temperatura serà més o menys elevada. Així, si la intensitat de mòlta és molt elevada la temperatura pot créixer molt, en canvi, si és molt baixa, el temps de mòlta pot fer-se molt llarg i no arribar per exemple a amorfitzar el material (Abdellaoui M, 1995).

L'estat final del material depèn en gran mesura de la intensitat de mòlta, i aquesta de les freqüències de rotació del contenidor i el plat. En la gràfica següent es pot veure la influència de la intensitat de mòlta sobre l'amorfització de $Ni_{10}Zr_7$ (Martin G, 1990)

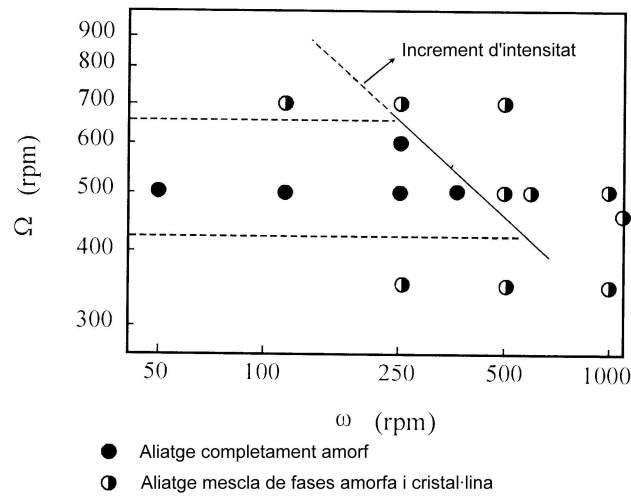


Fig.2.1.3.5.1.2. Estructura del Ni-Zr per diferents freqüències de rotació.

Segons es pot observar la figura anterior, per sobre de 675 rpm no hi ha estat amorf ja que estem per sobre la intensitat llindar, i per sota de 425 rpm tampoc ja que no hi ha suficient energia per amorfitzar.

2.1.3.5.2. Ratio en pes entre boles i pols (BPR)

Aquest paràmetre dóna una idea del contacte que hi pot haver entre les boles i la pols. Quantes més boles hi ha, més alt és el BPR, per tant, a BPR més alts, el temps de mòlta sol ser més curt. (Suryanarayana, 1992). Evidentment, també influeix el grau d'emplenat del contenidor, és a dir la quantitat de mostra. Si el contenidor és molt ple, la mòlta pot esdevenir poc efectiva per l'empaquetament de les boles i la pols. S'ha d'arribar a un compromís entre el nombre de boles i la quantitat de material per tal d'optimitzar el temps de mòlta i fer-lo més curt. Si la freqüència de col·lisió augmenta, l'energia transferida al material augmenta i l'aliatge es produeix més ràpidament.

Normalment, en un micromolí planetari el BPR de treball es situa entre el 5:1 i 20:1. Nosaltres hem fet servir un BPR entorn d'un 5:1. Depenent del tipus de micromolí es farà servir un BPR o un altre. Així, alguns valors usuals a la bibliografia són: Per molins de petita capacitat, com pot ser un SPEX, s'utilitza 10:1 (Clark CR, 1997) , mentre que un de gran capacitat com pot ser un horitzontal pot fer servir 50:1 o 100:1 (Tanaka T, 1992).

BPR també té influència en el recorregut lliure de les boles ja que a un major nombre de boles, en ser el volum del contenidor fix, les boles reduiran el seu recorregut lliure i, per tant, l'energia en el xoc serà inferior.

2.1.3.5.3. Empaquetament de boles

Aquest paràmetre està relacionat amb l'anterior i té influència sobre els dos factors intermedis que s'han descrit a l'apartat anterior, el recorregut lliure mitjà de les boles i la freqüència de xoc. Com més alts siguin aquests dos factors, més alta serà l'energia mitjana de col·lisió.

L'empaquetament de les boles és un paràmetre que indica quin volum és ocupat pel material i les boles. Normalment, s'utilitza un empaquetament entre $\frac{1}{2}$ i $\frac{1}{3}$ del volum del contenidor. Com més gran és el empaquetament, més petit és el recorregut lliure i la freqüència de xoc, ja que les boles tenen menys espai per moure's. Si l'empaquetament és molt baix, les boles es poden moure fàcilment però la freqüència de xocs es fa més petita perquè es produeixen menys xocs.

2.1.3.6. Agents controladors del procés (PCA)

Els agents controladors del procés (PCA, process control agent) són materials de diferents tipus que poden estar en estat sòlid, líquid o gas que s'utilitzen per a equilibrar els processos de soldadura en fred i fractura. Quan es produeix un procés d'aliatge mecànic, si els materials són dúctils, la soldadura en fred es produeix en excés. Alguns agents limiten la soldadura en fred de forma que s'evita la formació de grans conglomerats, i es redueix la mida del material. Com es pot observar a la figura 2.1.3.6.1, la grandària de les partícules es redueix significativament en afegir el PCA en el cas de la molturació de coure pur (Harris A.M, 1993)

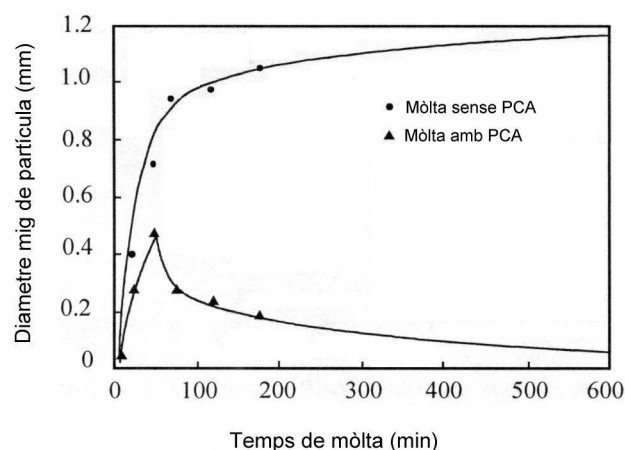


Fig. 2.1.3.6.1. Influència de la inclusió de PCA sobre la grandària de les partícules

Alguns agents controladors són absorbits per la superfície de la pols i redueixen la tensió superficial del material. D'aquesta forma el contacte net entre les partícules no es produeix i es dificulta el procés de difusió i soldadura en fred (Gilman P.S, 1983).

La utilització d'agents controladors és una font important de contaminació. Com a conseqüència de l'increment de temperatura que es produeix dins del contenidor, els elements que s'han afegit com a PCA reaccionen i formen carburs, hidrurs etc.... i per tant produeixen contaminació de la mostra (Arnhod V, 1988).

Existeixen molts tipus de PCA. Els més freqüents són els orgànics, com poden ser l'àcid estearic (Liang G, 1996), l'heptà (Ameyama K, 1995) o l'etil acetat (Froyen L, 1995),

Aquests PCA tenen una temperatura d'ebullició baixa i, per tant, moltes vegades es volatilitzen. Això pot ser bo perquè redueix la contaminació, però també, a vegades, pot resultar contraproduent ja que si s'acaba el PCA abans de la finalització de la mòlta, es formaran conglomerats de gran diàmetre. També hi ha altres tipus de PCA com poden ser PCA de pols metàl·lica o de pols ceràmica (Suryanarayana C, 2001).

La quantitat d'agent controlador també és important, ja que, segons la quantitat que s'utilitza, les fases que es poden formar en el material poden ser diferents (Lu L, 1998). La quantitat a utilitzar depèn de tres factors:

- Facilitat de soldadura entre els precursors
- Estabilitat del PCA utilitzat
- Quantitat de pols i eines utilitzades

També depenent del temps de mòlta, la grandària de les partícules serà diferent. En incrementar-se el temps, la grandària de les partícules dependrà de l'equilibri entre la soldadura i la fractura. La grandària de les partícules tendeix a augmentar si la quantitat de PCA és per sota d'un límit crític i tendeix a disminuir si està per sobre d'aquest límit. Si estem per sobre d'aquest límit (PCA en excés) es pot evitar la formació de nous materials tot i tenir una mida de gra molt petita (Weber JH, 1990).

2.1.4. Mecanismes de l'aliatge mecànic

El fenomen físic en que es basa l'aliatge mecànic és la difusió. Durant el procés d'aliatge mecànic es transfereix l'energia cinètica de les boles al material en forma d'energia interna. Aquesta energia permet la mobilitat dels àtoms i provoca la creació de defectes i del material i provoca la creació de defectes les transformacions estructurals sofertes pels materials.

2.1.4.1. Difusió

La difusió és el moviment dels àtoms a través del material produïda per les diferències de concentració que hi existeixen. La difusió tendeix a equilibrar les concentracions en els diferents punts de la mostra. Existeixen diferents mecanismes de difusió regits per les lleis de Fick:

- Difusió per vacants
- Difusió intersticial
- Difusió intersticial desajustada
- Difusió per intercanvi o en anell

També és possible realitzar una descripció de la difusió:

- Difusió volumètrica: es dona a través de l'estructura cristal·lina. Atès l'alt grau d'empaquetament, l'energia d'activació per aquest tipus de difusió és alta. Es tracta d'una difusió lenta.
- Difusió per les interfícies de gra. Aquest tipus de difusió té lloc per les interfícies de gra. És la responsable del creixement dels grans i és una difusió amb una energia d'activació més baixa que l'anterior perquè la densitat a les interfícies de gra és inferior que a l'interior dels grans.
- Difusió superficial. Com el seu nom indica, té lloc per la superfície del material. Aquesta és la difusió més fàcil i que posseeix una energia d'activació més baixa. Això és conseqüència del fet que a la superfície, el grau d'empaquetament és el més petit de tots els casos possibles. Aquest tipus de difusió està regida per la reducció de l'energia de superfície i, per tant, tendeix a reduir la superfície dels grans i a fer més petites les esquerdes i els defectes del material.

La difusió superficial és el tipus de difusió que normalment es dona en el procés d'aliatge mecànic (Lu L, 1998).

L'aliatge mecànic és una successió de soldadures en fred i fragmentacions del material. La difusió produeix el creixement dels grans, la soldadura per difusió, entre d'altres efectes com l'augment de la solubilitat o la formació d'aliatges. És per aquesta raó que la tècnica de l'aliatge mecànic es basa en aquest fenomen físic.

Existeix un tipus de reacció anomenada SSAR (solid state amorphization reaction) que són reaccions en estat sòlid que estan controlades per mecanismes de difusió. Aquestes reaccions tenen lloc durant el procés d'aliatge mecànic. La fase amorfa nuclea a les interfícies de gra del Zr/Nb. Per la formació d'aquesta fase amorfa, el ferro difon, de forma intersticial, per l'estructura del niobi (Greer A.L, 1993). Per la formació d'aquesta fase amorfa s'han d'acomplir dues condicions.

- La primera condició es basa en el fet que la difusió s'ha de produir de forma asimètrica. Aquest fet significa que un dels dos elements ha de difondre per l'estructura de l'altre element molt més ràpid del que ho fa aquest segon element per l'estructura del primer. Una de les causes més importants en l'asimetria de la difusió dels diversos elements és deguda a la seva diferència de massa atòmica. Els àtoms de massa petita tenen una mobilitat superior als àtoms de massa superior.
- La segona condició és que aquesta reacció es pot produir gràcies a, la gran i negativa, calor de mescla entre els components (Shwarz R.B. 1983)

Cal destacar que aquestes dues condicions es compleixen a les 3 regles d'or de la formació d'amorfs postulades per Inoue (Inoue, 1996a).

2.1.4.2. Paràmetres influents en la difusió produïda en l'aliatge mecànic

2.1.4.2.1. Energia d'activació

La difusió és un procés activat energèticament, cosa que significa que s'ha de transferir un cert nivell d'energia al material. Un cop s'ha arribat a aquest nivell, és quan s'activa la difusió. Habitualment, l'energia utilitzada és l'energia tèrmica i s'obté

escalfant el material. En el procés d'aliatge mecànic l'energia és energia mecànica i prové de l'energia cinètica del moviment de les boles.

Segons la intensitat de mòlta sobre el material, hi dominarà un o un altre tipus de difusió. En aliar mecànicament, es creen defectes (vacants i dislocacions) com a conseqüència de la gran deformació plàstica a la qual es sotmet al material. En aquests defectes s'emmagatzema l'energia que provoca la difusió. Un cop s'ha emmagatzemat prou energia per superar la barrera de potencial necessària per produir el moviment de dislocacions i dels àtoms, es produeix la difusió. En disminuir l'energia d'activació, es facilita la difusió dels àtoms.

2.1.4.2.2. Temperatura

Com més alta sigui la temperatura, més energia tindran els àtoms per moure's i més ràpida serà la difusió. Aquest factor és menys important que l'energia d'activació perquè en el procés de mòlta no s'aconsegueixen temperatures prou altes com per influir significativament en la difusió. L'augment de la temperatura en el procés de mòlta és degut a la fricció durant les col·lisions i a la deformació plàstica (Schwarz R.B, 1986)

2.1.4.2.3. Grandària dels cristalls

L'energia que es pot emmagatzemar en els defectes depenent de la grandària del cristall (Fecht H.J ,1994). Es produeixen dos comportaments clarament diferenciats segons la grandària del cristall. Per sota del límit nanomètric (50-100 nm), la deformació en el material és més gran que quan som per sobre d'aquest límit. D'altra banda, l'energia emmagatzemada és molt superior quan som per sota del límit nanomètric. Aquesta energia és la que provoca els canvis estructurals.

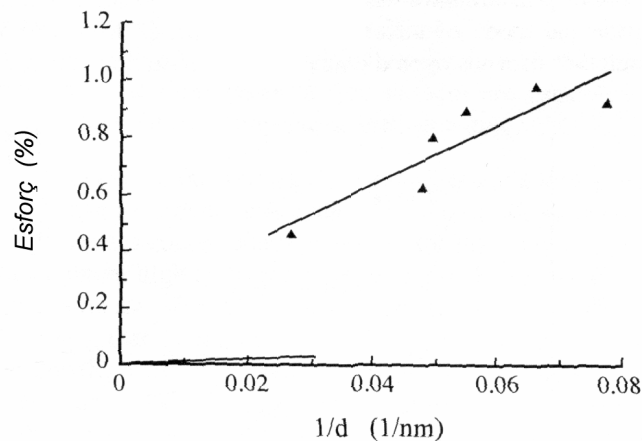


Fig. 2.1.4.2.3.1. Esforç a l'interior del gra depenent de l'invers de la grandària del gra (Lu L, 1998).

Els aliatges amb cristalls nanomètrics tenen una difusivitat molt superior ja que presenten una gran quantitat de fronteres de gra que faciliten la difusió (Suryanarayana C, 1990). La difusió es produeix perquè el procés d'aliatge mecànic forma microesquerdes que s'allunyen de la posició de mínima energia i tenen molta energia de superfície. Per tendir a mínima energia i reduir la superfície es produeix la difusió cap a les microesquerdes.

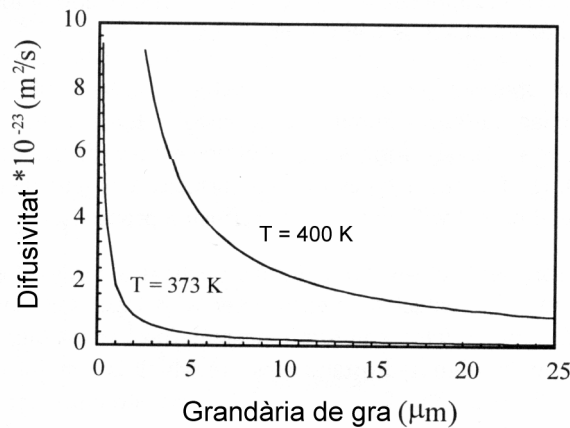


Fig.2.1.4.2.3.2. Evolució de la difusivitat segons la grandària del gra a diferents temperatures (Lu L, 1998)

2.2. Solidificació ràpida

2.2.1. Introducció

La solidificació ràpida és la base d'un conjunt de tècniques de producció d'aliatges que a partir de elements en fase líquida o en fase vapor, produeix un aliatge en estat sòlid amb un refredament molt ràpid del material. Aquest refredament tant ràpid provoca que la difusió dels àtoms, habitualment, resulti incompleta i aquests, no tinguin temps de situar-se a les seves posicions d'equilibri. Per tant, l'estat resultant del material és un estat metaestable. Aquest estat metaestable correspon sovint un material d'estructura amorfa, o fins i tot, una fase cristal·lina que no correspon a l'estat de mínima energia lliure. La producció de vidres es justifica si s'observa el diagrama d'entalpia d'un material qualsevol a pressió constant.

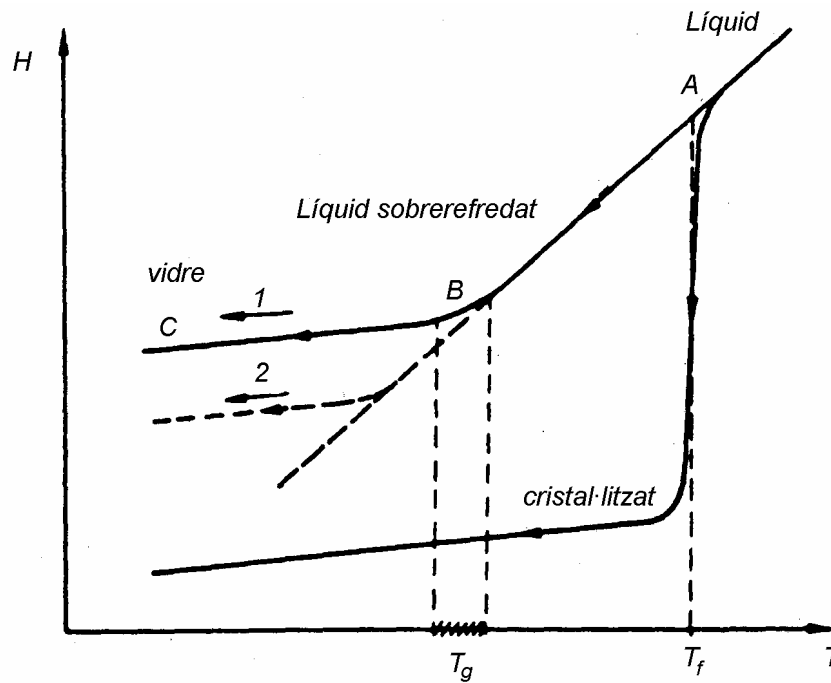


Fig. 2.2.1.1. Variació de l'entàlpia amb la temperatura durant el refredament d'un material a pressió constant

A partir de l'estat líquid, si es redueix la temperatura per sota la temperatura de fusió (T_f) el material solidifica, normalment tendeix a l'estat de mínima energia. Com es pot veure a la gràfica, l'estat de mínima energia és l'estat cristal·lí. La transformació en sòlid requereix de cert temps, doncs els processos de nucleació i creixement de la fase cristal·lina s'han de desenvolupar. Si es refreda molt ràpidament, no dóna temps a que es produeixin aquests processos de nucleació i creixement, i per tant la fase que es pot produir serà la fase vítria o amorfa, que presenta una energia lliure més alta que la fase cristal·lina.

Abans que es produeixi aquesta fase el líquid es transforma en líquid sobrefredat. Aquesta fase té la densitat d'un sòlid, però la capacitat calorífica d'un líquid. El líquid sobrefredat es transforma en vidre si es redueix la temperatura per sota de la temperatura de transició vítria (T_g). A partir de la temperatura de transició vítria, la capacitat calorífica del material, és la d'un sòlid. La zona de transició vítria depèn de la velocitat de refredament. A major velocitat de refredament s'incrementa la temperatura a la qual té lloc la transició vítria. D'aquesta manera, controlant la velocitat de refredament es poden obtenir vidres amb diferents característiques amb les mateixes condicions de pressió i temperatura.

Els inicis de la solidificació ràpida, com ja s'ha comentat al capítol introductori, es situen a principis dels anys 60 quan Duwez (Duwez P, 1960) va produir els primers

vidres metàl·lics per solidificació ràpida. La producció de vidres, si considerem vidres com a materials d'estructura amorfa, era coneguda anteriorment al treball de Duwez (eren coneguts els vidres d'òxid o els calcogenurs). No va ser, però, fins al 1960, que la millora de les possibilitats tecnològiques, va permetre arribar a velocitats de refredament de l'ordre de 10^6 K/s i per tant, la possibilitat de produir vidres metàl·lics.

2.2.2. Equip experimental

Les tècniques experimentals de solidificació ràpida es poden dividir en 3 tipus de mètodes segons les característiques experimentals de producció (Jones H, 1998):

- *Tipus gota*: Aquest tipus de mètode es basa en l'atomització del material fos en estat líquid, que es transforma en diminutes gotes per la tensió superficial. Les gotes solidifiquen ràpidament al xocar amb un substrat molt bon conductor del calor. La tècnica presenta una distribució molt diversa en quant a formes i grandàries de les partícules solidificades en incrementar la pressió del flux que es fa servir per atomitzar, la distribució de grandàries tendeix a fer-se més petita (Anderson I.E, 1991)

- *Tipus giratòria*: En el present treball s'ha utilitzat un aparell de roda freda (melt spinning) per a produir les cintes estudiades. Aquest mètode es basa en la solidificació d'un petit raig de material en estat líquid. Aquest raig xoca amb una roda freda molt ben polida que gira a unes desenes de metres per segon. El raig solidifica i es forma una cinta de 10-50 μm de gruix i uns quant mil·límetres d'ample. Dins d'aquest tipus de mètode s'hi pot incloure diferents tècniques:
 - "single roller - Melt Spinnig" (Willard M.A, 2000)
 - "Twin Roller Technique" (Woltz S, 2004)
 - "Planar flow casting" (Duhaj P, 2001)
 - "Melt-extraction" (Katsuya A, 1997)
 - "Rotating water bath" (Olofinjana A.O,1995)

Les referències citades per cada una de les tècniques corresponen a exemples d'aplicació d'aquestes tècniques.

- Tipus superfície fonedissa: Aquest tipus de mètode consisteix en fondre la superfície d'un material en forma de "bulk" parcialment. La part que no ha estat fosa, actua com a font freda i solidifica ràpidament el material fos. Mitjançant aquest tipus de tècnica es poden assolir velocitats de refredament de l'ordre de 10^{10} K/s (Von Allmen M, 1984)

2.2.2.1. Dispositiu experimental de "Melt Spinning"

Aquesta és una de les tècniques més comuna i senzilla per a produir vidres metàl·lics en forma de cinta de amb una longitud de diversos metres. L'equip de "melt spinning" utilitzat és el que disposen al grup de Física de Materials I de la Universitat Autònoma de Barcelona. Aquest equip fou dissenyat a la Universitat de Leeds i posteriorment optimitzat dins del propi grup de la UAB (Diego J.A, 1988). L'equip consta de les parts següents:

- *Forn d'inducció*: El forn utilitzat és el model GI8kW de la casa comercial AEM. Aquest forn té una potència màxima de 8kW i es regula amb un potenciòmetre amb una freqüència de sortida de 450 kHz. El forn d'inducció és un generador de corrents de Foucault d'alta freqüència que està connectat a una espira calefactorsa de coure de 8 voltes. L'espira està refrigerada en el seu interior per un flux d'aigua i també, allotja al seu interior un tub de quars de punta cònica amb un diàmetre interior de 14,1 mm. El tub de quars és tancat de la punta i se li obre un orifici d'un diàmetre aproximat de 0,5-0,6 mm amb paper de vidre. Aquesta és la mida idònia per tub perquè si la grandària fos més petita, el líquid no sortiria per la punta per tensió superficial. El tub de quars conté la mostra en forma de pastilla. La pastilla s'ha de fondre per tal d'injectar el material fos sobre la roda freda.
- *Sistema de buit*: Aquest mòdul consta d'una bomba de buit Trivac, capacitada per arribar a un buit de $2,83 \cdot 10^{-2}$ mbar. És important aconseguir un bon nivell de buit per tal d'eliminar la presència d'oxigen a l'interior de la campana i evitar la formació d'òxids i plasmes. Per aconseguir un bon buit es realitzen tres purgues que eliminen, en gran mesura, l'oxigen a l'interior de la campana. També es realitza el buit durant un dia per tal d'assegurar una bona atmosfera de treball. El buit es realitza a l'interior de les campanes de vidre, dins de les quals s'allotja el mòdul de la roda freda.

- *Sistema d'injecció i control de l'atmosfera:* El sistema de gasos consta de dos tipus de gasos: heli i argó. L'argó s'utilitza per accelerar la roda i s'injecta a una pressió de 0,2-0,5 bars. S'utilitza argó per tal d'evitar la formació de compostos amb el material solidificat. L'argó també s'utilitza, en aquest cas amb una pressió de 1,1 bars, en un mòdul adjacent que evita que la cinta formada xoqui contra la campana. Aquesta pressió és l'òptima per una velocitat de 75 rev/s per tal d'evitar el xoc contra la campana i que la cinta tampoc xoqui contra la roda. L'heli s'utilitza per produir una sobrepressió de 0,8-0,9 bars a l'interior del tub de quars. Aquesta sobrepressió es realitza per injectar el material fos sobre la roda freda. El sistema d'injecció s'activa amb una electrovàlvula que funciona amb aire comprimit. L'electrovàlvula està connectada a un interruptor que acciona l'usuari quan creu que el material té una viscositat adequada i la velocitat de la roda és la desitjada. En accionar l'interruptor s'introdueix heli dins del tub de quars que injecta el material sobre la roda freda. L'electrovàlvula també controla el flux d'argó del mòdul de la roda freda que evita el xoc amb les parets de la campana

- *Mòdul de la roda freda:* Aquest mòdul consta d'una roda d'alumini recoberta amb una capa de coure polit. L'alumini s'utilitza per la seva baixa densitat que permet arribar a altes velocitats i el coure s'utilitza per la seva gran conductibilitat tèrmica que permet refredar a gran velocitat. Aquesta roda, de 149,5 mm de diàmetre exterior, un amplada de 29,8 cm de superfície i 1,7 mm de gruix de la capa de coure, presenta a una cara, un gravat per accelerar-la, i a l'altre cara té quatre punts de diferents colors que permeten mesurar la velocitat de la roda mitjançant un estroboscopi. La velocitat màxima de la roda és de 100 rev/s. La capa de coure ha d'estar ben polida per tal d'evitar que els defectes de la superfície actuïn com a centres de nucleació heterogènia. El polit de la roda es realitza amb pasta de diamant que abasta dels 15 µm fins als 0,25 µm. La roda s'ha de mantenir en buit una vegada polida per tal d'evitar al màxim l'oxidació del coure.

Un esquema d'un aparell de roda freda es pot veure a la figura següent:

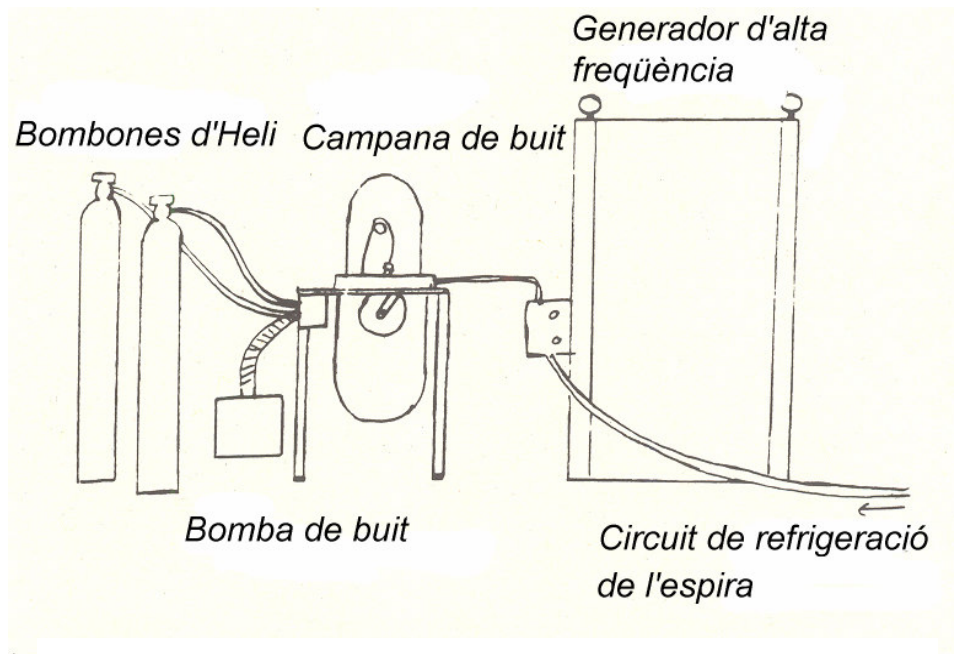


Fig. 2.2.1.1.1. Esquema general d'un equip de solidificació ràpida per roda freda

En aquest esquema es poden veure els diferents components de l'equip de solidificació ràpida. Un detall del sistema de la roda freda es pot veure a la gràfica següent:

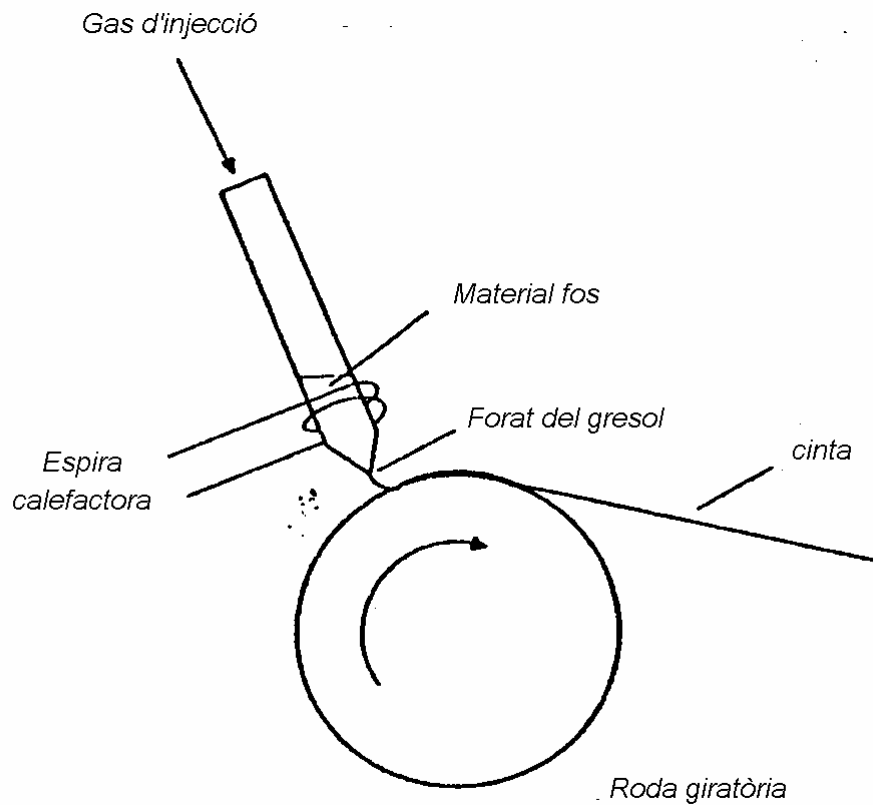


Fig. 2.2.2.1.2. Detall de la roda freda

Una fotografia de l'equip utilitat a la UAB es pot veure a continuació:

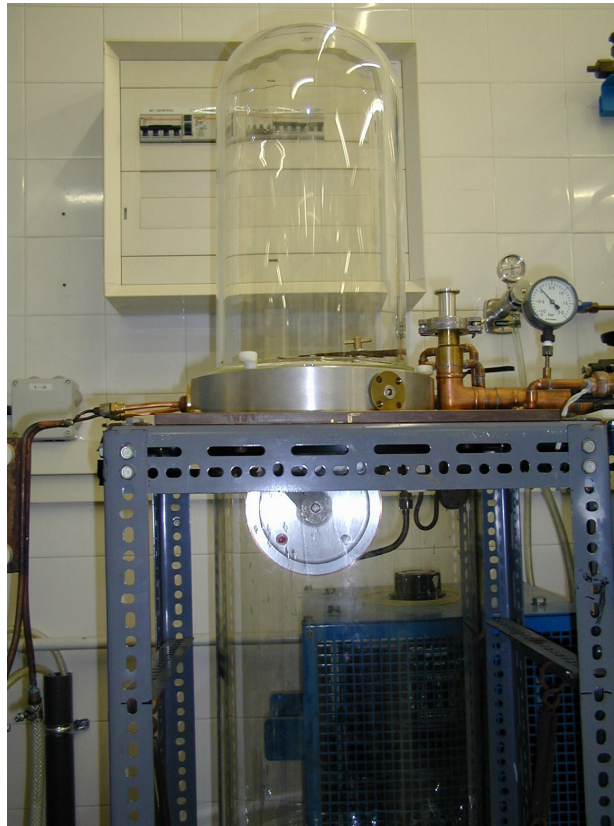


Fig. 2.2.2.1.3. Fotografia de l'equip de solidificació ràpida emprat

2.2.2.2. Paràmetres controladors en un equip de “melt spinning”

Bàsicament els paràmetres que controlen el procés de producció de les cintes són:

- *Velocitat de la Roda:* La velocitat de la roda determina, en bona part, la velocitat de refredament del material. A major velocitat de la roda, major és la velocitat de refredament (Cantor B, 1991) La velocitat de la roda es mesura mitjançant un estroboscòpi i utilitzant el teorema de Nerst. La velocitat obtinguda depèn de molts factors com són la pressió de l'heli que accelera la roda, el fregament de l'eix amb els coixinets o l'atmosfera a l'interior de la campana de buit.
- *Sobrepessió a l'interior del tub:* Aquesta sobrepessió determina la petita “bassa” que es forma al contactar el líquid amb la roda. La formació d'aquesta bassa és molt important pel temps de contacte entre el material i la roda i per

tant apart de la velocitat. Aquest factor, també influeix en la velocitat de refredament

- *Distància entre el tub i la roda:* Aquest factor té el mateix tipus d'influència que l'anterior. És molt difícil de controlar i mesurar per la disposició de l'equip i la forma cònica del gresol de quars. La distància sol variar entre 2-5 mm. Una distància òptima de treball serien uns 2-3 mm. L'ús d'una distància major fa que es pugui produir un contacte inhomogeni entre la roda i l'aliatge fos.

2.2.3. Mecanisme de solidificació ràpida.

La solidificació ràpida és una tècnica basada en refredaments molt ràpids, entenent com a molt ràpid que el temps que transcorre entre l'inici de la solidificació, amb l'aparició del front de solidificació, i el final de la solidificació és de l'ordre de nanosegons. Aquest front de solidificació té una velocitat de propagació molt ràpida. La solidificació ràpida ocorre com a resultat de l'acoblament entre l'extracció de calor i el transport de la calor requerida per tal que el front de solidificació es propagui. Existeix una competició entre les diferents fases que es podrien formar. Si la velocitat de refredament es prou ràpida per evitar la nucleació i el creixement de la fase cristal·lina estable, es forma la fase metaestable.

La justificació de la necessitat de velocitats de refredament altes es pot comprendre analitzant el diagrama TTT (diagrama de transformació Temperatura - Temps):

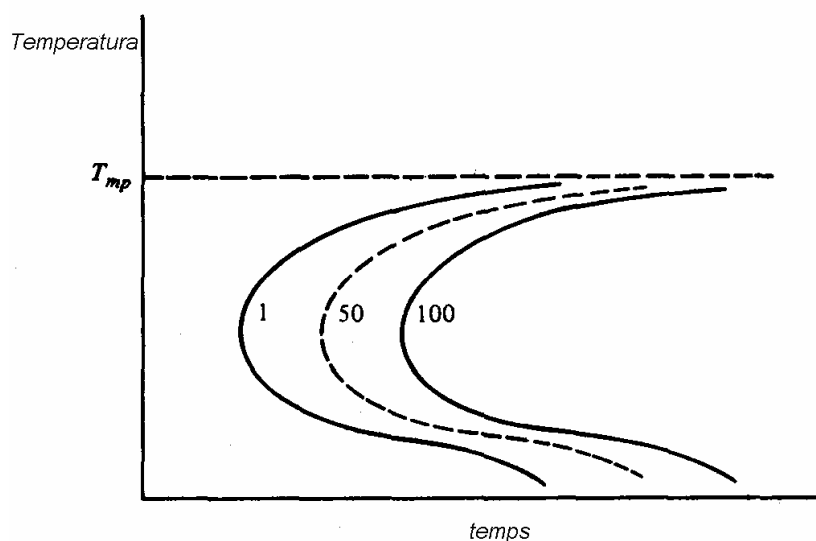


Fig. 2.2.3.1. Diagrama TTT

La solidificació ràpida afavoreix la formació de fases amorfes, quasi-cristal·lines i fases cristal·lines amb extensió de l'interval de composicions dels aliatges i de la solubilitat dels diferents elements. La producció de vidres s'ha de realitzar en composicions que coincideixin amb eutèctics profunds (Perepezko J.H, 1993).

2.2.4. Molturació de cintes

La solidificació ràpida és una tècnica que presenta una important limitació. La forma de cinta, en què s'obtenen la majoria d'aquests materials, presenta serioses dificultats a l'hora d'aplicar aquest tipus de material a la producció d'útils en l'àmbit de la tecnologia. Les dimensions de les cintes d'aliatges de base ferro obtingudes pel mètode de la roda freda o "single roller melt spinning technique" no superen, habitualment, els 30 µm de gruix i 3 mm d'ample (Um C-Y, 2005), tot i que en "Planar flow casting" es poden obtenir materials amb amplades superiors (10 mm) que les obtingudes pel mètode de la roda freda. Les mostres en forma de pols tampoc són del tot adients per al desenvolupament d'aquestes aplicacions. Per poder desenvolupar una aplicació en tecnologia els materials, normalment han d'estar en forma massissa ("bulk"). Per aquesta raó, les cintes s'han de molturar per tal de transformar-les en pólvores, per posteriorment compactar-les i poder formar qualsevol tipus de peça. Existeixen estudis (Sort J, 2004) (He L, 2000) que analitzen el procés de compactació / consolidació. També ha estat analitzada aquest fenomen en el grup de recerca en materials de la UdG (Pedrol C, 2002), però el pas anterior a la compactació, la molturació de cintes, no ha estat estudiada en detall. Existeixen estudis on comparen els resultats en la microestructura i el comportament del material de les diferents vies de producció (Stiller C, 1997), però aquests estudis no incideixen en l'anàlisi dels paràmetres del procés de molturació. Algunes publicacions, realitzades pel nostre grup de recerca versen sobre aquest punt en concret (Suñol J.J, 2004) i es desenvolupa en el capítol 6 d'aquest treball.

Pel que fa als resultats els estudis conclouen que l'aplicació de l'aliatge mecànic sobre cintes amorfes produeixen l'anomenada cristal·lització mecànica del material. Fet que produeix que augmenti la inestabilitat tèrmica del material. Per aquesta raó els pics de cristal·lització es fan més amples i s'inicien a una temperatura inferior que els mateixos processos pel material en forma de cinta (Stiller C, 1997). Per produir aquestes cristal·litzacions el temps de mòlta necessari en la molturació de cintes és superior al temps invertit en obtenir el mateix tipus de material per aliatge mecànic dels precursors per separat. Els nanocristalls formats per la molturació de les cintes tenen un

paràmetre de cel·la notablement més petit que els formats per aliatge mecànic, tot i tenir la mateixa grandària de gra. Quan es produeix el procés de molturació de cintes amorfes existeixen dues etapes del procés de mòlta, en els estadis inicials del procés es produeix la relaxació estructural en què els àtoms del material es reordenen i s'estableix un cert ordre a curt abast (Fan G.J, 1996). Aquest comportament provoca una disminució del calor de reacció associat a la cristal·lització, així com un increment en la temperatura de Curie. La segona etapa, que es produeix per processos de mòlta més llargs es produeix la cristal·lització mecànica abans esmentada (Fan G.J, 1995)

Capítol 3

Modelització termodinàmica

3.1. Introducció

La modelització, en camps com la física o les matemàtiques, consisteix en l'elaboració d'un model que descriu o representi adequadament, un fenomen, un objecte o un procés de la realitat. Un model és una simplificació del cas real, les conseqüències del qual han de reproduir matemàticament l'evolució del sistema natural real. El grau d'adequació d'un model determinat ve donat per la coincidència dels resultats del model amb el comportament real del sistema.

La modelització termodinàmica consisteix en el càlcul dels anomenats diagrames d'equilibri o de fases. Aquests diagrames, són una eina fonamental per a la recerca en ciència de materials en camps tant diversos com la solidificació, el creixement cristal·lí, les reaccions en estat sòlid, les transformacions de fase, l'oxidació... Els diagrames de fases determinen les fases presents en situació d'equilibri en unes condicions de pressió i temperatura donades. Els diagrames de fases s'utilitzen com a full de ruta per al disseny de nous materials i per a l'optimització del seu procés de producció. Això és

perquè amb la informació proporcionada per un diagrama de fases i manipulant les variables adients en el processat, és possible aconseguir la microestructura desitjada.

Per tal d'obtenir els diagrames de fases, en el passat, s'havia fet mitjançant costosos, llargs i precisos experiments. Actualment existeix l'anomenada modelització computacional del comportament termodinàmic. Aquesta modelització es basa en l'aproximació fenomenològica CALPHAD (inicials de Calculation of Phase Diagrams) (Saunders N, 1998). Aquesta aproximació es basa en l'obtenció de paràmetres termodinàmics procedents de diferents models termodinàmics per tal de calcular l'energia lliure de Gibbs de les fases constituents de sistemes de baix ordre (aliatges binaris i/o ternaris). A partir de la minimització de l'energia lliure, es pot obtenir el comportament termodinàmic i les dades corresponents a l'equilibri de fases. A partir del coneixement de l'energia lliure d'aliatges de baix ordre es pot extrapolar a aliatges multicomponents d'ordre superior (Muggianu Y.M, 1975)

La història del Calphad es pot subdividir en 3 etapes segons Chang (Chang Y.A, 2004):

- 1) El període pretèrit: Període que comprèn des de principis del segle XX fins a la meitat del segle XX. Es tracta dels càlculs realitzats pels pioners com Van Laar (Van Laar, 1908) que va calcular un gran nombre de diagrames de fase binaris utilitzant el model ideal de solucions regulars, o Meijering (Meijering, 1957) que va ampliar el treball de Van Laar a aliatges ternaris.
- 2) El passat: De principis dels 60 fins a finals dels 70 que es comencen a fer els primers càlculs utilitzant l'ordinador. Aquests càlculs utilitzen el model ideal de solució regular (Kaufmann, 1970)
- 3) El passat proper: Des dels 80 fins a meitats dels 90 es comencen a utilitzar programaris desenvolupats per diverses companyies comercials que s'anomenaran programaris de primera generació, el més popular dels quals es el THERMOCALC[®] (Sundman, 1985). Aquests programaris estan basats en l'aproximació de Bragg-Williams (Bragg, 1934, 1935) més adequada que els mètodes anteriors per fases ordenades.
- 4) El present: A finals del anys 90 va aparèixer el programari anomenat de 2a generació. El més conegut d'aquest programari es el programa PANDAT[®]

(Pandat, 2000). A través d'aquest tipus de programari es poden solucionar errors produïts pels programes de primera generació.

3.2. Procediment del mètode CALPHAD

El procediment adquirit pel mètode CALPHAD es pot observar al quadre següent:

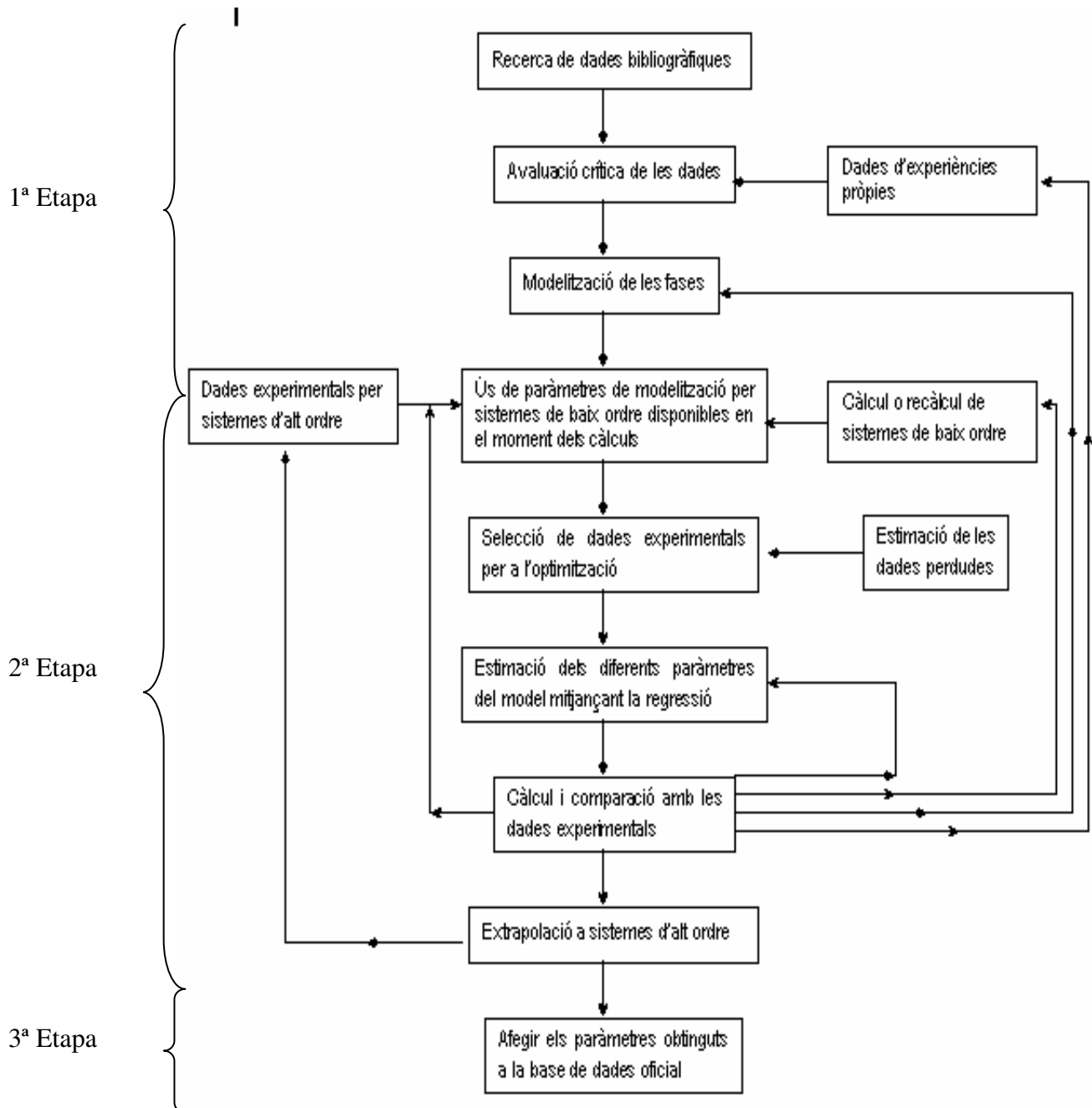


Fig. 3.2.1. Procés de modelització del mètode CALPHAD (Fries S.G, 1998)

Aquest mètode es basa en tres etapes diferents. La primera etapa consisteix en una avaluació de la informació existent fins al moment i la selecció del model adient per tal de modelitzar les fases involucrades. En una segona etapa s'obté una descripció analítica de la funció de l'energia lliure de Gibbs. Durant aquesta segona etapa, es produeix un procés de retroalimentació constant que produeix noves dades i nous paràmetres per recalcular i refinar la solució obtinguda. Aquesta retroalimentació i els nous recàlculs són especialment importants a l'hora de calcular l'equilibri produït en sistemes multicomponents. En aquest cas, és habitual el recàlcul dels sistemes de baix ordre. Una vegada s'ha obtingut una solució coherent, es passa a la tercera etapa i s'estableix aquesta solució com a part d'una base de dades de referència.

El concepte de descripció termodinàmica es refereix no només al càlcul de les propietats termodinàmiques de les fases que conformen el sistema sinó també al càlcul dels diagrames de fases que s'obtenen a partir de l'elecció del model i a l'optimització dels seus paràmetres. A partir dels diagrames obtinguts per aliatges de baix ordre (binaris, ternaris) es pot extrapolar el seu comportament a aliatges d'ordre superior (quaternaris...). El mètode més utilitzat es el desenvolupat per Muggianu et al. (Muggianu, 1975). Això proporciona un estalvi molt important de treball de laboratori, tot i que els resultats necessiten ser contrastats experimentalment.

L'equilibri de fases esta regit per la diferència relativa d'energia lliure de Gibbs entre les fases involucrades. La competició entre les diferents fases, que són solució possible del càlcul energètic, determina la fase resultant d'equilibri que apareix finalment en el material determinada pel segon principi de la termodinàmica. Petits error de càlcul de les energies lliures de les fases poden provocar diferències en la fase resultant més estable. Per aquesta raó, s'ha de partir de valors acurats a l'hora de calcular l'equilibri de fases en aliatges de baix ordre. La similitud entre el resultat de la modelització i el del cas real depèn de les interaccions energètiques que s'han definit entre els components del sistema.

Apart dels èxits obtinguts mitjançant el mètode CALPHAD a l'hora de calcular diagrames de fases, s'han detectat errors (Chang Y.A, 2004) que provenen de dues causes clares:

- La no idoneïtat del programari de 1^a generació per calcular diagrames de fase estables de qualsevol tipus d'aliatge .
- La no idoneïtat dels models termodinàmics utilitzats habitualment pel càlcul de fases ordenades.

El programari de primera generació utilitza algorismes d'optimització local. Aquest fet fa que no hi hagi una certesa que els resultats obtinguts siguin fiables i depenguin del punt d'inici introduït per començar el càlcul. Els algorismes d'optimització local provoquen que els resultats depenguin de la idoneïtat de les dades inicials introduïdes per l'investigador. Aquest problema s'agreuja quan s'utilitza el model de subxarxes desenvolupat per Bragg-Williams per fases ordenades, ja que l'investigador ha d'introduir la concentració adequada per cada subxarxa. Els errors d'equilibri de fases més comuns introduïts per aquest tipus de software són:

- Es produeixen "gaps" de mescla invertits ("inverted miscibility gaps) en la fase líquida a altes temperatures.
- La inexistència no desitjada de fases ordenades provocades per l'elecció dels paràmetres termodinàmics.
- Fases que són estables a baixa temperatura, esdevenen estables altra vegada a alta temperatura.

3.3. Models termodinàmics

Les propietats termodinàmiques són analitzades utilitzant models matemàtics de les energies lliures de les fases individuals. Aquests models, utilitzen paràmetres empírics que s'obtenen, o bé mitjançant l'experimentació, o bé per estimació. L'elecció d'un model és una qüestió complicada i normalment depèn dels elements involucrats en el sistema a analitzar i està basat en criteris subjectius de l'investigador.

En el Calphad es poden utilitzar càlculs ab-initio. El problema es presenta a l'hora de fer càlculs ab-initio amb les fases líquides, i la dificultat de tenir en compte l'efecte de la temperatura en l'energia de Gibbs. Existeixen altres tipus de models, aquests semiempírics, com poden ser el de subxarxa, el quasi-químic, l'associat, etc... En les regions en que no existeix una estabilitat de fases i, per tant, no es pot obtenir dades experimentals, aquests models semiempírics extrapolen l'energia lliure de les zones en equilibri. És per aquesta raó que el mètode Calphad és un mètode amb capacitat predictiva.

Les fases de solució sòlida i els compostos intermetàl·lics d'aquest treball han estat modelitzats utilitzant el model regular de subxarxa (Sundman B, 1981). Si es considera que només existeix una sola subxarxa el model de subxarxa es simplifica i esdevé el

conegut model de solució substitucional. Tots aquests models estan basats en el “compound energy formalism” (Hillert M, 2001).

3.3.1. Model de subxarxa

El model de subxarxa es basa en la separació de l'estructura cristal·lina en diferents subxarxes. Aquestes subxarxes estan ocupades per diferents constituents. Els constituents poden ser àtoms, molècules, ions i fins i tot vacants. L'energia lliure per una fase ϕ és:

$$G_{\phi} = G_{\phi}^{ref} + G_{\phi}^{id} + G_{\phi}^{xs} \quad 3.1$$

El primer sumand es refereix a l'energia lliure de referència dels diferents elements en estat pur. Aquest és el terme corresponent a l'energia dels diferents elements sense interacció i que ocupen posicions a les diferents subxarxes. Aquest terme s'escriu com:

$$G_{\phi}^{ref} = \sum_{i=1}^n {}^0G_i \prod_{s=1}^m y_i^s \quad 3.2$$

El 0G_i és l'energia lliure de referència corresponent a l'estat estable a 298,15 K i 101,325 Pa sense tenir en compte la contribució magnètica. Aquest estat estable està recollit en la base de dades SGTE (Scientific Group Thermodata European) (Dinsdale A.T, 1991) per tots els elements en estat pur.

$${}^0G_i(T) = a + bT + cT \cdot \ln(T) + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} + \sum_n g_n T^n \quad 3.3$$

On a-f i g_n son coeficients ajustables, i T és la temperatura absoluta.

El segon sumand G_{ϕ}^{id} correspon a la contribució de l'entropia ideal de mescla per cada una de les subxarxes considerades. Aquest paràmetre quantifica el grau de desordre en la col·locació dels components del material en les posicions disponibles a la subxarxa. Aquest sumand té la següent expressió.

$$G_{\phi}^{id} = RT \cdot \sum_s n_s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad 3.4$$

On R és la constant dels gasos, n_s correspon a és el nombre de posicions per cada subxarxa s i y_i^s és la fracció de posicions per cada element a cadascuna de les subxarxes s ($y_i^s = n_i^s / \sum_j n_j^s$). En un procés de dissolució l'entropia sempre augmenta.

Com el logaritme d'una fracció molar sempre es negatiu ($0 < y_i^s < 1$), aquest terme sempre es negatiu i per tant dona estabilitat a la mescla.

El tercer i darrer sumand de l'expressió general correspon al terme anomenat d'excés, que explicita l'energia d'interacció entre els diferents components de la mateixa subxarxa. La magnitud d'aquest terme serà un indicatiu de la desviació del comportament de la dissolució respecte la dissolució ideal. En la dissolució ideal no existeix interacció entre els àtoms veïns més propers, per aquesta raó sols és aplicable a gasos i en fases condensades de dissolucions molt diluïdes. Aquest terme d'excés s'escriu com:

$$G_{\phi}^{xs} = \prod_s y_i^s \sum_t y_B^t L_{A,B:D,E,G\dots} + \prod_s y_i^s \sum_t \sum_u y_B^t y_D^u L_{A,B:D,E,G\dots} + \dots \quad 3.5$$

On $L_{A,B:D,E,G\dots}$ és el paràmetre d'interacció binària i $L_{A,B,D,E,G\dots}$ és el paràmetre d'interacció ternària. Aquests paràmetres s'obtenen, per regla general, a partir de l'experiència i del bon funcionament en el model.

Per aquest treball s'ha utilitzat una xarxa única per la fase líquida i una subxarxa addicional per a les vacants en les fases corresponents a solucions sòlides. Per les fases intermetàl·liques s'ha utilitzat una model de dues o tres subxarxes.

Capítol 4

Tècniques d'anàlisi

En aquest capítol s'introduiran les diferents tècniques d'anàlisi que s'han utilitzat en el present estudi per a la caracterització estructural, morfològica i calorimètrica dels aliatges produïts per aliatge mecànic. Les tècniques utilitzades són:

- Anàlisi calorimètrica diferencial (DSC)
- Termogravimetria (TG)
- Difracció de raigs X (XRD)
- Espectroscòpia Mössbauer de Transmissió (TMS)
- Microanàlisi de raigs X per dispersió de longituds d'ona (WDS)
- Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)
- Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

4.1. Tècniques d'anàlisi tèrmica

Les tècniques d'anàlisi tèrmica són tècniques que obtenen informació del material sotmetent-lo a canvis controlats de temperatura. Aquest tipus de tècniques es poden caracteritzar per l'efecte que produeix el canvi de temperatura en diferents paràmetres

del material. Aquests paràmetres poden ser, entre d'altres, la massa, la calor despresa o la variació de dimensions del material. Existeixen diverses tècniques d'anàlisi tèrmica, algunes d'elles són:

- ✓ Anàlisi calorimètrica diferencial (DSC): mesura la diferència en l'intercanvi de calor entre una mostra de referència i el forn, i entre la mostra a estudiar i el forn.
- ✓ Anàlisi tèrmica diferencial (DTA): És com un DSC, però mesura la diferència de temperatura entre la mostra i la referència.
- ✓ Termogravimetria (TG): mesura la variació de massa de la mostra sotmesa a un programa determinat de temperatura.
- ✓ Dilatometria: mesura la variació de les dimensions (dilatació tèrmica) que es produeix en el material en escalfar-lo.
- ✓ Anàlisi de l'evolució de gasos (EGA): quantifica i determina el tipus de gasos que es desprenen en tractar tèrmicament la mostra. Es realitza amb un espectròmetre de masses.
- ✓ Termoluminiscència: mesura l'emissió de fotons en escalfar el material.

Les tècniques calorimètriques es complementen mútuament i és habitual acoblar aparells, per exemple acoblar un TG i un DTA, o acoblar un TGA i un EGA. Les tècniques d'anàlisi tèrmica no determinen l'estructura del material, però si que indiquen a quines temperatures es produeixen els canvis estructurals. L'anàlisi tèrmica necessita d'altres tècniques complementàries, com podria ser la difracció de raigs X o l'espectroscòpia Mössbauer, per conèixer quins canvis s'han produït durant el tractament tèrmic.

Les experiències que es poden realitzar per anàlisi tèrmica, segons el programa de temperatura, poden ser isoterms, dinàmiques o combinació d'ambdues:

- ✓ Experiències isoterms: Mantenen la mostra a una temperatura constant durant un temps fixat.
- ✓ Experiències dinàmiques: La temperatura varia a una velocitat constant (β). Es fixa la temperatura d'inici i la temperatura final de l'experiència.

Els dos tipus d'experiències són compatibles i complementaris. Cadascuna té les seves avantatges i desavantatges. Els resultats de les experiències isoterms, usualment, són més simples i fàcils d'interpretar, l'establiment de la línia de base no és un problema i es poden produir reaccions a baixa temperatura que eviten l'aparició

de reaccions d'alta temperatura no desitjades. Per contra les experiències isoterms comporten un temps experimental més llarg que l'emprat en les experiències dinàmiques ja que s'han de realitzar més experiències. De les experiències isoterms se'n pot extreure una informació més fiable que de les no isoterms ja que les isoterms no presenten gradients tèrmics, histèresi o retards com les dinàmiques. Tanmateix les dinàmiques també tenen certs avantatges com l'estalvi de temps, o l'assegurança que les condicions són d'equilibri, ja que comencen a molt baixa temperatura. Un dels problemes de les experiències dinàmiques és l'establiment d'una línia de base.

4.1.1. Anàlisi calorimètrica diferencial

L'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC, differential scanning calorimetry) és una tècnica d'anàlisi tèrmica que mesura calor i temperatura. Segons la ICTAC (International Conference of Thermal Analysis and Calorimetry), es pot definir el DSC com una tècnica mitjançant la qual es mesura el flux de calor que absorbeix o emet la mostra estudiada en funció de la temperatura o el temps, en condicions d'atmosfera controlada i amb un programa de temperatures preestablert (Lifshin E, 1992)

Atesa la generalitat de les mesures que es realitzen, la tècnica DSC és una tècnica molt versàtil i amb nombroses aplicacions pràctiques. Algunes de les seves aplicacions poden ser:

- ◆ L'obtenció de diagrames de fases
- ◆ Estimació del grau de cristal·lització
- ◆ Mesura de la capacitat calorífica
- ◆ Determinació del calor de reacció
- ◆ Mesures que orienten sobre la cinètica de reacció com l'obtenció de l'energia d'activació o del mecanisme de reacció
- ◆ Determinació de diferents temperatures de reacció com la temperatura de transició vítria, la temperatura de cristal·lització o la temperatura de canvi de fase

La tècnica DSC es basa en provocar un canvi de temperatura a la mostra mitjançant un escombrat de temperatures. Llavors, es mesura l'intercanvi de calor que s'ha produït entre la mostra i la font de calor i es compara amb l'intercanvi de calor que es produeix entre la font de calor i la referència (McNaughton, 1975). La senyal DSC és la

diferència entre els dos fluxos de calor que es representa en funció de la temperatura o del temps.

4.1.1.1. Dispositiu experimental

Existeixen dos tipus de calorímetres diferencials, el calorímetre de compensació de potència i el calorímetre de flux de calor:

- El calorímetre de compensació de potència té dues cel·les escalfades, independentment l'una de l'altra amb el mateix programa de temperatures. Quan es produeix una diferència de temperatura entre els dos gresols, com a conseqüència de la diferent capacitat calorífica de la referència i la mostra, un flux de calor addicional flueix cap a la mostra o cap a la referència per tal d'igualar la temperatura entre els dos gresols. El DSC mesura la calor addicional que s'ha subministrat per tal de compensar la diferència de temperatures entre els gresols.
- El calorímetre de flux de calor és un model que funciona amb una sola cavitat on s'emplacen les dues cel·les. Totes dues mostres són escalfades a la vegada amb el mateix forn i el mateix programa de temperatures. L'equip DSC mesura la calor intercanviada, i ho fa mesurant la diferència de temperatures entre les mostres. Posteriorment, via programari i tenint en compte la calibració de l'aparell s'obté, el flux de calor intercanviat.

Un calorímetre diferencial és l'aparell amb el qual es desenvolupa la tècnica DSC. El calorímetre té diferents components:

- ◆ Cel·la: És la cavitat on s'emplacen els gresols. El calorímetre conté dos gresols, un conté la mostra que es vol investigar, i l'altre, un gresol buit igual que el de la mostra que serveix com a referència. La disposició de les cel·les és simètrica respecte el centre del disc de suport. A cada cel·la s'hi connecta un termoparell que mesura la temperatura de les mostres. El tipus de termoparell s'escull segons el tipus d'experiència a realitzar i poden ser de Pt/Pt-Rh al 10%, Ni/Cr-Ni, Au/Ni...

- ◆ Disc ceràmic: disc situat sota les cel·les que serveix per mesurar la temperatura. És on estan emplaçats els termoparells que mesuren la temperatura. El disc aporta la resistència tèrmica al pas de calor que s'utilitza per a la calibració de l'aparell.
- ◆ Suport de plata: va emplaçat sobre del forn. Presenta una elevada conductivitat.
- ◆ Forn: Escalfa les mostres segons el programa de temperatures establert. Aquest forn s'escalfa mitjançant elements calefactors que solen ser resistències de platí
- ◆ Entrada de gasos: Proporciona una atmosfera controlada a l'equip, d'aquesta manera s'eviten reaccions no desitjades entre la mostra i l'atmosfera, com pot ser l'oxidació, i ajuda a l'extracció de gasos i vapors formats durant l'experiment. També pot facilitar reaccions desitjades.
- ◆ Ordinador: emmagatzema i controla les dades i els processos. També, via programari, permet el tractament de les dades per a la realització de termogrames.
- ◆ Sistema de refrigeració: Refreda el forn i les mostres lliure o controladament de forma més ràpida.

Un exemple de la figura d'un DSC de flux de calor es pot veure en el següent dibuix (Höhne, 1996)

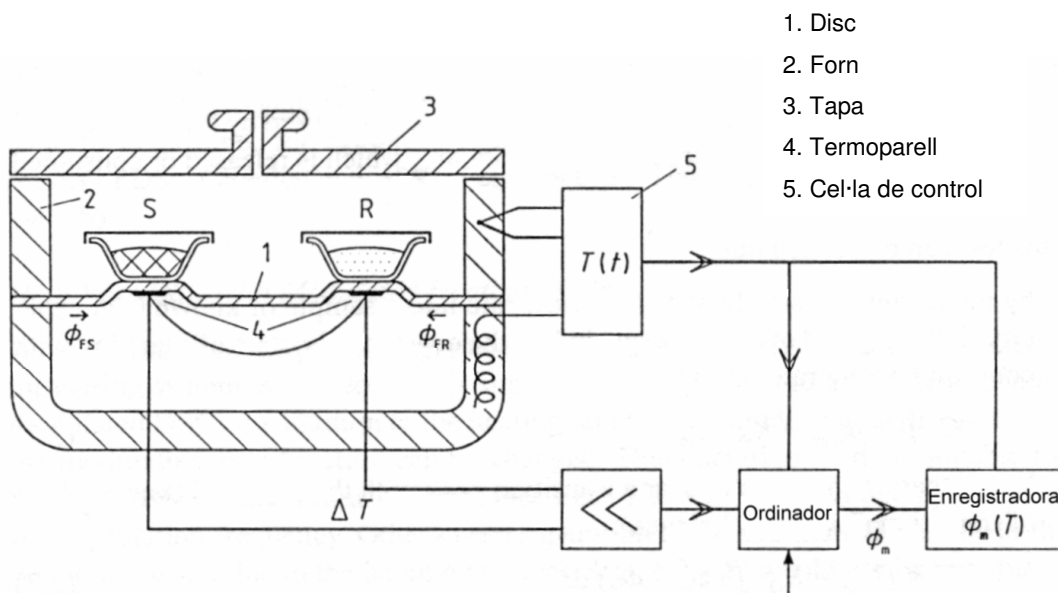


Fig. 4.1.1.1.1. Esquema DSC de flux de calor

El calorímetre s'emplaça sobre una taula antivibradora per tal d'aïllar-lo de pertorbacions externes i afavorir un estat estacionari.

4.1.1.2. Condicions experimentals

En les experiències s'ha utilitzat un calorímetre de flux de calor DSC822 de la casa comercial Mettler-Toledo. Aquest equip està connectat a un microprocessador que enregistra el senyal. Aquest calorímetre té les següents especificacions tècniques:

- ◆ Sensors de temperatura de Pt-100
- ◆ Precisió : $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$
- ◆ Reproductibilitat: $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
- ◆ Interval de temperatures de treball: 25°C fins a 700°C
- ◆ Interval de velocitats d'escalfament: De 0 a 100 K/min
- ◆ Resolució en la mesura del flux : $< 0,4 \mu\text{W}$
- ◆ Gresols utilitzats : 40 μl de platí
- ◆ Element de calibració utilitzat: Indi-Zenc

4.1.1.3. Fonament físic

El DSC es basa en la mesura de la transmissió del flux de calor per les diferents parts del calorímetre. Aquesta mesura es realitza mitjançant la diferència de temperatura entre la mostra i la referència. Existeixen diferents tipus de formes per a la transmissió de la calor: Conducció, Convecció i Radiació.

El tipus de mecanisme de transmissió de calor més important que té lloc en el DSC i pràcticament, l'únic que es té en compte és la conducció. La radiació, segons la llei de Stefan-Boltzman, només té importància a altes temperatures i com que el DSC no arriba a les temperatures a què aquesta s'equipara amb la magnitud de la conducció, la transferència de calor per radiació és negligible. La convecció també és inapreciable ja que les reduïdes dimensions de la cel·la calorimètrica evita que es puguin produir corrents significatius de convecció.

El comportament tèrmic d'un DSC es modelitza i conseqüentment, s'estableixen certes suposicions per tal de simplificar-ne el seu comportament. Les hipòtesis de treball són les següents:

- La transmissió de calor té lloc per conducció des del forn cap als gresols. No es produeix intercanvi de calor amb altres elements del calorímetre ni entre els gresols. Per tant, totes les capacitats calorífiques són negligibles excepte la de la referència i la mostra.
- La temperatura mesurada és la temperatura de la mostra. Els termoparells estan situats sobre el disc ceràmic i per tant mesuren la temperatura en aquell punt. Se suposa que aquesta temperatura és la de la mostra i per tant es negligeix la resistència tèrmica entre el lloc on es mesura la temperatura i la temperatura real de la mostra. També es considera que la temperatura és homogènia a tota la mostra i que no existeixen gradients tèrmics dins d'aquesta.

El senyal DSC és el flux de calor que es produeix dins del gresol amb la mostra com a conseqüència dels canvis de fase o estructurals de la mateixa mostra. El flux total està compost pel flux intern de la mostra (ϕ_r) més el flux procedent del forn, tant per la mostra (ϕ_{FS}) com per la referència (ϕ_{FR}). El flux de calor en general és:

$$\phi = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{dt} = C \frac{dT}{dt} \quad 4.1a$$

Per tant el flux pel gresol que conté la mostra:

$$\phi_r + \phi_{FS} = C_S \frac{dT_S}{dt} \quad 4.1b$$

On C_S és la capacitat calorífica del gresol de la mostra. Si es fa un balanç entre els fluxos de la mostra ($\phi_r + \phi_{FS}$) i el flux de la referència (ϕ_{FR}), el resultat és:

$$\phi_{FS} + \phi_r = \phi_{FR} \Rightarrow \phi_{FS} - \phi_{FR} = (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + C_S \frac{d\Delta T}{dt} = |\phi_r| \quad 4.2$$

S'ha aplicat l'expressió 4.1b que fa referència al càlcul del flux, on s'ha suposat que la temperatura de la mostra és la suma de la temperatura de referència i l'increment de temperatura provocat per la presència de la mostra ($T_S = T_R + \Delta T$). Si s'aplica la llei de Fourier, substituint el gradient de temperatura per una resistència al pas de la calor, i es considera que la resistència és la mateixa per la mostra i la referència. Evidentment, la velocitat d'escalfament és la variació de la temperatura de referència amb el temps. S'ha definit una constant de temps τ , anàlogament com es defineix per

la càrrega i descàrrega d'un condensador. Matemàticament les anteriors consideracions s'expressen com:

$$\phi = -A\lambda \frac{dT}{dx} = \frac{T_F - T}{R} \qquad \beta = \frac{dT_R}{dt} \qquad \tau = C_S R \qquad 4.4$$

Si es tenen en compte les expressions 4.4 i s'apliquen a l'equació 4.2 dona lloc al flux que es produeix dins el gresol degut a les transformacions que ve determinat per l'expressió:

$$\phi_r(t) = -\left(\frac{\Delta T}{R}\right) - \beta(C_S - C_R) - \left(\frac{\tau}{R}\right) \frac{d\Delta T}{dt} \qquad 4.5$$

La variable d'aquesta equació és la diferència de temperatures (ΔT) entre la mostra i la referència, que és la magnitud mesurada pel calorímetre. El primer terme lliga la senyal mesurada mitjançant l'aparell amb el flux de calor. R és la resistència global al pas del calor i està determinada per la calibració del calorímetre. El segon terme correspon a l'asimetria que existeix al calorímetre, produïda per la diferència de capacitats calorífiques entre la mostra i la referència. Finalment, el tercer terme correspon a la inèrcia tèrmica, és a dir, aquest terme té en compte el temps que tarda en escalfar-se la referència i la mostra ja que aquest procés no és un procés instantani. La constant de temps τ també s'obté a partir del calibratge.

Per tal d'il·lustrar i comprendre el model exposat, es mostra el comportament que pateix el calorímetre en la fusió d'una substància pura. El comportament es pot observar a la següent gràfica temperatura-temps:

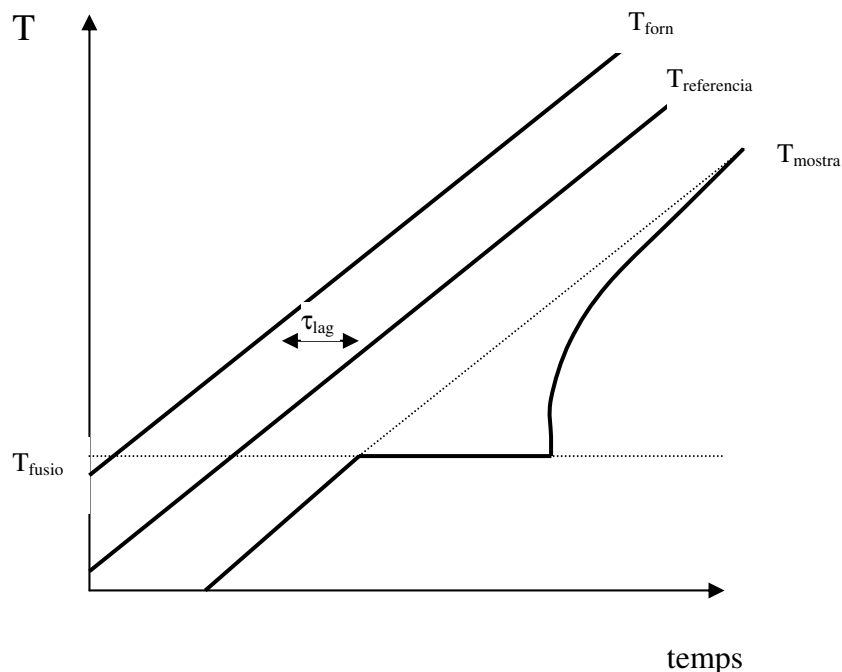


Fig. 4.1.1.3.1. Gràfica temperatura-temps per cada un dels components del DSC

El senyal DSC és la diferència de temperatures entre la $T_{\text{referencia}} - T_{\text{mostra}}$ i amb aquesta gràfica es comprèn perquè apareix el pic de fusió en el senyal DSC, ja que durant la fusió, la temperatura de la mostra no canvia (Roura P, 2002). El τ_{lag} correspon al retard que es produeix en la transmissió de la calor des del forn fins a la referència, aquest paràmetre es propi del calorímetre. El senyal DSC que apareix, corresponent a la fusió, té la següent forma:

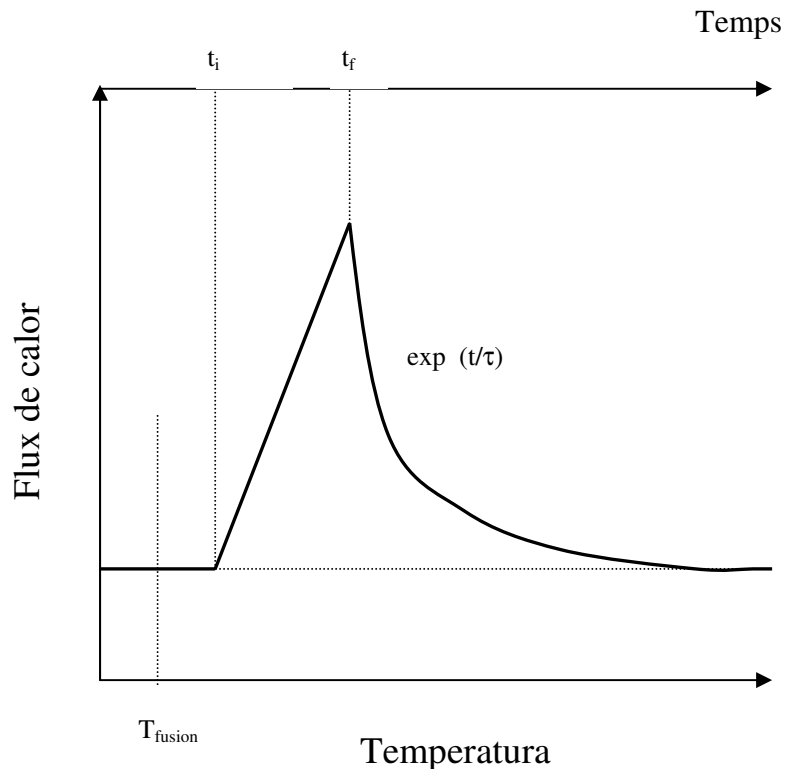


Fig. 4.1.1.3.2. Termograma teòric que es produeix en un DSC per un pic endotèrmic de fusió

Aquesta és la forma que pren la solució de l'equació 4.5. En aquesta corba calorimètrica es pot veure la fusió d'una substància pura. La mostra absorbeix energia ja que la fusió és un procés endotèrmic. La substància absorbeix calor fins que ja no queda més substància per fondre i llavors, el senyal decreix fins al mateix nivell d'abans de la transició amb una constant de temps que és pròpia de la mostra.

En la forma del pic hi influeixen diversos paràmetres, com poden ser la velocitat d'escalfament (β), la capacitat calorífica, la conductivitat tèrmica i la forma i quantitat de la mostra. Els pics, per exemple, canvien amb la velocitat d'escalfament i, a mesura que β creix, el senyal també creix i els pics es fan més estrets. Els processos activats tèrmicament desplacen els pics a temperatures més altes en incrementar la velocitat d'escalfament. Per aquest motiu, de la informació que es pot extreure d'una corba

calorimètrica, l'única independent dels paràmetres de l'experiència és la temperatura d'inici de la reacció. Tant la posició del màxim com l'alçada i gruix del pic estan sotmesos als paràmetres experimentals. Així mateix, les constants de calibració del calorímetre també són funció dels paràmetres experimentals. Un exemple d'aquesta dependència es pot observar en aquesta gràfica:

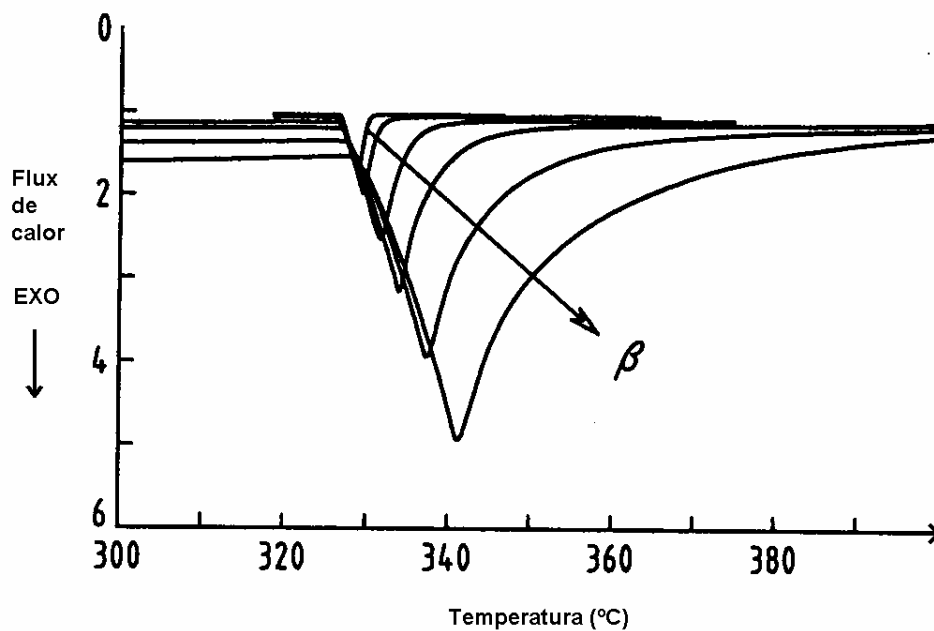


Fig. 4.1.1.3.3. Forma dels pics depenent de la velocitat

4.1.1.4 Informació d'una corba calorimètrica

La informació que es pot extreure del DSC i les seves aplicacions són moltes i diverses, però, per una bona informació, s'han de complir dues condicions. La primera és que el calorímetre tingui una elevada sensibilitat (S). La segona és que el calorímetre presenti un temps de resposta el més curt possible (τ_{lag}). La sensibilitat augmenta amb el creixement de la resistència al pas del flux R . El temps de resposta també augmenta amb la resistència, per això, ens trobem en un cas en què les exigències a la resistència tèrmica són contraposades, i, per tant, s'ha d'arribar a un equilibri en el qual el producte de $S \cdot \tau_{lag}^{-1}$ sigui màxim.

Una corba calorimètrica representa el flux de calor en funció de la temperatura o el temps. Un exemple de corba calorimètrica es pot veure a la gràfica següent:

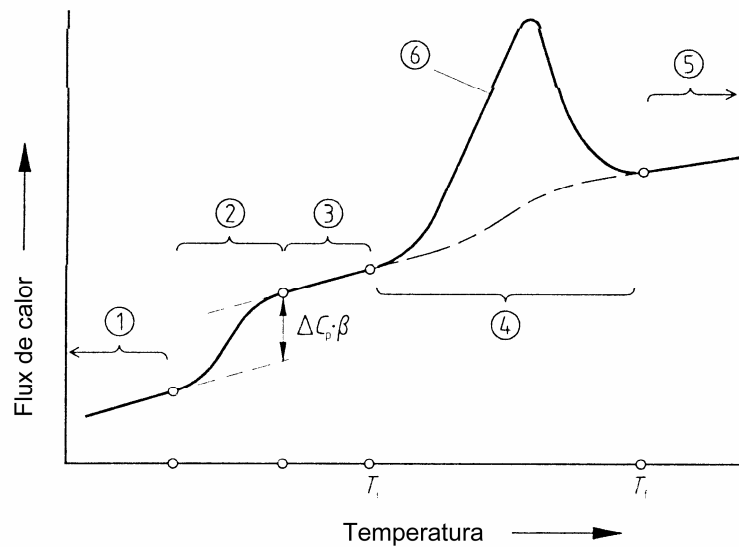


Fig. 4.1.1.4.1. Corba calorimètrica de DSC amb un pic endotèrmic i un canvi de capacitat calorífica: (Höhne G, 1996)

T_i : Temperatura inicial del pic

T_f : Temperatura final del pic

1, 3, 5: corba mesurada sense transformacions a l'interval

2: Esglaó provocat per un canvi de capacitat calorífica

4: Línia de base extrapolada

6: Pic endotèrmic

La caracterització i anàlisi d'una corba calorimètrica qualsevol està formada de diversos elements:

- ◆ *Línia de base*: Correspon al segment on no es produeix cap reacció / transformació en la mostra. A la línia de base, el flux de calor és més o menys constant. Idealment, la línia de base hauria de ser recta i amb un valor nul, però aquest fet no succeeix en un calorímetre real on sempre té un petit pendent. En aquest treball, s'ha utilitzat com a línia de base el resultat de sotmetre la mostra a un segon escalfament. Aquest mètode es pot justificar perquè els canvis produïts a priori sobre les mostres seran canvis irreversibles (relaxació estructural, cristallitzacions...), i per tant en un segon escalfament no es veuran reproduïts. La línia de base reflecteix el canvi de capacitat calorífica del material després de la transformació és proporcional al canvi de capacitat calorífica de la mostra. La constant de proporcionalitat és la velocitat d'escalfament (β).

- ◆ *Pic*: és la separació de la línia de base que pateix una corba calorimètrica quan es produeix una reacció o alguna transformació o canvi en el material. Existeixen dos tipus de pic, pic endotèrmic i pic exotèrmic. El pic endotèrmic es produeix quan la mostra absorbeix calor. Per tant, el flux de calor és negatiu. El pic exotèrmic és a l'inrevés i es produeix quan la mostra desprèn calor. Tal i com està situada la referència en l'equip DSC de la UdG, el pic exotèrmic és positiu. Per un pic es poden distingir certs paràmetres:

- Alçada del pic: És la distància, perpendicular a l'eix de temperatura o temps, entre la interpolació de la línia de base i el vèrtex del pic. Aquesta alçada no és un paràmetre definitiu ja que fàcilment pot canviar.
- Temperatura d'inici: És la temperatura on comença la transformació. Aquesta temperatura és l'única informació vàlida i independent dels paràmetres de la mostra i experimentals com poden ser la velocitat d'escalfament, la conductivitat ... Es mesura mitjançant el mètode de les tangents, on es considera l'inici del pic la intersecció de les tangents de la línia de base i la tangent al punt de màxim pendent del pic.
- Àrea del pic: És l'àrea continguda a l'interior de la corba del pic i la línia de base. L'àrea es calcula integrant la corba, com ja s'ha descrit pot estar en funció del temps (eq. 4.6) o de la temperatura (eq. 4.7).

$$Area = \int_0^t \phi \cdot dt = \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt = Q \quad 4.6$$

$$Area = \int_{T_0}^{T_f} \phi \cdot dT = \int_0^t \frac{dQ}{dt} \frac{dT}{dt} dt = \beta \int_0^Q dQ = \beta * Q \quad 4.7$$

Aquesta àrea del pic correspon a l'entalpia de reacció en un procés a pressió constant. Aplicant consideracions termodinàmiques i, tenint en compte que treballem a pressió constant:

$$dH = dQ + VdP = dQ \Rightarrow \Delta H = Q = \int_i^f C_p dT \quad 4.8$$

4.1.1.5. Determinació de l'energia d'activació

L'energia d'activació dels processos de cristal·lització es pot definir com l'energia tèrmica necessària per a induir una cristal·lització. Existeixen diferents mètodes per calcular-la. Alguns dels mètodes més comuns són: Mètode de Kissinger (Kissinger H.E, 1957), el mètode de Ozawa (Ozawa T, 1965), el mètode del múltiples escombrats (Carroll B, 1972) o els mètodes isoconversionals (Málek J, 1995). En aquest treball s'utilitzarà el mètode de Kissinger .

4.1.1.5.1. Mètode de Kissinger

El mètode de Kissinger es basa en el fet que en el màxim del pic de la corba calorimètrica, la velocitat de transformació ($d\alpha/dt$) és màxima i que la fracció cristal·lina (α_p) es manté més o menys constant, independentment de la velocitat d'escalfament (β). Això implica que:

$$\alpha_p \approx \text{constant} \qquad \left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{\alpha_p} = 0 \qquad 4.9$$

Si es deriva l'equació cinètica fonamental per la velocitat de transformació ($d\alpha/dt$) en el punt màxim del pic s'obté:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot f(\alpha) \Rightarrow \left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{\alpha=\alpha_p} = K(T) \left. \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_p} + \left. \frac{dK(T)}{dT} \right|_{\alpha=\alpha_p} f(\alpha_p) = 0 \qquad 4.10$$

On α és la fracció transformada, $f(\alpha)$ és la funció que modelitza el mecanisme de cristal·lització i $K(T)$ és la constant de velocitat que segueix una expressió de tipus Arrhenius.

$$K(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \Rightarrow \frac{dK(T)}{dT} = \frac{dK(T)}{dT} \frac{dT}{dT} = \frac{E}{RT^2} K(T) \frac{dT}{dT} = \frac{E}{RT^2} K(T) \beta = \frac{E}{RT^2} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \beta \qquad 4.11$$

i aplicant la regla de la cadena a l'expressió de la derivada de la funció que representa el mecanisme de cristal·lització:

$$\frac{df(\alpha)}{d\alpha} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha) K(T) f(\alpha) \qquad 4.12$$

si es substitueixen aquestes dues darreres expressions a la fórmula inicial de la derivada de l'equació fonamental, s'obté:

$$\left. \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right|_{\alpha=\alpha_p} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f'(\alpha_p) + \frac{E}{RT^2} \beta = 0 \quad 4.13$$

Aquesta expressió es pot transformar en una de lineal aplicant logaritmes:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + \ln \left\{ -\frac{k_0 R}{E} f'(\alpha_p) \right\} \quad 4.14$$

El darrer sumand de l'equació anterior se suposa constant. Per determinar l'energia d'activació s'han de realitzar diversos escalfaments dinàmics a diferents velocitats d'escalfament (β). Es representa el $\ln(\beta/T_p^2)$ en funció de l'invers de la temperatura de pic per cada una de les experiències. Aquestes dades s'ajusten mitjançant una recta, el pendent de la qual ha de ser $-E/R$.

4.1.2. Termogravimetria

Aquesta tècnica s'engloba dins el camp de l'anàlisi tèrmica, i consisteix en mesurar la variació de massa que pateix la mostra quan es varia la temperatura. Aquesta variació de temperatura segueix un programa adequat que pot estar format per isoterms i/o escalfaments dinàmics a diferents velocitats d'escalfament. Aquesta tècnica pot mesurar qualsevol reacció que comporti un canvi de massa. Els orígens d'aquests canvis poden ser diversos:

- ◆ Reaccions químiques on l'atmosfera del forn no intervé. Existeixen diversos tipus de reacció com són:
 - Descomposició
 - Separació de l'aigua de cristallització
 - Reducció d'òxids

- ◆ Reaccions químiques amb l'atmosfera del forn. En aquest cas s'ha de fer circular un gas que reaccionari amb la mostra. Alguns exemples d'aquestes reaccions són:
 - Piròlisi
 - Combustió

- Oxidació
 - Reaccions amb formació de component no volàtils
- ◆ Transformacions físiques. Només es poden mesurar les que comporten un augment o una disminució de massa:
- Evaporació
 - Ebullició
 - Sublimació
 - Desorbció
 - Dessecació
 - Adsorció de gasos

Mitjançant la derivada del senyal termogravimètrica (TG, dTG) es pot conèixer el nombre de processos que tenen lloc en una experiència, ja que el dTG indica la velocitat de reacció. Cada procés comporta una velocitat de reacció diferent.

4.1.2.1. Dispositiu experimental

Al grup de recerca de materials i termodinàmica de la UdG es disposa d'una termobalança de la casa comercial Mettler-Toledo model TGA/STDA851^e/LF/1100 °C. Aquesta termobalança té les següents especificacions tècniques

Massa màxima: 1g

Resolució: 1µg

Soroll (RMS) ≤ 1 µg

Deriva ≤ 7 µg / hora; lineal

Precisió forn: ± 0,25°C

Buit màxim: 1 mbar

El termogravímetre s'emplaça sobre una taula antivibradora per tal d'aïllar-lo de pertorbacions externes i assegurar un estat estacionari en la mesura.

Existeixen dos tipus de termobalances segons el mecanisme de mesura:

- ◆ Termobalança de desviació: Aquest tipus de balança equilibra el canvi de posició de la balança i el que es mesura és aquest canvi de posició produït pel canvi de massa de la mostra.
- ◆ Termobalança nul·la: Aquest tipus de termobalança consisteix a equilibrar la força restauradora que es fa sobre la mostra per tal de mantenir la posició. El paràmetre a partir del qual s'extreu la variació de massa és la força restauradora.

La termobalança consta de diferents parts:

- ◆ Unitat de mesura: Espai on es desenvolupa la tècnica. Està formada dels següents elements:
 - Balança: Mesura la variació de massa. Existeixen diversos tipus:
 - ✓ Balança de balancí
 - ✓ Balança de molla
 - ✓ Balança de torsió
 - ✓ Balança de biga en voladura
 - Forn: Executa el programa de temperatures. Es busca que el forn escalfi uniformement en tot el seu volum. També s'optimitza de manera que la resposta sigui ràpida i lineal. Per això es fa un forn amb materials que tinguin una C_p petita com pot ser el tungstè, el platí...
 - Sensors de temperatura: Mesuren la temperatura del forn que ha estat provocada per la resistència tèrmica. Aquests sensors, normalment són termoparells de platí.
 - Sistema de refrigeració: És un circuit tancat d'aigua a 27°C que manté la temperatura fora el forn, per això el forn ha de tenir un bon aïllant. També serveix per baixar la temperatura de la termobalança.
- ◆ Unitat de control: És la unitat en què es fixen les condicions de l'experiment. També permet manipular la termobalança
- ◆ Unitat d'enregistrament: Consisteix en un entorn informàtic que recull les dades mesurades pels sensors de temperatura i la balança.
- ◆ Unitat de gasos: sistema que manté una atmosfera controlada a dins el forn. Es poden utilitzar diversos tipus de gasos com poden ser l'oxigen, el nitrogen, aire sec...

A la següent gràfica es pot veure una secció de la termobalança:

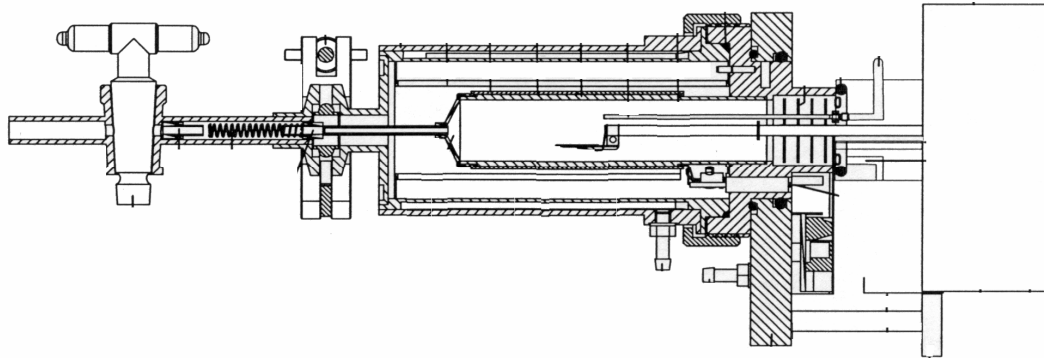


Fig. 4.1.2.1.1. Secció d'una termobalança (Manual TG Mettler-Toledo)

4.1.2.2. Factors que intervenen en la mesura

Existeixen diversos factors que introdueixen errors en la mesura de TG. Aquests factors poden intervenir en dos tipus de mesura, la de temperatura i la de variació de massa. La mesura de la temperatura es realitza, com ja s'ha descrit anteriorment, amb termoparells. Els factors que desvien la mesura de la temperatura correcta són els mateixos que en qualsevol tècnica d'anàlisi tèrmica. Ho són, per exemple, la velocitat d'escalfament, la conductivitat tèrmica del materials emprats o la disposició del sensor respecte la mostra.

Els errors introduïts en la mesura de la massa són molt més significatius i poden canviar de forma molt important els resultats de la mesura. Les causes d'alguns d'aquests errors són:

- ◆ **Empenta:** En incrementar la temperatura, es produeix una variació de la densitat de l'atmosfera a l'interior del forn. Com a conseqüència d'aquesta variació, l'empenta disminueix. Aquest fet provoca un augment de la massa que mesura la termobalança. Aquest error se soluciona amb la utilització d'una corba de blanc per tal de restar els canvis produïts a la densitat de l'aire.
- ◆ **Turbulència:** Introdueix un error perquè produeix canvis en l'empenta que hi ha sobre el braç de la balança. Aquestes turbulències són difícilment reproduïbles i es per aquesta raó que no es poden eliminar amb una corba de blanc. Per eliminar aquest efecte no desitjat, s'espera a arribar a una situació d'equilibri i es treballa amb un flux tangencial al braç de la balança ja que aquest redueix dràsticament la

turbulència creada per la convecció. Aquesta convecció es produeix pels gradients de temperatura de dins el forn.

Per contrarestar aquests efectes cal un control important de l'atmosfera. Aquesta atmosfera pot ser inerta o reactiva segons les finalitats de l'experiència. Normalment s'utilitza una atmosfera amb flux de gas malgrat les dificultats que comporta controlar-la ja que l'atmosfera estàtica provoca altres problemes destacats, com ara la contaminació d'experiències posteriors, la propensió a la condensació dels productes de reacció o l'alteració de l'emissivitat del forn.

4.1.2.3. Termogravimetria magnètica

En l'àmbit del grup de recerca en materials i termodinàmica, s'ha treballat en un projecte per tal d'adaptar la termobalança de què disposa el grup, en una termobalança magnètica (TM) per tal de poder realitzar mesures magnètiques. El que s'ha fet és, mitjançant un estudi exhaustiu, acoblar un imant permanent a la superfície superior exterior del forn, tal i com s'indica a la figura 4.1.2.3.1. Al ser un forn refrigerat, l'imant treballa a temperatura ambient. És un imant pla que provoca un camp magnètic. Aquest camp magnètic exerceix una força sobre la balança en la direcció paral·lela a la força que exerceix la gravetat sobre la mostra. Un esquema de funcionament del dispositiu es pot observar a la següent gràfica:

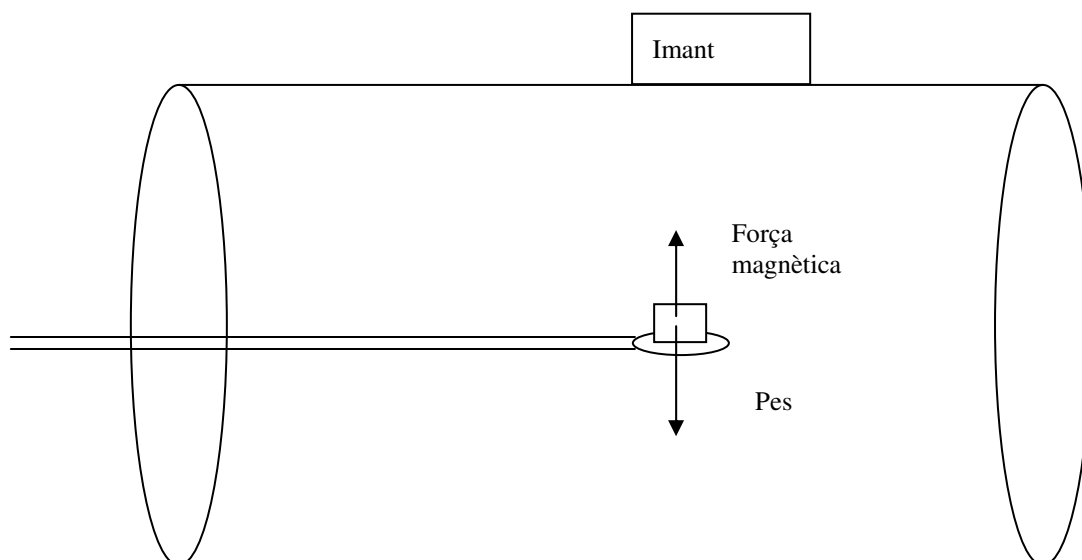


Fig. 4.1.2.3.1. Esquema del funcionament del TM

L'aplicació d'aquest camp magnètic provoca un augment o disminució aparent de la massa. La tendència que seguirà serà en funció de la direcció de les línies de camp. En el cas de la termobalança magnètica del grup de recerca en materials de la UdG, la presència del camp magnètic produeix un augment de la massa, ja que la força que exerceix el camp magnètic és en sentit contrari a la força de la gravetat. Gràcies a aquest efecte, en el que està basat, per exemple, la balança de Faraday, es pot mesurar la temperatura de Curie del material i determinar la temperatura de formació de noves fases paramagnètiques. Per exemple, en oxidar-se el cobalt, es pot conèixer la temperatura a la que es forma l'òxid pel canvi aparent de massa que pateix la mostra. El cobalt és ferromagnètic i té una temperatura de Curie de 1121°C, en oxidar-se el cobalt en òxid de cobalt (Co_3O_4) el material passa de ser ferromagnètic a ser paramagnètic i aquest canvi es detecta amb el TM (Gallagher P.K, 1987). La detecció d'aquesta transformació, no té a veure amb la detecció de la temperatura de Curie habitual provocada per l'agitació tèrmica.

4.2. Difracció de raigs X

4.2.1. Introducció

La difracció de raigs X és una tècnica de determinació estructural. En incidir els raigs X sobre el material, els àtoms del material difracten els raigs, ja que la longitud d'ona dels raigs X és equiparable a la distància atòmica. Aquesta difracció és pròpia per cada una de les estructures cristal·lines i de les fases en què es poden distribuir els àtoms dels diferents materials. Així a cada element i/o compost que presenti qualsevol fase, li correspon un difractograma determinat.

Els raigs X és un tipus de radiació electromagnètica descoberta al 1895 per Roentgen. Aquests, s'estenen en un interval de freqüències (ν) entre els 10^{16} i 10^{20} Hz, o si s'expressa en termes de longitud d'ona (λ), entre 10^{-8} i 10^{-12} m. Com es pot observar la longitud d'ona dels raigs X inclou la distància interatòmica típica d'un cristall ($10^{-10}\text{m}=1 \text{ \AA}$).

Els raigs X es produeixen radiant amb electrons l'ànode d'un tub de raigs catòdics. La radiació està composta per dos subespectres d'origen diferent, l'espectre continu i l'espectre característic. L'espectre continu prové de la radiació de frenat dels electrons

(Bremsstrahlung). Una partícula carregada accelerada o desaccelerada emet una radiació. Aquesta radiació emesa no és d'una freqüència determinada, depèn de com es produeixi la desacceleració i per tant forma part de l'anomenat espectre continu. La convivència d'aquests dos tipus d'origen de la radiació de raigs X es pot veure a la següent figura:

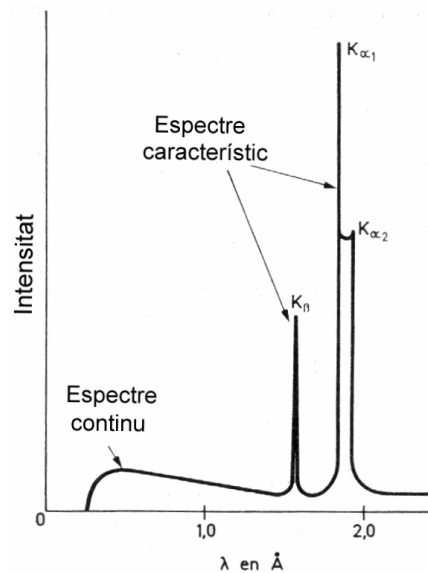


Fig. 4.2.1.1. Espectre electromagnètic dels raigs X

L'espectre electromagnètic dels raigs X es produeix a partir d'una freqüència lliendar. Aquesta freqüència lliendar correspon a l'energia mínima que han de tenir els electrons del feix incident proporcionada pel potencial d'acceleració.

L'espectre característic dels raigs X és el que conforma els pronunciats pics de màxima intensitat i és el responsable de la considerada monocromaticitat dels raigs X. L'origen d'aquesta part de l'espectre prové dels fotons emesos pels àtoms de l'ànode. Els electrons incidents xoquen amb electrons d'un nivell intern de l'ànode, arrancant-los i creant vacants. Aquestes vacants són emplenades per electrons de nivells superiors que en desexcitar-se emeten un fotó d'una energia determinada. És per aquesta raó que depenent de l'element que composi l'ànode, les freqüències de l'espectre característic dels raigs X prendran certs valors, ja que aquesta freqüència depèn del salt energètic que existeix entre els nivells electrònics dels àtoms propis de cada element. Aquest mecanisme es pot veure a la gràfica següent:

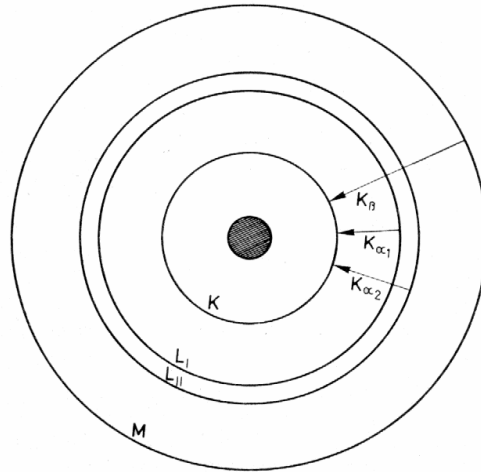


Fig. 4.2.1.2. Esquema de les longituds d'ona corresponents als raigs X

4.2.2. Fonament físic

El fonament físic de la difracció de raigs X es basa en la teoria de la difracció dels àtoms proposada per Von Laüe al 1912. Aquesta teoria proposa que els àtoms que conformen els diferents materials es comporten com a centres difractius. La difracció, per qualsevol tipus de radiació electromagnètica o ona, és fruit del principi ondulatori de Huygens, en què cada centre difractiu actua com a un nou emissor d'ones. Aquestes ones poden patir interferències que produeixen zones de màxima intensitat i zones on la intensitat és nul·la segons el resultat de la suma vectorial dels camps electromagnètics en el punt de mesura.

W.L.Bragg va desenvolupar la teoria que relacionava la difracció dels raigs X amb la disposició cristal·logràfica dels àtoms. Aquesta teoria es basa en que la disposició dels àtoms, al ser els centres difractius i estar col·locats periòdicament, produeix que els emissors de la radiació estiguin disposats de manera periòdica. Disposició que pot causar una interferència constructiva si els raigs estan en fase. Per tal que això passi, la diferència de camí òptic dels raigs X difractats ha de ser un múltiple enter de la longitud d'ona. La següent gràfica mostra un esquema de la situació que es produeix es pot veure a:

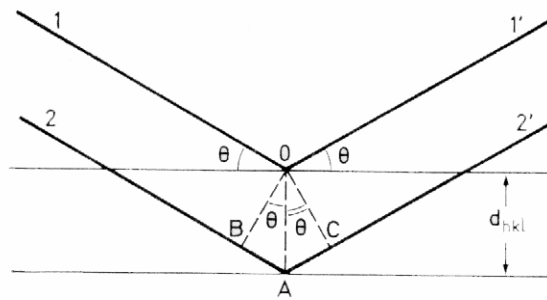


Fig. 4.2.2.1. Esquema de la diferència de camins òptics pels raigs X difractats pels diferents plans cristal·lins del material.

Aquest plantejament es tradueix matemàticament en la llei de Bragg en què la diferència de camí òptic ($BA+AC$) pels dos raigs que difracten amb àtoms de diferent pla han d'acomplir la relació:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad 4.15$$

On n indica l'ordre del màxim de difracció. Normalment, com més gran és l'ordre més petita és la intensitat dels feixos difractats. Així la difracció depèn de la longitud d'ona dels raigs X (λ), el tipus de cristall i l'orientació cristal·logràfica (d_{hkl}). També depèn de l'angle θ amb que incideix el feix de raigs X.

4.2.3. Mètodes de difracció de raigs X

Existeixen diferents mètodes de difracció de raigs X:

- Difracció de Laüé: Aquest mètode utilitza un feix incident amb una ampla distribució de freqüències. L'angle d'incidència es manté constant. Aquest mètode pràcticament no s'utilitza a l'actualitat i és el primer mètode que va sorgir en el camp de la difracció de raigs X.
- Difracció de cristall rotatori: Aquest mètode el feix incident és monocromàtic i l'angle d'incidència és variable ja que es sotmet un monocristall a rotació.
- Difracció de pols: Aquest mètode el feix incident és monocromàtic i l'angle d'incidència és variable ja que la mostra és en forma de pols i per tant els cristalls són orientats a l'atzar i per tant existeixen tots els angles d'incidència possibles.

La generació dels raigs X i la seva detecció són semblants pels tres mètodes anteriors, el que varia, és la manera en què es fan incidir els raigs X i sobre quin tipus de materials s'aplica cada mètode.

El mètode de pols és l'utilitzat en aquest treball. Dels mètodes moderns, és l'òptim pel tipus de mostra que tenim, ja que aquesta és en forma de pols amb la presència de nanocristalls. El mètode de pols consisteix en fer incidir un feix de raigs X monocromàtic sobre una mostra de pols compactada. D'aquesta manera es considera que les partícules de pols estan disposades a l'atzar i no existeix cap orientació cristal·lina preferencial. Per detectar el senyal difractat es col·loca un comptador que enregistra el nombre de fotons que hi arriben. Aquest comptador gira sincrònicament amb la mostra amb una relació de velocitats 2:1 del comptador respecte la mostra. Aquest fet és perquè l'angle d'incidència és igual al de reflexió i si s'augmenta en $d\theta$ l'angle d'incidència de la mostra, el detector ha d'augmentar en $2 d\theta$ l'angle de detecció. El difractòmetre de pols té dos modes de funcionament:

- Continu: En aquest mètode el sensor escombra tots els angles. Provoca errors d'arrossegament produïts pel moviment del sensor.
- Discontinu: El sensor s'estableix en una posició i realitza una sèrie de comptes, ja sigui en un temps determinat o el temps que triga en arribar a un nombre de comptes preestablertes. És més exacte però molt més llarg i laboriós.

En un difractòmetre de pols existeixen diversos factors que s'han de tenir en consideració:

- El tipus de mostra: Aquesta mostra ha de tenir una mida òptima de partícula menor de $10 \mu\text{m}$ per què el feix difractat sigui homogeni i continu. També s'han d'evitar mostres anisotròpiques i/o poc absorbents.
- El sistema de registre: En aquest factor influeixen tres paràmetres importants. La grandària de l'obertura del detector, la velocitat d'exploració (mètode continu) i la constant de temps del detector.
- La radiació: Ha de ser monocromàtica, per eliminar la contribució de l'espectre continu és imprescindible la utilització de filtres.

El mètode de pols té diverses avantatges respecte els altres:

- Com l'orientació dels cristalls és a l'atzar, la preparació de la mostra és molt fàcil, no necessita que tingui una orientació prèvia.

- Tot el registre de difracció pot fer-se en una sola experiència.

El mètode de pols té l'inconvenient que al haver molts cristalls orientats a l'atzar, la superposició de les diferents xarxes recíproques fa que a la mateixa esfera d'Ewald hi coincideixin molts plans de difracció. Aquest fet, provoca una gran dificultat en la indexació dels plans d_{hkl} pels difractogrames. Aquest problema es posa de manifest quan l'enregistrament es produeix amb pantalles fluorescents o en pel·lícula fotogràfica, si l'enregistrament es produeix amb detectors o comptadors de centelleig aquest problema no es presenta.

4.2.4. Informació extraïble per XRD

La tècnica de difracció de raigs X és una tècnica de determinació estructural. La informació extraïble per XRD depèn del mètode d'enregistrament de les dades experimentals. El mètode d'enregistrament pot ser la clàssica placa fotogràfica o qualsevol tipus d'emulsió que plasmi la posició i la intensitat dels raigs X difractats. Aquest no és el mètode utilitzat en aquesta experiència ja que presenta una gran dificultat a l'hora de determinar una fase present o la grandària dels cristalls. Un altre mètode d'enregistrament és mitjançant comptadors de centelleig o comptadors de semiconductors que ja extreuen directament el perfil d'intensitat en funció de l'angle 2θ . A partir d'aquesta informació és pot obtenir informació de:

- Les fases presents a la mostra
- La grandària del cristall
- Les tensions internes
- El paràmetre de cel·la

4.2.4.1. Fases presents

A l'actualitat la identificació de les fases presents es realitza mitjançant el programari amb el que habitualment venen equipats els equips de difracció de raigs X. Els patrons de difracció vindrien a ser com una empremta digital, és a dir, són propis i únics per a cada element o compost estudiat. Aquests patrons estan recopilats en una base de dades que compta amb milers de referències i està editada per el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Aquesta base de dades s'anomena PDF

(Powder data file) i conté els patrons de difracció de tot tipus de compostos orgànics, inorgànics, minerals...

Els patrons de difracció de cada element conté la informació de la posició respecte 2θ en que es situen els pics de difracció així com la seva intensitat relativa. Es tracta doncs, de comparar el patró obtingut experimentalment amb els patrons inclosos en la base de dades de referència i ajusta els pics obtinguts amb els del patró. Les fases presents seran la que millor s'ajusti amb el patró. La recerca dels patrons adequats es realitza amb el "software" i escollint prèviament els elements que s'inclouen en l'aliatge. En el cas d'aquest treball aquesta informació era disponible, però no sempre és així. El programari el que fa és buscar automàticament els patrons que més s'ajusten al difractograma obtingut i així s'arriba a identificar quins elements i fases són presents a la mostra desconeguda.

També es pot realitzar una anàlisi quantitativa per saber en quines proporcions estan presents per cada una de les fases obtingudes. Aquesta anàlisi es pot fer ja que la intensitat de cada pic depèn de la concentració de cada fase. Per obtenir la informació desitjada es fa servir el mètode de l'estàndard intern. Aquest mètode consisteix en introduir en el material un patró que no reaccioni amb el material i la seva figura de difracció no interfereixi amb la del material. Es fa el quocient entre la intensitat del pic que volem trobar i la intensitat del patró estàndard que són totes dues mesurables experimentalment, i aquest queda en funció de la fracció en pes de la fase cristal·lina buscada.

4.2.4.2. Grandària del cristall i esforç de deformació

Mitjançant l'estudi de la forma i l'eixamplament que pateixen els pics de difracció es pot arribar a conèixer la grandària i l'esforç de deformació que presenten els cristalls a estudiar.

Per cristalls de l'ordre d'una micra de grandària i grandàries inferiors, es produeix un eixamplament dels pics de difracció produït per la no cancel·lació dels raigs, amb una direcció d'incidència propera a l'angle de Bragg, procedents de les capes internes dels cristalls analitzats. Aquesta cancel·lació si que es produeix en cristalls de dimensions superiors o el cas ideal d'un cristall infinit. En el cas de no cancel·lació, produeix que es distribueixi una intensitat no nul·la al voltant de la posició del pic.

L'eixamplament dels pics es mesura ajustant cada un dels pics a una lorentziana, ja que és la corba que millor fita la forma dels pics. Una vegada coneguts els diferents valors que prenen els paràmetres que formen la lorentziana s'obté el paràmetre β anomenat amplada a mitja alçada. A partir d'aquest paràmetre es pot calcular el domini coherent de difracció (DCD) que dona una idea de la grandària del cristall i l'índex de cristal·linitat del material. El domini coherent de difracció (DCD) es calcula mitjançant la formula de Scherrer (Warren B.E,1990):

$$DCD = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta_{size} \cdot \cos \theta} \quad 4.16$$

On λ és la longitud d'ona dels raigs X utilitzats, β és l'amplada a mitja alçada dels pics de difracció i θ és l'angle de difracció amb que surten els raigs X. L'amplada a mitja alçada es calcula aproximant cada un dels pics amb una lorentziana.

Ara bé, no tot l'eixamplament que es produeix en els pics és per la grandària dels cristalls. Existeixen altres efectes que produeixen aquest eixamplament com són la no monocromaticitat del feix de raigs X incidents o la precisió del detector. Aquests paràmetres es poden englobar dins de l'error instrumental a l'hora d'estudiar una mostra qualsevol. L'obtenció de l'eixamplament per l'error instrumental s'obté fent passar un patró d'una mostra perfectament cristal·lina i mesurant l'amplada a mitja alçada dels pics obtinguts. El resultat és un eixamplament governat per una funció lineal en funció de la posició dels pics.

L'altre efecte que provoca un eixamplament dels pics és la presència de microesforços de deformació deformacions del paràmetre de xarxa no uniforme a la mostra. Els esforços de deformació uniforme produeix un canvi de posició dels pics de difracció cap a angles inferiors. L'esforç de deformació està provocat per la deformació plàstica, les dislocacions, les falles d'apilament i altres defectes cristal·logràfics que es concentren, majoritàriament, a les fronteres de gra, que presenten les mostres. Aquest esforç provoca deformacions del paràmetre de cel·la que és el que produeix eixamplaments per la intensitat difractada per les zones amb un paràmetre de cel·la diferent. Aquest eixamplament ve regit per l'expressió:

$$\beta_{Strain} = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta = 4\varepsilon \tan \theta \quad 4.17$$

On ε és la deformació mitja, θ és la posició del pic i d és la distància interplanar i Δd és l'increment de la distància entre plans fora de l'equilibri que provoca la tensió interna.

Així si els pics s'ajusten amb gaussianes, l'amplada total mesurada està formada per les tres contribucions que s'han explicat; la instrumental (β_{inst}), la deguda a les tensions internes (β_{strain}) i la de la grandària dels cristalls (β_{size}):

$$\beta_{exp} = \beta_{net} + \beta_{inst} = \beta_{size} + \beta_{strain} + \beta_{inst} \quad 4.18$$

Per tal de separar les contribucions que causen l'eixamplament per la grandària dels cristalls i la deformació, es realitza la gràfica de Williamson-Hall en que mitjançant una representació de $\beta_{net} \cdot \cos\theta$ respecte el $\sin\theta$

$$\beta_{net} = \beta_{size} + \beta_{strain} \Rightarrow \beta_{net} \cos\theta = \frac{\lambda}{DCD} + 4\varepsilon \sin\theta \quad 4.19$$

El resultat d'aquesta representació és l'obtenció una recta amb un pendent 4ε i una ordenada a l'origen λ/DCD . És a dir, a partir de la gràfica se'n poden extreure els paràmetres per l'anàlisi de l'estructura del material.

Quan es té un material cristal·lí, els pics de difracció del material són molt estrets, és a dir amb un domini coherent de difracció elevat. En canvi quan tenim un material amorf, els pics són molt més amples i difuminats, aquest fet provoca una disminució dràstica del DCD. Així, en el procés d'amorfització dels materials durant l'aliatge mecànic, és produeix un eixamplament dels pics i com més amorf, més amples són els pics, fins a obtenir un ample halo. D'aquesta forma amb el domini coherent de difracció es pot saber quin grau de cristal·linitat o d'amorfització té el material.

4.2.4.3. Paràmetre de cel·la

Un altre paràmetre que es pot conèixer és el paràmetre de xarxa o paràmetre de cel·la. Un cop ja es coneix la fase cristal·lina present, mitjançant les relacions de la taula 4.2.3.3.1. es calcula el paràmetre mitjà de xarxa del material. Si es parla un material amorf, aquest paràmetre no té el mateix significat estricte que en un monocristall.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}$$

Cúbic:	$\frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$
Tetragonal:	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal:	$\frac{1}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal:	$\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)$
Ròmbic:	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínic:	$\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{2hk \cos \gamma}{ab}}{\sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2}$
Triclínic:	$\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma +$ $+ \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) +$ $+ \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)$ $+ \frac{2kl \cos \alpha + 2lh \cos \beta + 2hk \cos \gamma}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$

Taula 4.2.4.3.1. Relacions cristal·logràfiques entre el paràmetre de cel·la i la distància interplanar per les diferents estructures cristal·lines

Segons quina sigui l'estructura de les fases identificades s'aplicarà l'expressió corresponent a l'estructura present.

Comparant la magnitud del paràmetre de xarxa amb el valor teòric dels materials, si el paràmetre de cel·la és més gran, es pot deduir que hi ha elements en solució sòlida en posicions intersticials i/o substitucionals (Bitoh T, 1997) També es pot detectar transicions de ordre-desordre, així com defectes d'apilament en la xarxa.

4.2.4.4. Mètode de Rietveld

El mètode de Rietveld (Rietveld H.M, 1967) és un mètode d'anàlisi de perfil d'un difractograma obtingut, ja sigui per raigs X, per difracció de neutrons o qualsevol altra tècnica difractomètrica, que minimitza la diferència entre la corba teòrica introduïda i la corba experimental obtinguda. Per tal de minimitzar aquesta diferència el que es fa és ajustar diferents tipus de paràmetres variables que s'han d'introduir a priori. Aquests paràmetres són els experimentals, microcristal·lins i estructurals. L'ajust dels paràmetres, de forma que s'ajusti el difractograma teòric a l'experimental permet l'obtenció de informació microestructural de les mostres analitzades.

El mètode de Rietveld es pot aplicar mitjançant l'ajuda de programari especialitzat com pot ser el Fullprof[®] o el Maud[®]. En aquest treball s'ha emprat el MAUD, desenvolupat per Lutteroti. Al utilitzar aquests programes primer s'han d'introduir les condicions experimentals sota les quals s'han obtingut els difractograms. En segon lloc, s'han d'introduir les fases, que prèviament s'han identificat, presents a la mostra. La informació referent a aquestes fases, es pot trobar en algunes bases de dades com poden ser la Crystmet o la ICSD, poden ser: les posicions del àtoms, l'estructura de la fase, el grau d'ocupació de cada "site" ... Un cop s'ha introduït tota aquesta informació, mitjançant un mètode iteratiu, es minimitza la diferència entre la corba teòrica i l'experimental, variant alguns paràmetres com poden ser la grandària cristal·lina, les deformacions internes, el paràmetre de cel·la, l'orientació de la mostra.... La diferència entre la corba teòrica i l'experimental ve donada pel següent factor:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum \omega_i y_i^2}} \quad 4.20$$

On ω_i és la inversa de la intensitat mesurada (y_i) i y_{ci} és la intensitat calculada per un angle determinat del difractograma. Les variables que minimitzen el paràmetre R_{wp} corresponen a la mostra que s'ha fitat. D'aquesta manera s'obtenen, entre d'altres, la grandària cristal·lina i el paràmetre de cel·la.

4.2.5. Dispositiu experimental

Les experiències de XRD s'han realitzat als serveis científico-tècnics de la Universitat de Barcelona (UB) amb l'ajuda del Dr. Clavaguera i amb el nou equip de XRD dels

serveis científico-tècnics de la Universitat de Girona (UdG) amb l'assistència del Sr. Fontrodona. L'equip de la UB és un difractòmetre de pols Siemens D-500 de geometria Bragg-Brentano theta/2theta. El difractòmetre de la UdG és un difractòmetre de Pols Bruker D8 Advance de geometria Theta/2Theta. Les condicions experimentals utilitzades són les següents:

Longitud d'ona $k\alpha_1$: 1.54060

Longitud d'ona $k\alpha_2$: 1.54443

Longitud d'ona $k\beta$: 1.39222

Ànode: Cu

Temps de pas: 3.0 s

Pas: 0.0500000°

Mode de pas: continu

Angle Khi: 0.000°

Angle Phi: 0.000°

Temperatura: Ambient

Les condicions experimentals utilitzades en tots dos equips són les mateixes. El detector de tots dos equips és un comptador de centelleig de NaI dopat amb TI. El voltatge utilitzat per produir els raigs X és de 40 kV i la intensitat és de 40 mA.

4.3. Microscòpia electrònica

4.3.1. Introducció

Es pot definir la microscòpia com un conjunt de tècniques d'anàlisi que permeten l'observació d'objectes amb una grandària superior a la real. En microscòpia existeixen dos factors de gran importància: l'augment i el poder resolutiu del microscopi. L'augment del microscopi és el factor de proporcionalitat que s'estableix entre la grandària de l'objecte original i la grandària de la imatge de l'objecte que es visualitza. No és adequat tenir una capacitat d'augment suficient per a poder observar les mostres desitjades però no poder observar els objectes amb nitidesa per tal d'apreciar-ne els detalls. Per aquesta raó el poder resolutiu s'ha d'optimitzar, per tal d'apreciar correctament els objectes observats. El poder resolutiu és la mínima distància entre dos punts pels quals es poden distingir les seves imatges. Mitjançant una sèrie de

càlculs, utilitzant l'òptica geomètrica, s'arriba al criteri de Rayleigh per a la resolució òptima:

$$R = \frac{0,61\lambda}{n \sin \theta} \quad 4.26$$

Per tal d'ampliar la resolució del microscopi, és a dir, disminuir la distància entre dos punts distingibles (R), existeixen diverses opcions:

- Es pot treballar en un medi d'alt índex de refracció. En microscòpia òptica es pot treballar amb olis, que tenen un índex de refracció superior a l'aire, per tal d'incrementar la resolució del microscopi.
- Es pot reduir la longitud d'ona de la radiació utilitzada. D'aquesta forma existeixen diferents tipus de microscòpia segons la radiació utilitzada: microscòpia acústica, òptica, raig X o electrònica.

En microscòpia electrònica enlloc de radiació o llum, s'utilitzen electrons. Segons la teoria de deBroglie, els electrons presenten dualitat ona-còrpuscle, i que per tant es comporten com una ona (llum). Segons la teoria ondulatòria, les ones es difracten quan troben un obstacle de la mida de la longitud d'ona de la radiació utilitzada. És per aquesta raó que, com més petita és la longitud d'ona utilitzada, més alta és la resolució del microscopi. Existeixen diferents equips de microscòpia electrònica, els més utilitzats són:

- ✓ De rastreig (SEM): Consisteix en un escanament de la superfície de la mostra mitjançant un feix d'electrons. Els electrons són reflectits per la superfície.
- ✓ De transmissió (TEM): Els electrons que produeixen el senyal són transmesos a través de la mostra.

4.3.2. Microscòpia electrònica

Les diferents tècniques de microscòpia electrònica comparteixen molts dels conceptes aplicables en cadascuna d'elles. Les tècniques de microscòpia electrònica es basen en fer incidir un feix d'electrons, col·limat i focalitzat per un seguit de lents electromagnètiques, sobre la mostra a estudiar i mesurar la resposta de la mostra en forma de partícules i radiacions resultants d'aquesta interacció. La interacció entre els

electrons incidents i la mostra dona com a resultat diferents partícules i radiacions, les més significatives són:

- **Electrons transmesos:** Electrons d'alta energia que travessen la mostra després de tenir interaccions inelàstiques amb els àtoms que componen la mostra.
- **Electrons retrodispersats:** Electrons que interaccionen elàsticament o quasielàsticament amb els àtoms de la mostra i que pateixen una mena de "reflexió" emergint, posteriorment, per la superfície de la mostra. La probabilitat que es produeixin aquest tipus d'electrons està lligada al nombre atòmic dels àtoms estudiats. El coeficient d'emissió d'electrons retrodispersats augmenta per a elements amb un nombre atòmic més gran.
- **Electrons secundaris:** Aquests són els electrons principals a l'hora de produir el senyal més comú per SEM. Són els electrons de la mostra que, excitats pel feix d'electrons incident, adquireixen energia suficient per arribar a la superfície i sortir a l'exterior de la mostra. L'origen més comú per aquest tipus d'electrons és la interacció amb electrons de la banda de conducció. Aquests electrons es consideren de baixa energia. Per conveni es considera que són electrons secundaris els electrons emesos per la superfície de la mostra que tenen una energia inferior a 50 eV. Conveni que prové de la mecànica quàntica, segons la qual és impossible de diferenciar els secundaris dels retrodispersats, ja que no es pot conèixer l'origen de cada electró. Aquests electrons s'associen a una o varies col·lisions inelàstiques.
- **Electrons d'Auger:** Electrons de baixa energia i per tant formats a la superfície de la mostra. Aquests electrons depenen del tipus de material i per tant es pot fer anàlisi elemental amb aquest tipus d'electrons. Els electrons d'Auger es formen pel salt d'un electró de nivells d'energia superiors a un d'inferior deixat vacant per un electró secundari. Els electrons d'Auger es veuen reflectits per una sèrie de petits pics que apareixen si es mesura l'espectre continu d'emissió que s'aprecia a la figura 4.3.2.1.
- **Raigs X:** La producció d'electrons secundaris a capes internes dels àtoms provoca la caiguda d'altres electrons de nivells energètics superiors que emeten l'energia sobrant en forma de raigs X. La longitud d'ona d'aquesta radiació és pròpia de cada element químic que compona la mostra. S'ha desenvolupat una tècnica complementària de microanàlisi elemental que s'anomena EDX basada en aquest principi.

- Fotons: Es produeix el fenomen de la catodoluminiscència per les col·lisions inelàstiques dels electrons incident. La mesura d'aquests fotons permet realitzar microanàlisi semiquantitativa no destructiva. Les mesures de catodoluminiscència són d'una gran sensibilitat amb un poder de resolució espacial de l'ordre de la micra.
- Corrent d'espècie: És el corrent resultant del balanç entre els incidents i els electrons emesos. Es tracta dels electrons absorbits per la mostra.

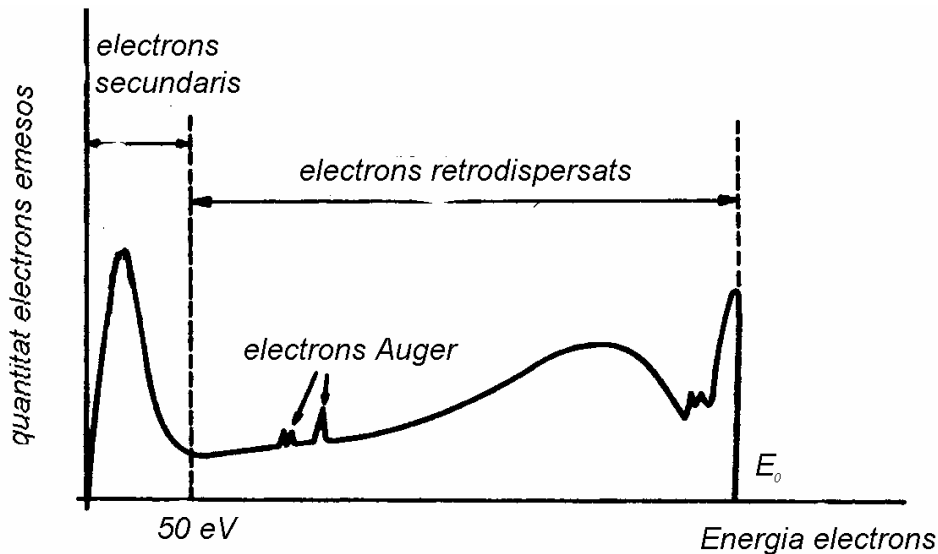


Fig.4.3.2.1. Espectre d'emissió dels electrons emesos pel canó d'electrons

Els microscopis electrònics, tant el de rastreig (SEM), com el de transmissió (TEM) presenten elements comuns i es diferencien bàsicament pel sistema de detecció del senyal i dels electrons que fan servir. La part de creació i focalització dels electrons és molt semblant, i s'explicarà en aquest apartat, mentre que la part de formació i augment de la imatge, així com el sistema de detecció és diferent i s'explicarà en els apartats corresponents. Els elements comuns són els següents:

- Canó d'electrons: El canó d'electrons es situa al capdamunt de la columna del SEM/TEM. Aquest canó consta d'un filament en forma de V, normalment de tungstè o hexaborur de Lantà (B_6La). Per aquest filament hi passa un corrent, i per l'efecte termoiònic, el filament emet electrons que posteriorment són accelerats mitjançant un potencial que pot variar entre els 1 i els 40 KeV. Depenent de la temperatura del filament s'emetrà més o menys electrons. Aquest filament subministra un feix d'electrons d'unes dimensions, usualment, entre 20 i 50 μm .

- **Columna:** A la columna s'hi emplacen les lents magnètiques que s'utilitzen per desviar la trajectòria dels electrons i reduir la secció del feix d'electrons i focalitzar-lo sobre la mostra. Un SEM/TEM disposa de dos tipus de lents, les condensadores i la lent objectiu. Les lents condensadores i els diafragmes disminueixen la secció del feix, entre 20 i 100 vegades la seva secció inicial i la situen en un diàmetre al voltant de 2-10 nm. Aquest fet és molt important doncs la mida del feix determina la resolució amb que es veuran les imatges. La lent objectiu enfoca el feix sobre la mostra. Existeixen mecanismes per corregir les aberracions típiques de les lents com són l'esfèrica, la cromàtica o l'astigmatisme.
- **Sistema de buit:** A l'interior de la columna del SEM ha d'existir un buit de almenys 10^{-4} mmHg, ja que sinó els electrons es dispersen o s'adsorbeixen amb les molècules d'aire presents a la columna. El recorregut mig dels electrons es inversament proporcional a la pressió a l'interior de la columna. El sistema de buit, generalment està format per dues bombes, la primera fa un pre-buit i és de tipus mecànic (bomba rotatòria), la segona sol ser una bomba difusora. La bomba difusora permet obtenir buits de 10^{-7} mmHg. Existeixen altres tipus de bomba com les bombes turbomoleculares o les bombes iòniques.

4.3.3. SEM: "Scanning electron microscopy"

En el microscopi SEM s'irradia la mostra amb un feix d'electrons d'energia entre 2 i 40 KeV. El SEM és un microscopi amb una profunditat de camp superior a la del microscopi òptic, per aquesta raó es poden observar superfícies rugoses amb una resolució que l'òptic no permet. Aquest feix d'electrons rastreja la mostra, tal i com ho fa un tub de raigs catòdics en una televisió per tal de plasmar una imatge de la superfície d'aquesta. El mecanisme d'augment d'un SEM és molt simple i no involucra cap tipus de lent. El rastreig sobre la mostra es realitza al mateix temps per formar la imatge sobre una pantalla més gran i per tant l'augment prové de transformar el rastreig sobre la mostra al rastreig sobre la pantalla.

El SEM té un principi de funcionament senzill i per dur-lo a terme calen una sèrie d'elements que conformen el microscopi pròpiament dit. Un esquema del microscopi es pot veure a la següent figura

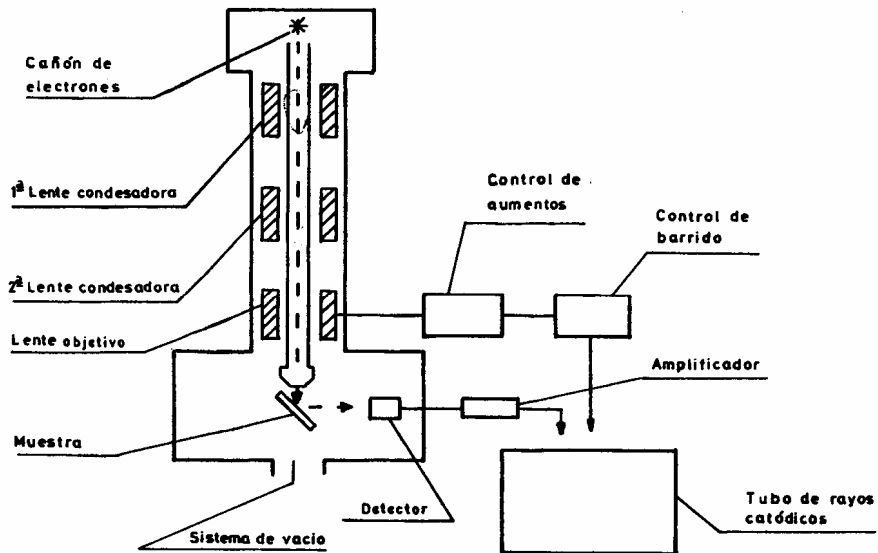


Fig. 4.3.3.1. Esquema microscopi SEM (Bargalló R, 1993)

La utilitat d'un SEM és bàsicament proporcionar informació de la morfologia de la superfície. Mitjançant els altres modes d'operació (WDX, EDX o EELS) es poden extreure altres tipus d'informació.

El elements propis d'un SEM són els següents:

- Control de rastreig: Mitjançant un sistema d'espines es fa canviar la posició del feix en el pla X-Y per sobre de tota la mostra. Aquest rastreig està sincronitzat amb el que es produeix en el tub de raigs catòdics per donar la imatge.
- Detector: Existeixen diferents tipus de detectors per a cada tipus de electró o senyal produït pel xoc dels electrons i la mostra. Aquests es col·loquen allà on més electrons poden detectar, el problema és diferenciar els diferents tipus de senyals per a cada detector. Això comporta la introducció de soroll a la resolució de l'aparell.
- Tub de raigs catòdics: Ens representen els senyals detectats en una pantalla. El seu funcionament és semblant a la d'una televisió, però el del SEM té una resolució superior. El rastreig que fa el tub de raigs catòdics està sincronitzat amb el rastreig del feix d'electrons, per tant, hi ha una correspondència punt a punt en la imatge que s'observa.

4.3.4. TEM. "Transmission electron microscopy"

Un TEM proporciona informació de l'estructura interna d'una mostra. La preparació d'una mostra per a l'observació per TEM rep el nom d'espècimen. Com la senyal en un TEM prové dels electrons transmesos a través de la mostra, els espècimens s'han de preparar de manera que siguin molt prims. Per aquesta raó una de les grans dificultats en observacions per TEM és la preparació de la mostra. Existeixen diverses tècniques de preparació de mostra com poden ser la ultramicrotomia, l'aprimament per bombardeig iònic o el polit per atac químic. Aquestes tècniques permeten a la mostra tenir el gruix adequat per a permetre el pas a través de l'espècimen.

Les diferències principals entre un TEM i un SEM, apartat del tipus d'electrons utilitzats per a crear el senyal, són que en el SEM no es realitza cap tipus de manipulació de la senyal després d'interaccionar amb l'espècimen i en el TEM sí. Un cop els electrons s'han transmès a través del espècimen, els electrons passen per un seguit de lents electromagnètiques per formar la imatge augmentada o el patró de difracció. La primera d'aquestes lents s'anomena lent objectiu. El focus objecte d'aquesta lent es situa sobre l'espècimen de la mostra. Seguidament de la lent objectiu se situen una sèrie de lents projectores o oculars la funció de les quals és magnificar la imatge. Si es situa el focus objecte de la primera d'aquestes lents projectores sobre el pla focal imatge de la lent objectiu, sobre la pantalla de visualització de la imatge no es visualitza la imatge pròpiament dita, sinó el patró de difracció de la mostra. Una explicació més clara d'aquest fet es pot observar al següent gràfic de funcionament del mecanisme d'un TEM convencional després de la cambra on s'emplaça l'espècimen:

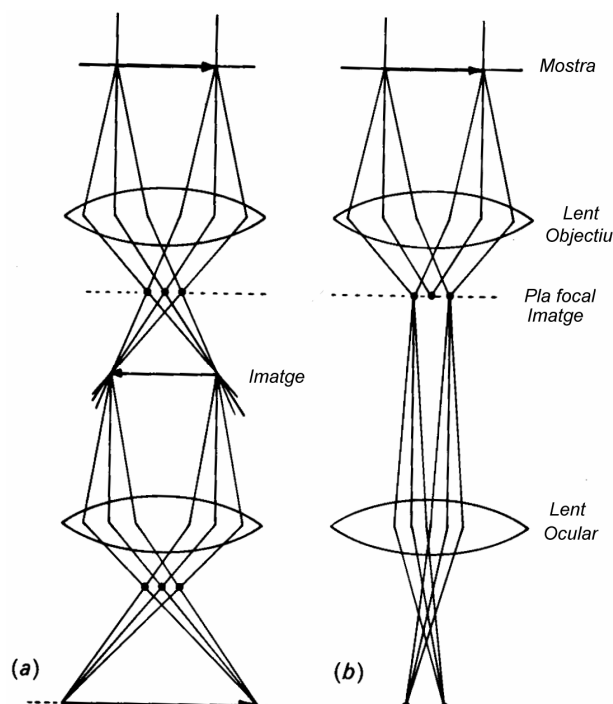


Fig.4.3.4.1. Esquema òptic simplificat d'un microscopi electrònic de transmissió

Segons la teoria de l'òptica ondulatoria, els pla focal imatge de la lent objecte i el pla de la imatge de la mateixa lent estan relacionats mitjançant la transformada de Fourier (Slayter E.M, 1992). Per tant si es realitza la transformada de Fourier a la imatge, s'obté el que hi hauria al pla focal imatge, que no és més que el patró de difracció. Per tant, idealment, el patró de difracció s'obté fent la transformada de Fourier de la imatge.

4.3.5. Difracció d'electrons

Els electrons quan travessen una mostra prima, alguns la travessen sense desviar-se i d'altres pateixen difracció. Els electrons difractats ho fan segons la coneguda llei de Bragg. Si es mesura la distància entre els punts difractats i els no difractats (r) es pot conèixer la distància interplanar (d). Aquest càlcul es pot realitzar mitjançant una simplificació de la llei de Bragg, en que es suposa que només es considera la difracció de primer ordre i que la difracció només pot ocórrer per plans quasi paral·leles al feix incident ($\theta \approx 0$). Aquesta simplificació dona com a resultat:

$$r = \frac{L \cdot \lambda}{d} \tag{4.27}$$

On L és la distància entre la mostra i el pla on s'enregistra la imatge i λ és la longitud d'ona associada als electrons. Aquests dos paràmetres són coneguts i propis del microscopi i formen el que s'anomena la constant de camera. A partir de les expressions cristal·logràfiques es pot indexar cadascun dels plans que produeixen la difracció. Comparant la distància interplanar obtinguda amb la de les taules es pot identificar dels elements que componen la mostra. Si es compara el patró de difracció obtingut amb els patrons de referència es pot identificar l'estructura de la fase present a la mostra.

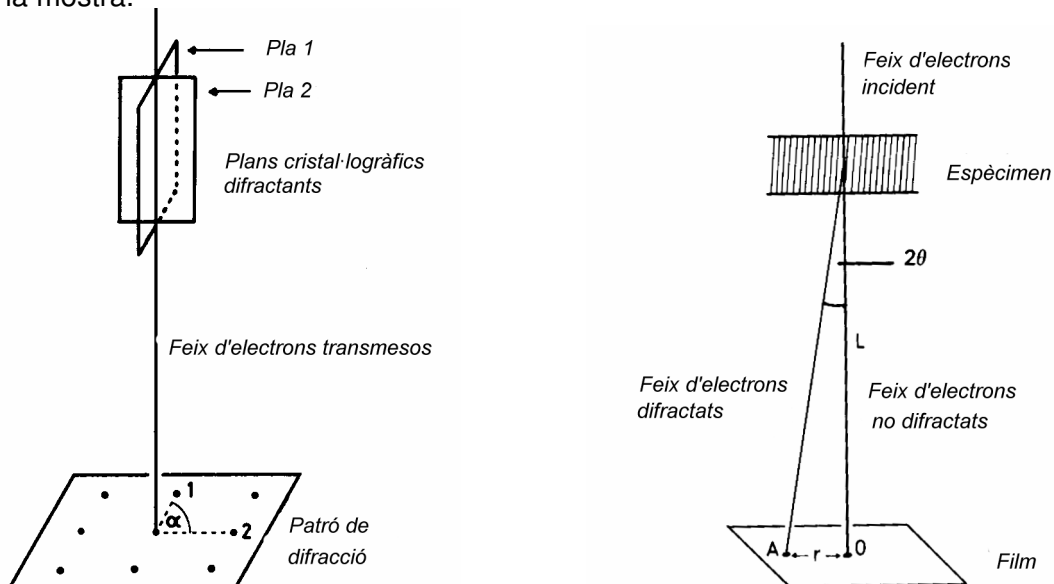


Fig. 4.3.5.1. Esquema geomètric que mostra la formació del patró de difracció d'un cristall

4.4. Espectroscòpia Mössbauer

4.4.1. Introducció

L'espectroscòpia (Chang R, 1977) consta d'un conjunt de tècniques d'anàlisi basades en l'emissió i/o absorció ressonant de diferents radiacions per part dels àtoms o nuclis que componen el material a estudiar. Com les freqüències de les radiacions absorbides o emeses són pròpies dels àtoms/nuclis estudiats, l'espectroscòpia s'utilitza per a la detecció de certs àtoms i/o molècules i, depenent del tipus d'espectroscòpia, proporciona informació de les diferents fases presents, així com el % de presència d'aquestes fases en el material a estudiar.

L'espectroscòpia Mössbauer és una espectroscòpia nuclear d'absorció ressonant. Està basada en l'efecte descobert per R.L. Mössbauer, l'any 1958 (Mössbauer R.L, 1958), quan s'adonà que si enlloc d'augmentar la temperatura de treball de l'espectroscòpia de raigs γ , la disminuïa, l'absorció ressonant de raigs γ s'incrementava espectacularment. Mössbauer va rebre el premi Nobel de Física l'any 1961 pel descobriment de l'efecte que porta el seu nom. Gràcies al descobriment d'aquest efecte, es va poder provar, per exemple, la consistència de la teoria de la relativitat general. Gràcies a l'experiència de Pound i Rebka, basada en l'efecte Mössbauer, es va detectar el corriment al vermell gravitacional dels fotons en el camp gravitatori terrestre (Pound R.V, 1960).

4.4.2. Absorció i emissió ressonant

L'espectroscòpia Mössbauer es basa en l'absorció ressonant de radiació γ . Per a tenir ressonància, els pics d'emissió i absorció del sistema s'han de superposar.

L'energia d'un fotó emès per un nucli si s'aplica la conservació de l'energia és:

$$E_{\gamma} = E^{*} - E_0 - \frac{p_i^2}{2M} + \frac{p_i p}{M} = E_T - R + E_D \quad 4.27$$

On M és la massa del àtom, E^{*} l'energia del àtom excitat, E_0 és l'energia de l'àtom en l'estat fonamental, p_i és el moment inicial de l'àtom i p és el moment final de l'àtom. E_T

és la diferència entre les energies de l'àtom, R és l'energia de retrocés i E_D és l'energia provocada pel moviment tèrmic dels àtoms. Aquest darrer terme se l'anomena eixamplament Doppler.

L'energia d'un fotó absorbit per un nucli és:

$$E'_\gamma = E^* - E_0 + \frac{p_i^2}{2M} + \frac{p_i P}{M} = E_T + R + E_D \tag{4.28}$$

Per tant si el que es vol és que el fotó emès sigui absorbit ressonantment s'ha de complir la condició que:

$$E'_\gamma - E_\gamma = 2R \tag{4.29}$$

Aquest desenvolupament teòric és vàlid per a qualsevol tipus d'espectroscòpia atòmica i/o nuclear. En espectroscòpia atòmica es produeix la superposició dels pics corresponents a l'emissió i l'absorció. Per contra en espectroscòpia nuclear no es produeix aquesta superposició, tal i com es pot apreciar a la figura 4.4.2.1.

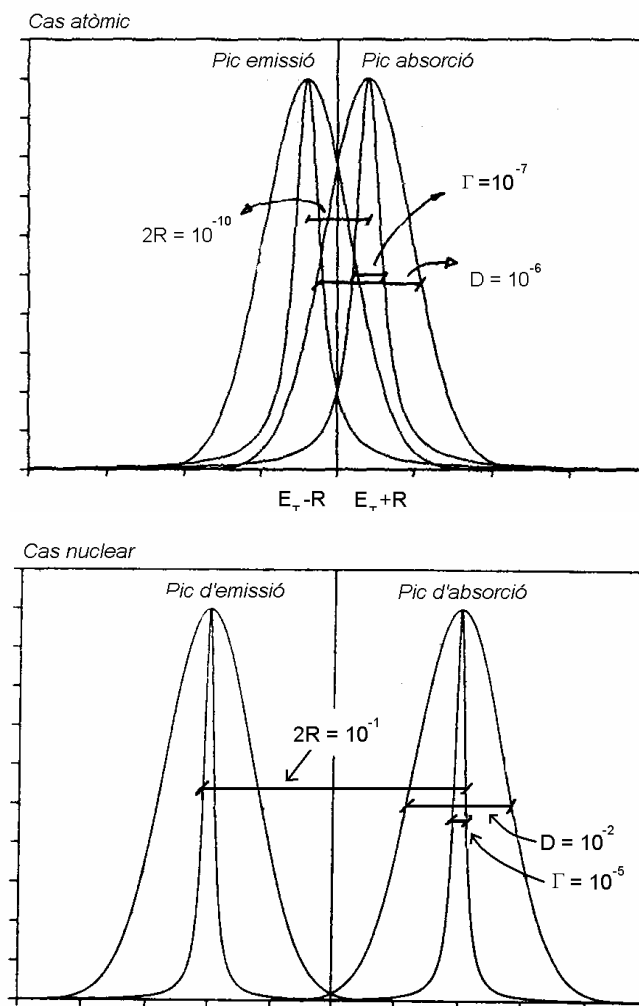


Fig. 4.4.2.1. Línies d'absorció i emissió de les transicions atòmiques i nuclears. Efectes d'amplada natural, retrocés i Doppler

Aquest fet és degut a la gran diferència d'ordres de magnitud que tenen els termes propis en cada cas. Una comparativa d'aquests ordres es pot veure a la taula següent:

Tipus transició	E_0 (eV)	τ (s)	Γ (eV)	R (eV)	E_D (eV)
Atòmica	10	10^{-8}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-6}
Nuclear	10^5	10^{-7}	10^{-5}	10^{-1}	10^{-2}

Taula 4.4.2. Ordres de magnitud de les energies involucrades en les diferents transicions

El terme Doppler introdueix un eixamplament que permet que, en transicions atòmiques, els pics d'emissió i absorció es puguin solapar. L'eixamplament Doppler augmenta amb la temperatura. Aquest eixamplament cancel·la el desplaçament introduït pel terme de retrocés. El terme Doppler és crucial ja que l'amplada natural del pic (produïda pel principi d'incertesa de Heisenberg) és insuficient per provocar aquest solapament. Si s'analitzen els ordres de magnitud per les transicions nuclears existirien dos maneres per tal produir l'esmentat solapament (Navarro I, 1994):

- Incrementar la temperatura per tal d'eixamplar les línies d'absorció i emissió pel terme Doppler. Aquest efecte disminueix la efectivitat del procés
- Moure l'emissor respecte de la mostra absorbent. D'aquesta manera s'incrementa el terme Doppler i s'eixamplen les corbes. Aquest sistema és l'utilitzat en espectroscòpia Mössbauer.

4.4.3. Efecte Mössbauer

En transicions nuclears aquest solapament no es produeix per la mateixa raó que si es produeix en transicions atòmiques. En transicions nuclears es produeix el solapament per l'efecte Mössbauer. El principal tret distintiu de l'efecte Mössbauer (Pradell T, 1992) radica en què el terme de retrocés és negligible. Aquest fet és produït perquè en un sòlid cristal·lí l'energia de retrocés s'ha de calcular tenint en compte que la massa és la suma de tots els àtoms que formen el xarxa cristal·lina i no la massa d'un àtom en particular.

L'absorció de la radiació incident i el fet que sigui absorbida per tota la xarxa cristal·lina, produeix transicions fonòniques que dissipen l'energia absorbida. Per evitar perdre energia i produir-se la ressonància s'han d'evitar les transicions fonòniques, és per aquesta raó que és habitual treballar a baixes temperatures.

Les transicions fonòniques necessiten una mínima energia de retrocés per a poder-se produir. La probabilitat que no hi hagi cap transició fonònica, si s'utilitza el model de Debye, ve determinada per f:

$$f \approx \exp\left\{\frac{-R}{k\theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2}\right)\right\} \quad \text{Expressió per a baixes temperatures: } T \ll \theta_D \quad 4.30a$$

$$f \approx \exp\left\{\frac{-6RT}{k\theta_D^2}\right\} \quad \text{Expressió per a altes temperatures: } T \gg \theta_D \quad 4.30b$$

On k és la constant de Boltzman, R és l'energia de retrocés, i θ_D és la temperatura de Debye. Com es pot deduir d'ambdues expressions, si T és gran, la probabilitat decreix i per tant es produiran un nombre superior de transicions fonòniques, per contra si es treballa a baixes temperatures, la probabilitat de produir-se transicions fonòniques és inferior. És per aquesta raó es preferible treballar a baixes temperatures. En el present estudi, les mesures s'han realitzat a temperatura ambient.

L'efecte Mössbauer no es pot produir en tots els elements de la taula periòdica. Existeixen un seguit de condicions que han de complir per a que l'efecte es pugui produir:

- Ha d'existir un pare radiatiu natural que emeti raigs γ amb l'energia precisa del nucli que ha de produir l'absorció ressonant. Aquest pare ha de tenir una vida mitja raonablement curta i principalment produir l'estat isomèric del nucli.
- L'energia del raigs γ ha d'estar compresa entre 10 i 150 KeV.
- La vida mitja de l'estat excitat del nucli Mössbauer ha de ser curta.
- L'isòtop ha de ser abundant en la natura

Per aquests inconvenients els nuclis Mössbauer són escassos però entre ells podem comptar amb el ferro (l'element per excel·lència), or, platí, níquel, zenc, estany...

4.4.4. Transicions nuclears

Segons la freqüència de la radiació absorbida per la mostra, es pot conèixer els elements adjacents a l'element que produeix l'efecte Mössbauer, en quin estat de càrrega i en quina fase es troba. Això és degut a que per cada element, depenent de la fase en que estigui, la diferència d'energia (salt) entre els nivells energètics està perfectament determinada. El salt està determinat per les regles i propietats de la mecànica quàntica. No totes les transicions estan permeses, només les que compleixen les regles de selecció poden produir-se.

Els nivells energètics i les funcions d'ona dels diferents estats es calculen tenint en compte l'aproximació de Born-Oppenheimer (separació del moviment electrònic del nuclear), sense tenir en compte les correccions relativistes i sense tenir en compte la interacció espín-òrbita. Els nivells d'energia es determinen mitjançant l'expressió:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H_1 + H_2 + V_{NN} | \psi \rangle \quad 4.31$$

On H_1 és l'hamiltonià suma dels hamiltonians de la interacció coulombiana per cada parell protó-electró, H_2 és la interacció coulombiana per cada parell d'electrons i V_{NN} és la interacció entre cada parell de protons, és a dir, la interacció nuclear forta. Els hamiltonians corresponents a les interaccions coulombianes (H_1 i H_2), al ser interaccions molt més dèbils que la interacció nuclear, es poden tractar amb teoria de pertorbacions i s'anomenen interaccions hiperfines. Les interaccions hiperfines produeixen un desplaçament i/o desdoblament dels nivells nuclears. Per teoria de pertorbacions existeixen diferents ordres d'interaccions hiperfines però, normalment, el tractament es queda amb els termes d'ordre inferior:

- El desplaçament isomèric: Corriments dels nivells energètics provocat pel terme d'ordre zero en la interacció electrostàtica entre la distribució de càrrega electrònica i la nuclear. Aquest desplaçament de les bandes s'observarà si hi ha diferència en les configuracions electròniques als voltants de la font de radiació i de l'absorbent. Es regeix mitjançant l'expressió:

$$\delta = E_{abs} - E_{font} = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (|\psi_{abs}(0)|^2 - |\psi_{font}(0)|^2) (R_{exitat}^2 - R_{fonamental}^2) \quad 4.32$$

On Z , és el nombre atòmic, e la carrega del electró i R és el radi del nucli i ψ és la funció d'ona electrònica al nucli tant per la font com per l'absorbent. Mitjançant l'estudi del corriment isomèric es pot conèixer l'estat de càrrega de l'àtom Mössbauer, el caràcter de l'enllaç químic, i l'entorn cristal·loquímic. El corriment isomèric produeix un desplaçament de la línia d'absorció ressonant del zero de velocitats

- Desdoblament quadrupolar: Desdoblament de la línia d'absorció produït per la no simetria de càrrega del nucli. És el terme corresponent al segon ordre del desenvolupament de la interacció coulombiana entre el nucli i el camp creat pels electrons. Si la distribució electrònica és simètrica o l'espín és inferior a $1/2$, no es produirà els desdoblament. En els altres casos es produirà un desdoblament que segueix la següent expressió:

$$\Delta E_Q = \left\{ \frac{eV_{zz}Q}{4I_+(2I_+-1)} \left| 3m_I^2 - I_+(I_++1) \right| \right\} - \left\{ \frac{eV_{zz}Q}{4I_-(2I_- -1)} \left| 3m_I^2 - I_-(I_- +1) \right| \right\} \quad 4.33$$

On I és el espín del nucli (up o down) V_{zz} és la component principal del tensor gradient camp elèctric, i m_I és el nombre quàntic secundari ($m_I = \pm I$).

- Desdoblament dipolar magnètic: Desdoblament provocat per la interacció entre el moment magnètic del nucli i el camp magnètic produït pels electrons amb els seu moment magnètic angular o d'espín, o un camp magnètic extern. Es coneix com desdoblament Zeeman. És el cas de tenir un moment magnètic μ en un camp magnètic. El desdoblament ve donat per l'expressió :

$$E_m = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | -\mu B | \psi \rangle = \langle \psi | -g\mu_n \bar{I} B | \psi \rangle = -g\mu_n B m_z \quad 4.34$$

On g és el factor nuclear de Landé, μ_n és el magnetó de Bohr, i B és el camp magnètic aplicat que pot tenir diversos orígens.

L'efecte produït per les diferents interaccions hiperfines es poden observar a la figura següent pel cas de l'àtom de ferro.

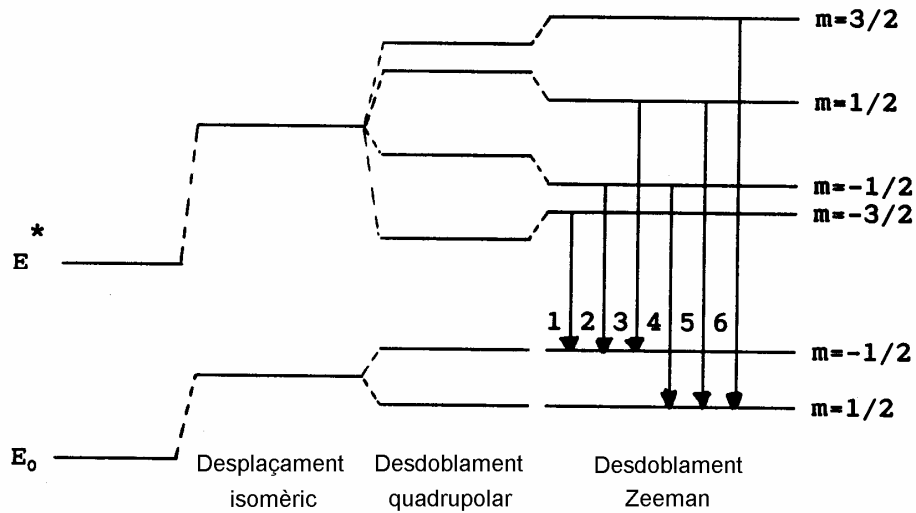


Fig. 4.4.4.1. Transicions permeses produïdes per les interaccions hiperfines per àtoms de Fe

Les interaccions hiperfines defineixen els nivells nuclears, les regles de selecció determinen les transicions permeses. En el cas del ferro, existeixen 6 transicions d'absorció permeses que provoquen l'aparició d'un sextet, en el gràfic clàssic del ferro. Un exemple d'aquest resultat és la següent gràfica:

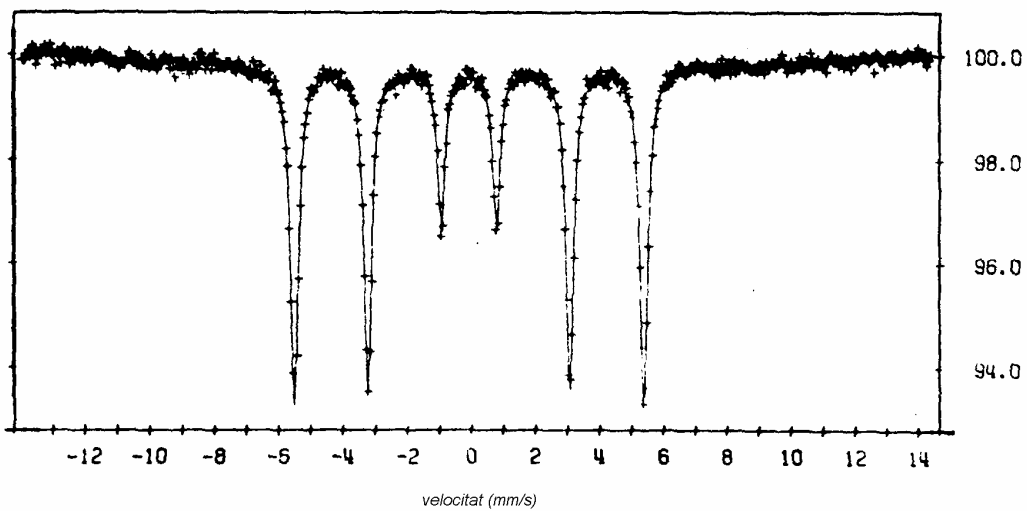


Fig. 4.4.4.2. Espectre Mössbauer d'absorció de la b.c.c-Fe

4.4.5. Metodologia

L'espectroscòpia Mössbauer consta de diferents processos i etapes:

Una font radiativa natural emet raigs γ per emissió espontània. La naturalesa d'aquesta font depèn de l'element que es vol detectar. Per exemple, per detectar Fe (l'element

principal en el present estudi) s'utilitza una font de ^{57}Co (Rh) que no presenta desdoblament dels nivells nuclears i per tant emet en una única freqüència. Per captura electrònica, el ^{57}Co passa a ser ^{57}Fe en estat excitat que emet la radiació ressonant. Aquesta font es mou amb una velocitat de pocs mm/s respecte la mostra a analitzar. L'energia dels fotons, i per tant la freqüència, depèn de la velocitat amb que es mou la font.

Els fotons emesos són absorbits ressonantment per la mostra quan coincideixen amb el salt energètic entre els diferents nivells nuclears. L'espectroscòpia Mössbauer normalment, treballa per transmissió, per tant, quan els fotons són absorbits, es produeix una disminució del senyal. Quan l'energia del raigs γ no coincideix amb l'energia del gap, els fotons no són absorbits i el senyal torna a ser màxim. Per tant la senyal mesurada seran una sèrie de depressions que es produeixen per cada una de les transicions permeses entre els diferents nivells energètics nuclears. En una gràfica d'espectroscòpia Mössbauer es representa el % de transmissió depenent de la velocitat de la font, ja que a partir de la velocitat es pot conèixer l'energia del fotons i per tant l'energia del gap del material que es vol identificar. Com l'amplada del gap és pròpia de cada element, llavors es pot procedir a la identificació.

Una vegada s'obté l'espectre cal realitzar un ajust de la corba experimental amb les corbes teòriques de les diferents fases que possiblement són presents. Aquest ajust es realitza amb l'ajuda del programa NORMOS[®] (Brand R, 1984) que minimitza la distància al quadrat entre el punt experimental i el punt teòric calculat per a cada velocitat a partir de la corba mesurada utilitzant el mètode de Hesse-Rübartsch (Hesse J, 1974) . A partir d'aquest ajust es poden obtenir els diferents paràmetres hiperfins emprant la cal·ibració establerta a l'aparell. En el cas del espectròmetre emprat s'ha calibrat la velocitat amb una làmina estàndard d' α -Fe de 25 μm de gruix.

Capítol 5

Obtenció i caracterització d'aliatges produïts per aliatge mecànic

5.1. Obtenció d'aliatges per aliatge mecànic

5.1.1. Aliatges estudiats

Les pólvores produïdes en aquest treball per aliatge mecànic són de base ferro. En algunes mostres, el ferro és substituït parcialment per cobalt o níquel. Aquests elements confereixen el caràcter magnètic desitjat a les mostres. També contenen un metall de transició proper (Nb, Zr) en una petita proporció entorn del 6% i una quantitat aproximada del 9% d'un metal·loide com el bor. Diversos grups fan recerca en aquest tipus de materials, sobretot mitjançant altres tècniques de producció com pot ser la solidificació ràpida (Makino A, 1997). La funció principal dels elements niobi o zirconi és limitar el creixement dels nanocristalls en posteriors tractaments tèrmics de manera que aquests àtoms es mantinguin a les fronteres de gra dels aliatges (Al-Haj M, 1998). El bor és un element que afavoreix la formació d'amorfs (Iwanabe H, 1999). Sovint, a

aquest tipus de materials se'ls afegeix coure per tal de facilitar la nucleació dels nanocristalls (Yoshizawa Y, 1988).

Els precursors emprats són elements en estat pur o en forma de compost prealiat amb un alt grau de puresa. Les característiques d'aquests precursors s'indiquen a la següent taula:

Nom del precursor	Puresa	Mida màxima
Fe	99,00 %	8 µm
Nb	99,85 %	74 µm
B	95-97 %	-----
Ni ₇₀ Zr ₃₀	-----	150 µm
Ni	99,80 %	7 µm
Co	99,80 %	45 µm
Cu	99,00 %	50 µm

Taula 5.1.1.1. Puresa i grandària dels precursors utilitzats

Les mostres sintetitzades amb el P7 i la seva identificació corresponent són les que a continuació es llisten (utilitzant % atòmics):

- Mostra P70: Fe₈₅Nb₆B₉
- Mostra P71: Fe₇₅Ni₁₀Nb₆B₉
- Mostra P72: Fe₆₅Ni₂₀Nb₆B₉
- Mostra P73: Fe₆₁Co₁₀(Ni₁₄Zr₆)₂₀B₉
- Mostra P74: Fe₅₁Co₂₀(Ni₁₄Zr₆)₂₀B₉
- Mostra P75: Fe₇₁(Ni₁₄Zr₆)₂₀B₉

Les mostres sintetitzades amb el SPEX i la seva identificació corresponent són les que a continuació es llisten (utilitzant % atòmics):

- Mostra SPEX0: Fe₈₅Nb₆B₉
- Mostra SPEX1: Fe₈₅Nb₆B₈Cu₁

En el present estudi, les mostres analitzades es poden agrupar en diferents grups segons l'aspecte que es pretengui observar amb la combinació dels diversos elements químics.

- **Mostres P7 amb niobi:** Efecte de l'increment del contingut de níquel en substitució del ferro:
 - Mostra P70: $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$
 - Mostra P71: $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$
 - Mostra P72: $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$

- **Mostres P7 amb níquel - zirconi:** Efecte de l'increment del contingut de cobalt en substitució del ferro. En aquest grup de mostres es reemplaça el niobi per un compost de níquel – zirconi:
 - Mostra P73: $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}(\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6)_{20}\text{B}_9$
 - Mostra P74: $\text{Fe}_{51}\text{Co}_{20}(\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6)_{20}\text{B}_9$
 - Mostra P75: $\text{Fe}_{71}(\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6)_{20}\text{B}_9$

- **Mostres SPEX amb niobi:** Efecte de la inclusió de coure en substitució del bor:
 - Mostra SPEX0: $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$
 - Mostra SPEX1: $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_8\text{Cu}_1$

- **Comparació entre les mostres produïdes amb niobi o níquel - zirconi:** Entre els grups anteriors, es pot fer la comparació per veure quina diferència es produeix en la substitució del Nb pel compost Ni-Zr.
 - Mostra P71 vs Mostra P75

- **Comparació entre les mostres produïdes amb el P7 i el SPEX:** Entre els grups anteriors, es pot fer la comparació entre mostres amb la mateixa composició però produïdes amb diferent micromolí.
 - Mostra P70 vs Mostra SPEX0

En aquest capítol s'agrupen els resultats de les mostres en dos subapartats diferenciats, un correspon a les mostres produïdes amb el P7 i l'altre a les produïdes amb el SPEX.

5.1.2. Metodologia i paràmetres utilitzats en l'aliatge mecànic

Mitjançant els pertinents càlculs estequiomètrics s'obté la quantitat corresponent de cada un dels precursors per obtenir la composició nominal desitjada en % atòmic. Es produeixen 10-12 g de cada un dels aliatges, aquesta és la quantitat mínima necessària per realitzar les anàlisis posteriors. S'utilitza una balança "Sartorius basic" per la pesada, aquesta balança té una precisió fins a la mil·lèsima de gram. Una vegada barrejats els precursors, s'homogeneïtzen amb el micromolí P7 o SPEX, segons sigui el cas, durant 15 minuts a baixa intensitat amb els contenidors sense boles.

5.1.2.1. Condicions de mòlta: P7

El micromolí que s'ha utilitzat és un micromolí planetari Pulverisette 7 (P7) de la casa comercial Fritch. Les condicions de mòlta han estat les següents:

- **Contenidors i boles:** S'han utilitzat contenidors d'acer al crom-níquel (18% Cr + 10% Ni) que tenen una capacitat de 25 ml. Aquest acer és d'una densitat de 7,9 g/cm³ i té una bona resistència a l'abradió. Les boles són del mateix acer que els contenidors i són de 12 mm de diàmetre.
- **Atmosfera de treball:** Dins els contenidors s'estableix una atmosfera d'argó. L'argó és un gas inert i per tant no intervingrà en les possibles reaccions que es produiran durant el procés de mòlta. Aquesta atmosfera s'aconsegueix introduint els contenidors dins d'una cambra de buit i fent el buit fins aproximadament 10⁻² milibars amb una bomba de buit rotatòria. Posteriorment, s'introdueix argó dins el contenidor, realitzant 3 purgues, i es tanca el contenidor dins la cambra de buit. El contenidor es segella amb tefló i d'aquesta manera s'aconsegueix mantenir aquesta atmosfera durant tota l'experiència. Aquest procediment es repeteix per cada extracció de mostra que es realitzi.
- **Temps de treball:** El micromolí treballa 30 minuts que s'alterna amb 10 minuts de pausa per evitar que la temperatura creixi en excés provocant un sobreescalfament de l'aparell i/o de la mostra.

- Raó en pes boles-pols (BPR): En totes les experiències s'ha utilitzat una BPR de 5:1, ja que la mòlta es feia amb 7 boles. Aquest nombre és adequat per produir el màxim desordre en el temps més curt.
- Programa temporal: S'han realitzat aturades del procés de mòlta a les 10, 20, 40 i 80 hores per tal d'extreure part de la mostra i analitzar l'evolució temporal del procés de mòlta. Per cada aturada s'extreuen les boles i es descompacta el material de dins el contenidor mitjançant un morter d'àgata
- Intensitat: Les mostres P71, P72, P73, P74 han estat produïdes amb una intensitat a 700 rpm. Les mostres P70 i P75 han estat produïdes amb una intensitat de 600 rpm. A priori, com més intensa és la molturació, més favorable és l'obtenció d'una estructura metaestable (Grabias A, 2002).

5.1.2.2. Condicions de mòlta: SPEX

El micromolí que s'ha utilitzat és un micromolí vibratori SPEX 8000M de la casa comercial SPEX CertiPrep. Les condicions de mòlta han estat les següents:

- Contenedors i boles: S'han utilitzat contenidors d'acer inoxidable endurit 440C que tenen una capacitat de 65 ml. La capacitat del contenidor per realitzar l'aliatge mecànic es redueix a un volum útil de 3-10 ml. Aquest acer té una bona resistència a l'abració. S'utilitzen per la mòlta 2 boles de ½ polzada i 4 boles de ¼ de polzada de diàmetre. Les boles són del mateix acer que els contenidors
- Atmosfera de treball: Dins el contenidor s'estableix una atmosfera controlada d'argó. Per produir l'atmosfera controlada s'utilitza el mateix sistema que en les mostres produïdes amb el P7.
- Temps de treball: El micromolí treballa 30 minuts que s'alterna amb 30 minuts de pausa per evitar que la temperatura creixi en excés provocant un sobreescalfament de l'aparell i/o la inducció de transformacions no desitjades en la mostra.
- Raó en pes boles-pols (BPR): En totes les experiències s'ha utilitzat una BPR de 2:1, ja que la mòlta es feia amb 2+4 boles d'una massa de 8,314 g i 1,037 g respectivament.
- Programa temporal: S'han realitzat aturades del procés a les 10, 20, 40 i 80 hores per tal d'extreure part de la mostra i analitzar l'evolució temporal del procés de mòlta. Per cada aturada s'extreuen les boles i es descompacta el material de dins el contenidor emprant un morter d'àgata

- **Intensitat:** Aquest tipus de micromolí no està proveït d'un selector de intensitat. Per tant les experiències s'han realitzat a la intensitat estàndard que subministra aquest micromolí. Existeixen estudis per avaluar la intensitat de xoc que es produeix en un SPEX 8000M i s'ha trobat que la velocitat de les boles varia entre 1,8 i 3,3 m/s depenent de la grandària de les boles (Basset D,1994). Si s'equipara amb la intensitat del P7 equival a una velocitat de rotació d'unes 875 rpm (Jarych E, 2003)

5.2. Mostres produïdes amb el P7

En aquest subapartat s'analitzaran les mostres produïdes amb el molí Pulverisette 7 (P7) sota les condicions de mòlta esmentades en l'apartat anterior. L'anàlisi d'aquestes mostres es realitzarà agrupant-les segons la seva composició. Així, s'analitzaran les mostres produïdes amb niobi i les mostres produïdes amb el compost $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$. Les anàlisis corresponents a cada grup de mostres es classificaran en funció de les tècniques experimentals aplicades.

5.2.1. Mostres amb niobi

En les mostres produïdes amb niobi s'estudiarà l'efecte de la substitució de ferro per níquel. En aquest cas s'han aplicat tècniques calorimètriques i d'anàlisi estructural i morfològica.

5.2.1.1. Anàlisi calorimètrica de les mostres amb niobi

Per cada una de les mostres P70, P71, P72 s'han realitzat un seguit d'experiències calorimètriques en atmosfera d'argó.

- a) Evolució del comportament tèrmic en funció del temps de mòlta. L'estudi s'ha realitzat a una velocitat d'escalfament (β) de 10 K/min.
- b) Comparació del comportament tèrmic de les mostres molturades 80 hores. S'han analitzat les corbes calorimètriques per al temps de mòlta màxim (80 hores) amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min.

- c) Determinació de l'energia aparent d'activació dels processos utilitzant el mètode de Kissinger. Un cop analitzades aquestes corbes calorimètriques, es compararan termogrames obtinguts de les mostres de 80 hores de mòlta amb diferents velocitats d'escalfament.
- d) Tractaments dinàmics amb el TG. Per descartar altres reaccions a alta temperatura s'han realitzat experiències amb un escalfament dinàmic a 10 K/min en el TG en un interval de temperatures de 323 a 1273 K.
- e) S'ha mesurat la temperatura de Curie mitjançant l'adaptació d'un imant a un termogravímetre convencional. La transició ferromagnètica – paramagnètica comporta un canvi de massa aparent del material. La mesura de la temperatura de Curie s'intenta correlacionar amb la cinètica de cristallització de les diferents mostres.

5.2.1.1.1. Evolució del procés de mòlta

Durant el procés de mòlta s'han realitzat extraccions intermèdies per tal d'estudiar l'evolució del comportament tèrmic del material durant el procés de mòlta. Aquestes extraccions s'han realitzat a les 10, 20 i 40 hores. El procés de mòlta s'ha allargat fins a les 80 hores en que s'ha considerat complert. Un exemple del comportament tèrmic de les mostres amb niobi és el de la mostra P70 per diferents temps de mòlta, tal com s'observa a la gràfica següent:

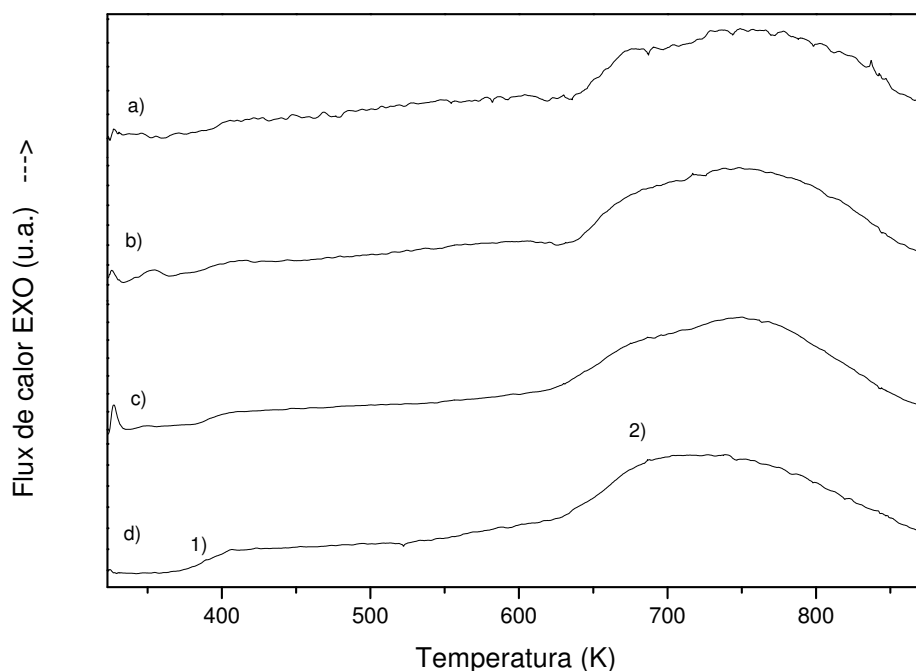


Fig.5.2.1.1.1.1. DSC comparatiu de la mostra P70, $\beta = 10$ K/min, pels diferents temps de mòlta. a) 10 hores, b) 20 hores, c) 40 hores i d) 80 hores

A la gràfica anterior, 1 indica l'inici dels processos de relaxació estructural de les mostres, ja que aquestes estan tensionades mecànicament i alliberen energia de deformació que estava emmagatzemada als defectes introduïts per l'aliatge mecànic. Aquest procés produeix un desplaçament de la línia de base. El núm. 2 indica l'inici de processos de cristal·lització i/o recristal·lització de diferents entorns cristal·logràfics. L'amplada dels pics és superior a l'amplada normal d'una cristal·lització simple, fet que demostra l'heterogeneïtat de la mostra. El solapament, probablement, correspon a la cristal·lització de diferents fases i/o de diferents entorns cristal·logràfics. Aquesta cristal·lització està, probablement, associada al creixement dels grans, fet que s'ha de contrastar amb l'energia associada als processos i per XRD. A mesura que augmenta el temps de mòlta, la temperatura d'inici del pic de cristal·lització disminueix. Per les mostres de 10, 20 i 40 hores es poden diferenciar dos pics solapats dins del procés 2. Aquest fet ja no es detecta clarament per la mostra de 80 hores. Això probablement significa que tendeix a desaparèixer la diversitat d'entorns a mesura que s'augmenta el temps de mòlta de la mostra. Aquest comportament s'ha observat en d'altres composicions Fe-Nb-B (Suñol J.J, 2004a)

Un comportament diferent es produeix per les mostres que contenen níquel. Un exemple de l'evolució tèrmica que comporta l'addició de níquel es mostra a la gràfica següent:

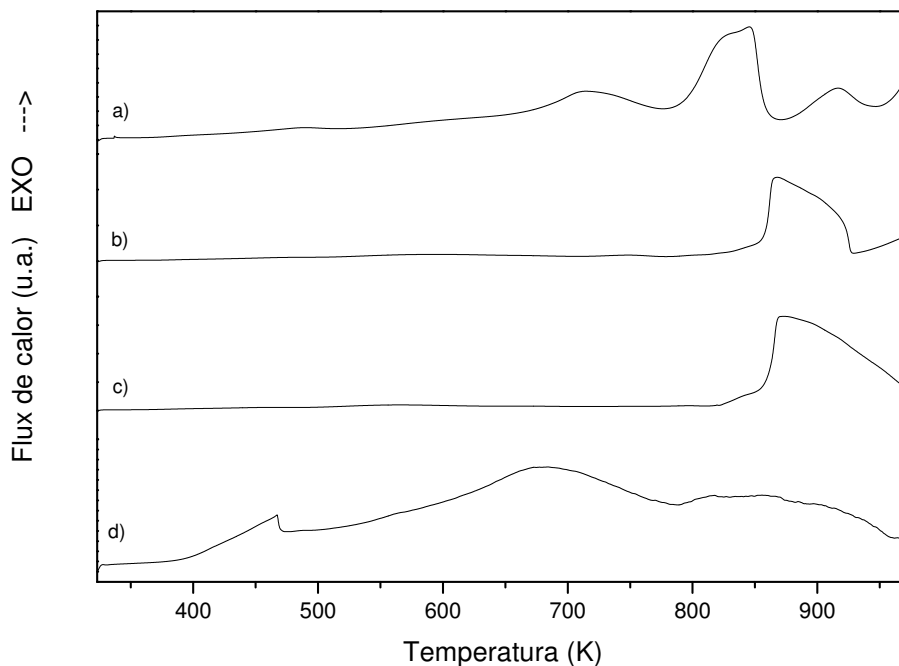


Fig. 5.2.1.1.1.2. DSC evolutiu mostra P72 amb $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pels diferents temps de mòlta a) 10 hores, b) 20 hores, c) 40 hores, d) 80 hores

A la gràfica anterior s'observen les corbes calorimètriques corresponents a l'evolució del procés de mòlta per la mostra P72. La mostra P71 té un comportament similar al de la mostra P72. Les mostres de 10, 20 i 40 hores presenten un comportament semblant entre si i diferent al de les mostres de 80 hores. Per les mostres de 10, 20 i 40 hores, no s'ha acabat de formar totalment l'aliatge. S'observen, separatament i de forma consecutiva, tres zones/pics de caràcter exotèrmic de baixa-mitja intensitat, corresponents, probablement, a la cristal·lització de 3 entorns diferents. Els tres entorns no es distingeixen clarament per les mostres de 20 i 40 hores, ja que degut a l'elevada intensitat del pic principal (entorn 870 K), no és possible d'observar els pics d'inferior temperatura correctament sinó es canvia l'escala de la gràfica. Aquest pic principal està compost d'entorns diferenciats i solapats. La temperatura d'inici del procés principal per a les mostres de 20 i 40 hores es manté pràcticament constant. El pic principal pot correspondre a la cristal·lització d'una fase, possiblement relacionada amb un compost de níquel, que té tendència a desaparèixer amb el temps de mòlta per la difusió que aquest element patiria en l'estructura principal del ferro. La mostra de 80 hores no conté la presència del pic d'elevada intensitat tal i com presenten els termogrames per temps inferiors de mòlta (10, 20 i 40 hores). La intensitat màxima per les mostres P71 i P72 amb 80 hores de mòlta és de 0,52 i 0,26 W/g respectivament. Aquesta intensitat màxima no correspon al mateix procés que el pic principal de les mostres amb temps de mòlta inferior en què la intensitat màxima de les mostres de 40 hores és 2,09 W/g per la P71 i 2,35 W/g per la P72. Les mostres de 80 hores seran estudiades en detall en el següent apartat.

Tot i que a la figura 5.2.1.1.1.2. no sembla que a les corbes de 20 i 40 hores de mòlta es produeixi relaxació estructural, aquesta si que es produeix. En els termogrames d'aquestes mostres es produeix el pic corresponent la relaxació estructural per 486 i 462 K respectivament. La relaxació estructural és poc important en aquestes mostres en relació amb la intensitat del pic de cristal·lització. Els processos que es donen a altres temperatures, també queden amagats per la intensitat del pic principal.

La diferència de comportament entre l'evolució dels processos de mòlta entre les mostres P70 i el grup P71 i P72 es deu, sobretot, a la inclusió del níquel. El pic d'alta intensitat es dona a una temperatura que a la mostra P70 no ha estat mesurada.

S'han integrat els termogrames pels diferents temps de mòlta per tal d'obtenir les energies involucrades en els diferents processos en conjunt. La integració s'ha realitzat a partir del primer mínim després del primer pic a baixa temperatura al voltant

dels 500 K. S'ha optat per aquest criteri, més prudent que la integració pic a pic davant la dificultat que comporta la separació dels mateixos. L'àrea mesurada s'ha de dividir per la velocitat d'escalfament en K/s per tal d'obtenir l'energia involucrada durant el procés. Els resultats obtinguts es mostren a la següent taula:

Tipus mostra	Temps de mòlta (hores)	Energia Pic (J/g)
P70	10	119
	20	130
	40	142
	80	135
P71	10	125
	20	589
	40	647
	80	574
P72	10	367
	20	738
	40	1273
	80	241

Taula 5.2.1.1.1.1. Energies involucrades durant el tractament tèrmic dinàmic amb $\beta = 10$ K/min mostres P7 amb niobi

Es pot apreciar que existeix una diferència d'energies significativa entre les mostres amb níquel i les mostres sense níquel. L'energia involucrada en els processos és molt superior en les mostres amb níquel, fet que reforça la hipòtesi que el pic principal de cristal·lització està relacionat amb algun entorn de níquel o afavorit per la presència de níquel. Per la mostra P70 l'energia involucrada augmenta amb el temps de mòlta excepte en el pas de 40 a 80 hores en que disminueix perquè per aquest avançat estat de mòlta la difusió ja s'ha produït mecànicament i no es pot activar tèrmicament. El mateix efecte es produeix per les mostres amb níquel en què el màxim de la energia es dona per la mostra amb 40 hores de mòlta. Cal destacar que l'energia involucrada en aquests processos és molt més gran degut a la presència de níquel que probablement forma solució sòlida amb el ferro. Un fet que confirma aquesta hipòtesi és que les energies involucrades per la mostra amb un contingut de níquel superior (P72) són més importants que per la mostra P71.

5.2.1.1.2. Anàlisi de les mostres de 80 hores de mòlta

Les mostres moltes durant 80 hores, han estat sotmeses a estudi calorimètric, per tal de determinar la seva estabilitat tèrmica. Com es pot comprovar, la inclusió de níquel produeix que el procés de cristal·lització es divideixi en almenys dos pics diferenciats. Aquesta divisió no s'observa a la mostra sense níquel (P70). A mesura que la quantitat de níquel augmenta els pics de cristal·lització es desplacen cap a temperatures més altes. Tot i això, la inclusió de níquel disminueix l'estabilitat tèrmica doncs fa aparèixer un altre pic a temperatures inferiors que l'aparició del primer pic en la mostra sense níquel. Les corbes comparades per les diferents mostres es poden observar a la gràfica següent:

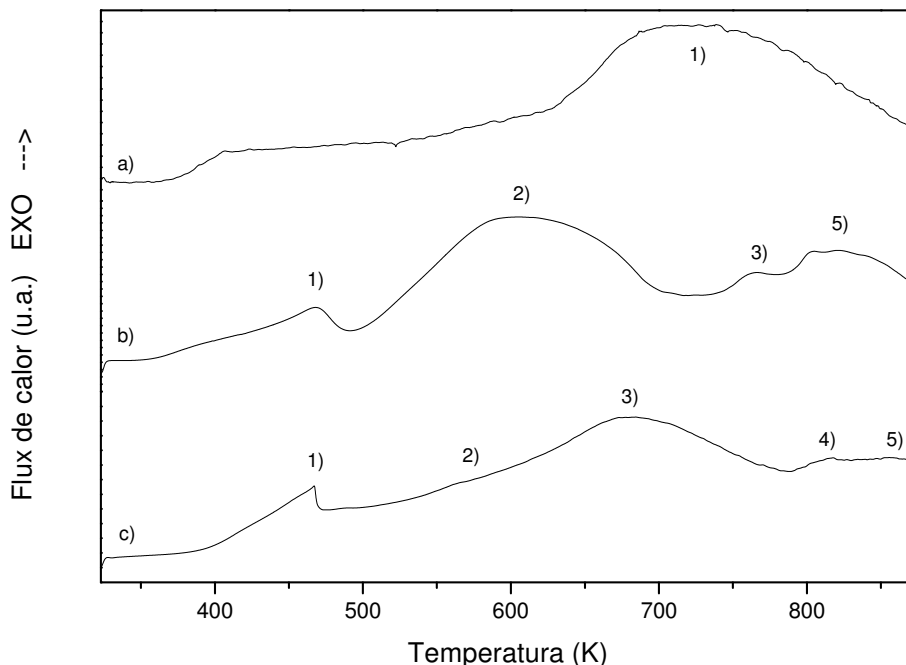


Fig. 5.2.1.1.2.1. DSC comparatiu $\beta = 10$ K/min mostres de 80 hores amb niobi: a) Mostra P70, b) Mostra P71, c) Mostra P72

La intensitat del flux de calor és molt més important per les mostres que contenen níquel que per la mostra P70 que presenta una intensitat màxima de pic de 0,136 W/g. Per les mostres amb níquel, els pics més importants no tenen lloc a alta temperatura sinó a temperatures al voltant dels 550 K – 675 K. Els processos d'intensitat més elevada a temps inferiors de mòlta han disminuït la seva intensitat ja que el procés de mòlta ha canviat l'estructura.

Per conèixer l'evolució i l'estat de les mostres s'han de parametritzar els processos que tenen lloc. Per fer-ho es pot calcular l'energia aparent d'activació dels diferents

processos de cristal·lització mitjançant el mètode de Kissinger (Kissinger H.E, 1957). Per aplicar aquest mètode s'han de realitzar diversos escalfaments dinàmics a diferents velocitats d'escalfament (β). En el cas d'aquest treball s'han realitzat escalfaments amb $\beta = 2.5, 5, 10, 20$ i 40 K/min. En aquest mètode, per cada procés, a partir de la temperatura de pic corresponent, s'ha de representar el $\ln(\beta/T_p^2)$ en funció de la inversa de la temperatura de pic. Aquesta representació s'ajusta amb una recta i a partir del pendent, s'obté l'energia aparent d'activació. Un exemple de les corbes obtingudes per diferents velocitats d'escalfament es poden veure a la gràfica següent:

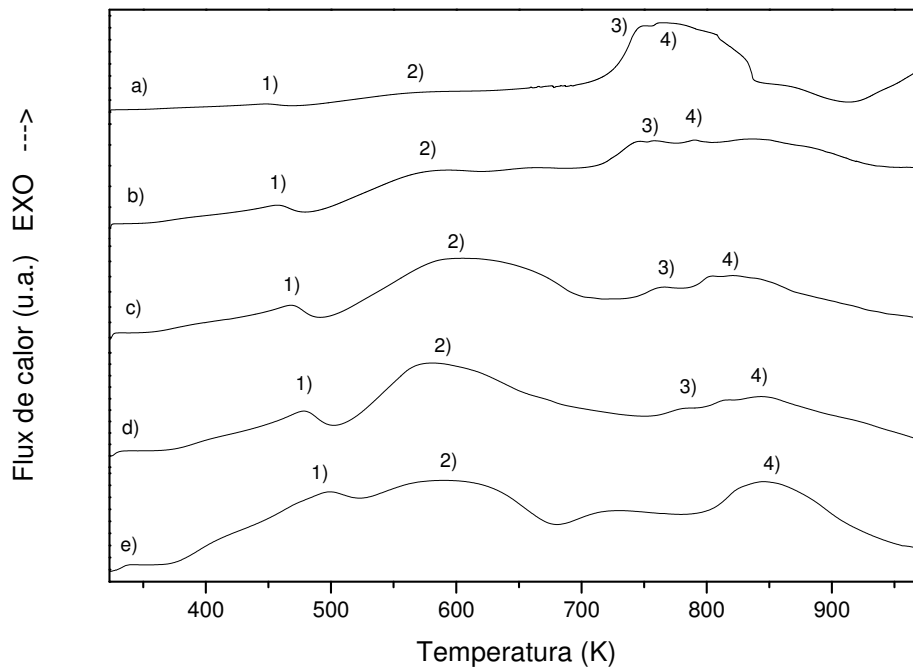


Fig. 5.2.1.1.2.2. DSC comparatiu mostra P71 amb 80 hores de mòlta per diferents velocitats d'escalfament. a) $\beta = 2,5$ K/min. b) $\beta = 5$ K/min. c) $\beta = 10$ K/min. d) $\beta = 20$ K/min. e) $\beta = 40$ K/min.

S'han indicat sobre la gràfica la posició dels diferents pics. El comportament habitual per reaccions activades tèrmicament és que en realitzar escalfaments a diferents velocitats, els pics es desplacen cap a temperatures més altes, com més alta és la velocitat d'escalfament, i s'incrementen les intensitats dels senyals. Cal destacar que el comportament de les mostres escalfades a velocitats més baixes ($2,5$ i 5 K/min) és diferent al comportament de les mostres escalfades a velocitats més altes (10 , 20 i 40 K/min). Per velocitats altes els pics 1 i 2 tenen una intensitat superior comparativament a la intensitat que aquests mateixos pics tenen a velocitat inferiors. El mateix ocorre amb els pics 3 i 4 que per velocitats petites ($2,5$ i 5 K/min) presenten una intensitat molt superior a la que tenen aquests mateixos pics per velocitats superiors (10 , 20 , 40 K/min). Aquest procés s'ha realitzat per totes les mostres. Un exemple d'aplicació del

mètode de Kissinger en la determinació de les energies d'activació pels processos prèviament esmentats es poden apreciar a la figura següent:

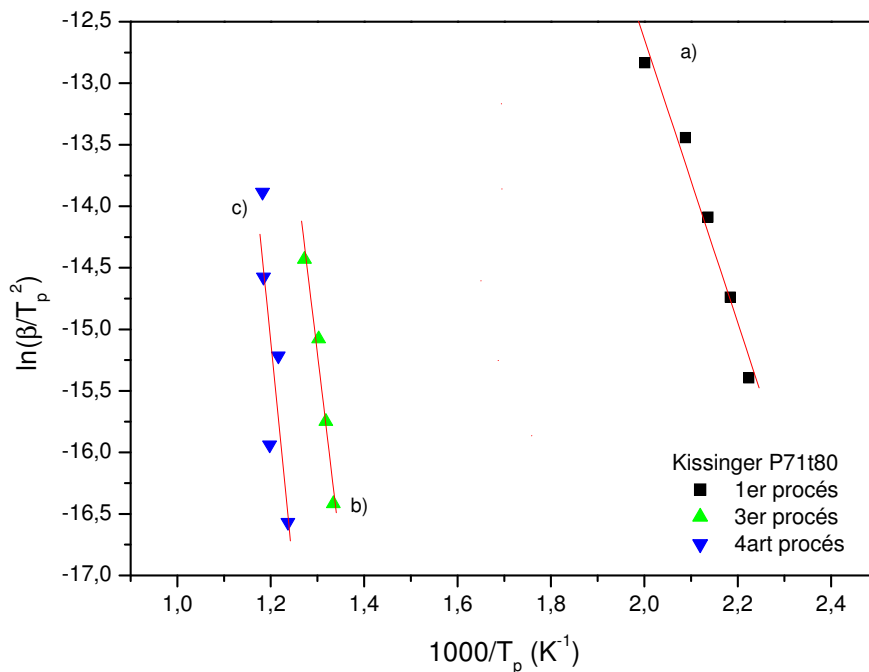


Fig. 5.2.1.1.2.3. Gràfica de Kissinger per la mostra P71 amb 80 hores de mòlta pels diferents processos existents: a) procés 1, b) procés 3, c) Procés 4

Existeixen nombrosos factors que influeixen en l'energia aparent d'activació, com poden ser la ràtio entre els diferents elements que componen els aliatges. Els resultats dels ajustos de la figura 5.2.1.1.2.3. es mostren a la taula següent:

Tipus mostra	Numero de pic	Interval de Temperatura Pic (K)	Energia d'activació (kJ/mol)	Coefficient de correlació R
P70	1	667 – 739	139	-0,95
P71	1	449 – 499	96	-0,98
	2	568 – 605	-	-
	3	749 – 785	153	-0,95
	4	766 – 845	266	-0,98
P72	1	451 – 500	76	-0,85
	2	554 – 608	76	-0,85
	3	641 – 698	148	-0,83
	4	782 – 831	199	-0,99
	5	828 – 855	288	-0,99

Taula 5.2.1.1.2.1. Taula d'energies aparents d'activació de les mostres amb 80 hores de mòlta P7 amb niobi

En la taula anterior s'han mostrat les energies d'activació calculades amb un coeficient de correlació superior a 0,8. A mesura que s'incrementa la quantitat d'elements amb fraccions molars més igualades, el nombre de pics s'incrementa degut a la major diversitat d'entorns diferents sensibles de reaccionar. Cal destacar que la mostra P70 amb 80 hores de mòlta només s'ha considerat un sol pic quan és clar que existeix un solapament entre pics corresponents als diferents entorns existents.

L'energia d'activació dels diferents processos són característiques per cada tipus de reacció, i també sovint depenen del mètode emprat per calcular-la (Ye F, 2000). Segons la bibliografia, les energies d'activació pel creixement cristal·lí de mostres nanocristal·lines de base ferro es situen al voltant dels 140 kJ/mol (Liu Y.J, 2001) i 178 kJ/mol pel ferro pur (Malow T.R, 1996). Alguns autors, a partir d'altres tècniques com l'espectroscòpia de ressonància ferromagnètica (FMR) han trobat, per mostres de Fe-Co-B-Si, una energia d'activació del creixement cristal·lí de 230 kJ/mol (de Biasi, R.S, 1998). Aquestes energies són força baixes ja que no inclouen la nucleació d'una nova fase ja que els nuclis són els propis nanocristalls de la fase preexistent. Per mostres amorfes en què ha de nuclear una nova fase les energies d'activació són més altes i es situen al voltant de 300 kJ/mol (Krakhmalev, 2003) o 365 kJ/mol (Johnson F, 2001), sempre i quan no continguin elements que s'empenen com a agents nucleadors, com és el cas del coure. En aquest cas, l'energia d'activació pot decreixer fins a valors al voltant dels 270 kJ/mol (Johnson F, 2001). L'efecte de l'addició de coure per les mostres Fe-Nb-B s'estudiarà en l'apartat de les mostres produïdes amb el SPEX.

Per la mostra P70, segons el valor de l'energia d'activació, es podria dir que només es produeix creixement cristal·lí de la fase ja preexistent. Per les mostres amb níquel, les magnituds de les energies d'activació calculades suggereixen que es produeix la nucleació d'una nova fase (el procés 4 per ambdues mostres i el procés 5 per la mostra P72). La resta de processos, probablement, corresponen al creixement dels nanocristalls que ja eren presents en les mostres obtingudes directament per aliatge mecànic. Pel que fa als processos amb una energia d'activació més baixa (processos 1, 2), és plausible que corresponguin a la relaxació estructural, tal i com s'ha plantejat anteriorment. El procés 2 en la mostra P71 no ha superat el criteri que s'ha establert per donar validesa als ajustos lineals del mètode de Kissinger, per aquesta raó no s'ha donat cap valor pel que fa a l'energia d'activació calculada per aquest procés.

S'han realitzat diverses experiències isoterms a temperatures properes a les temperatures d'inici dels processos de cristal·lització i/o de relaxació estructural. Per

exemple, per la mostra P70 s'han realitzat diverses experiències isoterms a 613, 623 i 633 K durant 30 minuts en atmosfera d'argó. Els termogrames obtinguts es mostren a la gràfica següent:

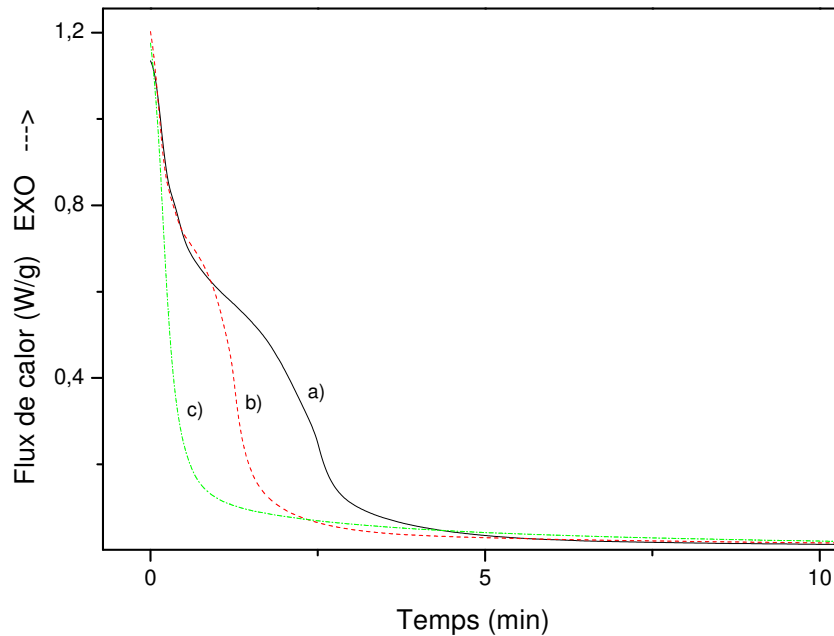


Fig. 5.2.1.1.2.4. Gràfica comparativa de les experiències isoterms per la mostra P70 amb 80 hores de mòlta durant 30 minuts a diverses temperatures: a) 613 K, b) 623 K, c) 633 K

El comportament per la mostra P70 presenta una tendència clara. Les temperatures a les que s'han realitzat les experiències són posteriors a la temperatura en què es produeix la relaxació estructural (400 – 550 K). Per aquestes temperatures, i prenent com a referència els termogrames dinàmics realitzats, s'hauria de produir la cristal·lització d'alguna fase i/o el creixement cristal·lí de fases preexistents. Segurament, aquesta darrera opció és la més factible vistes les energies involucrades en els pics dinàmics i les energies de les corbes isoterms. Les corbes isoterms obtingudes són les pròpies d'un creixement cristal·lí o d'una relaxació estructural de doble etapa. Com menor és la temperatura del tractament, major és l'energia involucrada en el procés induït en el material ja que la fracció de mostra que queda per reaccionar és major. La corba corresponent a 633 K s'assembla a la corresponent a una relaxació estructural pura, però en realitat, segurament, pren aquesta forma perquè en escalfar, per tal d'arribar a la temperatura d'inici marcada per l'experiència, el creixement dels cristalls ja s'ha produït, en gran part, amb anterioritat a la mesura.

S'ha realitzat el mateix tipus d'experiència, adaptant la temperatura de l'experiència isoterma a la adequada per a la mostra P72 amb 80 hores de mòlta. Les temperatures

a les que s'ha realitzat aquest tractament són diferents a les adoptades per la mostra P70, perquè la temperatura en què es produeix la relaxació estructural és més baixa. Així s'ha sotmès la mostra P72 a un tractament isoterm durant 1 hora a 493, 503 i 513 K. Els termogrames obtinguts són els següents:

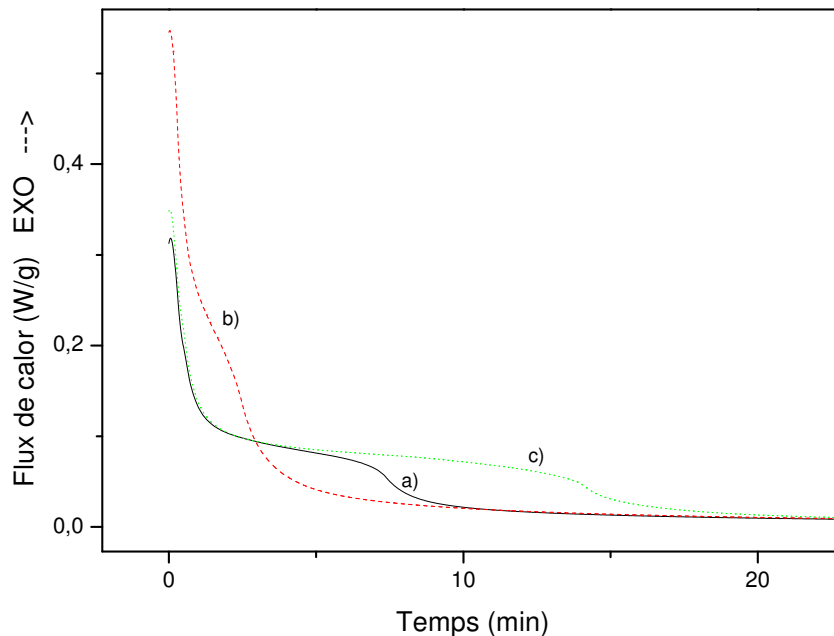


Fig. 5.2.1.1.2.5. Gràfica comparativa de les experiències isotermes per la mostra P72 amb 80 hores de mòlta durant 60 minuts a diverses temperatures: a) 493 K, b) 503 K, c) 513 K

En les corbes a una temperatura més baixa, possiblement, s'ha produït relaxació estructural en dues etapes, aquest comportament ja ha estat descrit en aliatges Fe-Ni-Si-P (Mora M.T, 2001). Les dues corbes a menor temperatura segueixen una evolució lògica, doncs com més alta és la temperatura a la que es fa el tractament, abans es produeix el decreixement. Per l'experiència a més alta temperatura (513 K) és possible que aquesta temperatura ja sigui prou significativa per activar tèrmicament altres processos, per exemple, un creixement cristal·lí. Per aquesta raó, és possible que aquesta corba no segueix l'ordre lògic que segueixen les altres dues corbes i el decreixement es produeixi per a temps d'escalfament superiors als dels altres tractaments tèrmics.

Sobre la mateixa mostra P72 amb 80 hores de mòlta s'han realitzat altres tractaments isotermes a una temperatura superior per tal d'induir la possible cristal·lització de noves fases. Les temperatures escollides, prenent com a referència l'escalfament dinàmic a 10 K/min, per realitzar aquests tractaments tèrmics són 873, 883, 893 K. Aquests

tractaments han estat realitzats en atmosfera d'argó. Les corbes obtingudes per aquests tractaments es mostren a la gràfica següent:

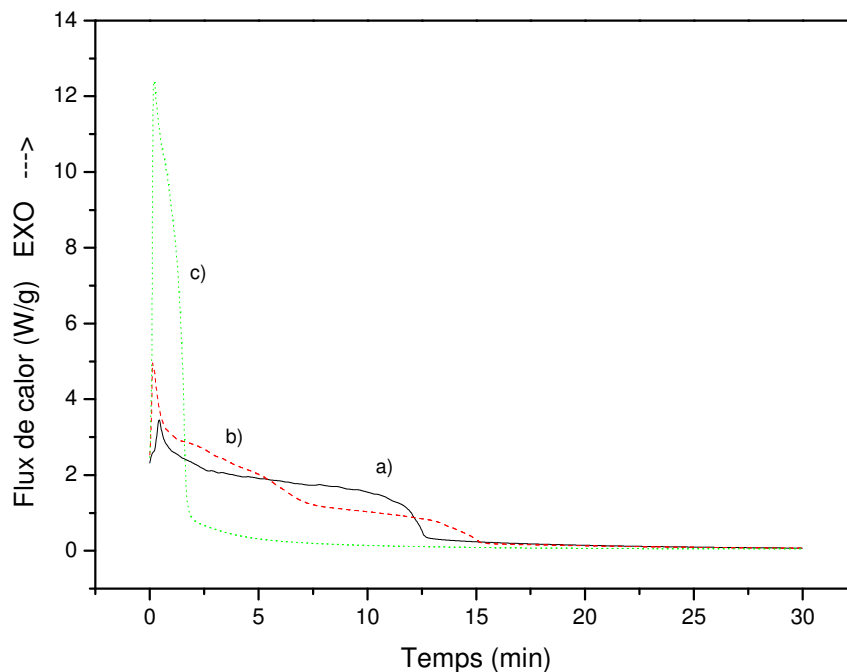


Fig. 5.2.1.1.2.6. Gràfica comparativa de les experiències isoterms per la mostra P72 amb 80 hores de mòlta durant 60 minuts a diverses temperatures: a) 873 K, b) 883 K, c) 893 K

Les corbes obtingudes per aquests tractaments isoterms barregen diversos efectes fruit de la diversitat de processos que tenen lloc en la mostra. En un principi i per a temps inicials, es produeixen pics molt pronunciats que podrien correspondre al creixement d'una nova fase. Aquests pics tenen una intensitat superior com més elevada és la temperatura del tractament. Això és perquè com més alta és la temperatura, la fracció cristal·litzada és més gran. Aquesta hipòtesi es confirmarà en l'estudi estructural realitzat per XRD. En la corba isoterma a 873 K, després del pic i per un temps entorn dels 12 minuts, pateix un decaïment. Per la corba amb una temperatura de tractament de 883 K es produeixen un parell de canvis en la corba. Aquest fet pot estar associat al creixement de dos entorns diferents. Això és una mostra més de la inhomogeneïtat de l'aliatge. Per la corba a 893 K, pràcticament només s'observa l'aparició de la nova fase. El fet d'escalfar la mostra amb la més alta temperatura produeix que la quantitat de la nova fase sigui superior i per tant el pic sigui més intens.

S'ha realitzat termogravimetria magnètica (TGM) i termogravimetria normal (TG) de les mostres de 80 hores per tal de veure els canvis de massa provocats per les reaccions

que es produeixen en la mostra. La termogravimetria s'ha realitzat escalfant de 323 K a 1273 K amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min. Durant l'experiència s'han fet passar 100 ml/min d'argó pel reactiu i 30 ml/min d'argó pel protectiu. Els resultats comparatius d'ambdós tipus de termogravimetria es mostren a la gràfica següent:

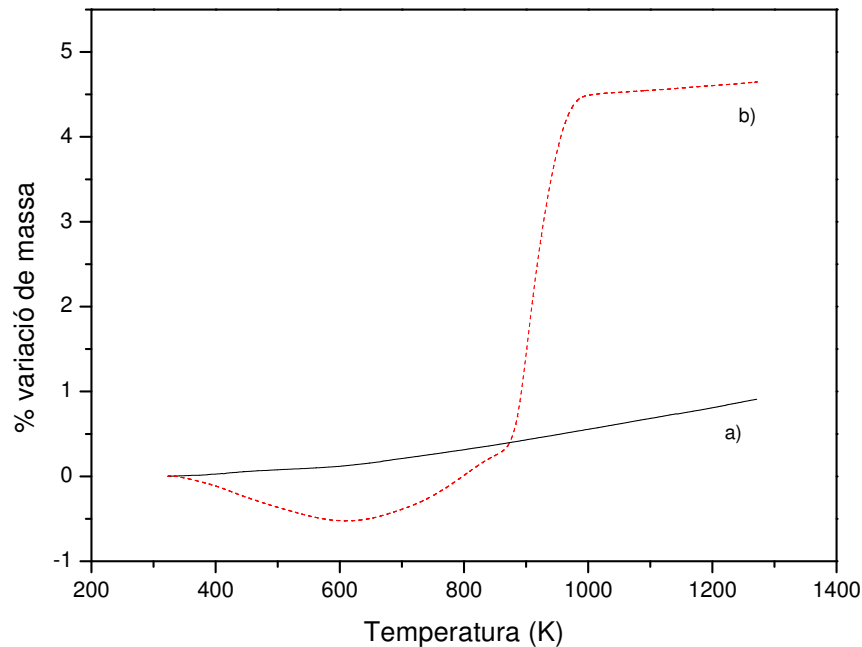


Fig. 5.2.1.1.2.7. Gràfica comparativa de les experiències termogravimètriques per la mostra P72 amb 80 hores de mòlta. a) TG. $m_0 = 72,7218$ mg b) TGM. $m_0 = 82,7102$ mg

La variació de massa per la termogravimetria realitzada sense imant (TG) produeix un augment de massa inferior al 1%. Aquest augment, sobretot a partir dels 670 K, segueix un ritme de creixement pràcticament constant durant tot el procés d'escalfament. El diferent ritme d'increment de l'inici de la reacció està causat per l'empenta produïda pel canvi de densitat de l'argó dins del gresol. Aquest efecte no es possible eliminar-lo amb la corba de blanc. En experiències prèvies, s'ha constatat que la temperatura d'oxidació del ferro s'estableix entorn dels 673 K (Farjas J, 2002) que coincideix amb la temperatura d'inici del canvi de ritme d'increment de massa. Per aquesta raó, s'atribueix aquest augment a l'oxidació que es produeix pel fet de no tenir una atmosfera totalment estanca en el termogravímetre, malgrat haver realitzat les experiències en atmosfera d'argó.

Les variacions de massa de les mostres produïdes amb el P7 amb niobi es detallen a la taula següent:

Tipus de mostra	Velocitat de reacció (%/K)	% augment de massa
P70 amb 80 hores	$1,89 \cdot 10^{-4}$	0,18
P71 amb 80 hores	$8,93 \cdot 10^{-4}$	0,85
P72 amb 80 hores	$9,58 \cdot 10^{-4}$	0,91

Taula 5.2.1.1.2.2. Taula d'oxidació mostres amb niobi

L'oxidació de les mostres no supera l'1% tot i ser mostres en forma de pols que presenten una alta reactivitat degut a la gran quantitat de superfície lliure disponible. La mostra P70 té una oxidació menor que la resta de mostres. Aquest fet pot ser degut al temps transcorregut des de la producció de la mostra fins la data de realització de l'experiència. En haver transcorregut més temps, el grau d'oxidació, probablement superficial de la mostra era major i per tant l'oxidació durant el tractament va ser menor.

La transició ferromagnètica - paramagnètica pel ferro pur té lloc a 1043 K. Aquesta mateixa transició pel níquel pur es dona a 627 K. El diagrama de fases pel binari Fe-Ni (Swarzendruber L.J, 1992) mostra que la temperatura de Curie canvia segons la fracció molar de cada un dels precursors i per tant depèn de la composició de la solució sòlida i del % de cadascuna de les fases presents en les regions del diagrama en que coexisteixen dues fases diferents.

Els resultats de TGM són diferents als obtinguts per TG tal i com es pot apreciar a la gràfica 5.2.1.1.2.7. La variació de massa és molt més important per les experiències realitzades per TGM, que per les experiències realitzades sense camp magnètic aplicat. Aquest efecte és esperat, perquè les experiències TGM detecten el canvi aparent de massa produït pels canvis en el comportament magnètic del material ja sigui per canvis d'estructura o simplement canvis produïts per l'agitació tèrmica. S'ha comprovat que la influència de la variació gravimètrica és menyspreable enfront de la variació magnètica de la massa. Per aquesta raó no s'han separat ambdues contribucions i es pren la variació de la massa magnètica aparent com la contribució magnètica de la variació de massa. Les mesures de TGM s'inferiran com a mesures dels canvis de propietats magnètiques (Luciani G, 2004). Les variacions en la massa introduïdes per les diferents mostres així com la seva primera derivada es poden apreciar a la gràfica següent:

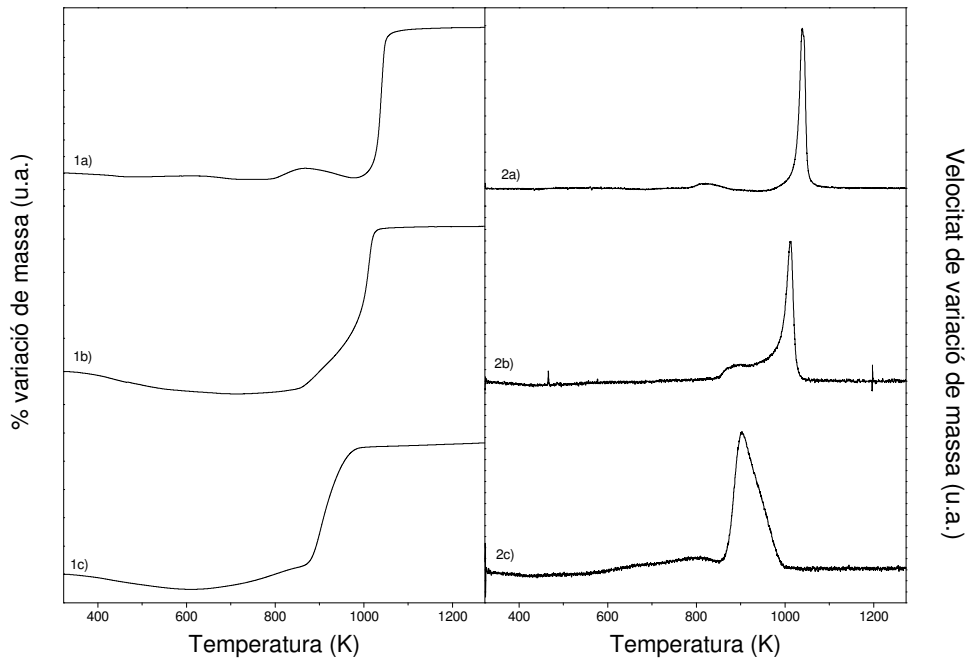


Fig. 5.2.1.1.2.8. Gràfica comparativa del % variació de massa mostres amb 80 hores de mòlta: 1a) P70, 1b) P71, 1c) P72. Gràfica comparativa 1ª derivada de % variació de massa 2a) P70, b) P71, 2c) P72

Com es pot comprovar en la gràfica anterior, a mesura que s'incrementa el % de níquel, la temperatura de Curie, que en aquest treball s'obtéindrà a partir de la temperatura de pic de la primera derivada de la corba de % de variació de massa, disminueix tal i com preveu el diagrama de fases que ocorre amb les solucions sòlides de Fe-Ni. Els paràmetres obtinguts a partir de la gràfica 5.2.1.1.2.8. es mostren a la taula següent:

Tipus mostra	% augment de massa magnètica aparent	T_c^1 (K)	T_c^2 (K)	T_c^3 (K)	$(T_c^3)^*$ (K)
P70	4,406		823	1038	1059
P71	4,387		900	1013	1030
P72	4,648	663	809	902	989

Taula 5.2.1.1.4. Taula de variació de massa magnètica aparent i temperatures de transformació magnètiques per mostres amb niobi amb 80 hores de mòlta

El criteri comparatiu per la determinació del la temperatura de Curie s'ha establert a partir de la temperatura de pic de la primera derivada encara que conceptualment la

temperatura de Curie és aquella en que finalitza la transformació. Davant la dificultat de mesurar les temperatures T_c^1 i T_c^2 a partir de la temperatura final de la reacció degut al solapament, s'ha optat per la temperatura de pic dels processos de la primera derivada. Tot i així s'ha determinat la temperatura de Curie real (T_c^3)* per la darrera transició ferromagnètica – paramagnètica.

Per a baixes temperatures, la massa aparent o magnètica decreix inicialment fins a un interval entre 608 i 742 K segons la mostra. Aquest és un procés lògic doncs en aquest tram es produeix relaxació estructural i creixement cristal·lí de nuclis preexistents. En incrementar la fracció molar de la solució sòlida bcc-Fe(Ni) augmenta el moment magnètic associat i es produeix una disminució de la massa magnètica aparent.

El pic que succeeix a T_c^1 , probablement, correspon a la transformació d'entorns rics en níquel ja que la seva coincidència amb la temperatura de Curie del níquel pur és significativa. Aquest procés només es dona en la mostra més rica en níquel.

La forma dels pics de la primera derivada són semblants per a les mostres P70 i P71 amb la presència de dos processos. El pic principal, a més alta temperatura, correspon a la transició ferromagnètica - paramagnètica de la fase bcc-Fe. Aquesta transició es produeix a la T_c^3 , tal i com s'ha plasmat a la taula anterior. Com es pot apreciar, per la mostra P70, en no contenir níquel, la temperatura del pic pràcticament coincideix amb la temperatura de Curie tabulada pel ferro pur. Per les mostres P71 i P72 aquesta temperatura disminueix com a resultat de la formació de la solució sòlida ferro-níquel. A major quantitat de níquel major és la proporció de níquel en la solució sòlida i per tant menor és la temperatura de Curie. Per la mostra P72 la transició ferromagnètica – paramagnètica de la solució sòlida ferro - níquel té una temperatura notablement inferior a la P71, això fa que l'augment de massa produït per aquesta transició es solapi amb l'augment produït per la, probable cristal·lització de la nova fase que no tindrà un comportament ferromagnètic tant destacat com la fase bcc-Fe i per tant augmenta la massa magnètica aparent. Per aquesta raó la forma d'aquest pic és molt més ample que les que es produeixen per les altres dues mostres.

Les T_c^2 de les mostres amb níquel, probablement corresponen a la cristal·lització de la fase que posteriorment es determinarà per XRD. Aquest segon procés, probablement, és d'origen diferent per la mostra P70 ja que no conté níquel. Per aquesta mostra aquest procés, probablement correspon a la precipitació d'alguna nova fase que s'ha separat a partir de la solució sòlida.

5.2.1.2. Anàlisi per XRD de les mostres amb niobi

S'han sotmès a XRD tant les mostres intermèdies extretes durant el procés de mòlta, com els aliatges finals del procés amb 80 hores de mòlta. Els aliatges finals s'han sotmès a diferents tractaments tèrmics. Posteriorment, s'ha realitzat XRD dels aliatges resultants dels tractaments tèrmics. El comportament general, pel que fa a la XRD, durant el procés de mòlta és un decreixement de la intensitat dels pics i un eixamplament progressiu dels mateixos. Aquest és un comportament habitual en aliatge mecànic (Yang J.Y, 1998), (Grabias A, 2002). Aquest fet s'explica per la reducció de la grandària de gra, tot i que no arriba a produir-se una fase majoritàriament amorfa, així com per la introducció de tensions internes o microdeformacions en el material (Warren B.E, 1990).

La identificació de les fases s'ha realitzat mitjançant el software EVA[®] disponible amb l'equip de la UdG. Aquest software es basa en la base de dades PDF-2 (ICDD, 2002) que identifica les fases presents, comparant els pics de les fases de la base de dades, fent una preselecció dels elements, que millor s'ajusten als pics experimentals obtinguts. Una mostra d'aquesta identificació es mostra, a tall d'exemple, a la gràfica següent:

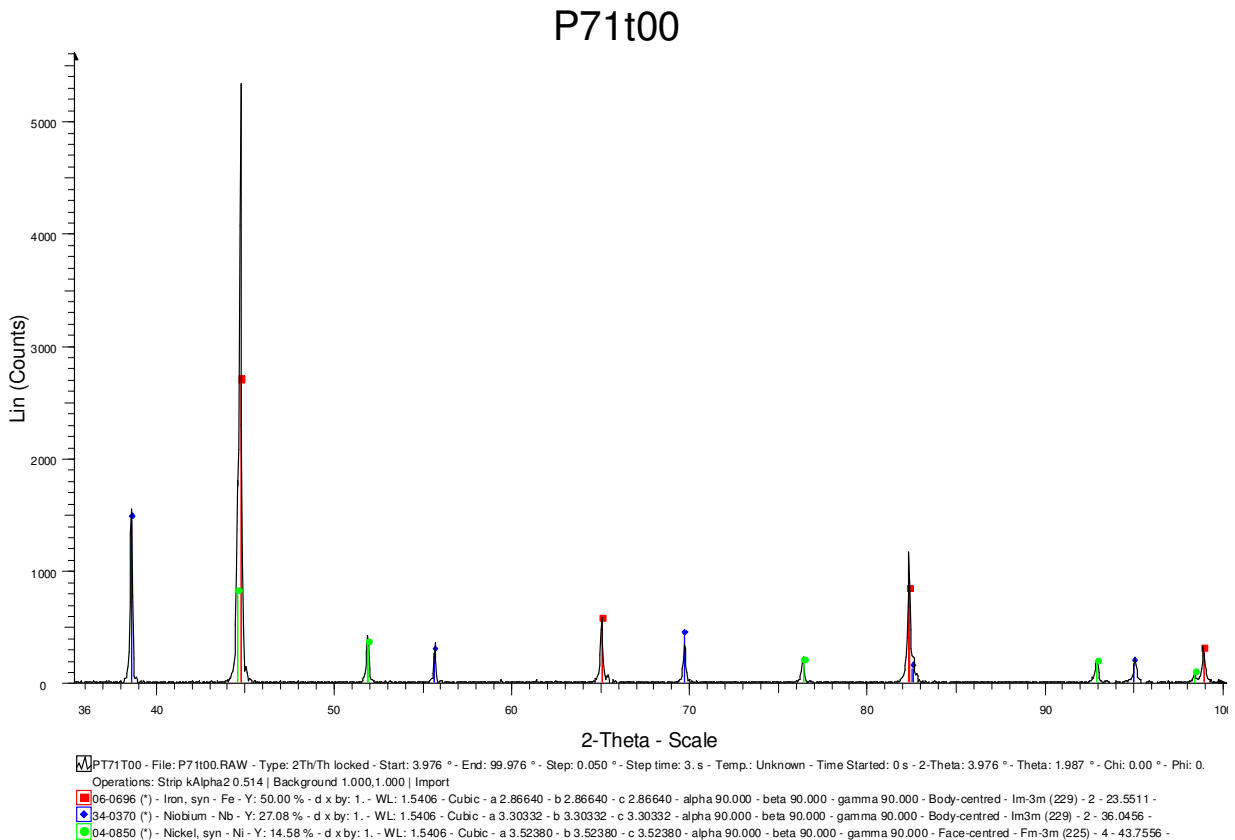


Fig. 5.2.1.2.1. Identificació dels pics de la mostra P71 sense molturar.

En aquest cas els pics identificats corresponen als precursors emprats. L'evolució del procés de mòlta per les diverses mostres és molt semblant. A continuació es mostra l'evolució dels difractogrames per XRD de la mostra P70:

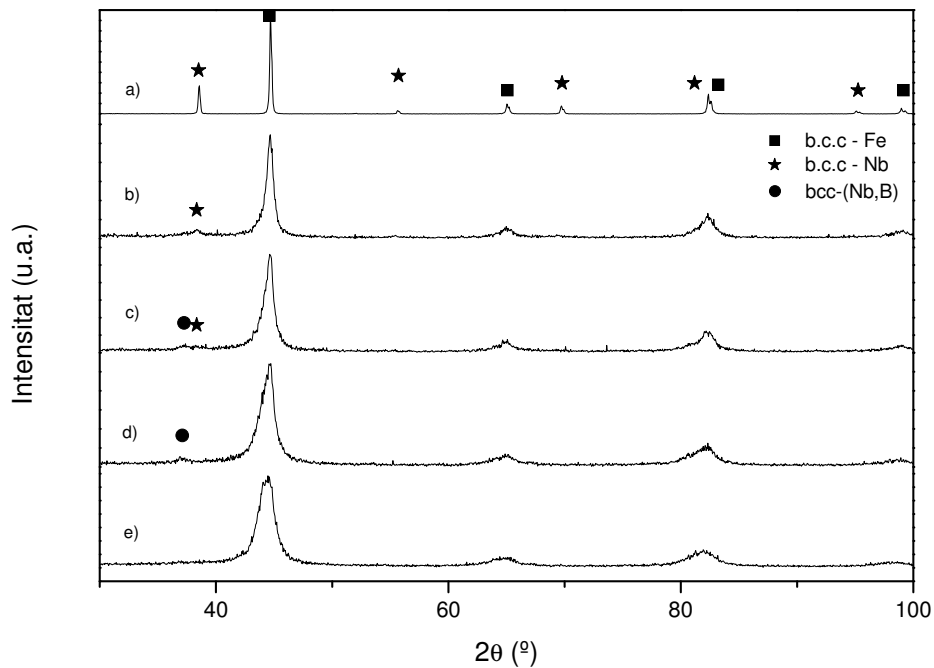


Fig. 5.2.1.2.2. Diffractograma evolutiu de la mostra P70 per les següents hores de mòlta. a) 0 hores, b) 10 hores, c) 20 hores, d) 40 hores, e) 80 hores

El procés de mòlta comença amb la visualització dels pics dels elements que conformaran, posteriorment, l'aliatge. Aquests pics corresponen a les fases estables, a temperatura ambient, del ferro i del niobi. Ambdues fases presenten una estructura cúbica centrada al cos (bcc). No apareixen els pics corresponents al bor perquè el bor utilitzat és amorf. La mostra amb 10 hores de mòlta, presenta els pics corresponents a l'estructura de la fase bcc-Fe, eixamplats i amb una intensitat inferior que els pics per la mostra sense molturar. Per la mostra de 10 hores, encara es pot apreciar el pic principal, d'intensitat relativa 100, situat al voltant dels $38,4^\circ$, corresponent al niobi. Per les mostres de 20 i 40 hores, el pic principal del niobi es va transformant en un altre pic situat a angles inferiors (entorn $37,5^\circ$). Per la mostra de 20 hores coexisteixen tots dos, i per la mostra de 40 hores, ja només apareix el pic a 37° . Aquest pic s'ha intentat identificar i tot i haver fases que presenten un pic en posicions properes, la resta de pics (de major intensitat) de les fases candidates no apareixien en els difractogrames (s'han realitzat escombrats selectius, amb un major detall, en les zones on correspondria l'aparició d'un pic d'aquestes fases candidates). Per aquest raó, la hipòtesi més factible per aquesta mostra és que aquest pic correspongui a una solució sòlida de bor en niobi, ja que el desplaçament es produeix cap a angles inferiors. Per

XRD de mostres produïdes per aliatge mecànic, és corrent el desplaçament dels pics cap a diferents angles, en quan es forma l'aliatge (Eckert J, 1993a).

La mostra amb 80 hores de mòlta, presenta l'estructura corresponent a una solució sòlida bcc-Fe(Nb,B). El bor i el niobi han difós per l'estructura del ferro, formant una solució sòlida. El bor, probablement, difon intersticialment i el niobi substitucionalment, tal i com han teoritzat Greer et al. segons la grandària dels àtoms corresponents (Greer A.L, 2001).

En introduir níquel, l'estructura, així com la seva evolució, pràcticament no canvia. L'única diferència és que la solució sòlida de bcc-Fe es converteix en una solució sòlida de ferro i níquel que rep el nom de kamacite. Un exemple de l'evolució d'aquestes mostres es pot veure a la gràfica següent:

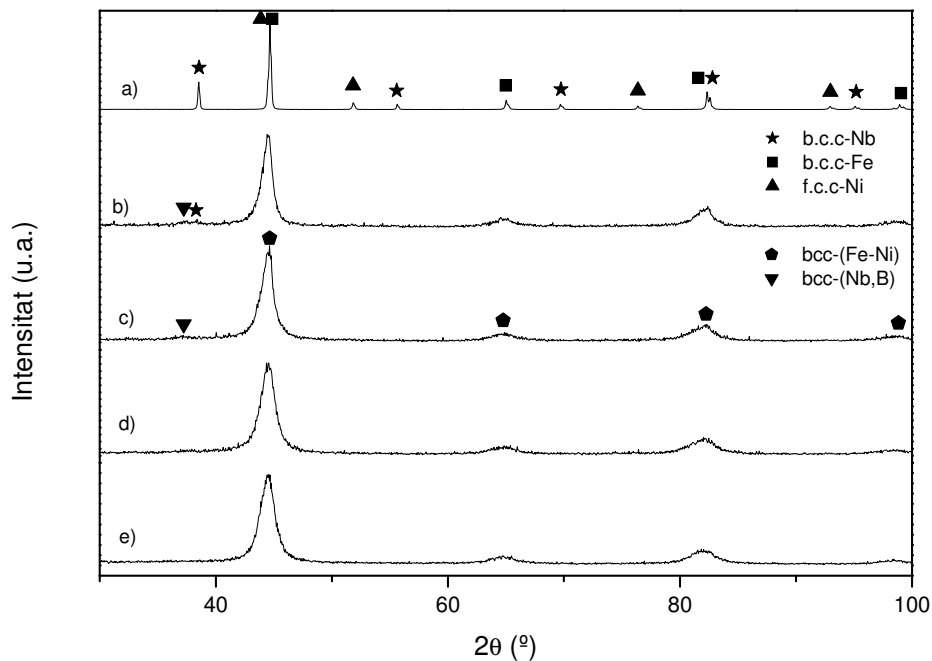


Fig. 5.2.1.2.3. Diffractograma evolutiu de la mostra P71 per les següents hores de mòlta. a) 0 hores, b) 10 hores, c) 20 hores, d) 40 hores, e) 80 hores

La presència de la fase bcc-Fe desapareix en iniciar la molturació i es transforma en la fase kamacite. La fase fcc-Ni apareix per la mostra amb 0 hores de mòlta, posteriorment, quan ja s'ha iniciat el procés de mòlta, el níquel i el ferro estableixen una solució sòlida amb l'estructura del ferro, que és l'element majoritari. En aquesta solució també s'hi incorpora, probablement, el bor de forma intersticial. Durant

l'evolució del procés de mòlta també es produeix el mateix pic a 37° corresponent a la fase bcc-(Nb,B).

Un resum de les fases identificades presents a les mostres amb niobi produïdes amb el P7, es mostren a la taula següent:

Temps de mòlta	Fases P70	Fases P71	Fases P72
0 hores	bcc - Fe	bcc - Fe	bcc - Fe
	bcc - Nb	bcc - Nb	bcc - Nb
		fcc - Ni	fcc - Ni
10 hores	bcc - Fe	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)
	bcc - Nb	bcc-Nb	bcc-(Nb,B)
		bcc-(Nb,B)	
20 hores	bcc - Fe	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)
	bcc - Nb	bcc-(Nb,B)	bcc-(Nb,B)
	bcc-(Nb,B)		
40 hores	bcc - Fe	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)
	bcc-(Nb,B)		
80 hores	bcc - Fe	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)

Taula 5.2.1.2.1. Fases identificades per diferents temps de mòlta

La fase bcc-(Nb,B) també s'identifica per la mostra P72. Aquesta fase apareix a les mostres amb níquel (P71 i P72) a les 10 hores de mòlta, abans que per la mostra P70 en què apareix a les 20 hores. Per la mostra P70, la fase bcc-(Nb,B) també és present a les 40 hores de mòlta, temps en què per les mostres amb níquel, aquesta fase ja ha desaparegut. Una explicació possible del diferent tempo en l'aparició d'aquesta fase intermèdia pot ser que les mostres amb níquel s'han produït a una intensitat superior a la que s'ha produït la mostra sense níquel. L'augment de la intensitat de mòlta accelera la formació d'aliatges (Kuhrt C.H, 1992).

Els difractogrames de XRD s'han d'analitzar per obtenir els paràmetres microestructurals. A partir de les amplades a mitja alçada dels tres pics de la fase bcc-(Fe,Ni) (corresponents a les direccions (110), (200) i (211)) es calcula el DCD per cadascun i se'n fa la mitja per obtenir el DCD de les partícules. El domini coherent de difracció (DCD) es calcula a partir de la llei de Scherrer:

$$DCD = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 5.1$$

Segons el model de Scherrer (Warren B.E, 1990) , el domini coherent de difracció, es pot equiparar a la mida dels cristalls. El paràmetre β , que correspon a l'amplada neta a mitja alçada del pic, es calcula ajustant cada un d'aquests pics mitjançant una lorentziana i restant-li l'eixamplament produït per l'error instrumental de l'aparell.

S'ha avaluat l'error instrumental fent la mateixa experiència amb un patró de silici pur totalment cristal·lí. Els pics obtinguts amb aquest patró també s'han ajustat amb lorentzianes. S'ha establert una relació matemàtica entre l'amplada dels pics i la posició que aquests ocupen. Aquest ajust s'utilitza per obtenir l'error instrumental corresponent a cadascun dels punts on es situen els pics experimentals de les mostres. Havent ajustat amb lorentzianes, l'amplada neta és el resultat de la resta de l'amplada mesurada menys l'amplada de l'error instrumental. L'amplada neta és el paràmetre β per trobar el domini coherent de difracció

Durant el procés de mòlta, es produeix un decreixement en el domini coherent de difracció. Aquesta tendència és l'habitual durant el procés de l'aliatge mecànic (Zhou P.H, 2005). Per tant, la mida dels nanocristalls disminueix amb el temps de mòlta fins a arribar a un valor, aproximadament, entre 3,5 i 5,1 nm. Per major claredat, es mostren els resultats del càlcul del DCD a la taula següent:

Temps de mòlta	DCD P70 (nm)	DCD P71 (nm)	DCD P72 (nm)
0	229	121	72
10	10,6	7,7	8,2
20	7,9	5,9	5,5
40	5,4	5,0	3,5
80	5,1	5,0	3,5

Taula 5.2.1.2.2. Taula de l'evolució del DCD mostres de P7 amb niobi

És lògic que, per l'inici del procés, el DCD de la sèrie de mostres sigui diferent perquè en introduir níquel, la copresència de dos pics en el pic principal, n'augmenta l'amplada i per tant el DCD disminueix. Com es pot constatar, el decreixement important del DCD es produeix dins les primeres hores de mòlta. El decreixement entre les 40 i 80 hores és poc significatiu, per aquesta raó no s'ha seguit amb el procés de mòlta, perquè arriba un moment en que no s'aconsegueix ni desordenar més el material ni reduir més la grandària dels cristalls. Per tant, a partir d'un temps de mòlta el DCD presenta un caràcter asimptòtic, és a dir que per molt que augmentéssim el

temps de mòlta, probablement no s'aconseguiria desordenar més l'estructura. Si es vol aconseguir un material amorf, a priori, s'hauria d'incrementar l'energia del procés d'aliatge mecànic, cercar altres composicions més favorables o afegir agents controladors del procés (PCA).

Seguint l'anàlisi dels resultats, s'ha d'aplicat el mètode de Williamson-Hall (Kuschke W-M, 1995), enunciat a la secció 4.2.4.2 d'aquest treball, als pics de la fase bcc-Fe – Ni situats a $2\theta = 44^\circ, 65^\circ, 82^\circ$. Aquest mètode separa les contribucions a l'eixamplament dels pics produïts per la reducció de la grandària de gra i per la introducció de microdeformacions. La representació de $\beta \cdot \cos\theta$ en funció de $4 \cdot \sin\theta$, segons el model, s'hauria d'ajustar una recta. A partir del pendent s'extreu l'índex de microdeformacions, i a partir de l'ordenada a l'origen s'extreu la mida dels grans. El resultat es pot observar a la següent gràfica per la mostra P72 en diferents temps de mòlta:

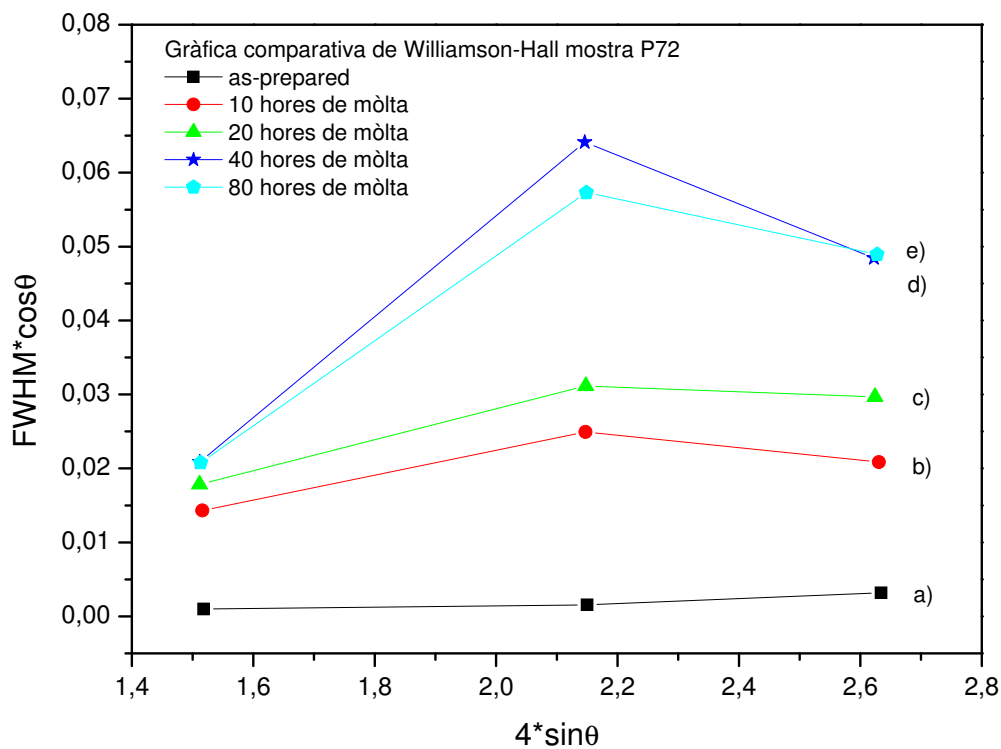


Fig. 5.2.1.2.4. Representació de Williamson-Hall per al càlcul del domini coherent de difracció i les tensions internes de la mostra P72 amb a) 0 hores, b) 10 hores, c) 20 hores, d) 40 hores, e) 80 hores

Com es pot apreciar la darrera gràfica, el mètode de Williamson-Hall no proporciona punts que s'ajustin de manera adequada a una recta com seria d'esperar. La mostra sense molturar, simplement barrejada, és la que millor s'ajusta a una recta amb un coeficient de correlació de 0,93. Per les mostres aliades, els coeficients de correlació varien entre 0,67 i 0,85. Per tant, els ajustos no obtenen el grau de correcció que seria

desitjable, tot i que les tendències que s'obtenen per la tensió s'adiuen amb el que seria esperable, és a dir, a mesura que s'incrementa el temps de mòlta, s'incrementa la tensió. El fet que els ajustos no siguin adients, es pot justificar per la gran quantitat de falles d'apilament i d'altres defectes cristal·logràfics que presenta la mostra. En la bibliografia, aquest fet s'apunta com la raó principal de la no idoneïtat del mètode de Williamson-Hall per mostres obtingudes per aliatge mecànic (Tcherdyntsev, V.V, 1998). A més, per aliatge mecànic, les deformacions introduïdes no són necessàriament isotròpiques (Bentayeb F-Z, 2005).

Com els resultats pel mètode de Williamson-Hall no han estat satisfactoris, s'ha realitzat un anàlisi de perfil per tal de calcular el paràmetres de la microestructura. S'han realitzat ajustos dels difractogrames mitjançant el programa Maud (Materials Analysis Using Diffraction) desenvolupat per Lutterotti (Lutterotti L, 2000) que empra el mètode de Rietveld per ajustar el difractograma experimental al difractograma teòric. Els resultats obtinguts amb aquest mètode es mostren a la taula següent:

Tipus de mostra	Hores de mòlta	$\langle L \rangle$ (nm)	Índex de microdeformacions $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)	$\langle a \rangle$ (nm)
P70	0	255,1 ± 9,1	0,039 ± 0,003	0,2867 ± 0,0001
	10	15,0 ± 0,4	0,346 ± 0,027	0,2870 ± 0,0001
	20	11,7 ± 0,4	0,386 ± 0,025	0,2869 ± 0,0001
	40	10,8 ± 0,3	0,811 ± 0,028	0,2877 ± 0,0001
	80	8,7 ± 0,1	0,771 ± 0,020	0,2879 ± 0,0001
P71	0	219,2 ± 6,9	0,016 ± 0,005	0,2866 ± 0,0001
	10	12,1 ± 0,1	0,473 ± 0,021	0,2870 ± 0,0001
	20	11,8 ± 0,5	0,725 ± 0,032	0,2878 ± 0,0001
	40	9,1 ± 0,2	0,708 ± 0,025	0,2880 ± 0,0001
	80	9,7 ± 0,1	0,716 ± 0,015	0,2881 ± 0,0001
P72	0	295,4 ± 16,1	0,043 ± 0,003	0,2866 ± 0,0001
	10	15,5 ± 1,2	0,603 ± 0,052	0,2865 ± 0,0002
	20	9,1 ± 0,4	0,679 ± 0,051	0,2871 ± 0,0001
	40	5,9 ± 0,1	0,609 ± 0,069	0,2877 ± 0,0002
	80	5,9 ± 0,1	0,678 ± 0,054	0,2880 ± 0,0001

Taula 5.2.1.2.3. Paràmetres microestructurals ajustos per Rietveld

Els resultats obtinguts ajustant per Rietveld per la grandària cristal·lina presenten la mateixa tendència que els resultats obtinguts per Scherrer, però amb una grandària superior. Aquest fet és conseqüència de que per Rietveld es té en compte l'eixamplament produït per les microdeformacions, que el mètode de Scherrer no té en compte calculant només un domini coherent de difracció. L'anàlisi per Rietveld confirma que la mida dels grans, un cop ha començat el procés de mòlta, és dins el rang nanomètric arribant a les 80 hores a unes mides entre 5,9 i 9,7 nm.

L'índex de microdeformacions augmenta a mesura que avança el procés de mòlta. L'increment d'aquest índex es dona d'una manera més progressiva per la mostra P70 i és més sobtat per les mostres amb níquel en què l'increment entre les 0 i les 10 hores és més important. L'índex de microdeformacions és més alt per la mostra sense níquel. A mesura que augmenta la quantitat de níquel, l'índex de microdeformacions esdevé més petit, aquest fet pot ser causat perquè part de l'energia del procés de mòlta s'inverteix en la difusió del níquel i per tant no s'inverteix de manera tant directa en la creació de defectes que augmenten l'índex de microdeformacions. Els valors obtinguts per l'índex de microdeformacions són de l'ordre que habitualment s'obtenen en la bibliografia, per exemple, per $\text{Fe}_{95}\text{Cu}_5$ l'índex de microdeformacions és $\langle\sigma^2\rangle^{1/2} \sim 0,61 \%$ (Eckert J, 1993b), per Fe_3Al $\langle\sigma^2\rangle^{1/2} \sim 0,7 \%$, Fe_3Zn $\langle\sigma^2\rangle^{1/2} \sim 0,62 \%$ (Bansal C, 1994), pel Fe amb 32 hores de mòlta $\langle\sigma^2\rangle^{1/2} \sim 0,52$ (Del Bianco L, 1997). En algunes d'aquests treballs es calcula l'evolució de l'índex de microdeformacions en funció del temps de mòlta. El patró d'evolució és el mateix que l'obtingut en aquest treball.

El paràmetre de cel·la creix a mesura que s'incrementa el temps de mòlta per a totes les mostres. Això indica que s'està formant una solució sòlida i que els diferents elements difonen per l'estructura de l'element principal (Grabias A, 2002)

5.2.1.2.1. Mostres tractades tèrmicament

S'han realitzat diferents tractaments tèrmics sobre les mostres de 80 hores per tal de cristal·litzar-les controladament i veure'n les fases que tenen facilitat per créixer. Els tractaments tèrmics, fins a 873 K, s'han realitzat emprant el calorímetre. Per tractaments a superior temperatura s'ha utilitzat el forn del termogravímetre. S'han emprat aquests equips, enlloc d'un forn convencional, per tal de tenir una atmosfera controlada d'argó. S'han fet passar 100 ml/min d'argó per ambdós aparells.

S'han realitzat diferents tractaments tèrmics amb diferents objectius, segons la temperatura i els trams de què consta l'experiència. Els tractaments tèrmics s'han realitzat a partir de les temperatures marcades pels termogrames obtinguts per DSC a $\beta = 10$ K/min. Per aquesta raó, s'han sotmès a XRD les mostres que s'han obtingut després de realitzar els tractaments. Així s'han realitzat tractaments isoterms a baixa temperatura per estudiar els processos de relaxació estructural. S'han sotmès les mostres a tractaments dinàmics a les temperatures d'inici dels processos mesurats per calorimetria. També s'han realitzat tractaments isoterms a altes temperatures per tal de cristal·litzar controladament el material.

Les mostres tractades a baixa temperatura han estat sotmeses a un mateix tractament isoterm dues vegades consecutives per tal d'utilitzar el segon escalfament com a línia de base del primer escalfament i aprofitar el senyal obtingut amb el calorímetre per les experiències isoterms. Posteriorment, s'ha avaluat per XRD el material obtingut per tal de determinar l'estructura cristal·lina. El tractament isoterm a baixa temperatura consistia en realitzar un escalfament dinàmic a 100 K/min per tal d'arribar el més ràpidament possible a la temperatura de treball i després escalfar a una temperatura constant (493 K i 513 K) durant 1 hora. Com el tractament s'ha realitzat dues vegades consecutives, el temps del tractament de la mostra ha estat de dues hores per cada una de les temperatures de treball. Els difractogrames de les mostres obtinguts amb posterioritat a aquests tractaments es mostren a la figura següent:

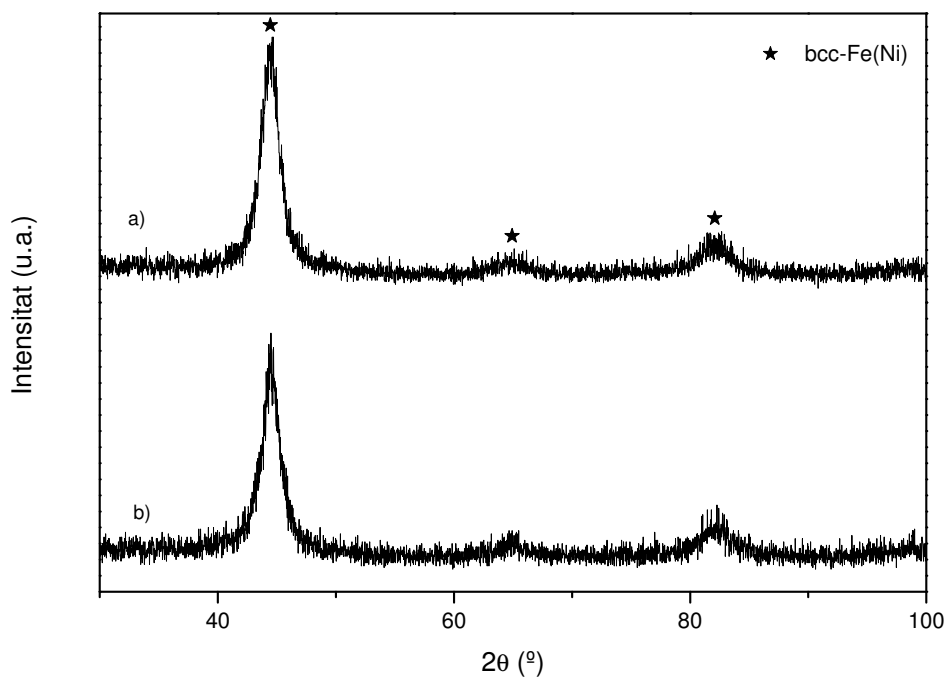


Fig. 5.2.1.2.1.1. Diffractograma comparatiu mostra P72 amb tractament isoterm durant 2 hores:
a) 493 K, b) 513 K

Tal i com es veu a la figura anterior, les mostres no han patit cap canvi a nivell de la fase present. Es segueix identificant la solució sòlida de ferro i níquel amb una estructura cúbica centrada al cos. Per veure l'efecte que ha tingut el tractament tèrmic isoterm sobre les mostres s'han de calcular els paràmetres microcristal·lins i per tant s'ajusten els espectres obtinguts per les mostres tractades isotèrmicament amb el mètode de Rietveld. Els resultats per la mostra P72 es mostren a la següent taula:

tipus mostra		Grandària cristal·lina (nm)	Índex de microdeformacions (%)	Paràmetre de cel·la (nm)
P72	Sense tractar	5,9 ± 0,1	0,678 ± 0,005	0,2880 ± 0,0001
	Iso-493 K	6,6 ± 0,1	0,651 ± 0,004	0,2876 ± 0,0002
	Iso-513 K	6,2 ± 0,2	0,415 ± 0,009	0,2873 ± 0,0002

Taula 5.2.1.2.1.1. Paràmetres microcristal·lins mostra P72 amb 80 hores de mòlta per diferents tractaments isoterms a baixa temperatura

Tal i com es pot veure a la taula, es produeix un decreixement, d'aproximadament el 38,8% respecte la mostra sense tractar, de l'índex de microdeformacions, fruit de la relaxació estructural que té lloc en la mostra en aquest interval de temperatures. Aquest és un resultat coherent amb l'esperat ja que la temperatura de treball era massa baixa com per induir altres tipus de reaccions. La grandària cristal·lina pateix un augment, també del tot lògic, del 5,1% respecte a la mostra sense tractar. L'evolució de la grandària cristal·lina no és completament creixent amb la temperatura del tractament. En passar de 493 a 513 K es produeix un decreixement de la grandària cristal·lina degut, possiblement, a una recristal·lització del material. El paràmetre de cel·la disminueix fruit de la reordenació que es produeix en el material, especialment en les fronteres de gra.

Els termogrames obtinguts de la secció 5.2.1.1 presenten una sèrie de pics corresponents a certs processos de cristal·lització i/o recristal·lització que tenen lloc durant el tractament tèrmic. Per determinar si hi ha canvis estructurals durant aquests tractaments tèrmics i caracteritzar l'estabilitat tèrmica del material s'han realitzat escalfaments dinàmics amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min en atmosfera d'argó, començant des de 323 K i acabant a la temperatura d'inici del procés. Per aquesta raó, per la mostra P71 amb 80 hores de mòlta s'ha escalfat fins arribar a 513 K, 753 K, 798 K i 923 K. La velocitat d'aquests escalfaments dinàmics és de 10 K/min,

que coincideix amb la velocitat dels termogrames que s'han pres com a referència en decidir la temperatura final d'aquests tractaments.

Els difractograms de la mostra P71 obtinguts posteriorment als tractaments dinàmics es mostren a la figura següent:

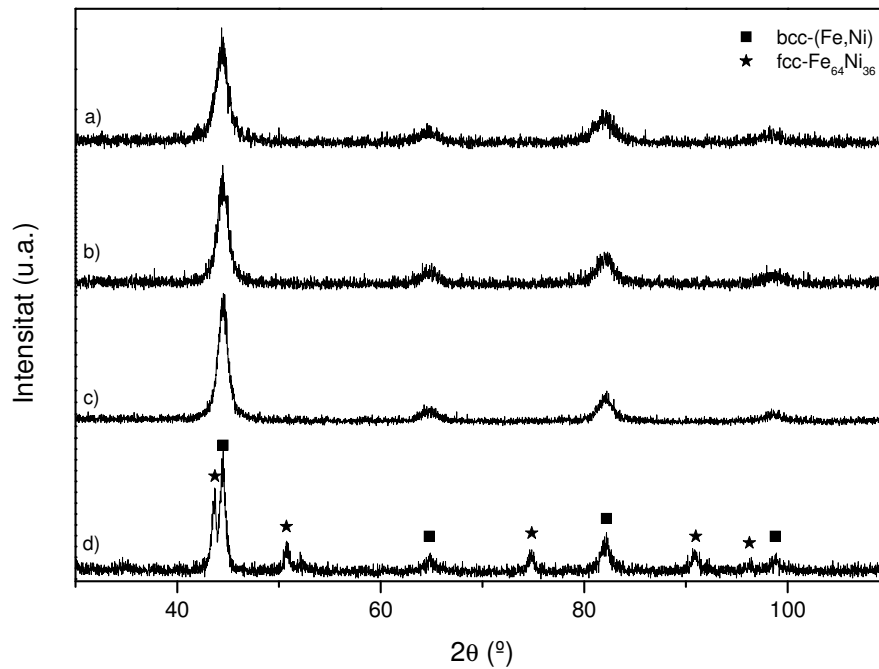


Fig. 5.2.1.2.1.2. Diffractograma comparatiu mostra P71 amb 80 hores de mòlta amb tractament dinàmic posterior fins a: a) 513 K, b) 753 K, c) 798 K, d) 923 K

El comportament que esdevé a mesura que s'incrementa la temperatura final del tractament és una disminució de l'amplada dels pics corresponents a la solució sòlida de ferro i níquel amb estructura bcc que ja apareixia per la mostra sense tractar, produïda directament per aliatge mecànic. Aquesta disminució fa preveure un augment de la grandària cristal·lina. Per 923 K, el diffractograma mostra l'aparició d'una nova fase metaestable d'estructura cúbica centrada a les cares (fcc) que es comentarà més endavant, ja que la seva aparició també es donarà pels tractaments isoterms a alta temperatura.

Tal i com s'ha fet per la resta de mostres, tant per les tractades com per les sense tractar, els espectres obtinguts per XRD de la mostra P71 amb 80 hores de mòlta i els seus posteriors tractament dinàmics han estat ajustats mitjançant el programari MAUD[®]. Els resultats pels paràmetres microcristal·lins calculats es mostren a la taula següent:

Tipus mostra		Grandària cristal·lina (nm)	Índex de microdeformacions (%)	Paràmetre de cel·la (nm)
P72	Sense tractar	9,7 ± 0,1	0,716 ± 0,001	0,2881 ± 0,0001
	Iso-513 K	9,6 ± 0,3	0,602 ± 0,003	0,2880 ± 0,0001
	Iso-753 K	11,1 ± 0,4	0,495 ± 0,004	0,2877 ± 0,0001
	Iso-798 K	12,5 ± 0,1	0,476 ± 0,002	0,2877 ± 0,0001
	Iso-923 K	26,6 ± 1,9	0,326 ± 0,003	0,2872 ± 0,0001

Taula 5.2.1.2.1.2. Paràmetres microcristal·lins fase bcc-Fe mostra P71 amb 80 hores de mòlta per diferents tractaments dinàmics

Per aquests tractaments, els resultats tornen a ser consistents amb la hipòtesi de relaxació estructural i creixement cristal·lí per un ampli interval de temperatures, fins arribar a la temperatura d'inici d'una nova fase que s'ha identificat com a fcc-Fe₆₄Ni₃₆. Aquesta hipòtesi, a mesura que s'incrementa la temperatura final del tractament, es reforça amb el creixement de la grandària de gra, la disminució de l'índex de microdeformacions i una disminució progressiva del paràmetre de cel·la. Aquesta temperatura es situa entre els 798 i 923 K en què s'arriba a subministrar la suficient energia per nuclear i créixer la nova fase. Els paràmetres per aquesta nova fase també s'han obtingut, ja que s'ha introduït la fase fcc a l'hora de realitzar l'ajust amb el programari esmentat. Aquesta nova fase té una grandària cristal·lina de 29,5 nm, un índex de microdeformacions de 0,008 % i un paràmetre de cel·la de 0,3585 nm. L'índex de microdeformacions és pràcticament nul fruit de la nova cristal·lització activada tèrmicament.

Com ja s'ha esmentat anteriorment, s'han realitzat tractaments isoterms a alta temperatura per tal de cristal·litzar el material i veure si el creixement de la fase ferromagnètica original es manté en l'interval nanomètric per tal que així no modifiqui apreciablement les seves propietats magnètiques. D'aquesta manera s'han sotmès totes les mostres a escalfaments isoterms a 873 i 1173 K en una atmosfera d'argó. Un cop realitzat el tractament s'han analitzat les mostres resultants per XRD amb l'escombrat habitual, 0,02°/pas i 3 segons/pas. Amb aquestes condicions, les fases identificades es mostren a la taula següent:

Tractament	Fases P70	Fases P71	Fases P72
Sense tractar	bcc - Fe	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)
Isotèrmic 873 K durant 1 hora	bcc - Fe	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)
		fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}	fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}
		tcc - NbO ₂	
Isotèrmic 1173 K durant 1 hora	bcc - Fe	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)	fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}
	bcc - Nb	bcc - Nb	hcp - FeNbB
		tcc - NbO ₂	bct – Fe ₃ B
			fcc – Fe ₃ O ₄

Taula 5.2.1.2.1.3. Fases identificades per diferents tractaments tèrmics mostres de 80 hores amb niobi

Les fases que s'han trobat després del tractament són, pràcticament les mateixes que abans de realitzar els tractaments tèrmics. En la mostra sense níquel s'ha produït, segurament, el creixement dels nanocristalls presents en la mostra sense tractar. Per les mostres amb níquel s'ha produït el creixement d'una fase d'estructura cúbica centrada a les cares que correspon al compost Fe_{0,64}Ni_{0,36}. Aquest compost té una estructura fcc, tot i que en el cas d'aquest treball, malgrat la bona coincidència amb els pics obtinguts, no es pot assegurar que la fase tingui exactament aquesta composició. En la base de dades, aquesta fase també s'ha obtingut per aliatge mecànic (Samvel'yan R, 1991). El compost fcc - Fe_{0,64}Ni_{0,36}, en el cas de la mostra amb una quantitat superior de níquel, creix a costa de la solució sòlida d'estructura bcc formada per aliatge mecànic. Malgrat que per aliatge mecànic s'aconsegueixen fases fora de l'equilibri, aquest comportament està contrastat pel diagrama de fases d'equilibri, en que per a temperatures de 873 K existeix la presència de fases cúbica centrada a les cares i cúbica centrada al cos. El comportament és diferent per la mostra amb una menor quantitat de níquel. El fet de tenir menys níquel desfavoreix la formació de la fase fcc ja que en aplicar una temperatura elevada s'està subministrant suficient energia per tal de formar una fase d'equilibri. La fase Fe_{0,64}Ni_{0,36} és una fase metaestable, per aquesta raó es forma per ambdues mostres a una temperatura inferior (873 K) però en augmentar la temperatura, la mostra amb una ràtio més gran de Fe:Ni tendeix a formar la fase més estable.

La comparació dels difractograms abans i després dels tractaments tèrmics es poden veure a les figures següents:

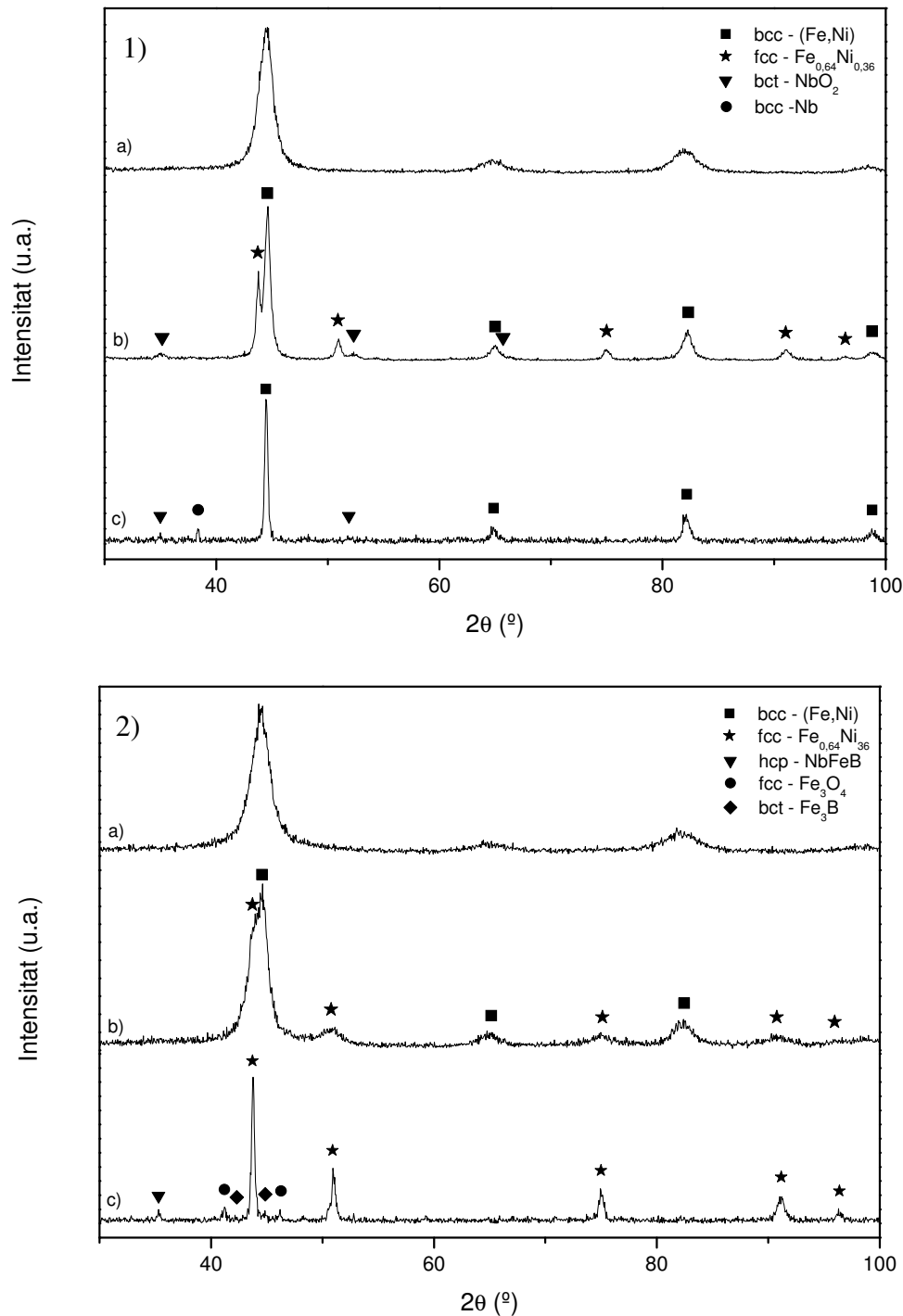


Fig. 5.2.1.2.1.3. Difractogrames comparatius mostres amb niobi i níquel abans i després dels tractaments: 1a) P72 sense tractar, 1b) P72 iso873, 1c) P72 iso1173, 2a) P71 sense tractar, 2b) P72 iso873, 2c) P72 iso1173

Tal i com es pot comprovar en la figura anterior i també en la taula 5.2.1.2.1.3, per les mostres amb níquel, apart de l'aparició de la fase fcc- $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, es produeix el creixement d'alguns òxids minoritaris tal com la magnetita (Fe_3O_4) o NbO_2 , borurs (Fe_3B), i fins i tot un compost ternari NbFeB d'estructura hexagonal primitiva. En escalfar a temperatures per sobre dels 800 K és comprensible l'aparició d'òxids per

l'alta reactivitat de la mostra en forma de pols amb l'oxigen romanent que pugui quedar en l'atmosfera d'argó establerta. La presència de totes aquestes fases és molt minoritària en comparació amb la presència de la solució sòlida bcc i amb la de la nova fase fcc. Per la mostra P70 el difractograma comparatiu és el següent:

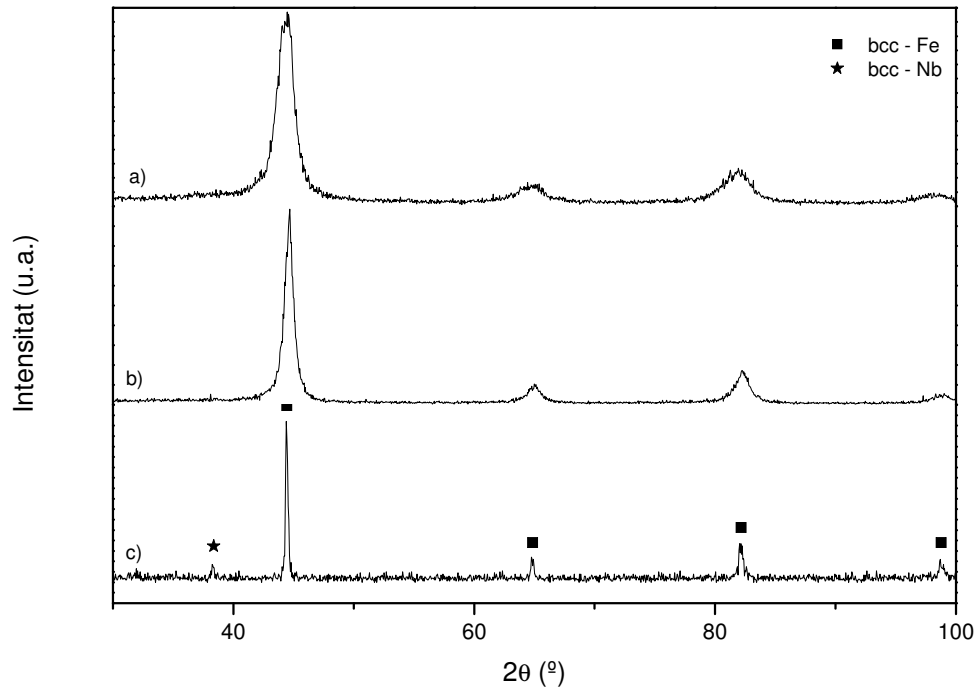


Fig. 5.2.1.2.1.4. Diffractograma comparatiu mostra amb niobi abans i després dels tractaments: a) P70 sense tractar, b) P70 iso873, c) P70 iso1173,

Per l'absència de níquel, l'aparició de la fase cúbica centrada a les cares, en la mostra P70, no es produeix en sotmetre-la als tractaments tèrmics. No s'ha produït cap oxidació, ni la formació de cap borur, tot i que la presència en les altres mostres es detecta per alguns pics, normalment el principal, fet que fa que no es pugui assegurar amb rotunditat la presència d'aquestes fases. Per la mostra sense níquel es produeix una clara refinament de l'amplada dels pics. Per tant es produeix el creixement cristal·lí de la fase preexistent.

S'han ajustat els difractogrames obtinguts de les mostres amb tractament tèrmic, per tal de determinar-ne els paràmetres microcristal·lins. Aquests ajustos han estat realitzats mitjançant el programari MAUD[®], els resultats obtinguts es poden veure a les següents gràfiques comparatives per a totes les mostres amb niobi:

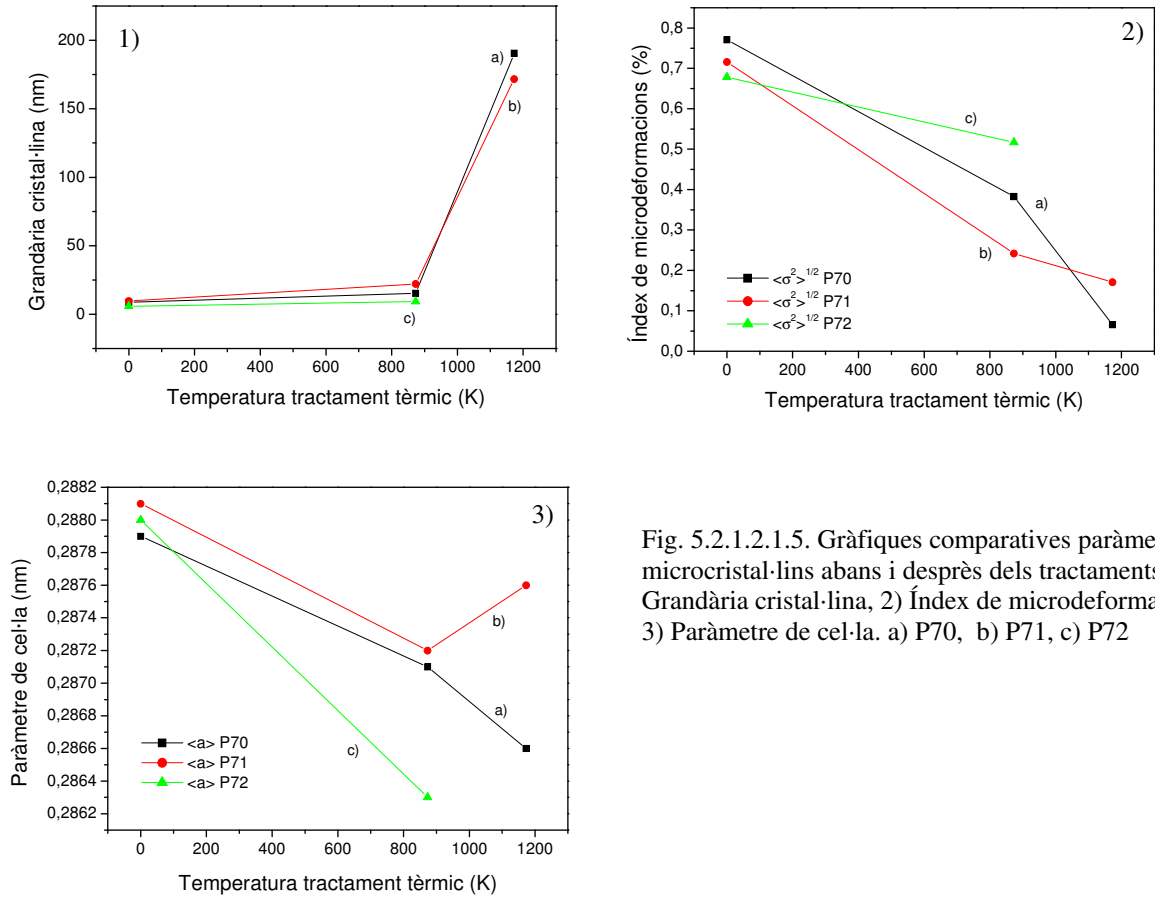


Fig. 5.2.1.2.1.5. Gràfiques comparatives paràmetres microcristal·lins abans i després dels tractaments: 1) Grandària cristal·lina, 2) Índex de microdeformacions, 3) Paràmetre de cel·la. a) P70, b) P71, c) P72

A la figura anterior es mostra l'evolució dels paràmetres microcristal·lins en funció de la temperatura del tractament tèrmic aplicat de la fase bcc-Fe. Els paràmetres per la mostra P72 només es calculen pel primer tractament ja que pel tractament isoterm a 1173 K, la fase bcc-Fe(Ni) ja no apareix i es transforma completament en la fase fcc-Fe₆₄Ni₃₆. L'evolució d'aquests paràmetres és el que seria lògic. A mesura que s'incrementa la temperatura del tractament tèrmic la grandària de gra augmenta, l'índex de microdeformacions disminueix i el paràmetre de cel·la disminueix de forma general, excepte per la mostra P71, que augmenta degut a la no presència de la fase fcc-(Fe, Ni) pel tractament a més alta temperatura.

5.2.1.3. Anàlisi per TMS de les mostres amb niobi

Les mostres P70, P71 i P72 han estat sotmeses a la metodologia exposada a l'apartat 4.4.5. d'aquest treball. Les mostres han estat ajustades mitjançant el programa NORMOS[®]. En el cas de les mostres amb níquel (P71, P72) s'han ajustat els espectres mitjançant una única distribució de camp magnètic hiperfí corresponent al sextet habitual de la fase bcc-Fe. En el cas de la mostra P70, que no conté níquel, s'ha ajustat amb la distribució de camp magnètic hiperfí que pren la forma del sextet ferromagnètic de la fase bcc-Fe i d'una altra distribució de camp magnètic hiperfí en que s'estableix una correlació lineal entre els paràmetres IS i BHF. Aquesta darrera distribució pot correspondre a diferents entorns cristal·lins que es poden formar en el decurs de l'aliatge mecànic, sent possible fins i tot que correspongui a la formació d'una fase amorfa. Els ajustos corresponents a les 3 mostres es poden observar a la gràfica següent:

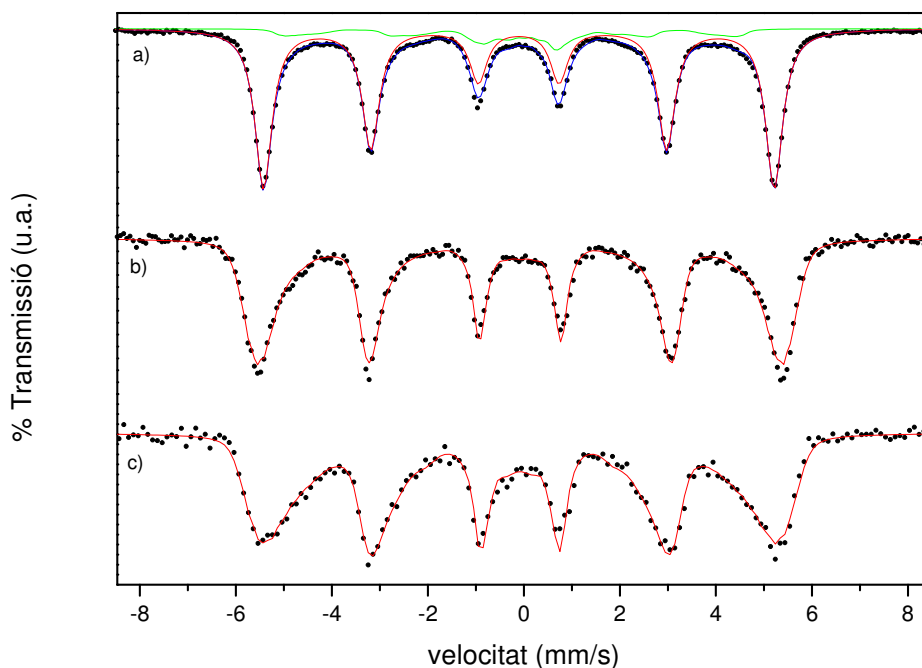


Fig. 5.2.1.3.1. Espectres Mössbauer de transmissió. a) Mostra P70, b) Mostra P71, c) Mostra P72.

En tots tres casos s'observa la presència majoritària d'una fase bcc-Fe que pot incorporar altres elements a l'estructura donant lloc a la formació d'una solució sòlida de ferro i els altres elements presents. La gràfica de distribució del camp magnètic hiperfí ajudarà a la identificació de les fases presents.

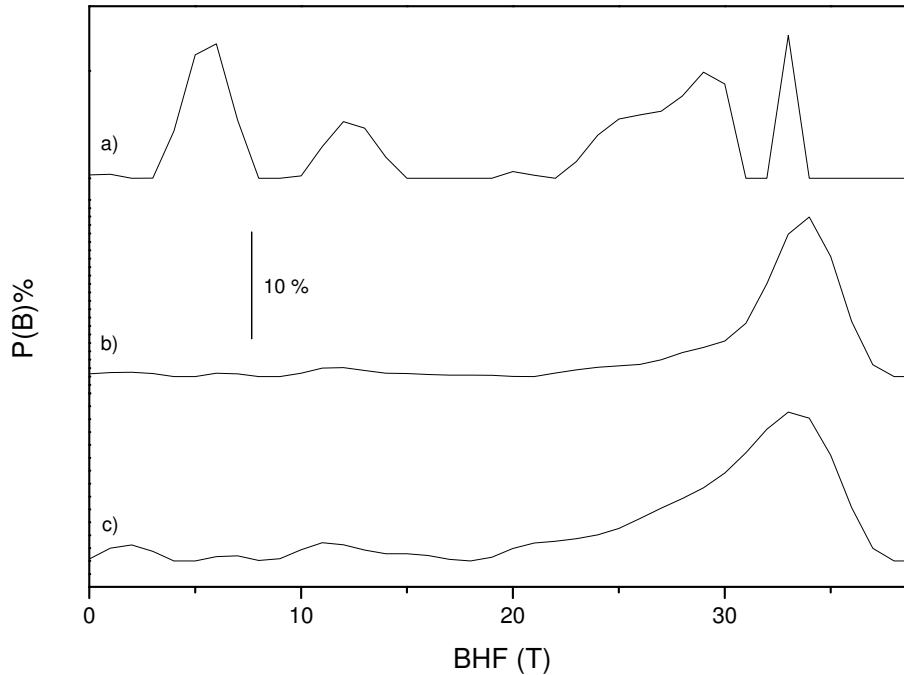


Fig. 5.2.1.3.2. Distribució de camp magnètic hiperfí. a) Mostra P70, b) Mostra P71, c) Mostra P72 amb 80 hores de mòlta

Per la mostra P70, que no conté níquel, s'obté una distribució, on es pot destacar la presència de sis pics: El pic de camp més elevat es situa a 33 T, correspon a la fase bcc-Fe pura. Cal destacar que és el pic més intens i equival a la fase amb major presència. En l'interval de 20-30 T existeixen 3 zones superposades que es situen al voltant de les 29, 25 i 20 T. La zona entorn les 29 T pot correspondre a la presència d'una fase bcc-Fe amb un àtom de niobi substituint un de ferro. El bor, degut a les seves reduïdes dimensions, pot incorporar-se intersticialment a l'estructura bcc, provocant distorsions d'ordre a curt abast local i disminuir el camp magnètic hiperfí del ferro fins a valors de 27,4 T (Vincze I, 1979). La fase Fe_3B presenta una distribució de pics en camp magnètic hiperfí (BHF) a 28,6, 26,7 i 22,3 T. Aquests pics corresponen a 3 posicions no equivalents de l'estructura del ferro amb la presència de 2, 3 o 4 àtoms de bor com a veïns més propers (Jiang J, 1990). Si es substitueix un àtom de ferro per un de niobi es pot produir un decreixement del camp magnètic hiperfí al voltant de les 2 T. Per tant la presència dels 3 pics superposats pot respondre a la presència simultània d'una solució sòlida bcc-Fe(Nb,B) i un compost de Fe_3B amb un àtom de ferro substituït per un de niobi. El pic situat al voltant de les 12 T, pot ser produït per la presència del compost FeB que presenta un camp magnètic hiperfí a 12,5 T (Chien C.L, 1978). El darrer pic es situa al voltant de les 6 T i pot correspondre a una solució paramagnètica de ferro en l'estructura del bor.

El resultat és diferent per les mostres que contenen níquel. Havent ajustat amb una sola distribució de camps magnètics, s'ha trobat que bàsicament existeix la presència d'un únic pic principal situat al voltant dels 33-34 T. Aquest coincideix amb el camp magnètic hiperfí de la bcc-Fe, que és de 33,1 T. La presència d'elements magnètics substituint el ferro, com el níquel, provoca un augment del camp magnètic hiperfí (Lisher E, 1974). Per aquesta raó, en els ajustos realitzats, el camp magnètic hiperfí és superior al del ferro pur, tal i com es pot veure a la figura 5.2.1.3.2. Per tant, tal i com també ocorre a la mostra P70, es comprova la presència de la fase bcc-Fe en solució sòlida sobretot amb níquel. La presència de camps més petits (1-2 T, 10 T) es deu a la incorporació d'àtoms no magnètics (niobi, bor) a l'estructura bcc substituint els àtoms de ferro. L'aparició de camps petits cal interpretar-la a partir de la formació de entorns pobres en ferro i altament desordenats o amb una important superfície lliure, típics del procés de molturació de diverses composicions, com per exemple Fe-Al, Fe-Mo o Fe-W (Jartych, E, 2003) . També existeix la presència de pics al voltant de 20-25 T que podrien correspondre a l'aparició d'una fase amorfa i/o a una fase bcc amb 3 o més àtoms no magnètics en substitució d'àtoms de ferro. Aquestes presències són minoritàries si es compara la intensitat relativa dels seus pics amb la intensitat corresponent al pic de la fase bcc-Fe.

Els paràmetres hiperfins obtinguts per l'ajust de les mostres analitzades es mostren a la taula següent:

Mostra	Tipus camp	IS (mm/s)	QS (mm/s)	ABHF (T)	A23
P70	bcc-Fe	-0,0073 (0,0004)	0,0034 (0,0007)	32,963 (0,003)	2,252 0,005
	Distribució	0,21 (0,01)	-0,192 (0,009)	17,49 (0,24)	- -
P71	Distribució	0,021 (0,001)	-0,005 (0,003)	30,89 (0,17)	2,08 (0,03)
P72	Distribució	0,022 (0,009)	0,001 (0,002)	28,62 (0,07)	2,07 (0,03)

Taula 5.2.1.3.1. Paràmetres hiperfins de les mostres amb niobi molturades 80 hores

El paràmetre IS corresponent al corrent isomèric es dona en relació al corrent isomèric de la fase α -Fe. El IS del ferro pur és de -0,1 mm/s. Les xifres entre parèntesi són l'error associat a l'ajust.

Així doncs, la incorporació de níquel a les mostres de tipus Fe-Nb-B evita la formació de borurs i afavoreix el desenvolupament de la fase de solució sòlida substitucional i/o intersticial.

5.2.1.3.1. Mostres tractades tèrmicament

S'han sotmès les mostres a un tractament isoterm per tal de cristal·litzar-les. Aquest tractament s'ha realitzat en atmosfera d'argó i les mostres han estat escalfades a 873 K durant 60 minuts. S'han analitzat les mostres corresponents a la mostra P70 abans i després de l'escalfament. La gràfica corresponent als ajustos realitzats es pot observar a continuació:

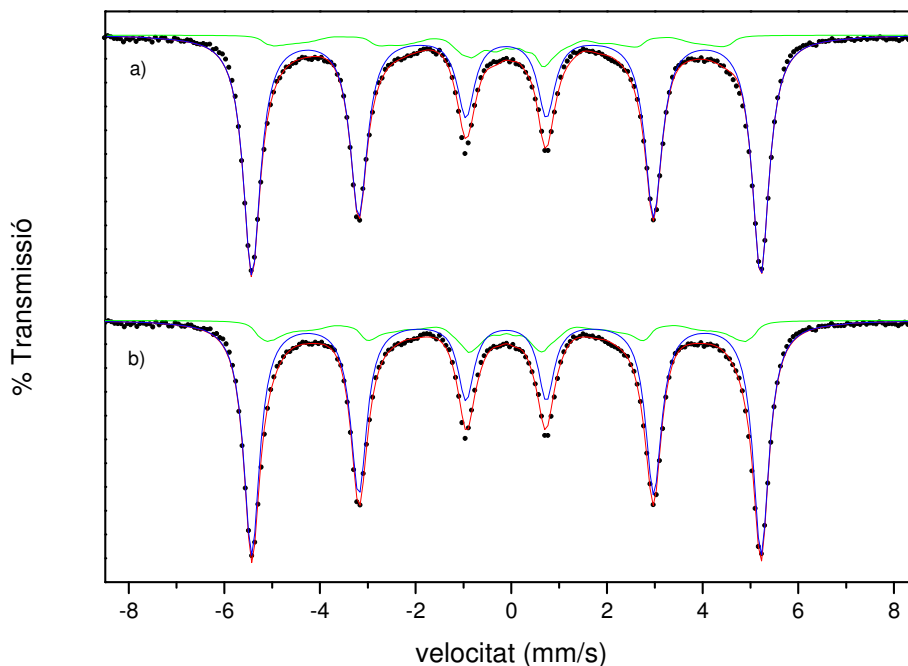


Fig. 5.2.1.3.1.1. Espectres Mössbauer de transmissió mostra P70. a) abans tractament, b) Tractada isotèrmicament 1h a 873 K

Com es pot apreciar, les dues mostres presenten ajustos molt similars i gairebé no existeixen canvis en realitzar el tractament tèrmic. Les distribucions utilitzades en l'ajust per les dues mostres són molt semblants. Els canvis es poden apreciar més clarament en la distribució de camp magnètic hiperfí que es mostra a continuació:

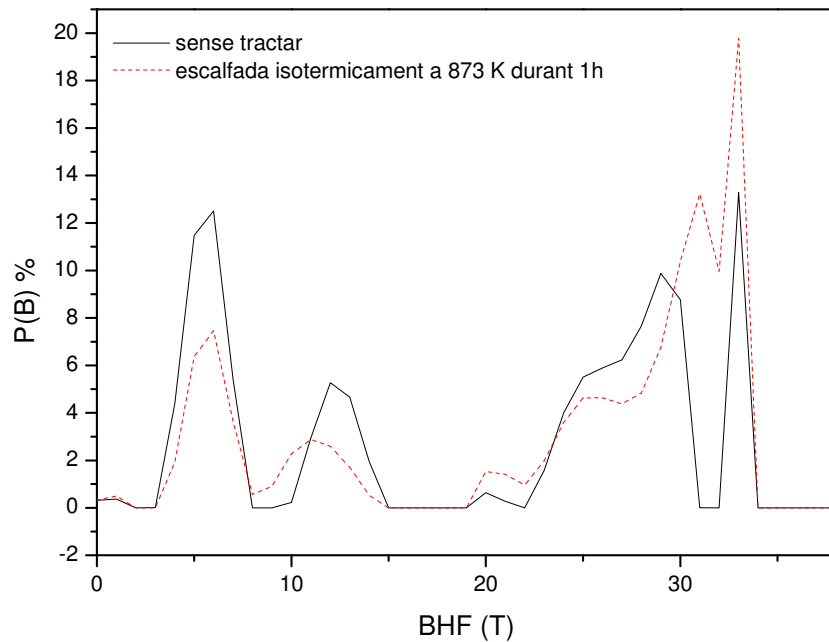


Fig. 5.2.1.3.1.2. Distribució de camp magnètic hiperfí mostra P70t80

Els pics de la gràfica de la distribució del camp magnètic hiperfí informen de les fases presents en les mostres. La mostra P70 abans i després del tractament tèrmic, tractada anteriorment, presenta els mateixos pics, per tant les fases presents són les mateixes. La diferència és la fracció molar de cada una de les fases que proporciona la intensitat de cada un dels pics. Aquesta informació està recollida a la taula següent:

Fase involucrades	Posició pic mostra sense tractar	Intensitat pic mostra sense tractar	Posició pic mostra escalfada	Intensitat pic mostra escalfada	% variació intensitat tractament
Solució sòlida paramagnètica	6	12,505	6	7,469	-40,27
FeB	12	5,276	11	2,879	-45,43
Fe ₃ B	20	0,635	21	1,525	140,16
Fe ₃ B	26	5,894	26	4,635	-21,36
Fe ₃ B + solució sòlida bcc-Fe(NbB)	29	9,879	31	13,237	33,99
bcc-Fe	33	13,2872	33	19,7874	48,92

Taula 5.2.1.3.1.1. Intensitat dels pics de la distribució BHF abans i després del tractament tèrmic a 873 K durant 1 hora.

La gràfica i la taula anteriors mostren com es produeix un decreixement dels pics corresponents a les fases minoritàries que presenten un menor camp magnètic hiperfí. El pic de 6 T corresponent a entorns desordenats pobres en ferro que corresponen a una solució sòlida de ferro en bor han disminuït entorn d'un 40% i el bor ha difós a l'estructura de la solució bcc-Fe i incrementant la fracció del compost Fe₃B. El mateix passa amb la fase FeB que disminueix un 45% la seva presència. Així la presència de la fase Fe₃B amb 4 àtoms de bor com a propers veïns augmenta a més del doble i la solució sòlida bcc-Fe(Nb,B) també s'incrementa entorn d'un 33%. A més, es produeix una reordenació dels àtoms de ferro corresponents a la relaxació estructural que produeix un augment de la fase bcc-Fe pura. Aquesta fase s'incrementa en un 48% i segueix sent la majoritària en la mostra. Aquesta reordenació també es demostra amb el desplaçament del pic de 29 T que després del tractament tèrmic passa a situar-se entorn de les 31 T. El bor intersticial difon cap a la fase Fe₃B.

Els paràmetres obtinguts per les mostra P70 abans i després del tractament tèrmic es mostren a la taula següent:

	Mostra sense tractar			Mostra escalfada		
	ABHF	IS	QS	ABHF	IS	QS
α-Fe	32.963(3)	-0.0073(4)	0.0034(7)	32.987(5)	-0.0059(4)	0.0046(6)
Distribució	-	-0.2(1)	-0.192(9)	-	-0.008(9)	0.005(8)

Taula 5.2.1.3.1.2. Paràmetres hiperfins mostra P70 abans i després del tractament tèrmic

5.2.1.4. Microscòpia electrònica de les mostres amb niobi

S'han observat les mostres produïdes amb el P7 per microscòpia electrònica de transmissió i de rastreig. Els procediments emprats, tant en la preparació de la mostra com en la seva observació, són els mateixos tant per les mostres amb niobi, com per les mostres que contenen zirconi. Per tant, no es repetirà l'explicació de la preparació de mostres en els apartats posteriors.

5.2.1.4.1. SEM de les mostres amb niobi

L'anàlisi morfològica per microscòpia electrònica de rastreig ha estat realitzat amb un SEM (Scanning electron microscopy) Zeiss DSM 960. Aquest microscopi té una resolució de 25 a 4 nm i treballa en un interval d'augments de 4x a 300.000x. L'equip SEM dels serveis tècnics de recerca de la UdG pot treballar amb un voltatge d'acceleració dels electrons entre 0,49 i 30 kV. Per l'observació de les mostres, s'ha adherit la pols amb un paper adhesiu de doble cara a un suport metàl·lic. Posteriorment, s'ha realitzat un recobriment de carboni per tal d'optimitzar la conductivitat de la mostra i obtenir un senyal òptim. En el cas de les mostres analitzades, s'ha treballat amb un voltatge d'acceleració de 20 kV i una distància de treball de 25 mm. Els augments utilitzats en l'observació són 500x i 5000x.

S'han realitzat una sèrie de micrografies per 10, 40 i 80 hores de mòlta per tal de veure els canvis introduïts durant el procés de mòlta. Aquesta evolució es mostra a les figures següents:

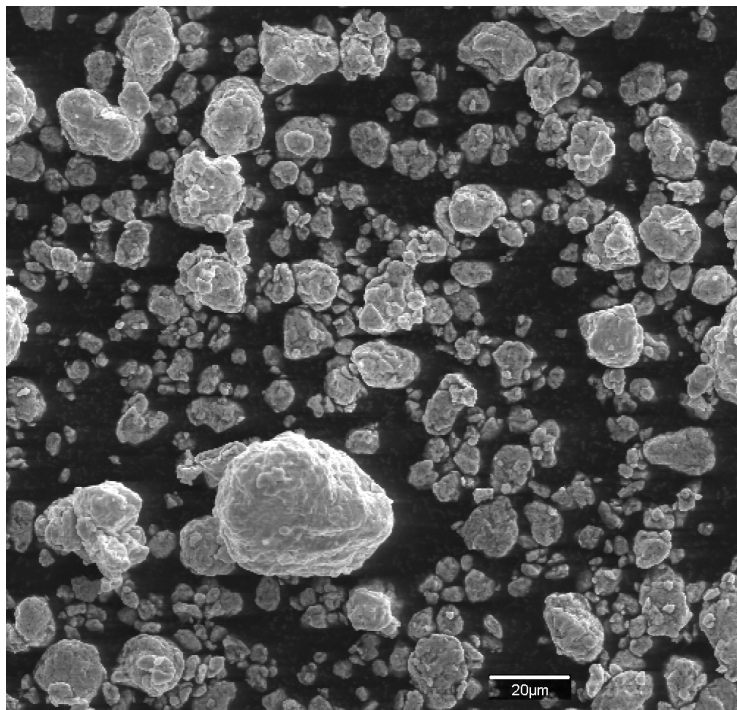


Fig.5.2.1.4.1.1. Micrografia de la mostra P70 amb 10 hores de mòlta

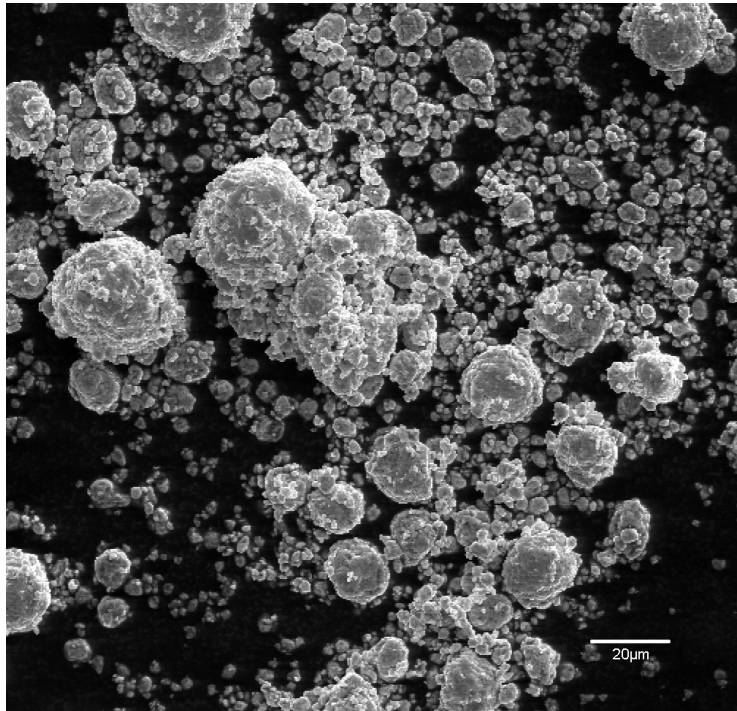


Fig.5.2.1.4.1.2. Micrografia de la mostra P70 amb 40 hores de mòlta

El procés de mòlta no s'atura a 40 hores de mòlta, sinó que continua fins a les 80 hores, on també s'ha estudiat morfològicament la mostra, tal i com es pot comprovar a continuació:

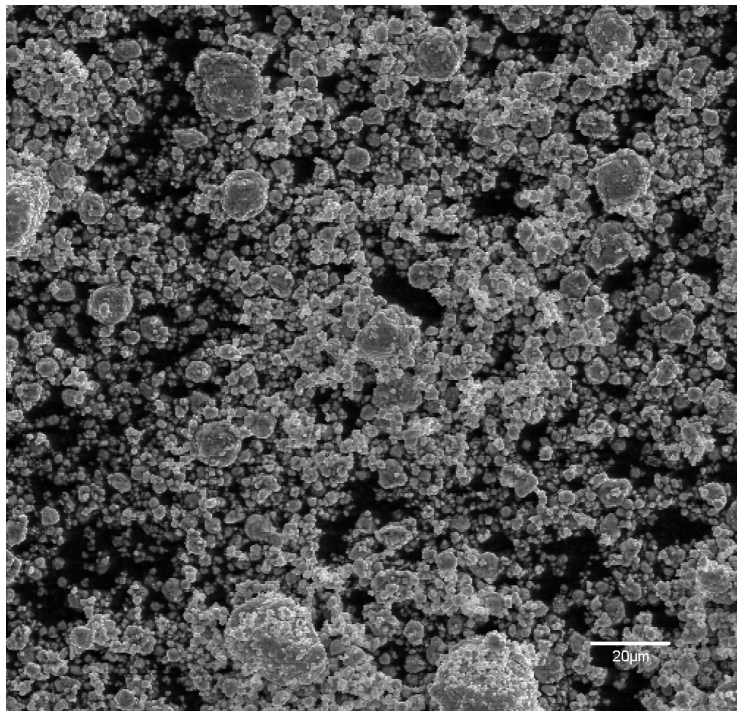


Fig.5.2.1.4.1.3. Micrografia de la mostra P70 amb 80 hores de mòlta

De les figures anteriors se'n pot concloure que a mesura que avança el procés de mòlta, la mida de les partícules es va reduint de forma molt significativa. Cal destacar que per la mostra de 40 hores s'han format petites partícules, però encara resten algunes partícules de grans dimensions, fins i tot existeix un nombre més gran de partícules de dimensions superiors que per la mostra de 10 hores de mòlta. Cal recordar que l'aliatge mecànic de materials dúctils pot afavorir la formació de conglomerats. En el temps de mòlta final, fruit del llarg interval de temps de mòlta a que s'han sotmès les diferents mostres, les partícules tendeixen a homogeneïtzar la mida i a formar un gran nombre de partícules de reduïdes dimensions. Per tant es pot concloure que l'efecte dominant durant el procés d'aliatge mecànic és la fractura.

La morfologia per les altres mostres és molt similar a la obtinguda per la mostra P70. A tall d'exemple, a continuació, es mostra una micrografia de la mostra P71 amb 80 hores de mòlta:

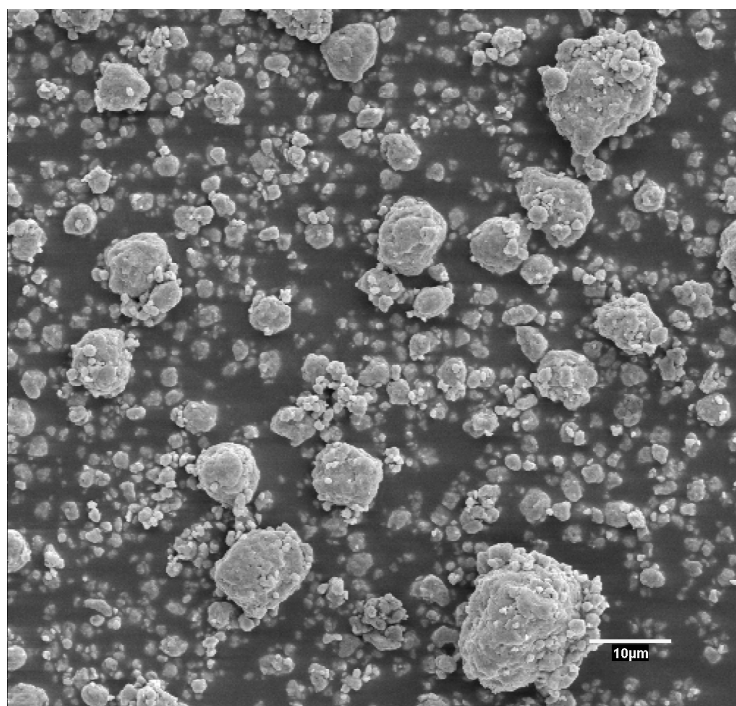


Fig.5.2.1.4.1.4. Micrografia de la mostra P71 amb 80 hores de mòlta

Cal destacar que la mostra P71, conté un major nombre de partícules conglomerades i de dimensions superiors que la mostra P70, aquest efecte es fa més palès en la mostra P72 que conté una major quantitat de níquel. Per tant, la raó del canvi de la grandària de les partícules i la seva morfologia ha d'estar estretament relacionada amb la proporció de níquel de la mostra que afavoreix la creació de partícules de grans dimensions. A continuació es mostra una micrografia de la mostra P72 amb 80 hores de mòlta:

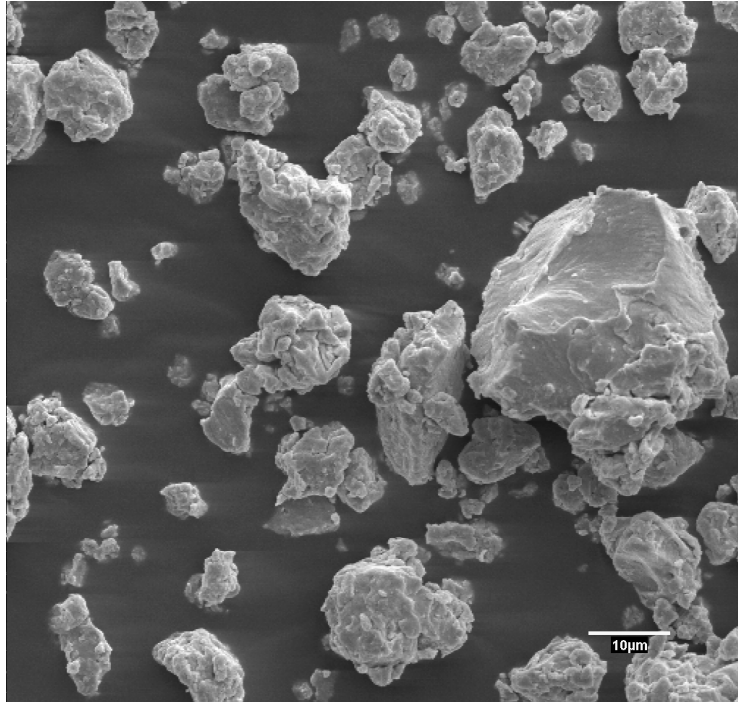


Fig.5.2.1.4.1.5. Micrografia de la mostra P72 amb 80 hores de mòlta

La fractura, en les mostres amb una fracció de níquel significativa (P71: 10% i P72: 20%) també és l'efecte dominant durant el procés d'aliatge mecànic però en un menor grau. La formació de conglomerats és també pròpia d'aquestes mostres tal i com es pot veure a la micrografia de detall següent:

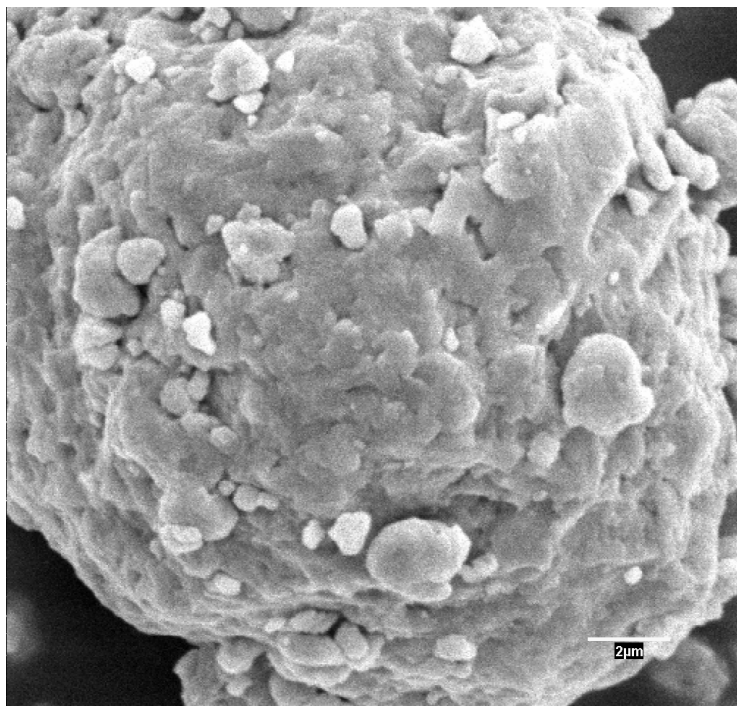


Fig.5.2.1.4.1.6. Micrografia de detall de la mostra P71 amb 80 hores de mòlta

Com es pot apreciar a la figura 5.2.1.4.1.6. les grans partícules que s'observen són, en realitat un conglomerat de grans més petit, més o menys compactes que presenten un aspecte rugós i irregular. A l'aspecte que presenten aquestes mostres se'l sol anomenar "cabbage structure" és a dir estructura en forma de col (Schafer R, 1996) i és pròpia dels aliatges produïts per aliatge mecànic.

En aplicar la tècnica SEM, simultàniament, es pot fer microanàlisi aprofitant els raigs X emesos per la mostra. En aquest tipus de senyal es basa la tècnica EDX, que detecta la fracció molar de cada un dels elements que conformen la mostra, per separació d'energies. Aquesta tècnica no és correctament aplicable pel material estudiat en aquest treball degut a que aquest conté una fracció significativa de bor que falseja les proporcions obtingudes. El bor no és detectable perquè té un nombre atòmic, i per tant un factor d'estructura tant petit, que els raigs X emesos pel bor no són suficientment energètics i són absorbits per la finestra de beril·lè (de 8 µm de gruix) del detector. Tot i així, per EDX s'ha detectat un petit percentatge de crom, contaminació provinent del medi de mòlta. Aquest fet és habitual en aliatge mecànic i les quantitats contaminants no superen el 2% (Suñol J.J, 2001)

5.2.1.4.2. WDS de les mostres amb niobi

La mostra P70 s'ha sotmès a l'anàlisi mitjançant una microsonda electrònica que realitza microanàlisi de raigs X per dispersió de longituds d'ona (WDS). Aquesta tècnica permet distingir la distribució de cada un dels elements que formen l'aliatge i observar el seu entorn.

Com a pas previ a l'observació per WDS, s'ha hagut de conformar el material en forma de pastilla. Per conformar-la s'ha introduït la pols en un motlle i s'ha aplicat una força constant de 10 tones amb una premsa hidràulica. La pastilla en verd obtinguda s'ha embotit en reïna amb un catalitzador en un motlle de 40 mm de diàmetre. Aquesta pastilla s'ha polit amb diversos papers de vidre de diferents granulometries per la cara que s'haurà d'analitzar.

La micrografia obtinguda, sense la selecció de cap dels elements que conformen l'aliatge és la següent:

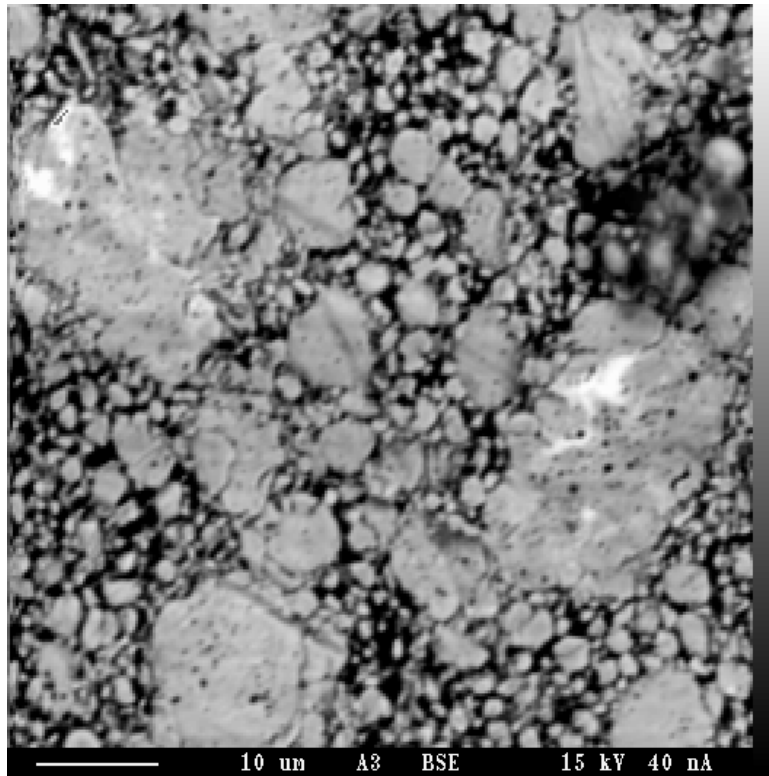


Fig. 5.2.1.4.2.1. Micrografia de la mostra P70 amb 80 hores de mòlta

Per WDS es pot seleccionar l'element a estudiar senyalant-lo en groc. Aquestes micrografies es presenten a continuació, començant per la distribució de bor:

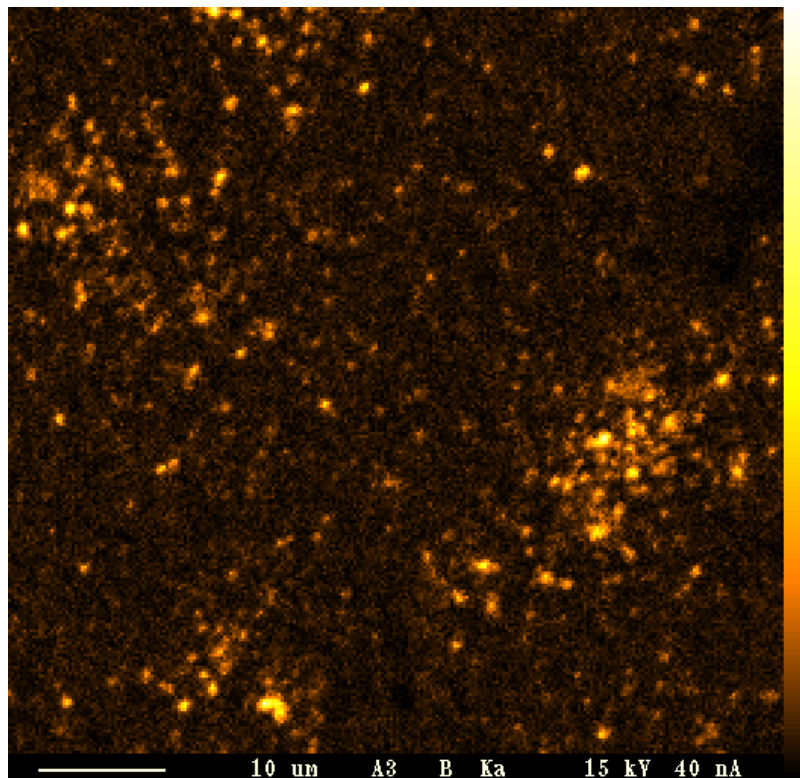


Fig. 5.2.1.4.2.2. Micrografia de la mostra P70 amb 80 hores de mòlta seleccionant el bor

Com es pot observar a la micrografia anterior, la distribució del bor per la mostra no és uniforme. El bor es distribueix per tota la mostra, però existeixen zones amb una concentració més alta. Per tant, no es pot afirmar que s'hagi aconseguit una mostra homogènia. Per aconseguir una mostra homogènia, potser s'hauria d'haver ampliat l'interval de temps a que es sotmeten les mostres mitjançant l'aliatge mecànic. Aquest fet afavoriria la difusió dels elements poc pesants com el bor que es podria introduir, de forma intersticial, entre els àtoms de ferro i de niobi.

La distribució de niobi es pot observar a la micrografia següent:

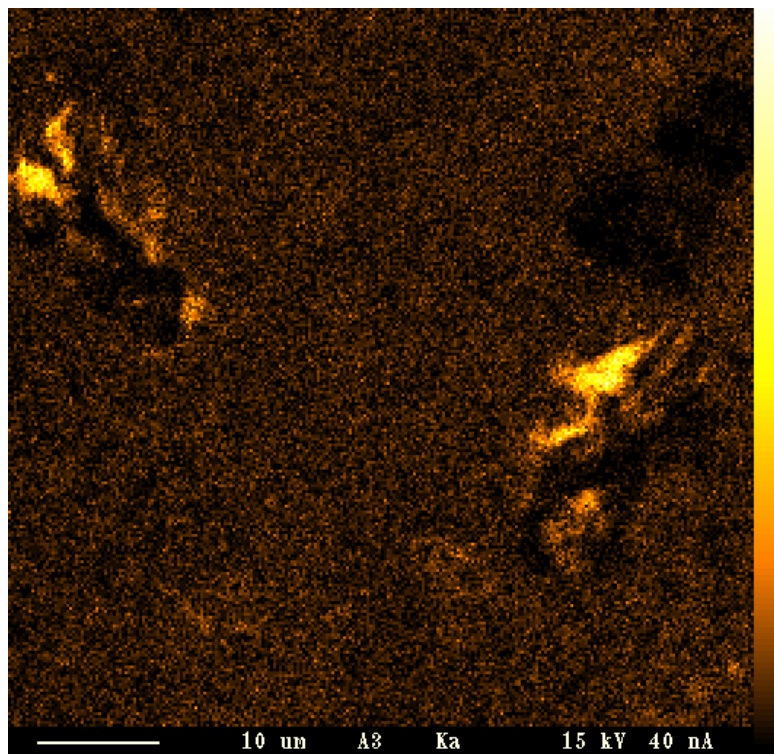


Fig. 5.2.1.4.2.3. Micrografia de la mostra A amb 80 hores de mòlta seleccionant el niobi

El niobi també s'ha distribuït per tota la mostra, però existeixen dues regions de la mostra en què presenta una concentració més elevada que coincideix amb les zones de major concentració de bor. Probablement una part del niobi no ha difós per l'estructura del ferro i s'ha quedat a les fronteres de gra. Aquest fet afavoreix la funció limitadora del creixement del niobi i es produeix per la menor mobilitat del niobi, afavorit per la seva massa atòmica molt superior a la del bor.

El ferro és l'element majoritari en la mostra i representa el 85% en tant per cent atòmic de la mostra P70. La micrografia selectiva pel ferro és la següent:

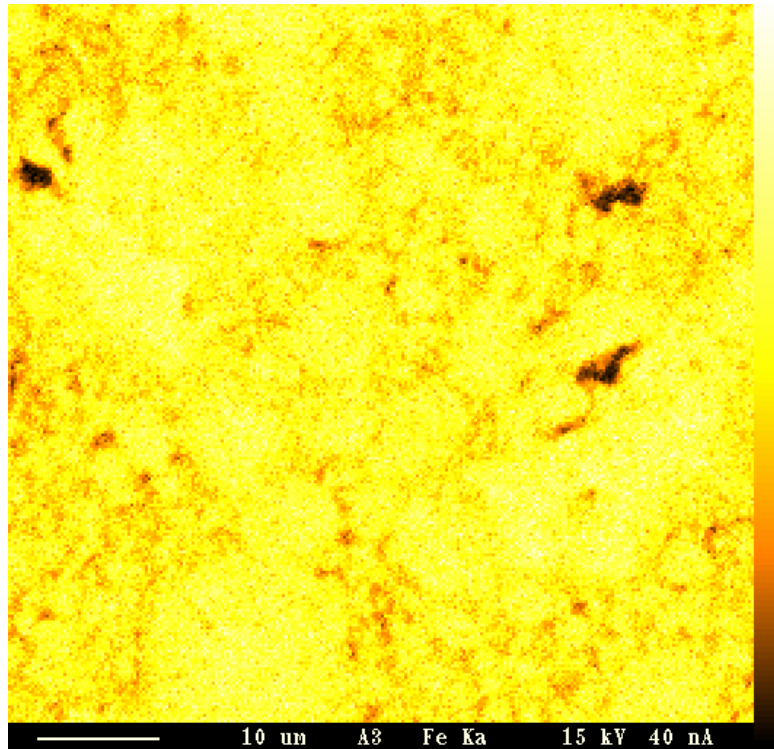


Fig. 5.2.1.4.2.4. Micrografia de la mostra P70 amb 80 hores de mòlta seleccionant el ferro

En la figura anterior es constata que la distribució de ferro està estesa a tota la mostra. Els punts negres que s'observen coincideixen amb les regions on es troba emplaçat el niobi, però en la micrografia selectiva del ferro aquestes zones són més petites.

5.2.1.4.3. TEM de les mostres amb niobi produïdes amb el P7

L'observació mitjançant TEM permet observar la microestructura del material a nivell atòmic, mesurar la grandària dels grans i, fins i tot, identificar les fases presents mitjançant la difracció dels electrons transmesos.

El mètode de preparació emprat pels diferents espècimens de les mostres és molt senzill, en contra del que sol ser usual en aquesta tècnica de microscòpia. En tenir una mostra en forma de pólvores, no s'aplica cap de les típiques tècniques de preparació d'espècimens de mostres sòlides com poden ser l'aprimament per bombardeig iònic, el polit per atac químic o la ultramicrotomia. El mètode de preparació és una simple deposició de les pólvores sobre un substrat de carboni amb petits forats (holey carbon film) que faciliten la transmissió dels electrons. Prèviament, s'han diluït les pólvores amb acetona i se les ha introduït en un bany d'ultrasons durant 15 minuts. Aquest

mètode de preparació produeix uns espècimens amb una quantitat de mostra molt reduïda.

La poca quantitat de mostra present en els espècimens i la dimensió dels seus cristalls, és la causa per la que els raigs X difractats no es poden detectar. La impossibilitat de detectar el senyal de raigs X difractats no permet, a priori, identificar les fases presents a les mostres. Com s'ha dit als apartats 4.3.4. i 4.3.5, el patró de difracció es pot obtenir fent la transformada de Fourier de les micrografies obtingudes. Mesurant la distància entre els punts externs i el punt central i l'angle entre els diferents punts, es pot determinar l'estructura que té la mostra. Existeixen patrons de difracció de referència (Edington J.W, 1975) amb les estructures cristal·logràfiques més habituals (fcc, bcc...). Comparant els patrons de difracció de referència amb els patrons obtinguts en realitzar la transformada de Fourier, i comparant el paràmetre de cel·la obtingut amb el paràmetre de les fases possiblement presents, s'identifica la fase present.

L'observació de les diferents mostres s'ha dut a terme mitjançant un TEM de la casa comercial Phillips model CM200. Només s'ha realitzat l'observació de les mostres més rellevants i que conformen el producte final. La microscòpia electrònica de transmissió es va realitzar durant l'estada a la University of Surrey. El TEM emprat té acoblada una càmera digital GATAN.

Les observacions s'han realitzat amb una tensió d'acceleració de 200 kV, que és la màxima que permet el microscopi. El tipus de càtode amb el que es treballarà és de LaB₆. Per les mostres tractades en aquest apartat, s'ha treballat en el mode EFTEM (energy filter transmission electron microscopy). En el mode EFTEM la càmera està calibrada i per tant no s'ha de tenir en compte la seva magnificació. Les micrografies han estat preses en el mode de camp clar.

A les micrografies es pot observar amb claredat els diferents plans cristal·logràfics corresponents a les parts ocupades per nanocristalls i a les parts ocupades per les fronteres de gra. El mètode que s'ha seguit per tal d'obtenir informació de les micrografies es basa en la transformada de Fourier. Es seleccionen diferents parts de la micrografia del material ordenat. A les parts seleccionades se'ls aplica la transformada de Fourier. Aquesta imatge correspon al patró de difracció del qual se'n pot extreure la informació adient. S'aplica la transformada inversa de Fourier al patró de difracció i apareix altra cop la part de la micrografia seleccionada prèviament. A

partir d'aquesta micrografia i mitjançant el software GATAN[®] es mesuren la distància entre els diferents plans cristal·logràfics. A continuació es poden observar algunes de les micrografies obtingudes.

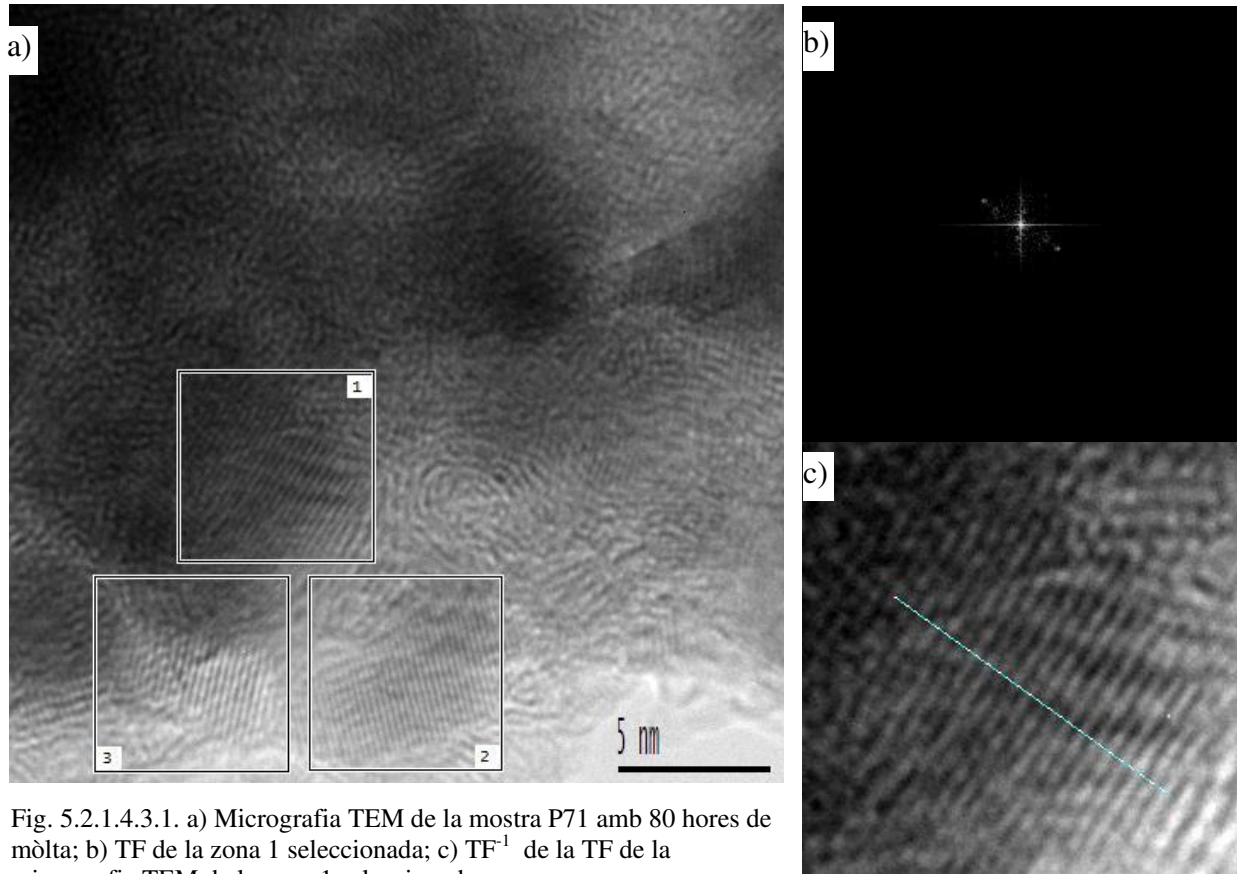


Fig. 5.2.1.4.3.1. a) Micrografia TEM de la mostra P71 amb 80 hores de mòlta; b) TF de la zona 1 seleccionada; c) TF¹ de la TF de la micrografia TEM de la zona 1 seleccionada

Com es pot veure a la figura anterior, existeixen zones de la micrografia en què es poden apreciar nanocristalls. Aquestes zones han estat seleccionades, i a la figura apareixen requadrades, per tal d'estudiar-les aïllades de la resta de parts de la micrografia. Aquests nanocristalls es distingeixen pels plans orientats en les diferents direccions que presenten. La grandària d'aquestes zones amb plans ordenats i orientats, si es compara amb la barra d'escala, seria entre 5 i 10 nm. Aquesta grandària és aproximadament igual a la grandària trobada per XRD, per tant es pot concloure que el material obtingut presenta nanocristalls de l'ordre de 10 nm. Aquests nanocristalls estan envoltats per zones aparentment desordenades, tal i com es pot veure en la micrografia anterior, que presenta punts disposats d'una manera no uniforme situats al que són les fronteres de gra. Les fronteres de gra representen una fracció molt significativa de la mostra, tal i com és propi per els materials nanoestructurats.

A la següent figura es mostren les transformades de Fourier de les zones restants, així com la transformada de Fourier de la totalitat de la micrografia anterior

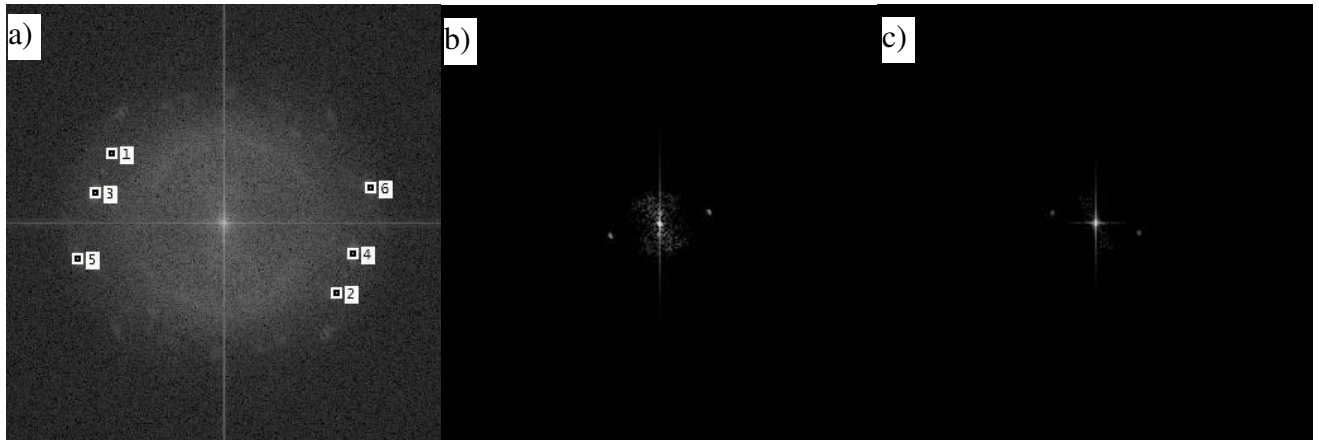


Fig. 5.2.1.4.3.2. a) TF total micrografia TEM de la mostra P71 amb 80 hores de mòlta; b) TF de la zona 2 seleccionada; c) TF de la zona 3 seleccionada

A la transformada de Fourier total es poden veure identificats els punts (spots) que apareixen en les figures per les diferents zones seleccionades (1, 2, 3). Aquests punts, tal i com demostra la selecció per zones, corresponen als nanocristalls presents en la mostra. En la figura de la transformada total apareixen altres punts més difuminats i de menor intensitat que probablement corresponguin a altres nanocristalls també presents en la mostra. Aquests punts no són suficientment nítids per qüestions de preparació de la mostra. L'obtenció de diferents gruixos de mostra comporta zones de diferent intensitat en la micrografia que repercuteix negativament en la claredat de la transformada de Fourier d'una micrografia. Apart dels punts identificats corresponents a estructures nanocristal·lines existeix un halo al voltant del punt central de transmissió que correspon a l'estructura desordenada que existeix en les fronteres de gra.

Els punts identificats a la transformada total de la micrografia obtinguda són els més intensos i per tan són els punts a partir dels quals es treballarà per tal d'identificar les fases presents. El mètode emprat és mesurar la distància entre els plans que s'obté en mesurar la distància entre els punts de la transformada de Fourier. Els valors obtinguts es compararan amb els valors de referència estàndard (Edington J.W, 1975) per les fases dels elements emprats en produir l'aliatge. Així, per aquesta mostra només s'han comparat amb la distància entre plans tabulada pel bcc-Fe, fcc-Ni i bcc-Nb. Els paràmetres tabulats de les fases involucrades es mostren a la taula següent:

Fase	bcc-Fe	fcc-Ni	bcc-Nb
Pla	(0,0,1)	(0,0,1)	(0,0,1)
Distància (nm)	0,2866	0,3524	0,3301
Pla	(0,1,1)	(1,1,1)	(0,1,1)
Distància (nm)	0,2027	0,2034	0,2334
Pla	(0,0,2)	(0,0,2)	(0,0,2)
Distància (nm)	0,1433	0,1762	0,1650
Pla	(1,1,2)	(0,2,2)	(1,1,2)
Distància (nm)	0,1170	0,1246	0,1348

Taula. 5.2.1.4.3.1. Distàncies interplanars de referència pels components dels aliatges (Edington J.W, 1975)

Els resultats obtinguts per les micrografies realitzades per la mostra P71 amb 80 hores de mòlta i la seva corresponent identificació es mostren a la taula següent:

Micrografia mostra P71 80 hores de mòlta	d_{hkl} (nm) mesurada A partir de la TF	Identificació	
		Pla	fase
BF1	0,2030	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2012	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2027	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2011	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,1774	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1766	(0,0,2)	fcc-Ni
BF2	0,1796	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1785	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1793	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1781	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1539	(0,0,2)	bcc-Fe
	0,1532	(0,0,2)	bcc-Fe
	0,2379	(0,1,1)	bcc-Nb
	0,2356	(0,1,1)	bcc-Nb

BF3	0,1771	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1773	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1756	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1791	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1775	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1766	(0,0,2)	fcc-Ni
BF4	0,1771	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1762	(0,0,2)	fcc-Ni
BF5	0,1769	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1758	(0,0,2)	fcc-Ni
BF6	0,2986	(0,0,1)	bcc-Fe
	0,2997	(0,0,1)	bcc-Fe
	0,1833	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1814	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,3261	(0,0,1)	bcc-Nb
	0,3200	(0,0,1)	bcc-Nb
BF7	0,2925	(0,0,1)	bcc-Fe
	0,3040	(0,0,1)	bcc-Fe
	0,1792	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1780	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,3083	(0,0,1)	bcc-Fe
	0,3034	(0,0,1)	bcc-Fe
BF8	0,1762	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1725	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1771	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1755	(0,0,2)	fcc-Ni

Taula. 5.2.1.4.3.2. Identificació dels punts obtinguts per TF de la totalitat de les micrografies obtingudes per la mostra P71 amb 80 hores de

La totalitat de les micrografies emprades a la taula anterior es troben a l'apèndix 2 d'aquest treball. A partir de la mesura de la distància s'han comparat amb les distàncies de la taula 5.2.1.4.3.1. Les distàncies mesurades no coincideixen a la perfecció amb les distàncies de referència fruit del procés d'obtenció de la mostra que ha estat sotmesa a impactes d'alta energia que han deformat la seva estructura formant una solució sòlida i ampliant el rang de solubilitat dels elements.

La conclusió que se'n desprèn és que existeix la presència de la fase principal bcc-Fe, però també existeixen nanocristalls de níquel i niobi que no han estat detectats per XRD. Segons els resultats obtinguts en aquestes 8 micrografies la presència de niobi és minoritària, per contra la de níquel és molt significativa. El fet que no es detecti per d'altres tècniques pot ser degut a que la mostra és molt inhomogènia i com la microscòpia electrònica de transmissió és una tècnica molt local el resultat es veu desvirtuat en comparació amb els obtinguts per altres tècniques més macroscòpiques.

5.2.2. Mostres amb zirconi

En les mostres produïdes amb zirconi s'estudiarà l'efecte de la substitució del ferro pel cobalt. Per tal d'estudiar aquestes mostres, s'han emprat diverses tècniques analítiques, DSC, TG, XRD, SEM, TEM i TMS. Les mostres amb zirconi han estat produïdes a partir d'un aliatge $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$ per tal de minimitzar l'oxidació del zirconi. Les mostres amb zirconi, tal i com s'ha expressat en l'apartat 5.1.1, s'anomenaran amb una nomenclatura especial relacionada amb la nomenclatura emprada per les mostres amb niobi. En aquest cas però, la nomenclatura per les mostres amb zirconi no segueix l'ordre creixent en el tercer dígit (el què diferencia els aliatges produïts amb el P7). Així les nomenclatures emprades són:

- Mostra P73: $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}(\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6)_{20}\text{B}_9$
- Mostra P74: $\text{Fe}_{51}\text{Co}_{20}(\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6)_{20}\text{B}_9$
- Mostra P75: $\text{Fe}_{71}(\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6)_{20}\text{B}_9$

5.2.2.1. Anàlisi calorimètrica de les mostres amb zirconi

Les experiències realitzades per les mostres P75, P73, P74 han estat bàsicament les mateixes que les enunciades en el punt 5.2.1.1. per les mostres amb niobi. Aquestes experiències s'han realitzat en atmosfera d'argó i s'ha aplicat DSC, TG i TGM.

5.2.2.1.1. Evolució del procés de mòlta

De la mateixa manera que per les mostres amb niobi, per les mostres amb zirconi també s'ha extret mostra durant el procés de mòlta per tal d'estudiar-ne l'evolució.

S'han realitzat extraccions a les 10, 20 i 40 hores. El temps de mòlta final s'ha aconseguit per les 80 hores, temps en què s'ha considerat acomplert el procés. Un exemple del comportament tèrmic de les mostres amb zirconi és pot observar a la gràfica següent:

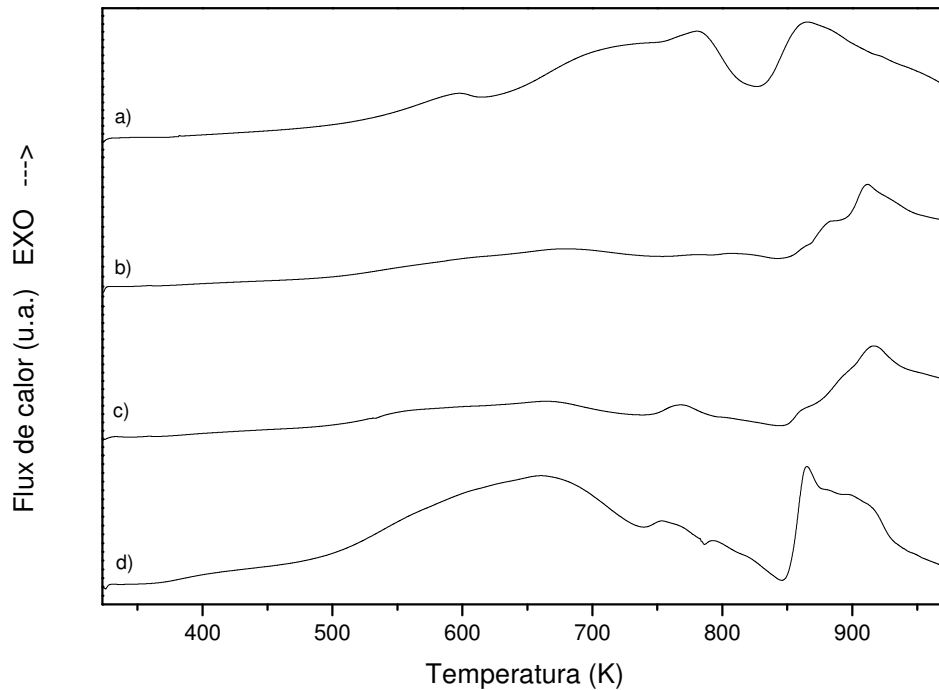


Fig. 5.2.2.1.1.1. DSC evolutiu mostra P74 amb $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pels diferents temps de mòlta a) 10 hores, b) 20 hores, c) 40 hores, d) 80 hores

En aquest termograma comparatiu es mostra l'evolució tèrmica de les mostres durant el procés de mòlta. El comportament tèrmic de les mostres amb zirconi es pot separar en dues parts ben diferenciades malgrat que els processos que tenen lloc entre 550 i 750 K per les mostres de 20 i 40 hores, corresponents a la primera part, quedin amagats per les intensitats dels processos que es produeixen a més alta temperatura. La primera part es centra en el pic que s'anomenarà pic 2^{on} en l'anàlisi de la mostra de 80 hores de mòlta. Aquest pic 2^{on} té lloc al voltant d'una temperatura de pic entre 660 i 690 K. Aquesta zona va adquirint una importància relativa major a mesura que augmenta el temps de mòlta, no perquè la intensitat d'aquest procés creixi, sinó perquè la intensitat dels pics corresponents a la segona part situada a més alta temperatura va decreixent. D'aquesta manera, la diferència d'intensitats entre els dos pics es va reduint. La reordenació i el creixement cristal·lí de la fase majoritària, és segurament la causant de l'anomenat pic 2^{on}. La segona part es situa entre 850 i 890 K i són els pics que disminueixen la seva intensitat a mesura que augmenta el procés de mòlta. Aquest fet pot ser degut a que aquest pic possiblement correspon a la

crystal·lització d'entorns que a mesura que avança el temps de mòlta van desapareixent per la difusió dels seus àtoms en l'estructura principal. El procés evolutiu segueix un patró semblant per a les dues mostres que contenen cobalt (P73 i P74).

La mostra P75 (absència de cobalt) té un comportament semblant a les mostres amb cobalt tot i que l'interval de treball per aquesta mostra és menor que per les altres dues mostres. L'evolució per aquest tipus de mostra és la següent:

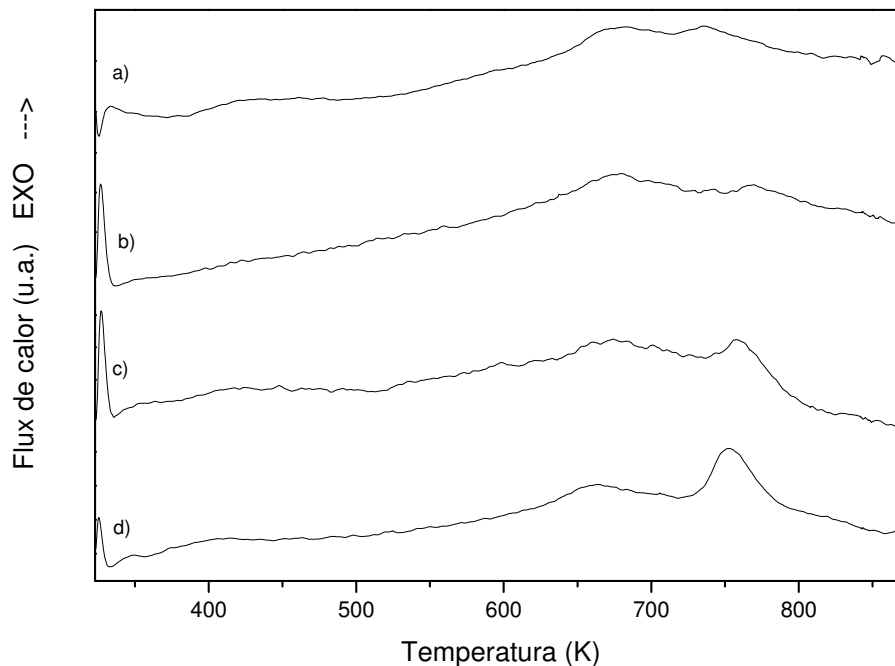


Fig. 5.2.2.1.1.2. DSC evolutiu mostra P75 amb $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pels diferents temps de mòlta a) 10 hores, b) 20 hores, c) 40 hores, d) 80 hores

Com es pot veure a la gràfica anterior, al voltant dels 350-400 K s'inicia la relaxació estructural. A mesura que augmenta el temps de mòlta, l'inici del canvi de capacitat calorífica provocada per la relaxació estructural s'inicia a temperatures inferiors. Per aquesta mostra també es produeix el pic corresponent al probable creixement cristal·lí de la fase majoritària, que en la gràfica 5.2.2.1.1.1, s'ha establert entre 660-690 K que coincideix amb el primer pic de la mostra P75. Després d'aquest pic es produeix un segon pic que a mesura que s'incrementa el temps de mòlta a partir de 20 hores té una menor temperatura de pic per tant l'estabilitat tèrmica disminueix. Aquest pic també s'observa en les mostres amb cobalt per tant possiblement deu estar relacionat amb la cristal·lització y/o difusió d'algun entorn de ferro i/o níquel (Suñol J.J, 2003a). Per determinar-ho és necessària la realització d'altres tipus de mesures.

5.2.2.1.2. Anàlisi de les mostres de 80 hores de mòlta

Com ja s'ha esmentat amb anterioritat, les mostres mòltes durant 80 hores presenten una intensitat dels pics apreciablement menors que les mostres amb temps de mòlta inferiors, sobretot pel que fa als pics de cristal·lització. En introduir cobalt (P73), la temperatura de pic dels processos es desplaça cap a temperatures superiors, amb l'excepció del primer pic que disminueix la seva temperatura, probablement per la major intensitat de mòlta amb que s'han produït les mostres amb cobalt. En augmentar la quantitat de cobalt (P74), la temperatura de pic decreix, i fins i tot són pràcticament coincidents, en el cas dels pics 2 i 3, amb la temperatura de pic de la mostra sense cobalt. Els processos que probablement es poden atribuir a la cristal·lització de noves fases (pics 4 i 5) que tenen lloc a temperatures més altes, es desplacen a temperatures més baixes en augmentar la quantitat de cobalt. Aquests pics no s'han detectat en la mostra sense cobalt. Per tant la inclusió de cobalt augmenta l'estabilitat tèrmica dels aliatges en un principi, tot i que si la ràtio Fe:Co disminueix la relaxació estructural augmenta la seva importància. Una comparativa de les corbes de les diferents mostres es pot observar a la gràfica següent:

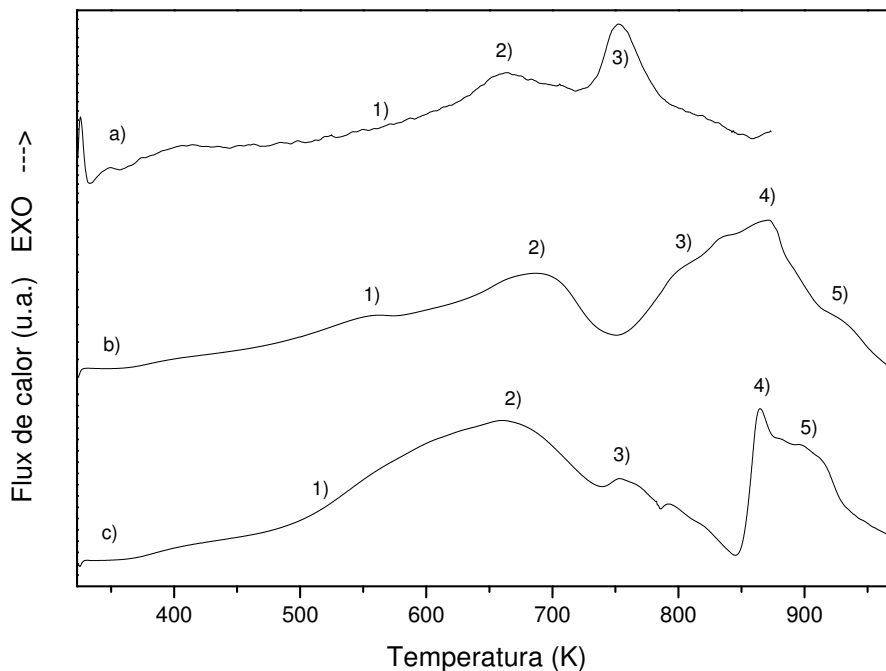


Fig. 5.2.2.1.2.1. DSC comparatiu $\beta = 10$ K/min mostres de 80 hores amb zirconi: a) Mostra P75, b) Mostra P73, c) Mostra P74

El 5^è pic corresponent a la cristal·lització principal durant el període de molturació disminueix dràsticament la seva intensitat. Aquest fet pot significar que l'entorn que cristal·litzava en temps de mòlta intermedis ha difós per l'estructura principal i la fracció

molar corresponent a aquest entorn es troba en una proporció molt inferior en l'aliatge. En la mostra P73 es produeix un desplaçament del 3^{er} pic a l'altra cantó del decreixement sobtat que pateixen les corbes calorimètriques amb cobalt. Això pot ser degut a algun problema en la línia de base que s'ha obtingut mitjançant un segon escalfament de cadascuna de les mostres, ja que aquest pic també s'observa per la mostra sense cobalt i per tant probablement estigui relacionat amb un entorn de ferro i/o níquel.

S'han calculat les energies d'activació per cada un dels processos que tenen lloc durant els tractaments tèrmics dinàmics a diferents velocitats. El mètode emprat és el mètode de Kissinger. Un exemple de les corbes obtingudes per diferents velocitats d'escalfament es pot veure a la gràfica següent:

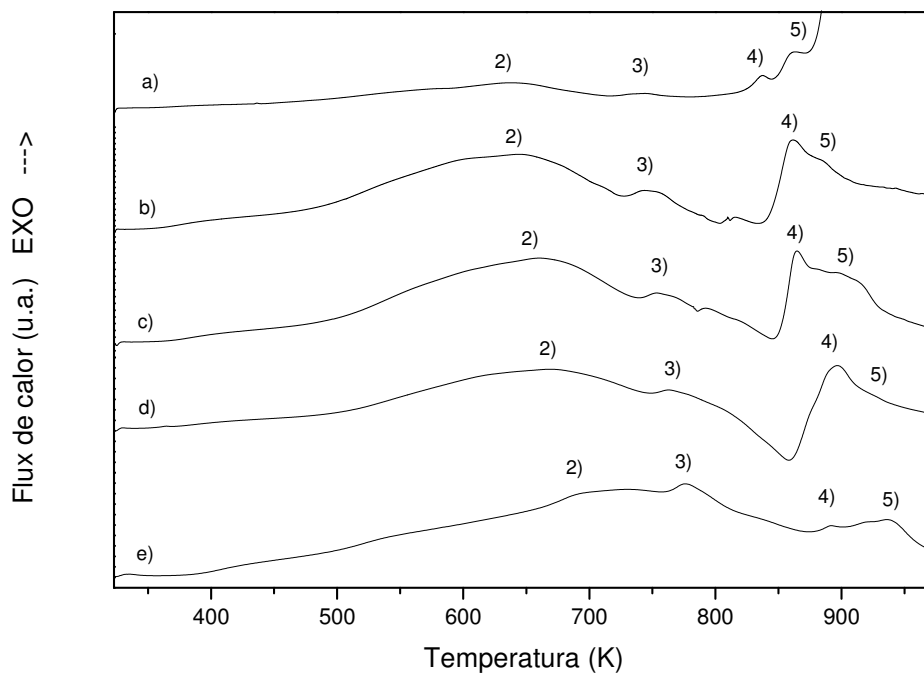


Fig. 5.2.2.1.2.2. DSC comparatiu mostra P74 amb 80 hores de melta per diferents velocitats d'escalfament. a) $\beta = 2,5$ K/min. b) $\beta = 5$ K/min. c) $\beta = 10$ K/min. d) $\beta = 20$ K/min. e) $\beta = 40$ K/min.

Cal dir que per a la mostra P74 amb una velocitat de 2,5 K/min es produeix un pic molt intens que no es detecta per la mateixa mostra a velocitats més elevades. Per la mostra P73 tampoc es detecta. Aquest pic s'ha eliminat de la comparació perquè ha aparegut en aquesta experiència, però per les altres mostres i a velocitats més elevades segurament es produirà fora de l'interval estudiat de temperatura.

Exemples dels ajustos de les energies d'activació per als processos prèviament esmentats es poden veure a la gràfica següent:

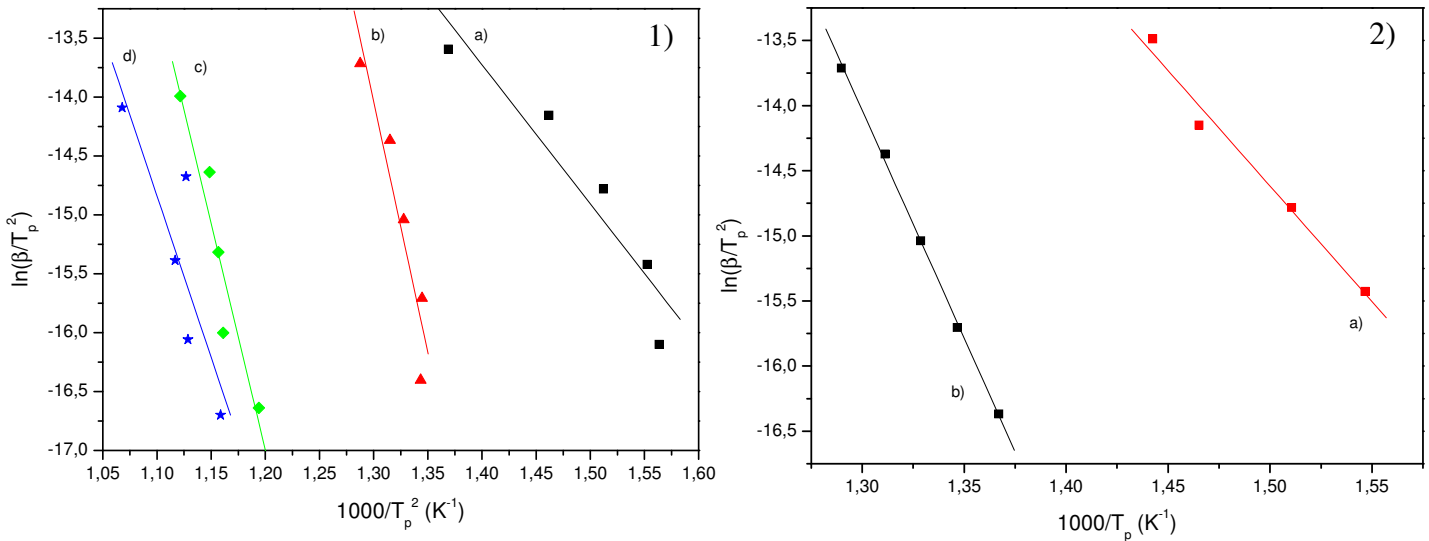


Fig. 5.2.2.1.2.3. Gràfiques de Kissinger per les mostres amb níquel-zirconi amb 80 hores de mòlta pels diferents processos existents: 1) P74, a) 2on procés, b) 3er procés, c) 4art procés, d) 5è procés; 2) P75, a) 2on procés, b) 3er procés

La mostra sense cobalt pateix menys processos per la limitació en l'interval de temperatures i la menor diversitat d'entorns diferents. Els resultats dels ajustos es poden apreciar al quadre següent:

Tipus mostra	Numero de pic	Rang de Temperatura Pic (K)	Energia d'activació (kJ/mol)	Coefficient de correlació R
P75t80	2	647 – 693	148	-0,99
	3	732 – 775	291	-0,99
P73t80	2	679 – 704	146	-0,99
	3	766 – 822	182	-0,99
	4	807 – 871	179	-0,98
	5	910 – 945	-	-
P74t80	2	640 – 684	145	-0,96
	3	744 – 777	354	-0,94
	4	837 – 892	320	-0,95
	5	863 – 936	228	-0,87

Taula 5.2.2.1.2.1. Taula d'energies aparents d'activació per les mostres P7 amb níquel-zirconi

En aquest cas la relaxació estructural no presenta pic i és difícil atribuir una temperatura de pic a aquest procés, és per aquesta raó que pels processos marcats amb 1 a la figura 5.2.1.1.2.1. no s'ha calculat l'energia d'activació. Els valors de les energies d'activació obtinguts per la mostra P75 són adequats doncs pel procés

d'inferior temperatura s'obté una energia pròpia del creixement cristal·lí i pel procés que té lloc a més alta temperatura s'obté una energia corresponent a la nucleació d'una nova fase i el seu posterior creixement tal i com s'havia hipotetitzat. Els coeficients de correlació per aquesta mostra són molt acurats. Per les mostres amb cobalt es produeixen 4 processos que són fàcilment distingibles. El primer procés, segons la seva energia d'activació, correspon al creixement cristal·lí d'una fase preexistent. Els tres processos a temperatures superiors, vistes les energies d'activació, correspondrien a l'aparició o reordenació de tres entorns cristal·logràfics, ja que les seves energies són superiors a la del procés que s'ha anomenat 2.

El comportament tèrmic entre les dues mostres amb cobalt, tot i semblar similar pel nombre de pics i la posició dels mateixos, no és corresponent doncs les energies d'activació calculades pels processos 3, 4 i 5 són significativament diferents.

S'han realitzat diverses experiències isoterms per tal de contrastar i complementar els resultats obtinguts amb tractaments dinàmics. Aquestes experiències s'han realitzat, en atmosfera d'argó a temperatures immediatament anteriors als processos que s'han determinat mitjançant els tractaments dinàmics. Així, per exemple, per les mostres P75/P74 s'han realitzat tractaments isoterms a 583/463, 593/473 i 603/483 K durant un 30/60 minuts respectivament. Els resultats més rellevants, per aquestes mostres, s'han obtingut dins l'interval dels primers 3-4 minuts. Es poden veure els termogrames comparatius d'aquestes mostres a les següents gràfiques:

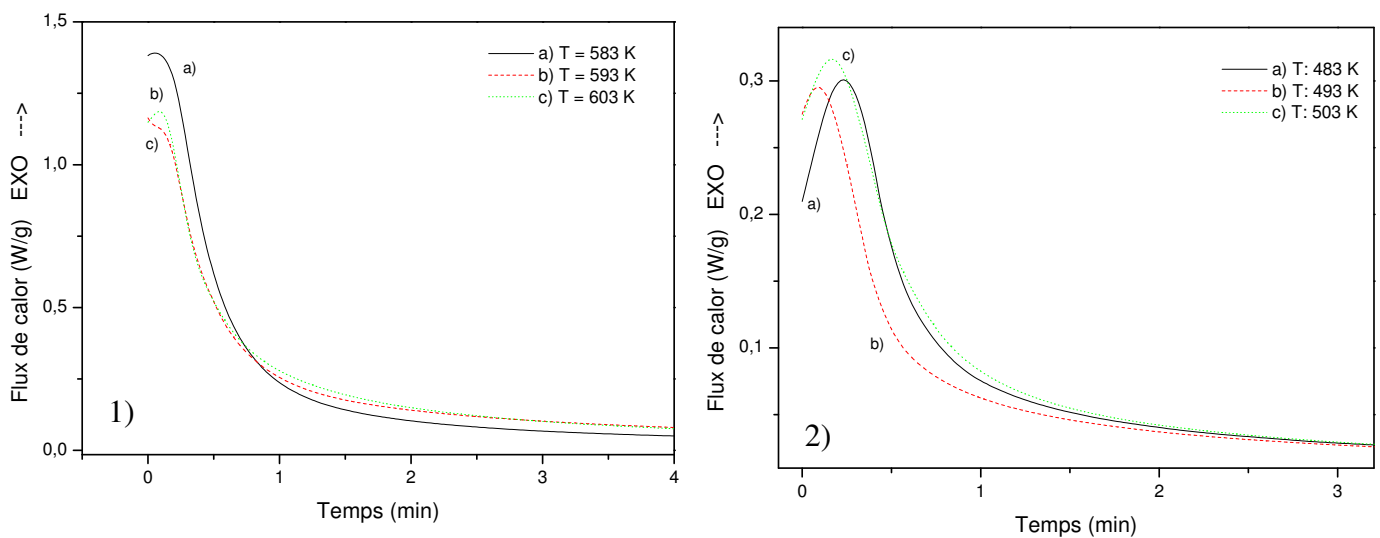


Fig. 5.2.2.1.2.4. Gràfica comparativa de les experiències isoterms per mostres amb 80 hores de mòlta per les mostres 1) P75 durant 30 minuts a: a) 583 K, b) 593 K, c) 603 K; 2) P74 durant 1 hora a: a) 463 K, b) 473 K, c) 483 K

La forma de les corbes obtingudes pot correspondre a un creixement cristal·lí segons ha estat descrit per Chen i Spaepen (Chen L.C, 1988) o també podria ser fruit d'un procés de relaxació estructural. Per tal de determinar-ho s'integraran les corbes en tot l'interval de temps de les diferents experiències, així en la següent taula es mostren els resultats de les energies involucrades en els diferents processos i els temps mitjos invertits en la reacció:

Tipus mostra	Temperatura tractament (K)	Energia (J/g)	Temps mig (min)
P75	583	81,2	0,4
	593	95,9	0,4
	603	94,4	0,4
P74	463	37,8	0,6
	473	36,1	0,4
	483	35,8	0,6

Taula 5.2.2.1.2.2. Taula d'energies de relaxació estructural en experiències isoterms

El temps mig s'ha calculat a partir del mètode d'integració de la corba. Aquest mètode dona el valor de temps que té la corba per l'amplada a mitja alçada, és a dir quan teòricament, la reacció està a la meitat. Els temps per la mostra P74 són més llargs que els obtinguts per la mostra P75, excepte en l'escalfament a 473 K que és anormalment ràpid ja que el temps invertit per l'experiència a una temperatura superior és inferior. Les energies per la mostra P75 són superiors a les energies per a la mostra P74 perquè la temperatura a que s'ha fet el tractament tèrmic és superior i els processos que s'activen són més energètics. Per tant es podria dir que el tractament realitzat a la mostra P75 activa, probablement el creixement cristal·lí de fases preexistents, en canvi per la mostra P74 la temperatura de treball no és suficientment alta i només causa relaxació estructural. Aquest fet es confirma per la diferent tendència que tenen l'evolució d'aquestes energies. Per la mostra P75 l'energia creix en augmentar la temperatura i després decreix lleugerament, ja que ja s'ha superat la temperatura d'inici del creixement cristal·lí. En canvi per la mostra P74, en tractar-se, bàsicament, de relaxació estructural, l'energia decreix en augmentar la temperatura del tractament ja que la mostra ja s'ha relaxat durant el tractament dinàmic per arribar a la temperatura de treball i per tant la relaxació estructural involucra menys energia. Aquest anàlisi concorda amb les interpretacions donades als tractaments dinàmics.

També s'han realitzat tractaments tèrmics a temperatures més altes en què, a priori ja es produeix la cristal·lització i/o recristal·lització. Un exemple d'aquests tractaments és el realitzat a la mostra P74 a 843, 853 i 863 K durant 30 minuts. En aquest cas la forma de les corbes isotèrmiques és diferent a la que s'obté per a temperatures menors. La comparació d'aquestes corbes es pot veure a la figura següent:

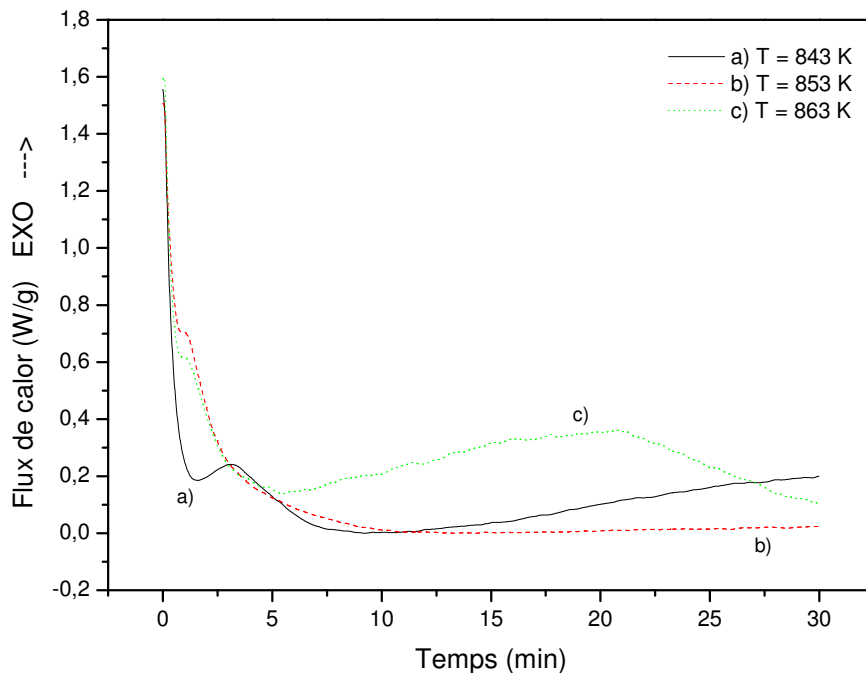


Fig. 5.2.2.1.2.5. Gràfica comparativa de les experiències isotèrmiques durant 30 minuts per la mostra P74 amb 80 hores de mòlta per diferents temperatures: a) 843 K, b) 853 K, c) 863 K

En aquestes corbes es pot veure com per a aquestes temperatures efectivament tenen lloc dos processos de cristal·lització. El primer s'inicia entre els 0,8 i 2,5 minuts depenent de la temperatura del tractament. El segon es dona a partir dels 5 minuts per a la mostra sotmesa a 863 K i a partir dels 10 minuts per a la mostra sotmesa a 843 K. Per l'experiència de temperatura superior es veu complet el procés, per contra per la mostra a temperatura inferior aquest procés no ha finalitzat al cap dels 30 minuts en que s'ha realitzat l'experiència. Per la temperatura intermèdia, sembla que el procés de cristal·lització no segueix la tendència lògica que seria l'entremig de les dues corbes de temperatures extremes. Malgrat aquest fet, si s'observa amb augment la corba, a partir dels 10 minuts el pendent de la corba es positiu i s'eleva. El problema és que no ho fa amb el mateix o superior pendent que la mostra escalfada a 843 K. Aquest fet demostra la inhomogeneïtat pròpia de la mostra que tot i contenir la fase responsable de la cristal·lització no deu estar en suficient proporció com per produir els mateixos efectes que serien previsibles. Aquests tractaments confirmen els resultats dels

tractaments dinàmics pel que fa l'existència per aquest ordre de temperatures de dues reaccions, les que per la mostra P74 s'han anomenat 4 i 5.

S'han integrat, igualment que per les experiències a baixa temperatura, per obtenir les energies involucrades. Els resultats es poden veure a la taula següent:

Tipus mostra	Temperatura tractament (K)	Energia (J/g)
P74	843	219
	853	161
	863	500

Taula 5.2.2.1.2.3. Taula d'energies de recristal·lització per experiències isoterms

En aquest cas, el fet de contenir dues reaccions diferents no permet a partir del mètode d'integració establir el temps mig de la reacció. L'energia involucrada augmenta amb la temperatura del tractament fet que confirma que es produeix una cristal·lització ja que el tractament a més alta temperatura activa amb més rapidesa la cristal·lització del procés 5. El tractament a 853 K dona una energia menor ja que el segon procés té lloc a una velocitat menor. Cal destacar que les energies d'aquestes experiències són de l'ordre de magnitud de les energies pròpies d'una cristal·lització com les que ocorren en règims dinàmics.

S'han estudiat les mostres amb zirconi per termogravimetria. Aquesta tècnica permet descartar reaccions a alta temperatura, doncs permet arribar a temperatures més elevades que el DSC. Les experiències s'han realitzat amb atmosfera d'argó, 100 ml pel reactiu i 30 ml pel protectiu. La velocitat d'escalfament (β) és de 10 K/min i l'interval de treball és des de 323 K fins a 1273 K. Aquestes han estat les mateixes condicions que s'han aplicat per TGM aplicant un imant a la termobalança. Els resultats obtinguts per termogravimetria es mostren a la taula següent:

Tipus de mostra	Velocitat de reacció (%/K)	% augment de massa
P75 amb 80 hores	$3,68 \cdot 10^{-4}$	0,35
P73 amb 80 hores	$5,37 \cdot 10^{-4}$	0,51
P74 amb 80 hores	$5,79 \cdot 10^{-4}$	0,55

Taula 5.2.2.1.2.4. Taula d'oxidació mostres amb zirconi produïdes amb el P7

L'addició de cobalt fa que s'incrementi el % d'incorporació d'oxigen tot i que les diferències no són significatives. L'evolució d'aquestes corbes es poden veure a la gràfica següent:

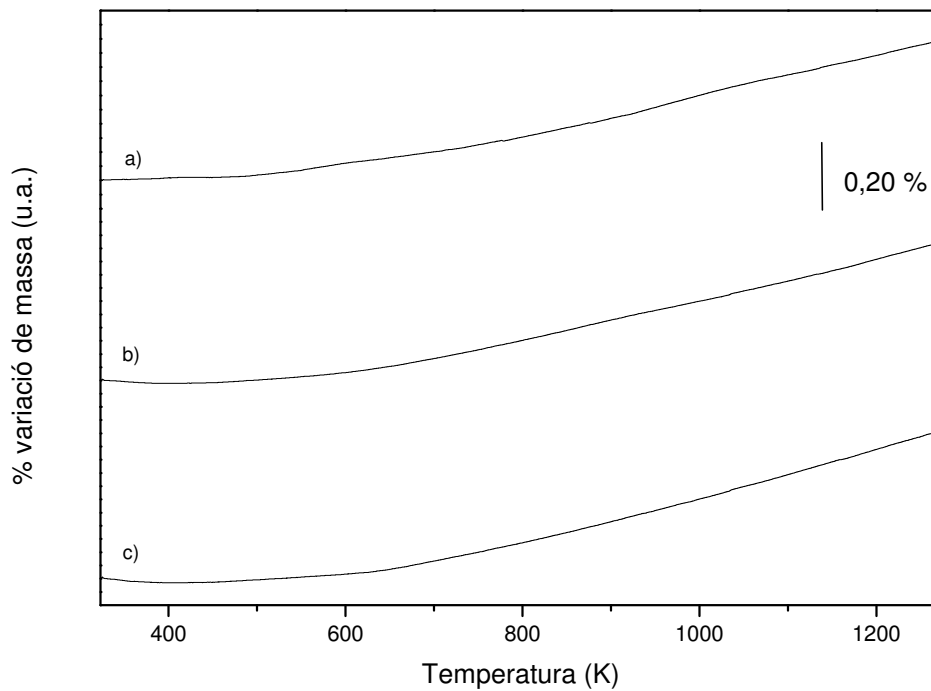


Fig. 5.2.2.1.2.6. Gràfica comparativa TG de les mostres amb 80 hores de mètla: a) P75, b) P73, c) P74

Els resultats són els propis per aquest tipus de mostres. S'han realitzat TGM de les mostres produïdes amb el P7 amb níquel – zirconi. Els resultats d'aquestes experiències es mostren a la gràfica següent:

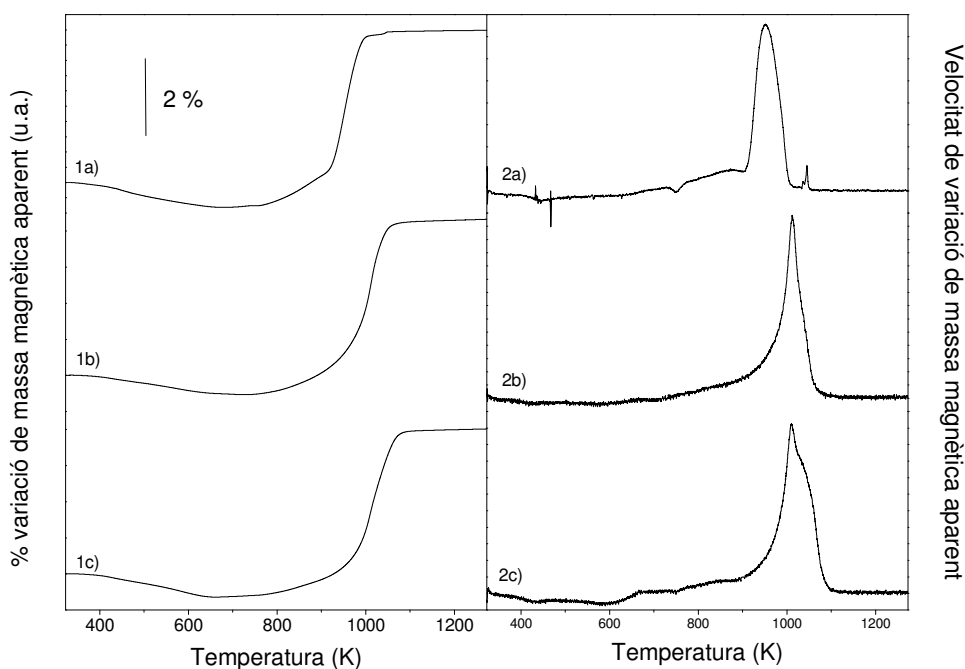


Fig. 5.2.2.1.2.7. Gràfica comparativa del % variació de massa mostres amb 80 hores de mètla: 1a) P75, 1b) P73, 1c) P74. Gràfica comparativa 1ª derivada de % variació de massa: 2a) P75, 2b) P73, 2c) P74

Si s'observen les corbes de % de variació de massa, es pot comprovar que el comportament és similar al de les mostres amb niobi. A l'inici del tractament tèrmic existeix un decreixement de la massa fruit de la relaxació estructural i/o el creixement cristal·lí que ocorre en la mostra fins a temperatures entorn 650-750 K. La posició del mínim és diferent per cada mostra i es situa al voltant dels 660-769 K. Si es comparen aquests resultats amb els termogrames obtinguts per DSC, es pot deduir que aquesta situació de màxim ordenament magnètic es dona després de la relaxació estructural i/o el creixement cristal·lí (procés 2) que pateix el material. L'alliberament de tensions, la supressió de defectes causen que s'incrementi el grau d'ordre cristal·lí i per tant també l'ordre magnètic de les mostres, ja que la fase present en la mostra, probablement bcc-Fe, té un marcat comportament ferromagnètic. L'augment de l'ordre magnètic produeix un decreixement de la massa magnètica mesurada per TGM. A les temperatures en què es produeixen els processos de cristal·lització de noves fases, es produeix un augment de la massa magnètica. La nucleació i posterior creixement d'una nova fase Fe-Ni que, segons els resultats obtinguts hauria de ser paramagnètica, s'apunten com el principal factor que augmenta la massa magnètica. Aquest augment es produeix a temperatures més baixes que les temperatures de Curie habituals dels elements que conformen aquestes mostres. Com es pot veure a la figura 5.2.2.1.2.7. el creixement de la massa magnètica es produeix en dues o tres etapes. La primera, correspon al efecte anteriorment descrit, la segona, correspon a la transició ferro-paramagnètica del procés anomenat 4. La tercera és la transició ferro-paramagnètica de la solució sòlida bcc-Fe que ha crescut a partir del procés 2.

S'ha de tenir en compte que, es té una solució sòlida de ferro, cobalt i níquel (fet que es comprovarà més tard en l'estudi estructural) per tant, la temperatura de Curie del ferro estàndard no coincideix amb la temperatura de Curie mesurada. Per realitzar la comparativa, la temperatura característica es pren com a la temperatura de pic de la primera derivada de la corba TGM, essent conscient que la temperatura de Curie "teòrica" coincidiria amb el final del procés.

Si s'observen les gràfiques corresponents a la primera derivada de les corbes TGM, es constata el que s'ha esmentat en el paràgraf anterior. En aquestes, es pot observar com la introducció de Cobalt augmenta la temperatura de Curie, aquest fet és del tot lògic perquè la temperatura de Curie del cobalt és de 1404 K, per sobre de la temperatura de Curie del ferro (1043 K) i del níquel (631 K). Per tant, així com la temperatura de Curie per la mostra P75 es situa per sota de la del ferro pel níquel introduït en solució sòlida en l'estructura, en introduir cobalt aquesta temperatura

tendeix a augmentar. Les dades obtingudes d'aquestes gràfiques es poden visualitzar d'una forma més clara en la taula següent:

Tipus de mostra	T_{\min} (K)	T_{inici} (K)	T_{Curie} (K)
P75 80 hores	677	912	952
P73 80 hores	735	980	1014
P74 80 hores	663	975	1011

Taula 5.2.2.1.2.5. Taula de temperatures mesurades per TGM mostres amb níquel -zirconí

La temperatura de Curie i la temperatura d'inici s'extreuen de la gràfica de la primera derivada. La temperatura d'inici s'obté amb el mètode de les tangents per calcular l'inici del pic principal, la temperatura de Curie és el màxim d'aquest pic principal. La temperatura mínima s'obté pel mínim que presenta la corba TGM, punt que significa el final de la relaxació estructural. La introducció de cobalt redueix aquest tram i per tant redueix l'estabilitat tèrmica, tal i com també s'havia després de l'anàlisi per DSC.

Atès que la temperatura de Curie del cobalt és de 1404 K, per les mostres amb cobalt s'han estudiat també per TGM fins a una temperatura de 1273 K, per tal de visualitzar possibles transformacions a més alta temperatura d'entorns rics en cobalt. Una mostra d'aquestes experiències es mostra a continuació:

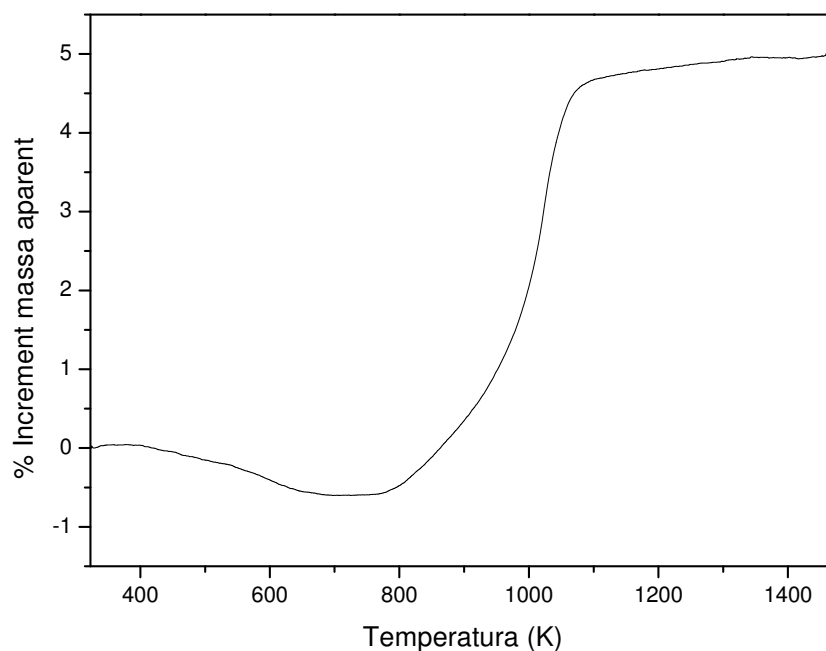


Fig. 5.2.2.1.2.8. Variació de massa magnètica aparent mostra P73 amb 80 hores de mòlta

Malgrat l'ampliació de l'interval de temperatures no es produeix cap canvi significatiu, pel que fa a la massa magnètica aparent, en comparació amb l'experiència que arribava fins als 1273 K. Per tant es poden descartar entorns rics en solament cobalt.

5.2.2.2. Anàlisi per XRD de les mostres amb zirconi

La metodologia emprada per analitzar els resultats de les mostres amb zirconi produïdes amb el P7, és la mateixa que la utilitzada en les mostres amb niobi, que han estat esmentades a l'apartat 5.2.1.2. d'aquest mateix capítol.

El precursor $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$ emprat per produir la mostra s'ha analitzat per XRD per determinar quines fases hi són presents, donat que la casa comercial no dóna informació del grau de puresa. Mitjançant el programa EVA[®] s'han identificat 3 fases diferents d'aquest precursor que són: fcc-Ni, hcp-Zr i fcc- Ni_5Zr .

L'evolució dels difractogrames obtinguts durant el procés de mòlta corresponent a la mostra P75 és la següent:

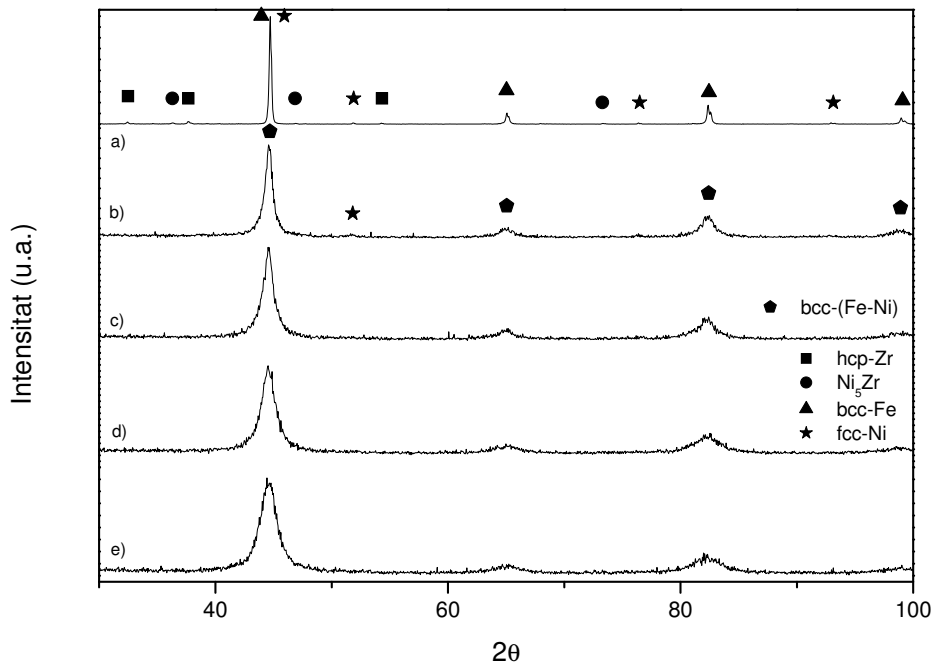


Fig. 5.2.2.2.1. Difractograma evolutiu de la mostra P75 per les següents hores de mòlta. a) 0 hores, b) 10 hores, c) 20 hores, d) 40 hores, e) 80 hores

El procés evolutiu és característic de les mostres produïdes per aliatge mecànic. S'observa com els pics es van eixamplant sense arribar a desaparèixer. L'estructura

present es manté constant i correspon a la fase kamacite, una solució sòlida de ferro i níquel amb una estructura bcc.

Per les mostres amb cobalt (P73 i P74), l'evolució del procés de la mòlta és molt semblant al de la mostra sense cobalt (P75). A l'inici del procés es poden apreciar els pics corresponents a l'estructura del cobalt, però a mesura que s'incrementa els temps de mòlta, el cobalt també s'incorpora a l'estructura del ferro per formar una solució sòlida, com també així ho fan la resta dels elements. L'evolució del procés per la mostra P74 es mostra a la següent figura:

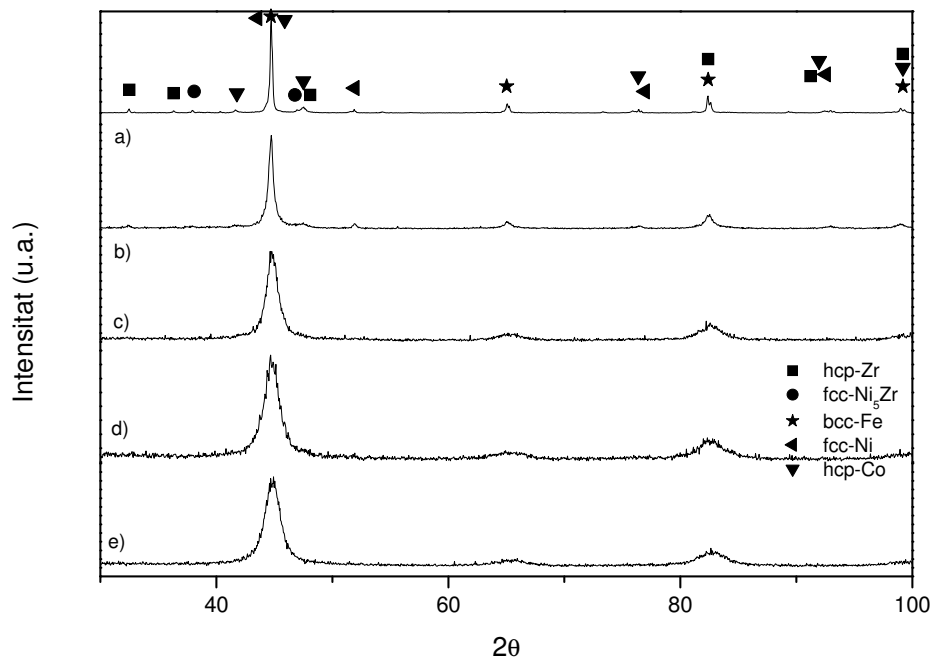


Fig. 5.2.2.2.2. Difractograma evolutiu de la mostra P74 per les següents hores de mòlta. a) 0 hores, b) 10 hores, c) 20 hores, d) 40 hores, e) 80 hores

En aquest cas, la solució sòlida que es forma, presenta una estructura cúbica centrada al cos (bcc) de la que l'element predominant n'és el ferro. Els pics d'elements com el cobalt o el níquel, presents en la mostra sense molturar, desapareixen durant el procés de mòlta. Per la mostra amb 10 hores de mòlta, encara es poden observar alguns dels pics del níquel, el zirconí o el cobalt. Per la mostra amb 20 hores de mòlta l'únic pic observable, exceptuant els de la fase bcc-Fe, és el pic principal del cobalt que degut a l'eixamplament dels pics, es troba solapat al pic principal del difractograma situat al voltant dels 44°. Si s'augmenta el temps de mòlta, per 40 i 80 hores ja només s'observen els pics corresponents a la solució sòlida bcc. Aquest comportament es dona per tota mena de composicions: W-Ni-Fe (He Z, 2001), Fe-Al (Gialanella, 1998), Fe-Co-Cu (Yu S-C, 1997), Ni-Al (Kuhrt C, 1993)...

Un quadre resum de les fases identificades presents a les mostres amb níquel - zirconi mitjançant el programa EVA[®] és el següent:

Temps de mòlta	Fases P75	Fases P73	Fases P74
0 hores	bcc - Fe	bcc - Fe	bcc - Fe
	fcc - Ni	fcc - Ni	fcc - Ni
	hcp - Zr	hcp - Zr	hcp - Zr
	fcc - Ni ₅ Zr	fcc - Ni ₅ Zr	fcc - Ni ₅ Zr
		fcc - Co	fcc - Co
		hcp - Co	hcp - Co
10 hores	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Co,Ni)	bcc - Fe(Co,Ni)
	fcc - Ni	fcc - Ni	fcc - Ni
		fcc - Ni ₅ Zr	fcc - Ni ₅ Zr
		hcp - Co	hcp - Co
20 hores	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Co,Ni)	bcc - Fe(Co,Ni)
			hcp - Co
40 hores	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Co,Ni)	bcc - Fe(Co,Ni)
80 hores	bcc - Fe(Ni) (Kamacite)	bcc - Fe(Co,Ni)	bcc - Fe(Co,Ni)

Taula 5.2.2.2.1. Fases identificades per diferents temps de mòlta

El procés d'aliatge mecànic dóna com a resultat final l'obtenció d'una fase cúbica centrada al cos de ferro en solució sòlida amb d'altres elements. A mesura que augmenta el temps de mòlta, aquesta fase esdevé més heterogènia fruit del diferent comportament, respecte a la difusió, amb què actuen els diferents elements. Aquest fet es pot apreciar clarament en la forma del pic principal (44^º) de la fase bcc-Fe. Per a temps de mòlta petits el pic principal correspon a entorns propis de les fases dels elements constituents. Per temps de mòlta superior la forma d'aquest pic equival a la superposició de diversos pics corresponents a diferents entorns d'estructura bcc amb lleugeres variacions dels paràmetres microcristal·lins. Tal i com queda palès en la taula anterior, els pics de les fases dels elements precursors es poden distingir fins a les 10 hores de mòlta, excepte en la mostra P74 que per 20 hores encara es pot identificar el segon pic principal d'una fase de cobalt amb estructura hexagonal. Aquest fet és comprensible perquè la mostra P74 conté una quantitat superior de cobalt i per tant serà la mostra en què els àtoms de cobalt "tardaran" més en difondre per l'estructura del ferro. La resta de fenòmens observats són els habituals propis de l'aliatge mecànic.

Un cop s'han identificat les fases presents en les mostres amb zirconi s'han d'avaluar els paràmetres que es poden deduir de l'estudi estructural per XRD. Per aquesta raó,

s'han ajustat els difractogrames pel mètode de Rietveld mitjançant el programari MAUD[®] introduint les fases identificades anteriorment. Els resultats per la fase bcc-Fe(Ni,Co) per les mostres amb zirconi són els següents:

Tipus de mostra	Hores de mòlta	$\langle L \rangle$ (nm)	Índex de microdeformacions $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)	$\langle a \rangle$ (nm)
P75	0	209,6 ± 8,6	0,043 ± 0,003	0,2866 ± 0,0001
	10	12,8 ± 0,3	0,154 ± 0,043	0,2867 ± 0,0001
	20	9,4 ± 0,1	0,248 ± 0,004	0,2875 ± 0,0004
	40	8,6 ± 0,2	0,709 ± 0,037	0,2873 ± 0,0001
	80	7,4 ± 0,2	0,704 ± 0,044	0,2865 ± 0,0001
P73	0	207,8 ± 0,3	0,015 ± 0,006	0,2866 ± 0,0001
	10	16,5 ± 0,5	0,187 ± 0,030	0,2867 ± 0,0001
	20	12,7 ± 0,5	0,667 ± 0,034	0,2867 ± 0,0001
	40	10,2 ± 0,1	0,690 ± 0,020	0,2865 ± 0,0001
	80	12,6 ± 0,2	0,677 ± 0,002	0,2865 ± 0,0001
P74	0	164,7 ± 7,4	0,005 ± 0,001	0,2866 ± 0,0001
	10	18,6 ± 0,4	0,101 ± 0,039	0,2866 ± 0,0001
	20	10,1 ± 0,2	0,506 ± 0,035	0,2860 ± 0,0001
	40	8,2 ± 0,2	0,765 ± 0,044	0,2856 ± 0,0002
	80	8,5 ± 0,2	0,755 ± 0,033	0,2858 ± 0,0001

Taula 5.2.2.2.2. Paràmetres microestructurals ajustos per Rietveld

Vistos els resultats obtinguts, es pot concloure que la grandària de gra es redueix a mesura que s'incrementa el temps de mòlta. Aquesta és una tendència general, tot i que per les mostres amb cobalt, un cop s'arriba a les 40 hores de mòlta, la grandària cristal·lina mitja creix lleugerament.

La tendència general de l'índex de microdeformacions és a augmentar amb el temps de mòlta. Per un estat inicial, la presència de cobalt, probablement, provoca que aquestes deformacions tinguin un creixement més ràpid que les mostres que no en contenen. En el pas de 40 a 80 hores, es produeix un lleu descens del valor mig de l'índex de microdeformacions, el descens pot ser real, però és tant lleu que queda comprès en la magnitud de l'error experimental.

El paràmetre de cel·la té un comportament decreixent o pràcticament constant per les primeres hores de les mostres que contenen cobalt. El decreixement per altes hores de mòlta és superior, especialment per la mostra amb un contingut superior de cobalt (P74). Aquest és un fenomen ja recollit a la bibliografia (Moumeni H, 2005), i s'atribueix a la presència de cobalt en la matriu del ferro i a la probable transformació al·lotròpica que pateix el mateix cobalt ($\text{fcc-Co} \rightarrow \text{hcp-Co}$) (Cardellini F, 1993). El comportament és diferent per a la mostra sense cobalt (P75). Aquesta mostra pateix un increment inicial del paràmetre de cel·la quan s'està formant la solució sòlida (0-10-20 hores) i entre les 20 i les 80 hores de mòlta el paràmetre de cel·la decreix. El decreixement del paràmetre de cel·la es deu, en part, a la inclusió del compost Ni-Zr. Un comportament similar també s'ha donat per mostres fèrriques produïdes per aliatge mecànic (Eckert J, 1993a).

A continuació, a tall d'exemple, es mostra un ajust per Rietveld de les mostres amb zirconi:

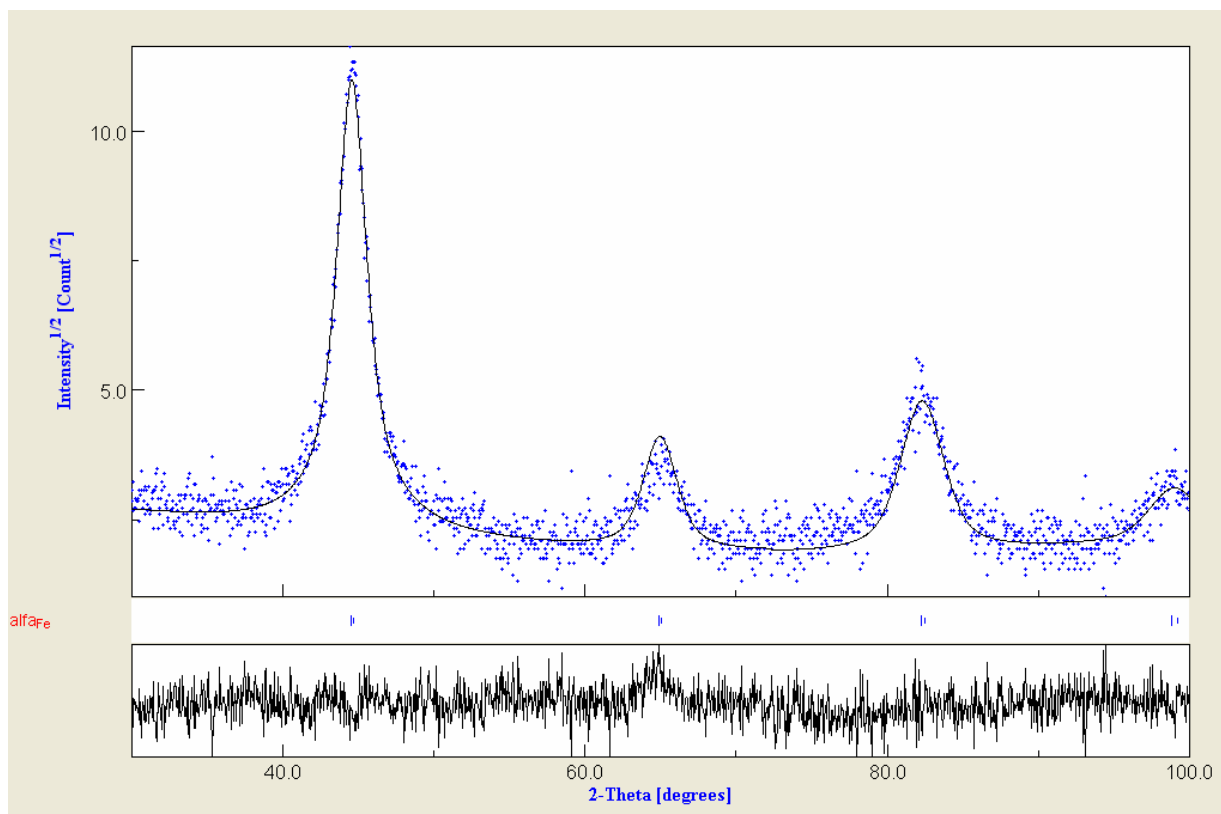


Fig. 5.2.2.2.3. Ajust per Rietveld mostra P73 amb 10 hores de mòlta

En la gràfica anterior es mostra l'ajust del difractograma experimental mitjançant el programa MAUD[®]. En aquest ajust s'ha introduït, únicament, la fase corresponent a la

bcc-Fe per tal que, a partir de les desviacions respecte l'original, extreure conclusions de la solució sòlida formada.

5.2.2.2.1. Mostres tractades tèrmicament

S'han realitzat tractaments tèrmics sobre les mostres de 80 hores, amb el mateix procediment utilitzat en les mostres amb niobi. Aquests tractaments, realitzats en atmosfera d'argó (100 ml/min), s'han realitzat en el forn del TG i del DSC822 per tal de poder-ne controlar l'atmosfera. Els tractaments aplicats són tractaments isoterms a 873 K i a 1173 K durant una hora. El procediment d'anàlisi de resultats de XRD utilitzat és el mateix que per les mostres obtingudes directament per aliatge mecànic (sense tractar).

S'han identificat diferents fases que es mostren a la taula següent:

Tractament aplicat	Fases P75	Fases P73	Fases P74
Sense tractar	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)	bcc – Fe(Co,Ni)	bcc – Fe(Co,Ni)
Isotèrmic 873 K durant 1 hora	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)	bcc – Fe(Co,Ni)	bcc – Fe(Co,Ni)
	fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}	fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}	fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}
	bct - Fe ₂ B		
Isotèrmic 1173 K durant 1 hora	fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}	bcc – Fe(Co,Ni)	fcc - Fe _{0,64} Ni _{0,36}
	bcc – Fe(Ni) (Kamacite)		bcc – Fe(Co,Ni)
	bct - Fe ₂ B		bct - Fe ₂ B
	fcc - ZrO ₂		

Taula 5.2.2.2.1.1. Fases identificades per diferents tractaments tèrmics mostres de 80 hores amb zirconi

Les fase principals identificades en les diferents mostres són, pràcticament, les mateixes. La solució sòlida d'estructura cúbica centrada al cos es manté per a les tres mostres en realitzar els diferents tractaments tèrmics. Tot i no haver establert una quantificació de cada una de les fases presents, es pot afirmar que la fracció molar de la fase bcc disminueix a mesura que apareixen les altres fases, en especial la fase d'estructura cúbica centrada en les cares. Aquesta afirmació es fa evident en quan s'observa la intensitat de cadascun del pics corresponents a les diferents fases. Aquest manifestació es pot comprovar a la figura 5.2.2.2.1.1. en la qual s'exposen totes les mostres sense tractar i després del tractament tèrmic a 873 K durant una hora. La solució sòlida de la fase bcc-Fe(Co,Ni) desapareix per formar un compost que s'ha identificat com a Fe_{0,64}Ni_{0,36} amb estructura cúbica centrada a les cares. Aquesta

és la mateixa fase obtinguda per les mostres amb niobi que contenen níquel (P71 i P72). Per la mostra P73 no es forma aquesta fase quan es realitza la isoterma a 1173 ja que té una ratio de Fe:Ni superior i per tant quan s'ha subministrat una energia més gran la seva tendència és a formar la fase més estable. Per tractaments tèrmics a alta temperatura (1173 K) també s'obtenen altres fases minoritàries com són òxids o borurs. L'aparició d'òxids pot ser deguda a que en el moment de fer el tractament tèrmic no es disposa d'una atmosfera suficientment inerta. Això, conjuntament amb l'alta temperatura del tractament i la reactivitat de les mostres en forma de pols provoca fàcilment l'oxidació de les mostres. La formació del Fe_2B és esperable, ja que per termodinàmica d'equilibri, i com es veurà més tard al capítol 7 de modelització termodinàmica, l'aparició de borurs és termodinàmicament favorable, segons el diagrama d'equilibri Fe-B. En fer el tractament a 1173 K es subministra energia suficient per obtenir alguna de les fases de l'equilibri.

A continuació es presenta, per totes les mostres, l'aparició de la fase cúbica centrada a les cares en realitzar el tractament tèrmic a 873 K:

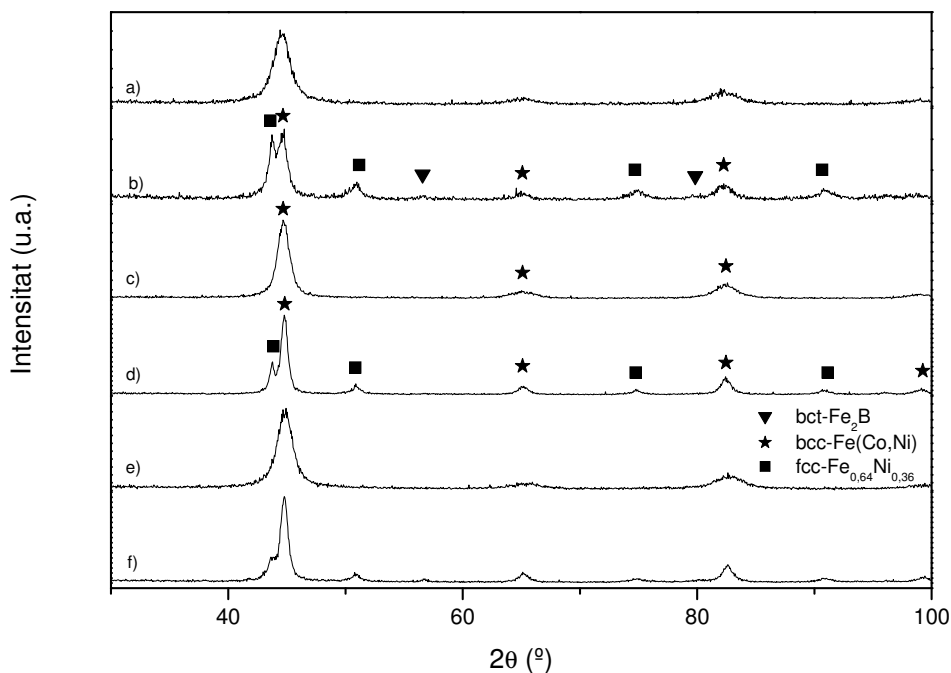


Fig. 5.2.2.2.1.1. Difractogrames mostres amb zirconi sense tractar i tractades a 873 K durant una hora. a) P75 sense tractar, b) P75 iso873, c) P73 sense tractar, d) P73 iso873, e) P74 sense tractar, f) P74 iso873

A tall d'exemple, es mostra la identificació de les fases presents per la mostra P75 en realitzar els tractaments tèrmics:

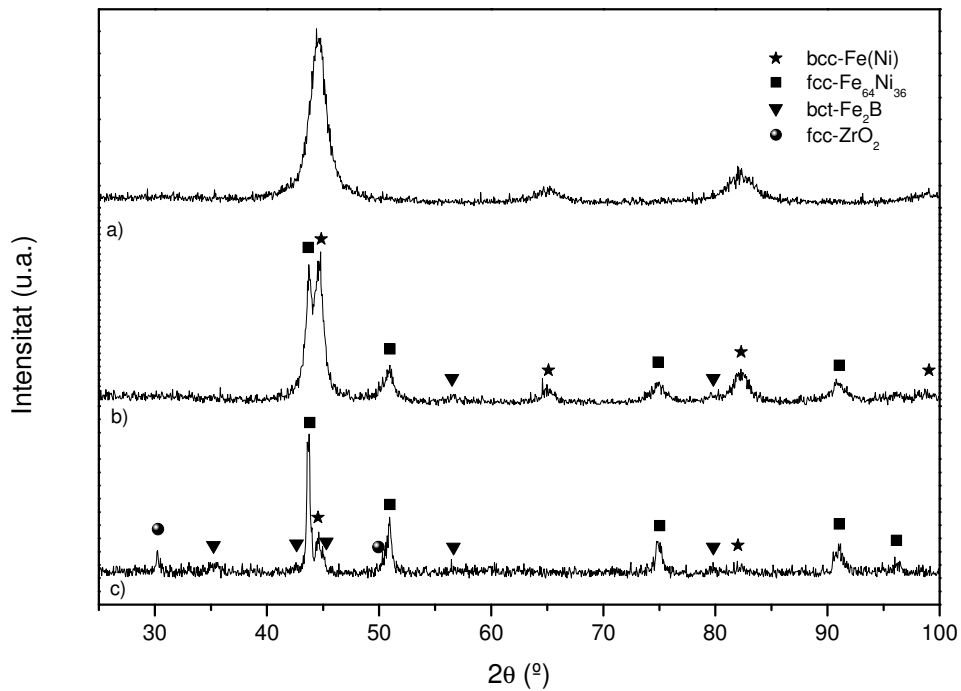


Fig. 5.2.2.1.2. Difractogrames mostra P75 amb 80 hores de mòlta a) P75 sense tractar, b) P75 iso-873 K, c) P75 iso-1173

En la figura anterior es pot veure el canvi de d'intensitats dels pics referits a les fases bcc i fcc. Quan s'ha escalfat a una temperatura més alta, la presència de la fase fcc creix a costa de la fase bcc. Tal i com es pot comprovar per la intensitat dels pics, la presència de l'òxid de zirconi i del borur de ferro és molt minoritària.

El càlcul del DCD per Scherrer és qualitatiu i dóna una idea dels ordres de magnitud. En aquest cas, l'ajust dels pics secundaris amb lorentzianes és difícil per la poca intensitat dels mateixos. Per aquesta raó i per tal de calcular la grandària cristal·lina i les tensions de les mostres s'han ajustat els difractogrames de les mostres mitjançant el mètode de Rietveld. A la figura següent, es mostra l'evolució dels paràmetres microcristal·lins, tant la grandària cristal·lina com l'índex de microdeformacions o el paràmetre de cel·la en funció de la temperatura dels tractaments tèrmics. L'evolució dels resultats, per les dues fases principals, es reflecteixen en la gràfica següent:

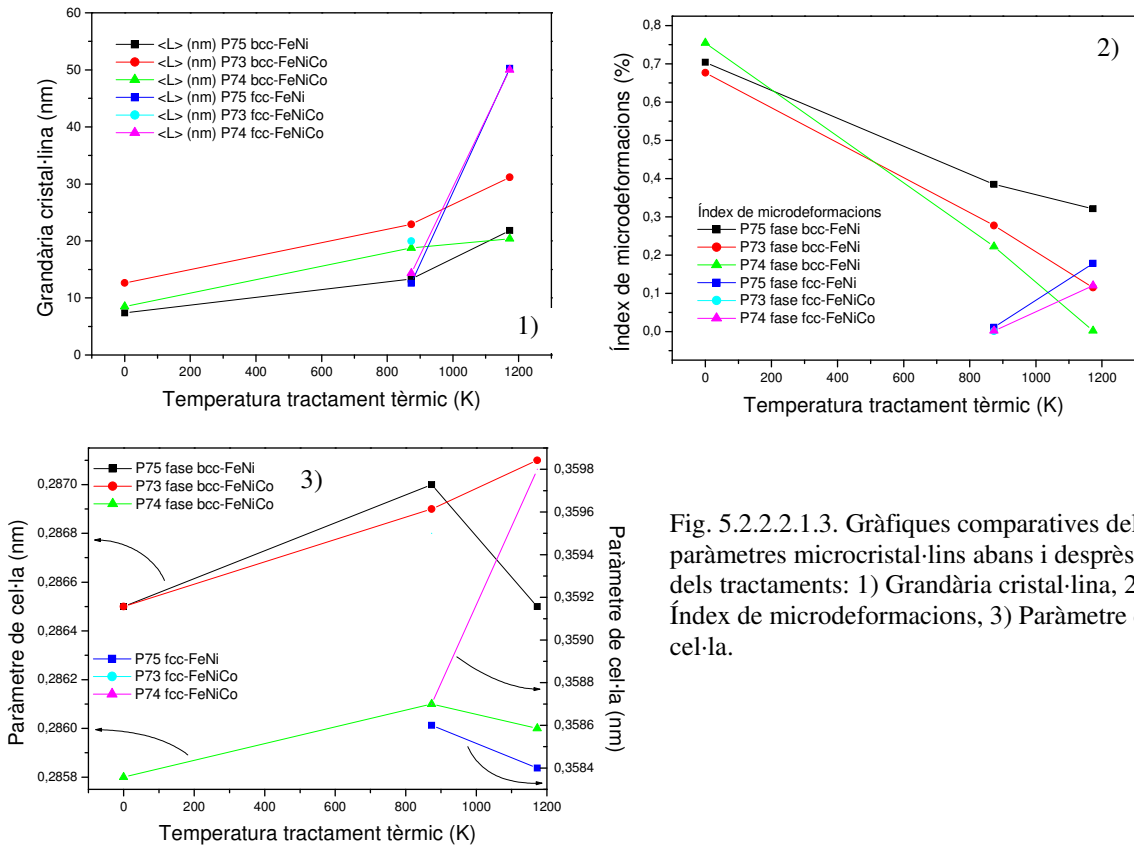


Fig. 5.2.2.2.1.3. Gràfiques comparatives dels paràmetres microcristal·lins abans i després dels tractaments: 1) Grandària cristal·lina, 2) Índex de microdeformacions, 3) Paràmetre de cel·la.

El comportament observat és propi d'aliatges de base ferro produïts per aliatge mecànic, en què la grandària cristal·lina creix i les tensions decreixen amb la temperatura del tractament (Eckert J, 1993b), (Schaffer G.B, 1993).

En realitzar els tractaments tèrmics, la mida de gra creix per ambdues fases, com és normal, en subministrar calor. Aquest creixement és més important com més alta és la temperatura del tractament tèrmic. El creixement de la fase fcc és molt més significatiu que el que pateix la fase bcc. La mostra P73 és en la que es produeix un major creixement de la fase bcc ja que en aquesta mostra no es forma la fase fcc.

Pel que fa a l'evolució de l'índex de microdeformacions de la fase bcc es redueix a mesura que augmenta la temperatura del tractament tèrmic. Aquest descens és més important com més cobalt conté la mostra. L'índex de microdeformacions per la nova fase fcc creix a mesura que s'incrementa la temperatura del tractament ja que la fase fcc creix a costa de la fase bcc. Per la mostra P73, en no identificar-se la fase fcc per la mostra escalfada a 1173 K, l'evolució dels paràmetres per aquesta fase només es reflecteix amb un únic punt el valor del paràmetre obtingut a una temperatura de 873 K.

5.2.2.3. Anàlisi per TMS de les mostres amb níquel - zirconi

Les mostres P73, P74 i P75 han estat sotmeses a la metodologia exposada a l'apartat 4.4.5. d'aquest treball. Les mostres han estat ajustades amb dos aparells diferents en dues universitats diferents. La mostra P75 ha estat analitzada a la Universitat de Buenos Aires en el grup de la Dra. Arcondo. Les mostres P73 i P74 han estat analitzades a la Universitat Politècnica de Catalunya en el grup de la Dra. Pradell. Fruit d'aquesta disparitat en l'origen de l'anàlisi, la mostra P75 ha estat ajustada amb una distribució de camps magnètics hiperfins i dues interaccions corresponents a entorns cristal·logràfics. Les mostres P73 i P74 que introdueixen cobalt a les mostres han estat ajustades amb una sola distribució de camps magnètics hiperfins. Les distribucions de camps corresponen a solucions sòlides.

Els ajustos realitzats es poden veure a la gràfica següent:

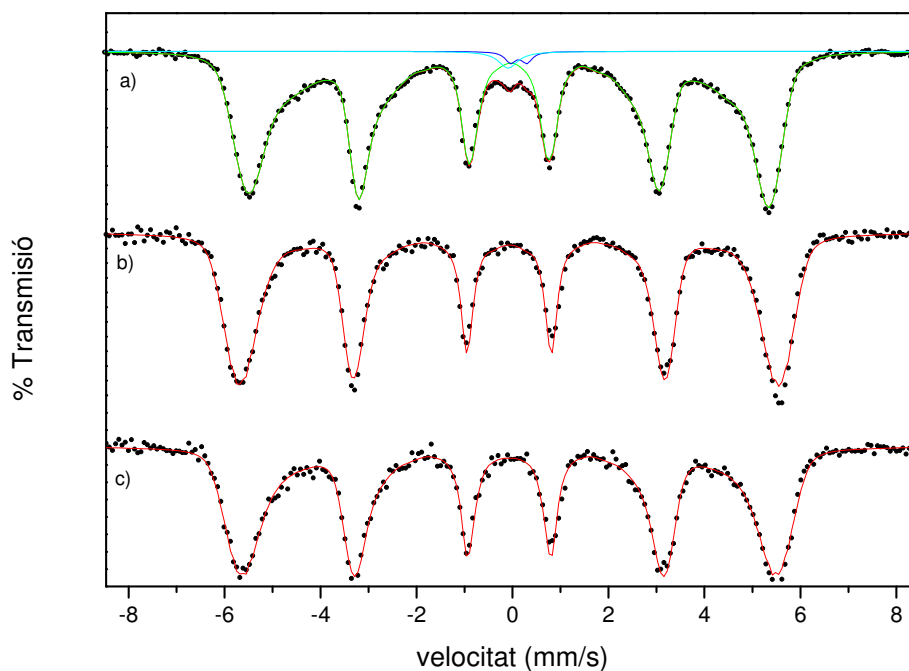


Fig. 5.2.2.3.1. Espectres Mössbauer de transmissió mostres amb 80 hores de mòlta. a) Mostra P75, b) Mostra P73, c) Mostra P74.

Els ajustos elaborats per les mostres amb cobalt (P73, P74) són correctes i no és necessària la introducció d'altres interaccions de fases cristal·lines. Per les 3 mostres s'obté una solució sòlida bcc-Fe que pot introduir elements no magnètics substituint àtoms de ferro com pot ser el Zr, o elements magnètics com pot ser el níquel o el cobalt. En aquesta solució sòlida és possible la presència de bor intersticial degut al

seva mida reduïda. Els elements no magnètics redueixen el camp hiperfí i els elements magnètics el fan augmentar (Durand J, 1976). Per aquesta raó és coherent la distribució de camps magnètics hiperfins obtinguda, que es mostra a la gràfica següent:

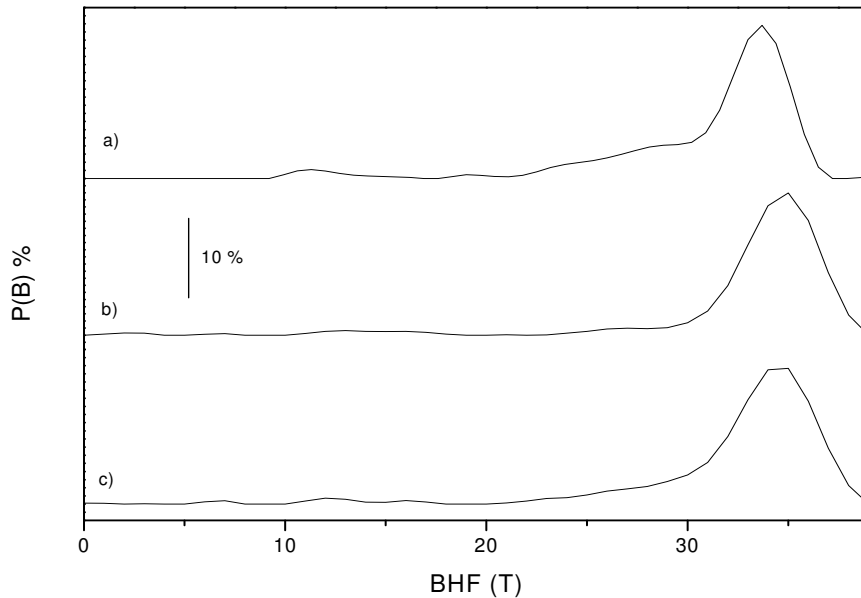


Fig. 5.2.2.3.2. Distribució de camp magnètic hiperfí. a) Mostra P75, b) Mostra P73, c) Mostra P74

Les distribucions per a les tres mostres són molt semblants. Totes tres mostres presenten el pic corresponent a la fase principal en camps superiors al pic corresponent a la fase bcc-Fe (33,1 T). Per tant queda clar que el que s'obté és una solució sòlida bcc-Fe(Ni) i bcc-Fe(Ni,Co). Les mostres que afegixen cobalt desplacen el pic cap a camps encara més elevats tal i com és present a la bibliografia (Moumeni H, 2005). La mostra P75 presenta un parell de pics més que les mostres amb cobalt i una regió que abasta de les 21 T a les 30 T corresponent a la possible formació d'un amorf o borurs. Apart de la distribució de camps magnètics hiperfins, s'han ajustat dues contribucions paramagnètiques addicionals. Una correspon a una fase Fe-Zr amorfa que correspon al pic situat a 12 T. Existeixen fases amb paràmetres hiperfins molt semblants a la bibliografia per fases $Fe_{70}Zr_{30}$ (Pizarro R, 1999). Aquestes fases no s'obtenen per les mostres amb cobalt, segurament fruit de la diferència en l'ajust.

Els paràmetres hiperfins per aquestes mostres poden observar-se a la taula següent:

Mostra	Tipus Camp	ABHF (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Area (%)
P75	Distribució	31.0 0.5	0.04 0.01	-0.02 0.01	97
	Interacció I	-	0.02 0.01		2
	Interacció II	-	0.24 0.01	0.34 0.01	1
P73	Distribució	33.10 (0.16)	0.029 (0.003)	-0.002 (0.003)	100 -
P74	Distribució	32.43 (0.21)	0.029 (0.000)	-0.005 (0.005)	100 -

Taula 5.2.2.3.1. Paràmetres hiperfins de mostres amb Ni-Zr

Les fases que representen aquestes interaccions paramagnètiques representen un 3% total de l'àrea de distribucions de camps magnètics hiperfins. Per tant aquestes fases són molt minoritàries. El valor del ABHF inferior a les 33 T significa que la solució sòlida formada conté elements no magnètics que disminueixen el camp magnètic mitjà.

5.2.2.3.1. Mostres tractades tèrmicament

Per la mostra P75 s'han realitzat diversos tractaments isoterms durant 1 hora per tal de cristal·litzar el material i poder estudiar el material resultant per TMS. Les temperatures dels tractaments són 573 K i 873 K.

L'espectre de la mostra tractada a 573 K ha estat ajustat amb els mateixos subespectres que la mostra P75 sense escalfar. S'ha eliminat de l'ajust la interacció paramagnètica II. La fracció relativa de cada un dels subespectres ha canviat. En escalfar la mostra a 873 K ja s'han iniciat els processos de cristal·lització detectats per calorimetria i s'han hagut d'afegir nous subespectres corresponents a les noves fases que han aparegut. La part principal de l'espectre s'ha ajustat amb una nova distribució de camps magnètics hiperfins. També s'hi ha afegit una altra distribució de camps magnètics hiperfins amb una contribució molt menor.

Els espectres de transmissió ajustats amb els diferents subespectres es pot apreciar a la figura següent:

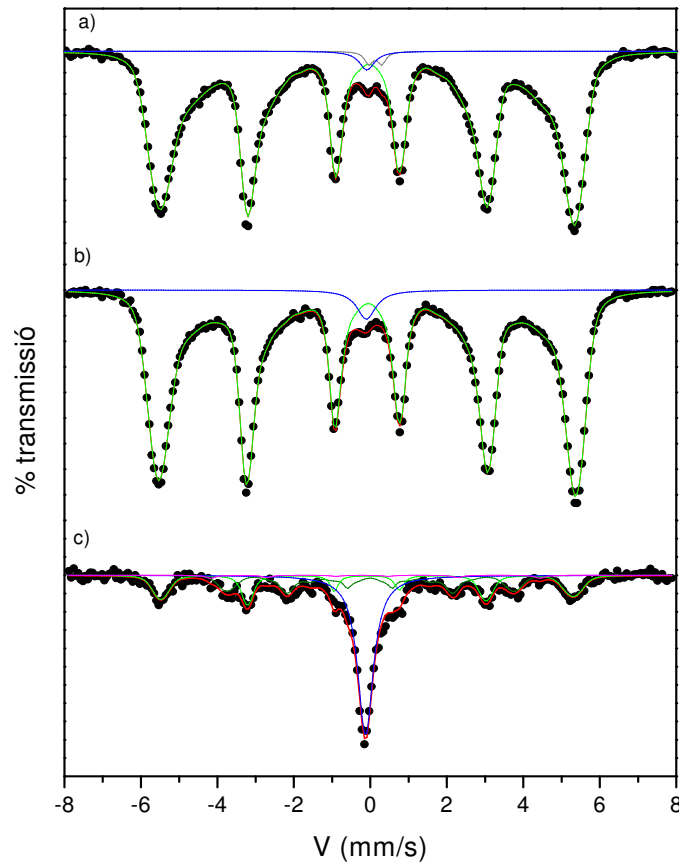


Fig. 5.2.2.3.1.1. Espectres Mössbauer de transmissió mostra P75. a) abans tractament, b) Tractada isotèrmicament 1h a 573 K, c) Tractada isotèrmicament 1h a 873 K

A la figura anterior es pot veure com l'espectre de punts experimentals de la mostra tractada a 573 K pràcticament no ha canviat. Això és perquè per aquesta temperatura, tal i com s'ha mesurat per DSC, es produeix relaxació estructural i una petita part de creixement cristal·lí de la fase preexistent. Per contra, l'espectre és molt diferent per la mostra tractada a 873 K en que, tal i com s'ha detectat per XRD, la fase fcc ha crescut a costa de la fase bcc. La fase fcc, segons els ajustos obtinguts, ja era present en la mostra sense tractar tot i que d'una forma molt minoritària. La fase fcc pren forma de singlet. L'altre fase corresponent a l'amorf Fe-Zr ha desaparegut en escalfar a 573 K. Això és degut a la reordenació que s'ha produït durant el procés de relaxació estructural. En augmentar la temperatura del tractament es produeix l'aparició de dues contribucions addicionals. Una correspon a una distribució de camps magnètics hiperfins i l'altre correspon a una interacció cristal·lina.

Totes aquestes variacions es veuen amb claredat a la taula següent:

Entorns	Paràmetre hiperfins	Tractament		
		Sense tractar	573 K (1h)	873 K (1h)
Distribució I	IS (mm/s)	0.04	0.04	0.02
	QS (mm/s)	-0.02	-0.01	0.0
	ABHF (T)	31.0	31.3	33.4
	σ (Tesla)	5.1	5.2	1.1
	Area (%)	97	97	28
Interacció I	IS (mm/s)	0.02	0.03	-0.02
	QS (mm/s)	---	---	---
	ABHF (T)	---	---	---
	Area (%)	2	3	45
Interacció II	IS (mm/s)	0.24		
	QS (mm/s)	0.34		
	ABHF (T)	---		
	Area (%)	1		
Distribució II	IS (mm/s)			0.10
	QS (mm/s)			0.02
	ABHF (T)			20.2
	σ (Tesla)			5.2
	Area (%)			25
Interacció III	IS (mm/s)			0.07
	QS (mm/s)			0.34
	ABHF (T)			26.7
	Area (%)			2

Taula 5.2.2.3.1.1. Paràmetres hiperfins de mostra P75

A la taula anterior s'han mostrat els paràmetres hiperfins obtinguts per la mostra P75 abans i després dels tractaments. La distribució I que per la mostra sense tractar representa el 97% dels entorns de ferro correspon a la solució sòlida bcc-Fe. Aquesta fase desapareix parcialment en escalfar a 873 K i es transforma en les fases representades per la interacció I i la distribució II. Els valors dels paràmetres hiperfins de la fase ajustada amb la interacció I corresponen als obtinguts per la fase antitaenite (Rancourt D.G, 1995) d'estructura fcc amb ferro i entre 20-40 % de níquel. Aquesta fase presenta la mateixa estructura que la taenite però amb un comportament magnètic anti invar. Probablement, aquesta fase correspongui a la fase trobada per XRD i que s'ha identificat com fcc-Fe₆₄Ni₃₆ que ha aparegut en realitzar els tractaments tèrmics. La distribució II, correspon a una fase que representa el 25 % dels entorns de ferro i que s'identifica com la bct-Fe₂B. Aquesta fase també ha estat identificada per XRD. La distribució de camps magnètic hiperfins es mostra a la gràfica següent:

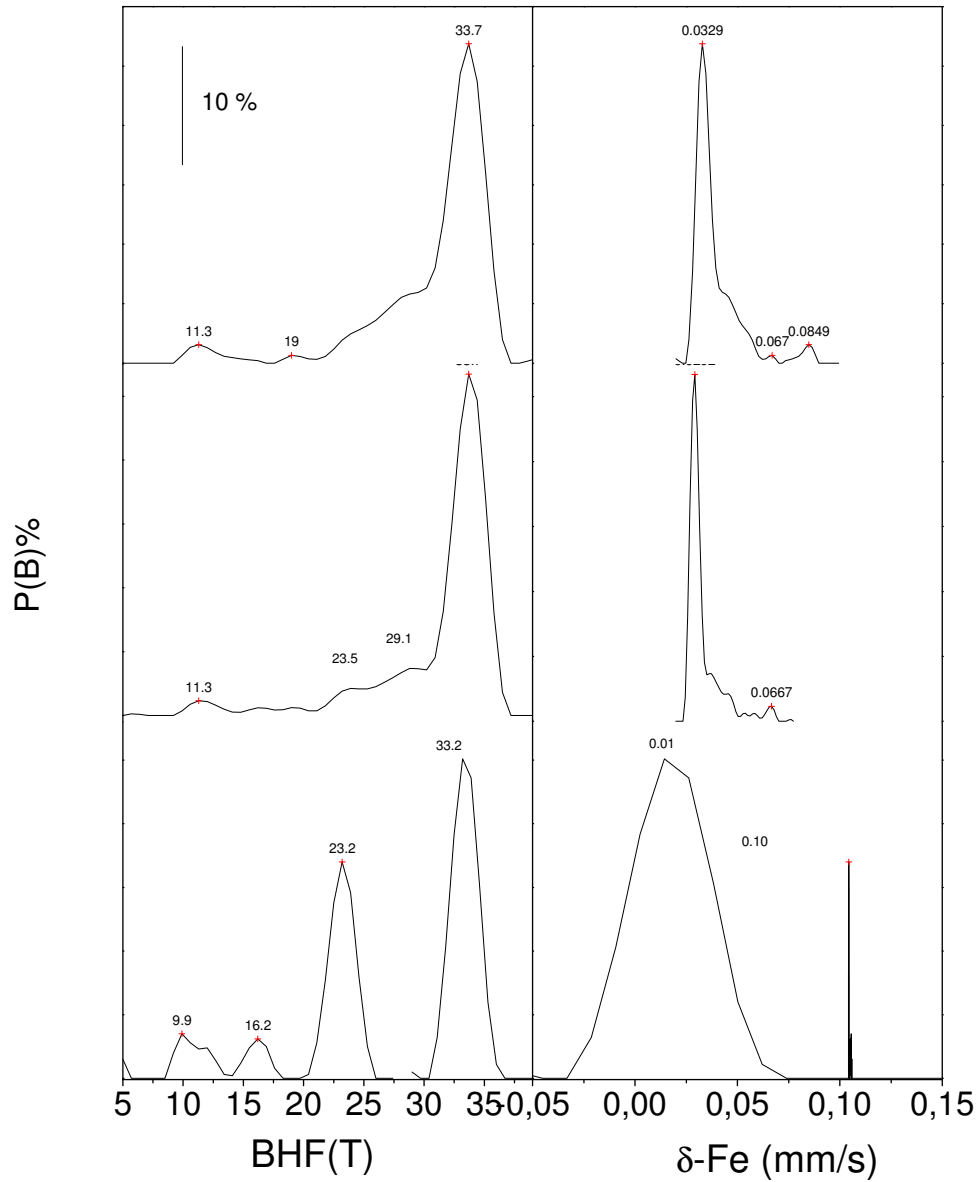


Fig. 5.2.2.3.1.2. Distribució de camps magnètics hiperfins i desplaçament isomèric per la mostra P75 amb 80 hores de mòlta. a) sense tractar, b) 573 K, c) 873 K

5.2.2.4. Microscòpia electrònica de les mostres amb zirconi

S'ha realitzat l'estudi morfològic i estructural de les mostres amb zirconi, tal i com s'ha realitzat per les mostres amb niobi en l'apartat 5.2.1.4.

5.2.2.4.1. SEM de les mostres amb zirconi

L'observació per microscòpia electrònica de rastreig de les mostres amb zirconi s'ha realitzat amb un SEM de la casa comercial Zeiss model DSM 960. El procediment emprat tant en l'ús del microscopi com en la preparació de la mostra és el mateix que per les mostres amb niobi i està descrit a l'apartat 5.2.1.4.1. Algunes de les micrografies obtingudes per aquest tipus de mostra es poden veure a continuació per mostres tant en temps de mòlta intermedis (40 hores), com de mostres amb temps de mòlta final (80 hores):

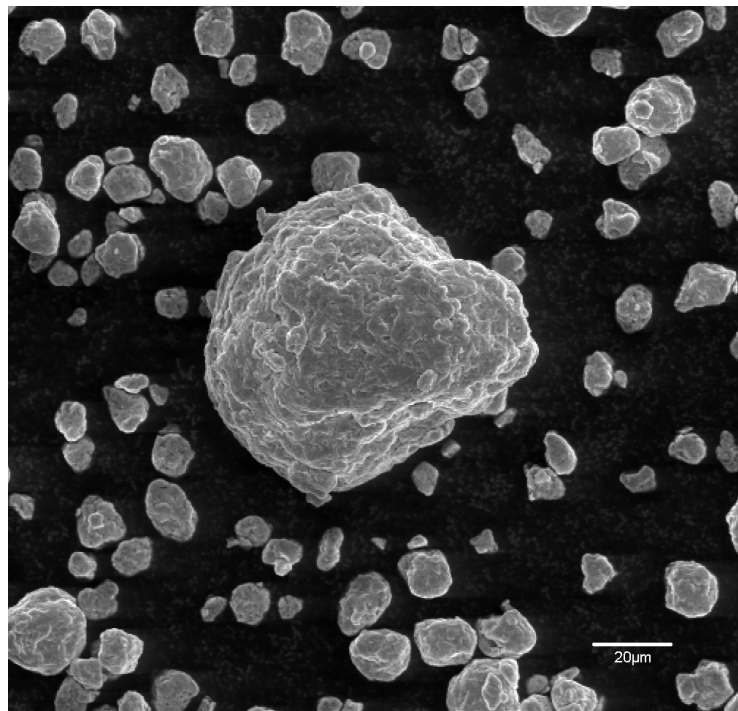


Fig. 5.2.2.4.1.1. Micrografia de la mostra P75 amb 40 hores de mòlta

Cal recordar que la mostra P75 no conté cobalt, però conté el níquel que prové del precursor Ni-Zr. A la micrografia anterior es pot veure com la major part dels grans tenen una grandària semblant, al voltant de les 10-15 µm, amb l'excepció de la partícula central que és inusualment gran.

Les mostres de 80 hores tant les que contenen cobalt (P73, P74) com les que no en tenen (P75) són molt similars, també presenten l'estructura de col:

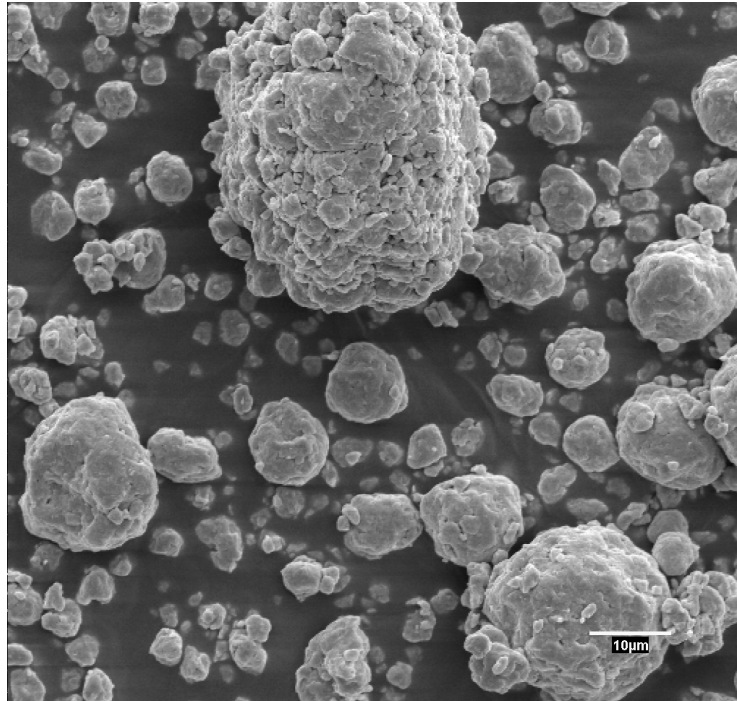


Fig. 5.2.2.4.1.2. Micrografia de la mostra P73 amb 80 hores de mòlta

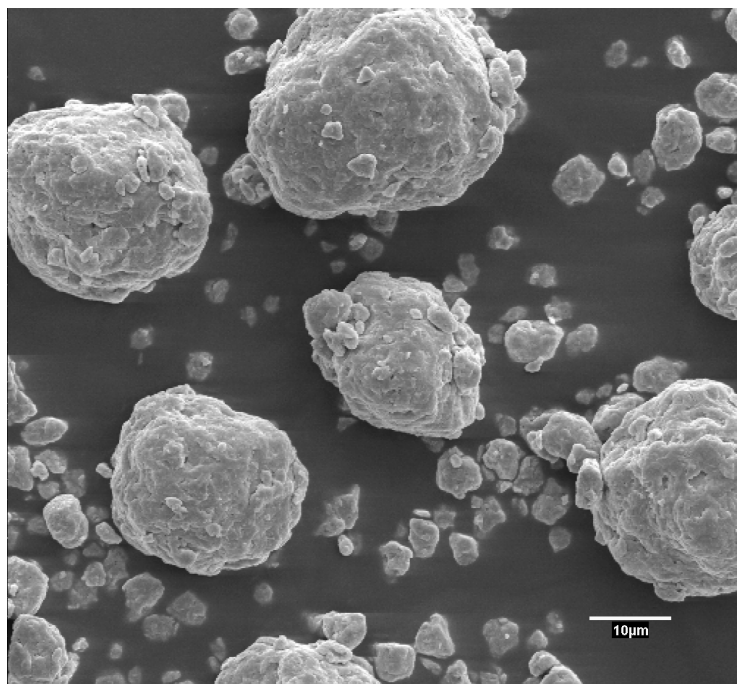


Fig. 5.2.2.4.1.3. Micrografia de la mostra P74 amb 80 hores de mòlta

Com es pot comprovar les dues tendències de formar dos tipus de partícules amb diferents mides segueix existint. El nombre de grans partícules és proporcionalment superior en la mostra amb més cobalt (P74) que per les mostres amb menys cobalt. La forma de les partícules és irregular i rugosa típiques del procés d'aliatge mecànic en partícules de base ferro (Liu Y.J, 2002).

5.2.2.4.2. TEM de les mostres amb zirconi

Per les mostres amb zirconi també s'ha realitzat microscòpia electrònica de transmissió. El procediment emprat per la preparació de l'espècimen ha estat el mateix que per les mostres amb niobi. Pel que fa a l'observació a través del microscopi, els paràmetres de treball han estat els mateixos que per les mostres amb niobi amb l'excepció del mode de treball. Per les mostres amb niobi s'ha utilitzat EFTEM mode, per contra per les mostres amb zirconi s'ha emprat el normal TEM mode. Aquest mode de treball no té calibrada la càmera utilitzada per detectar els electrons transmesos i per tant l'augment que provoca la càmera d'enregistrament (x20). Tot i que les micrografies si que s'observen amb aquest augment, a l'hora d'efectuar mesures si que s'ha de tenir en compte. D'aquesta manera, les micrografies de les mostres amb zirconi han estat preses amb un augment de microscopi de x41.000 que combinat amb l'augment que proporciona la càmera de x20, fan que les micrografies hagin estat preses amb un augment de x820.000 que és el mateix augment amb què van ser preses les micrografies en el cas de les mostres amb niobi. El procediment emprat per tal d'identificar les fases presents és el mateix que en les mostres en niobi on s'ha utilitzat la transformada de Fourier per tal d'obtenir el patró de difracció. Es presenten algunes de les micrografies obtingudes per la mostra P73 amb 80 hores de mòlta:

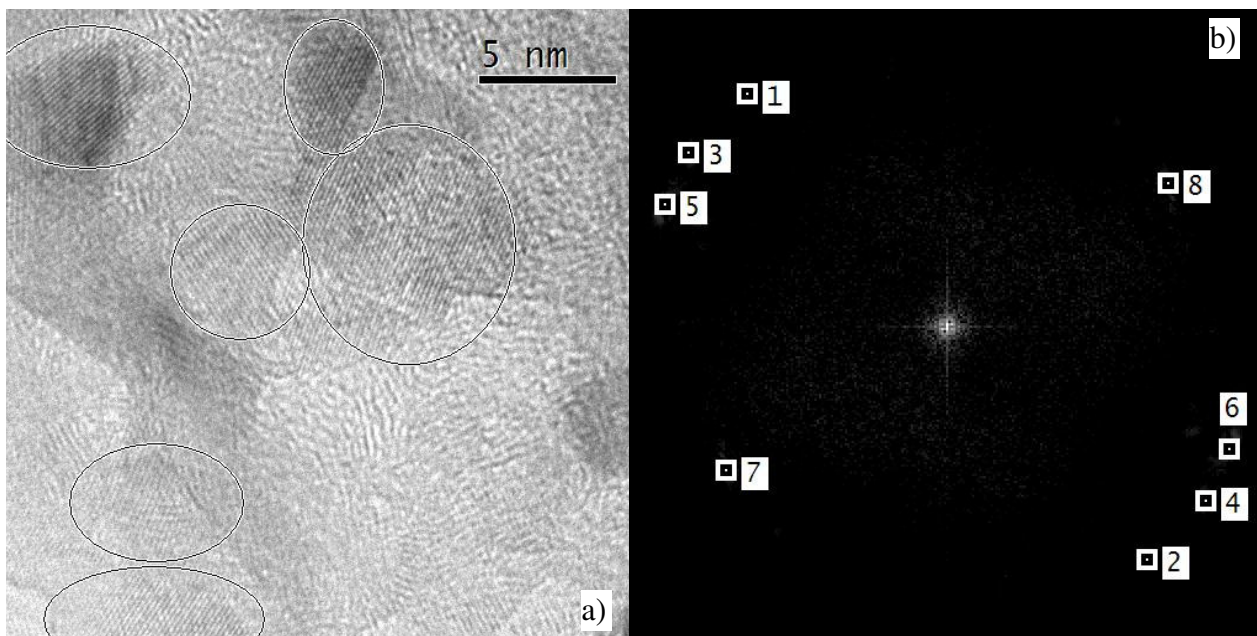


Fig. 5.2.2.4.2.1. a) Micrografia TEM BF1 de la mostra P73 amb 80 hores de mòlta amb alguns nanocristalls seleccionats b) TF de la micrografia BF1

En la micrografia anterior s'observen nanocristalls de l'ordre de 5 nm envoltats per fronteres de gra desordenades. La transformada de Fourier no presenta cap halo al

voltant del punt central, en modificar el contrast i la brillantor per tal d'optimitzar la posició dels punts ha desaparegut, tot i que per les altres mostres tot i també modificar els paràmetres òptics encara hi roman alguna part de l'halo original. Per aquesta micrografia existeixen fins a 4 parells de punts que representen nanocristalls diferents amb orientacions definides. El mètode per tal d'identificar la mostra és el mateix que per les mostres amb niobi. En aquest cas la taula amb els valors de referència és la següent:

Fase	bcc-Fe	fcc-Ni	fcc-Co	hcp-Co	hcp-Zr
Pla	(0,0,1)	(0,0,1)	(0,0,1)	(0,1,-1,0)	(0,1,-1,0)
Distància (nm)	0,2866	0,3524	0,3552	0,2170	0,2798
Pla	(0,1,1)	(1,1,1)	(1,1,1)	(0,0,0,2)	(0,0,0,2)
Distància (nm)	0,2027	0,2034	0,2034	0,2035	0,2574
Pla	(0,0,2)	(0,0,2)	(0,0,2)	(0,1,-1,1)	(0,1,-1,1)
Distància (nm)	0,1433	0,1762	0,1762	0,1915	0,2439
Pla	(1,1,2)	(0,2,2)	(0,2,2)	(0,1,-1,2)	(0,1,-1,2)
Distància (nm)	0,1170	0,1246	0,1246	0,1484	0,1894
Pla	(0,2,2,)	(1,1,3)	(1,1,3)	(0,0,0,3)	(0,0,0,3)
Distància (nm)	0,1013	0,1062	0,1071	0,1356	0,1716

Taula. 5.2.2.4.2.1. Distàncies interplanars de referència pels components dels aliatges (Edington J.W, 1975)

La identificació de les fases presents en la mostra P73 es realitza per la diferència entre el valor de referència mostrat a la taula anterior i el valor mesurat entre els punts de les diferents micrografies. Aquesta identificació es mostra a la taula següent:

Micrografia mostra P73 80 hores de mòlta	d_{hkl} (nm) mesurada A partir de la TF	Identificació	
		Pla	fase
BF1	0,1761	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1747	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1735	(0,0,0,3)	hcp-Zr
	0,1723	(0,0,0,3)	hcp-Zr
	0,1754	(0,0,2)	fcc-Ni

	0,1747	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,2038	(0,0,0,2)	hcp-Co
	0,2030	(0,0,0,2)	hcp-Co
BF4	0,2024	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2032	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2067	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2067	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2011	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2001	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2032	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2017	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2027	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2011	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2040	(1,1,1)	fcc-Ni
	0,2029	(1,1,1)	fcc-Ni
	0,2014	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2000	(0,1,1)	bcc-Fe
BF9	0,2076	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2059	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2099	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2085	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2033	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2016	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,1756	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1746	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1776	(0,0,2)	fcc-Co
	0,1764	(0,0,2)	fcc-Co
	0,1735	(0,0,0,3)	hcp-Zr
0,1728	(0,0,0,3)	hcp-Zr	
BF11	0,2049	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2057	(1,1,1)	fcc-Co
	0,1757	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1763	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,2085	(1,1,1)	fcc-Co
	0,2073	(1,1,1)	fcc-Co

	0,1758	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1750	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1749	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1739	(0,0,2)	fcc-Ni
	0,1730	(0,0,0,3)	hcp-Zr
	0,1724	(0,0,0,3)	hcp-Zr
	0,2003	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,1985	(0,1,1)	bcc-Fe

Taula. 5.2.2.4.2.2. Identificació dels punts obtinguts per TF d'algunes de les micrografies obtingudes per la mostra P73 amb 80 hores de mòlta

La totalitat de les micrografies emprades a la taula anterior es troben a l'apèndix 2 d'aquest treball. Les fases identificades amb el mètode anteriorment descrit, mostra com per les micrografies els nanocristalls són de diferents elements que simplement no han difós i que han disminuït la seva grandària de gra fins al límit de 5 nm. Els resultats no acaben de encaixar totalment amb els obtinguts per XRD doncs, per XRD a 80 hores de mòlta només s'observa la fase bcc-Fe, que per TEM també s'observen altres fases. Per microscòpia electrònica s'obté informació local i amb XRD la informació obtinguda és global no arribant-se fases molt minoritàries.

5.3. Mostres produïdes amb el SPEX

En aquest apartat es mostren els resultats dels estudis realitzats a les mostres produïdes amb el SPEX sota les condicions esmentades a l'apartat 5.1.2.2. L'anàlisi d'aquestes mostres es realitzarà per DSC, TG, XRD, TMS, SEM i TEM.

5.3.1. Anàlisi calorimètrica de les mostres produïdes amb el SPEX

Per a cada una de les mostres SPEX0 (mostra sense coure) i SPEX1 (mostra amb coure) s'han realitzat les mateixes experiències calorimètriques que s'han comentat a la secció 5.2.1, per tal d'efectuar-ne l'anàlisi tèrmica.

5.3.1.1. Evolució del procés de mòlta

Tal i com s'ha realitzat en el procés de mòlta amb el P7, durant el procés de producció dels aliatges amb el SPEX s'han realitzat extraccions intermèdies per tal d'estudiar l'evolució tèrmica del material extret. Aquesta evolució es mostra a la figura següent:

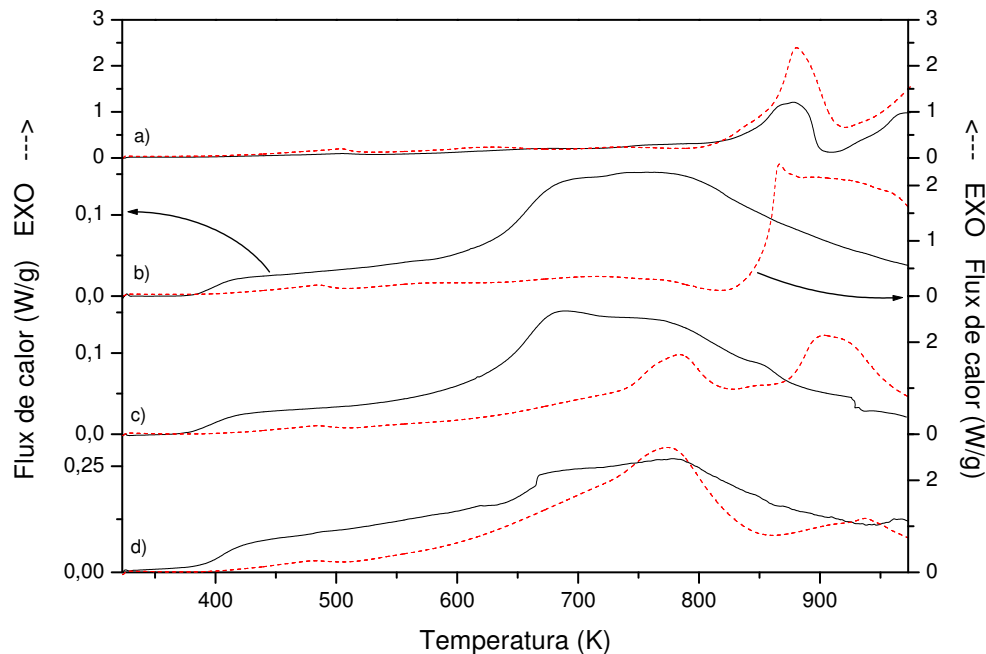


Fig. 5.3.1.1.1. DSC comparatiu entre les mostres SPEX0 (línia contínua) i SPEX1 (línia a traces): a) 10 hores de mòlta, b) 20 hores de mòlta, c) 40 hores de mòlta, d) 80 hores de mòlta

A la gràfica anterior, es comparen els termogrames obtinguts per les mostres SPEX0 i SPEX1 per diferents temps de mòlta. Cal remarcar que els eixos de les dues mostres no s'han expressat en unitats arbitràries. Mentre la mostra SPEX0 presenta pics de baixa intensitat propis del creixement cristal·lí, la mostra SPEX1 presenta pics d'elevada intensitat propis de la cristal·lització de noves fases. Aquesta hipòtesi s'haurà de confirmar amb l'estudi estructural posterior.

Per la mostra SPEX0, entorn dels 380 K es produeix un canvi en la capacitat calorífica que correspon a l'inici de la relaxació estructural de les mostres. La relaxació estructural, probablement, s'estén durant tot l'interval de temperatures. L'inici d'aquest procés és pràcticament constant per a 20, 40 i 80 hores de mòlta. Cal dir que aquest canvi també es produeix per la mostra SPEX1 entorn dels 400 K.

Pel que fa a l'evolució del comportament tèrmic amb el temps de mòlta, les dues mostres presenten un comportament diferent. Per les 10 primeres hores de mòlta el comportament de les dues mostres és molt similar. Cal recordar que l'única diferència

entre les dues mostres és que la mostra SPEX1 conté un 1% de coure que substitueix un 1% de ferro de la mostra SPEX0. A les 10 hores de mòlta l'aliatge encara no s'ha format. Per aquest temps de mòlta es produeix un pic a alta temperatura (la seva temperatura d'inici es situa al voltant dels 830 K i la temperatura de pic als 870 K) que possiblement correspondria a la formació d'algun compost amb algun element que, per qüestió del breu temps de mòlta, encara no ha difós per l'estructura principal. Aquesta estructura principal, segurament correspondrà a l'estructura del ferro com a element majoritari del compost.

Un cop s'avança més en el procés de mòlta, el comportament d'ambdues mostres és diferent. Per la mostra SPEX0 es produeix un ample pic propi d'aquest tipus de mostres (Suñol J.J, 2004b). Probablement, aquest ample pic correspon a la superposició del creixement cristal·lí de diferents entorns cristal·logràfics. El pic és pràcticament constant, malgrat l'existència de petits canvis en la seva forma. La diferència en la forma del pic, probablement, és deguda a que a mesura que avança el temps de mòlta la proporció de cada un d'aquests entorns evoluciona. Així, en realitzar el tractament tèrmic i produir-se la cristal·lització, aquesta és proporcional a la fracció present de cada un d'aquests entorns. Per tant, si la fracció d'un entorn determinat creix o es modifica, el pic corresponent també tindrà una intensitat major o es desplaçarà i per tant canviarà la forma de la corba calorimètrica.

Per la mostra SPEX1, en l'evolució del comportament tèrmic és molt probable la formació de noves fases. Per 10 hores de mòlta, existeix la presència de dos pics, el primer entorn dels 870 K, el segon té lloc a més alta temperatura i per tant no s'arriba a poder mostrar la finalització d'aquest segon procés. Quan es passa a 20 hores de mòlta el segon procés s'ha desplaçat a més baixa temperatura i s'ha superposat amb el primer pic. La intensitat d'aquest pic és superior a la intensitat dels pics de la mostra amb 10 hores de mòlta. Per les mostres de 40 i 80 hores, el pic principal, que s'inicia als 830 K, disminueix la seva intensitat progressivament mentre que un altre pic molt més ample, que té el seu màxim al voltant dels 770 K, va adquirint més importància i va augmentant la seva intensitat. Aquest pic que finalment és el principal per la mostra SPEX1, com coincideix en temperatura amb el pic que s'ha suposat que correspon al creixement cristal·lí de la mostra SPEX0, probablement també correspon al creixement cristal·lí d'una fase ja existent. Aquest creixement del pic es pot justificar perquè a mesura que s'incrementa el temps de mòlta, a priori la grandària cristal·lina hauria de disminuir i les deformacions haurien d'augmentar. En tenir cristalls més petits, la quantitat de fronteres de gra augmenta fet que facilita la difusió, per tant el creixement

que d'aquí en resultarà serà major, així com l'alliberació de l'energia emmagatzemada en les fronteres de gra creades durant el procés de mòlta. El segon pic probablement correspon a la formació d'una nova fase, ja que normalment és necessària una energia superior.

S'han integrat els termogrames obtinguts pels diferents temps de mòlta. Els resultats són els següents:

Mostra	Temps de mòlta (hores)	Energia Pic (J/g)
SPEX0	10	513
	20	151
	40	124
	80	181
SPEX1	10	495
	20	981
	40	1212
	80	1718

Taula 5.3.1.1.1. Energies involucrades durant el tractament tèrmic dinàmic amb $\beta = 10$ K/min mostres produïdes amb el SPEX

Els processos que es produeixen per ambdues mostres són força diferents, doncs la mostra SPEX1 presenta un creixement molt important de les energies involucrades en el procés arribant a un valor elevat d'energia. Per contra, la mostra SPEX0, a mesura que s'incrementa el temps de mòlta va disminuint l'energia (amb l'excepció de la mostra amb 80 hores de mòlta). Aquest fet podria indicar que durant l'escalfament de les mostres SPEX1 es produeix l'aparició d'una nova fase, que no es produeix per la mostra SPEX0 per temps de mòlta superiors a les 10 hores de mòlta. Aquest fet es veuria afavorit per la introducció de coure que facilita la nucleació heterogènia.

5.3.1.2. Anàlisi de les mostres de 80 hores de mòlta

S'han analitzat amb major detall els termogrames de les mostres amb 80 hores de mòlta. Les corbes obtingudes, amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min, es mostren a la següent gràfica:

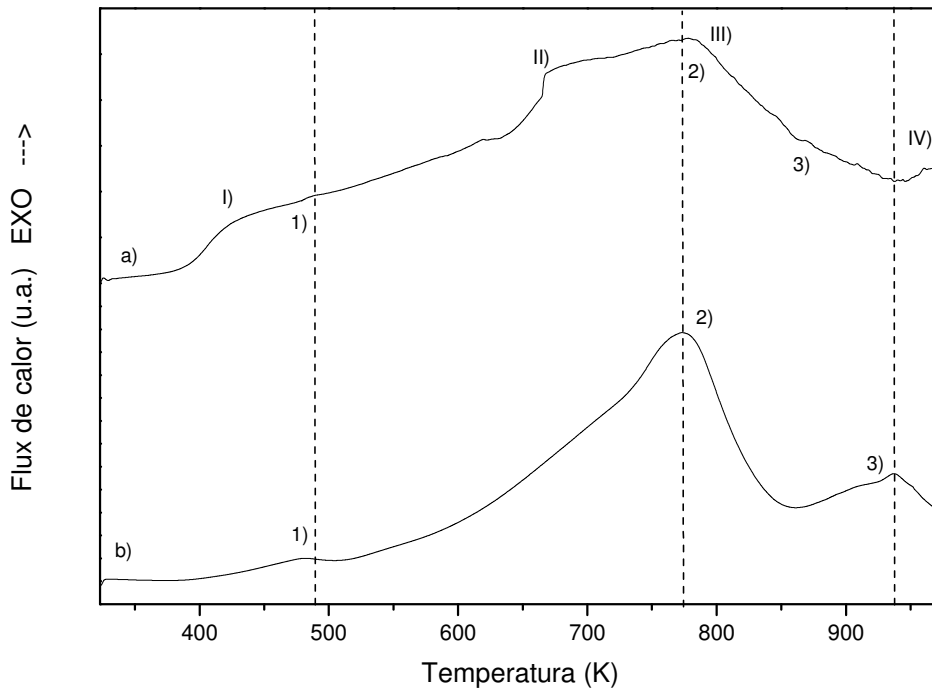


Fig. 5.3.1.2.1. DSC comparatiu $\beta = 10$ K/min mostres SPEX amb 80 hores de mòlta: a) Mostra SPEX0, b) Mostra SPEX1

A la comparativa establerta a la figura anterior s'han traçat rectes en les temperatures de pic amb el fi de comparar les temperatures de pic a les que es produeixen els diferents processos. Com es pot comprovar, la forma d'ambdues corbes presenta certes analogies. La zona I, marcada a la figura anterior, correspon a l'inici de la relaxació estructural. La mostra SPEX0 presenta un procés addicional en l'interval de temperatures que abasta, aproximadament, des dels 623 K fins als 743 K. Aquest procés, que s'ha marcat com a II sobre la corba de la mostra SPEX0, no es detecta amb claredat per la mostra SPEX1 per la qual es podria arribar a intuir. En el procés assenyalat com a III, es produeix el màxim d'ambdues corbes que, tal i com es pot veure a la gràfica anterior, es situa a la mateixa temperatura per ambdues mostres, 773 K. Aquest pic ha de correspondre al procés de major importància i a falta de contrastar-ho amb l'estudi estructural, probablement és un pic degut al creixement cristal·lí de la fase majoritària. El procés marcat com a IV es produeix a superior temperatura per la mostra SPEX0 que per la SPEX1, ja que el decreixement del procés III es produeix d'una forma més ràpida per la mostra SPEX1 que per la SPEX0, ja que no conté el pic 3.

S'han estudiat aquestes mostres a diferents velocitats per tal de calcular l'energia d'activació. Un exemple dels termogrames obtinguts es mostra a la figura següent:

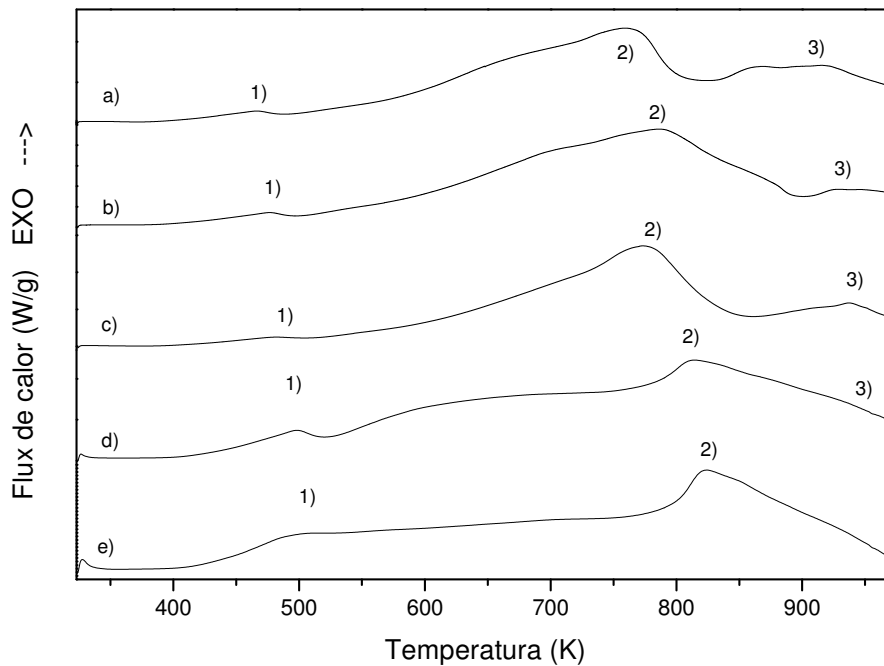


Fig. 5.3.1.2.2. DSC comparatiu mostra SPEX1 amb 80 hores de mólta per diferents velocitats d'escalfament. a) $\beta = 2,5$ K/min. b) $\beta = 5$ K/min. c) $\beta = 10$ K/min. d) $\beta = 20$ K/min. e) $\beta = 40$ K/min.

Sobre la gràfica s'han indicat els processos més significatius que ocorren durant els escalfaments dinàmics. Per aquesta mostra el comportament a petites velocitats (2,5; 5 K/min) és semblant al comportament a velocitats més grans (10, 20, 40 K/min), tot i que el pic 3, pel fet de trobar-se a temperatures properes al límit de detecció, és difícil d'avaluar per les experiències a 20 i 40 K/min.

Les rectes ajustades per ambdues mostres es poden veure a la figura següent:

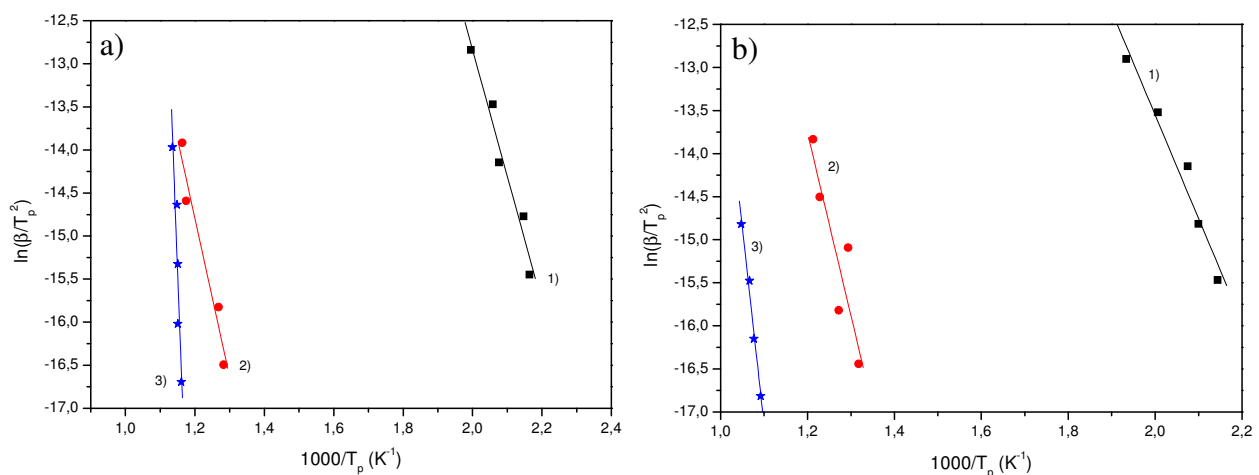


Fig. 5.3.1.2.3. Gràfica de Kissinger per les mostres a) SPEX0 i b) SPEX1 amb 80 hores de mólta pels diferents processos existents: 1) procés 1, 2) procés 2, 3) Procés 3

A la figura anterior es pot comprovar la diferència entre el procés 1 i la resta de processos. Tot i que el pendent pugui ser semblant entre els processos 1 i 2 existeix una distància considerable entre els dos ajustos degut a la diferència de temperatures que separa els processos. Les energies d'activació obtingudes en els anteriors ajustos es mostren amb una major claredat a la taula següent:

Tipus mostra	Numero de pic	Interval de Temperatura Pic (K)	Energia d'activació (kJ/mol)	Coefficient de correlació. R
SPEX0	1	462 – 501	122	0,98
	2	779 – 860	153	0,97
	3	861 – 881	887	0,93
SPEX1	1	466 – 517	100	0,98
	2	759 – 824	176	0,90
	3	915 - 937	380	0,99

Taula 5.3.1.2.1. Taula d'energies aparents d'activació de les mostres amb 80 hores de mòlta SPEX

Els processos anomenats com a 1 tenen una energia semblant que coincideix amb l'energia habitual dels processos de relaxació estructural. Aquests processos es produeixen a baixa temperatura i tot i que es produeixi un pic a la temperatura a partir de la qual s'ha calculat l'energia d'activació no significa que s'aturi aquesta reacció en la temperatura de pic.

Els processos anomenats com a 2 tenen un energia d'activació més elevada que per la seva magnitud podria correspondre a un creixement cristal·lí d'una fase que no ha nucleat i per tant que ja era present en la mostra sense tractar. Aquest procés es dona per a menors temperatures en la mostra amb coure. Per tant, el fet d'introduir coure disminueix l'estabilitat tèrmica del material, tot i que, a priori, no es creïn noves fases per aquest procés.

Els processos anomenats com a 3, no representen el mateix procés perquè les energies aparent d'activació per ambdós són clarament diferenciades. Arrel de les energies d'activació calculades, el procés 3 per la mostra SPEX1, probablement es relaciona amb la nucleació i creixement d'una nova fase. Per la mostra SPEX0, el procés identificat com a 3 presenta una inusual elevada energia aparent d'activació. Energies d'activació inusualment altes han estat detectades per mostres Fe-Nb-B (Caamaño Z, 2001), (Suzuki K, 1997) i han estat atribuïdes a una contribució significativa de la nucleació d'una nova fase bcc-Fe a partir d'una fase amorfa.

S'ha sotmès la mostra SPEX0 a diverses experiències isotermes a diferents temperatures en atmosfera d'argó. S'han realitzat tractaments tèrmics de doble segment, el primer segment és un tractament dinàmic a 100 K/min per tal d'arribar ràpidament a la temperatura d'inici del segon segment (la temperatura de tractament isoterm). Les temperatures del tractament isoterm han estat extremes a partir de l'escombrat dinàmic amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min. S'han realitzat dues tandes d'experiències a diferents temperatures. La primera tanda s'ha establert la temperatura en intervals de 10 K just per sobre la temperatura del pic que anteriorment s'ha anomenat 1. Per tant els tractaments han estat a 493 K, 503 K i 513 K, les mateixes temperatures que les aplicades sobre la mostra P72. La durada d'aquestes experiències ha estat d'una hora. Les corbes obtingudes d'aquests experiències es mostren a la figura següent:

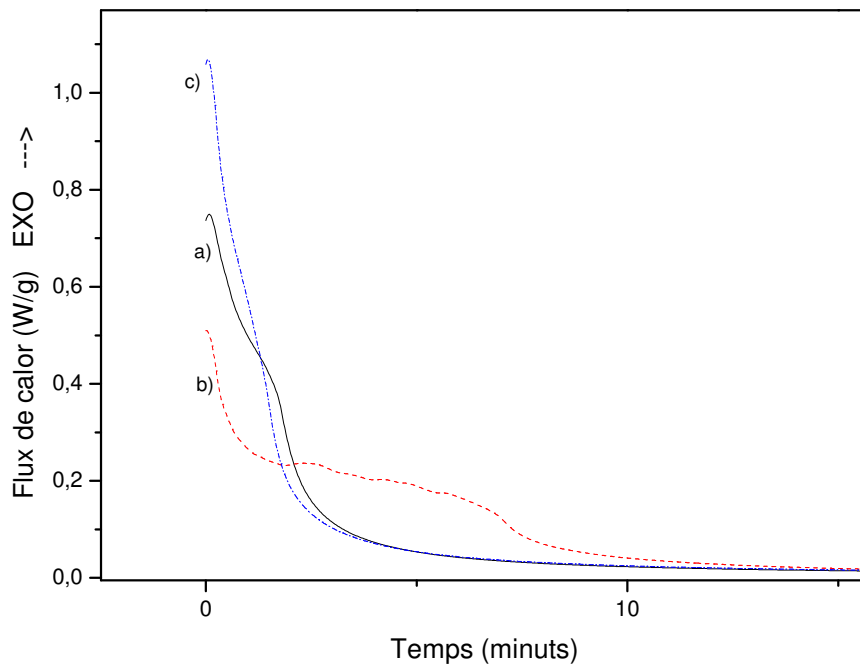


Fig. 5.3.1.2.4. Gràfica comparativa de les experiències isotermes per la mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta durant 60 minuts a diverses temperatures: a) 493 K, b) 503 K, c) 513 K

La figura anterior ha estat reesclada en l'eix temporal per millorar l'observació dels processos. La part que hi manca no és significativa perquè consisteix en corbes asimptòtiques que tendeixen a 0, sense observar-s'hi cap altra procés. La forma de les corbes per la mostra SPEX0 és molt semblant a la forma de les corbes obtingudes per la mostra P72, per tant en aquest cas s'arribaran aproximadament a les mateixes conclusions. Les corbes isotermes a 493 K i 513 K mostren una relaxació estructural de doble etapa que, tal i com mostra la gràfica, per a temperatures més altes el

decreixement es produeix per temps més reduïts, tal i com és lògic. Per la corba obtinguda a 503 K cal fer-ne un esment apart ja que no segueix la tendència marcada pels altres dos tractaments. En aquesta experiència, es produeix una reacció diferent que per les altres dues experiències. Una possible raó per aquest comportament anòmal és la inhomogeneïtat de la mostra ja que les altres dues experiències són a major i menor temperatura i no presenten aquest comportament.

La segona tanda d'experiències isoterms s'ha realitzat just abans del procés que, segons les experiències dinàmiques, correspon al creixement cristal·lí de nuclis preexistents. Per tant s'han realitzat tractaments isoterms durant 30 minuts a 683, 693 i 703 K. Els resultats per aquests tractaments es mostren a continuació:

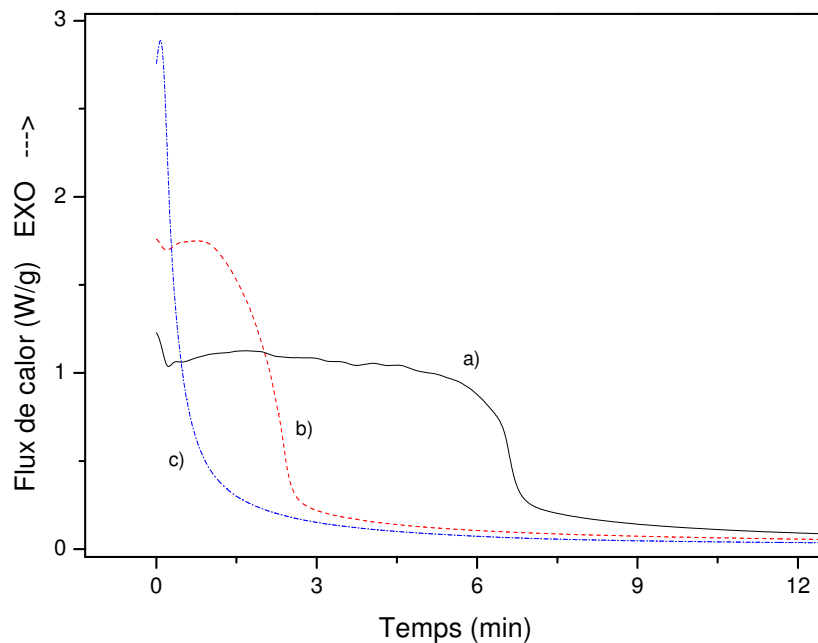


Fig. 5.3.1.2.5. Gràfica comparativa de les experiències isoterms per la mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta durant 30 minuts a diverses temperatures: a) 683 K, b) 693 K, c) 703 K

Les corbes obtingudes per aquests tractaments isoterms segueixen una tendència lògica pel que fa al temps en què es produeix el decreixement de la reacció. El temps és més llarg com més baixa és la temperatura del tractament. La gràfica confirma que es tracta d'un creixement cristal·lí sense nucleació ja que no hi ha un temps d'activació de la reacció, sinó que directament es produeix el decreixement de la senyal. Es mesura l'energia associada al creixement a mesura el material cristal·litzat. En ser menor la temperatura del tractament, el temps perquè es produeixi la cristal·lització és més llarg ja que queda una fracció major per reaccionar. En aquesta gràfica també s'han reescalat les corbes per una millor observació de les mateixes.

Les energies involucrades en tots aquets processos són a la taula següent:

Temps isoterma	Temperatura tractament (K)	Energia (J/g)	Temps (minuts)
60 minuts	493	115	1,7
60 minuts	503	131	1,1
60 minuts	513	125	1,1
30 minuts	683	515	6,5
30 minuts	693	320	2,2
30 minuts	703	182	0,3

Taula 5.3.1.2.2. Taula de temps i energies involucrades durant els tractaments isoterms per la mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta

El temps mig s'ha calculat com l'amplada a mitja alçada. Com l'experiència isoterma a 503 K no té un decreixement amb un pendent pronunciat, el temps mig és un valor que no es situa sobre el temps mig del procés. Els comentaris anteriors es veuen reforçats amb els valors de la taula 5.3.1.2.2. Per les experiències realitzades durant 60 minuts l'energia involucrada creix i el temps mig decreix en augmentar la temperatura del tractament fet propi d'una relaxació. Pels tractaments isoterms a més alta temperatura, les energies involucrades decreixen a mesura que s'incrementa la temperatura del tractament. Aquest fet indica que es tracta d'un creixement cristal·lí tal com ja apuntaven els tractaments dinàmics.

S'han realitzat diverses experiències de termogravimetria tant TG com TGM. Les condicions són les mateixes que les aplicades per les mostres produïdes amb el P7. Els resultats d'aquestes experiències es poden veure a la gràfica següent:

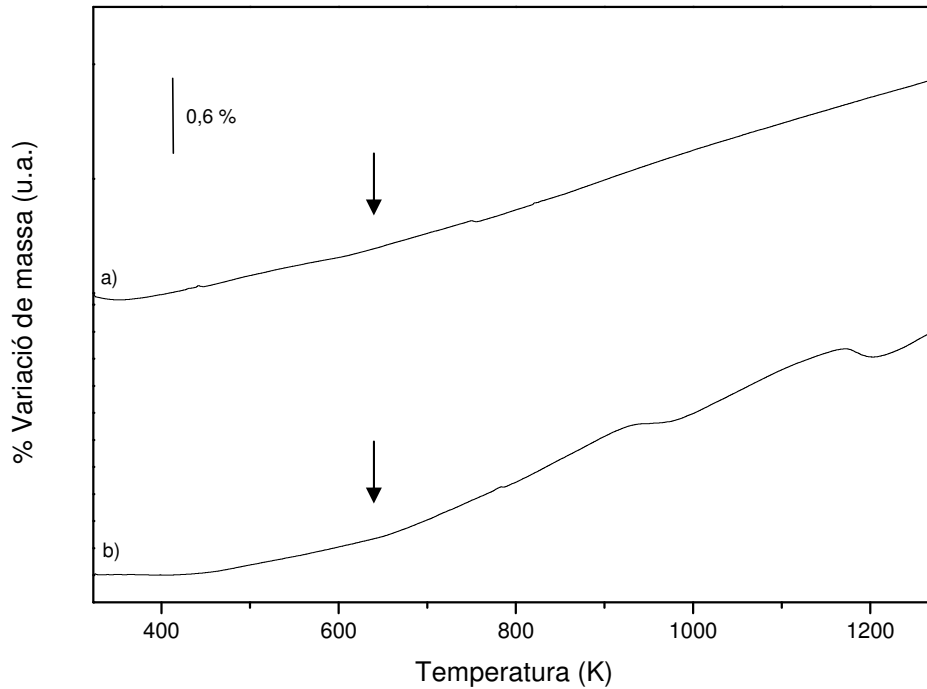


Fig. 5.3.1.2.6. Gràfica comparativa TG de les mostres amb 80 hores de mòlta: a) SPEX0, b) SPEX1

Ambdues mostres presenten un creixement de la seva massa quan són sotmeses a un escalfament dinàmic amb una velocitat d'escalfament (β) de 10 K/min. Aquest increment de la massa pot ser degut a l'oxidació del material. El pendent de la recta de variació de massa sembla pràcticament constant amb alguns canvis en incrementar la temperatura. Les corbes termogravimètriques de la figura 5.3.1.2.6. tenen punts (assenyalats amb fletxes sobre la gràfica) a partir del qual el pendent canvia, aquests punts són a partir dels quals l'oxidació del ferro esdevé més important. La mostra SPEX1 presenta un parell de desviacions respecte el ritme d'incorporació d'oxigen que forma l'oxidació superficial, aquestes desviacions es situen sobre els 950 K la primera i 1185 K la segona. Les desviacions poden ser propiciades per cristal·litzacions del material que disminueixen el ritme d'oxidació. La desviació a 950 K coincideix en temperatura amb la cristal·lització que es dona en la corba DSC i que correspon al procés que s'ha anomenat 3 de la mostra SPEX1. Els paràmetres que s'extreuen de la gràfica anterior es mostren a la taula següent:

Tipus de mostra	Velocitat de reacció (%/K)	% augment de massa
SPEX0 amb 80 hores	$1,97 \cdot 10^{-3}$	1,87
SPEX1 amb 80 hores	$9,47 \cdot 10^{-4}$	0,90

Taula 5.3.1.2.3. Taula d'oxidació mostres produïdes amb el SPEX

S'ha realitzat TGM per la mostra SPEX0. Els resultats per aquesta mostra es poden veure a la següent gràfica:

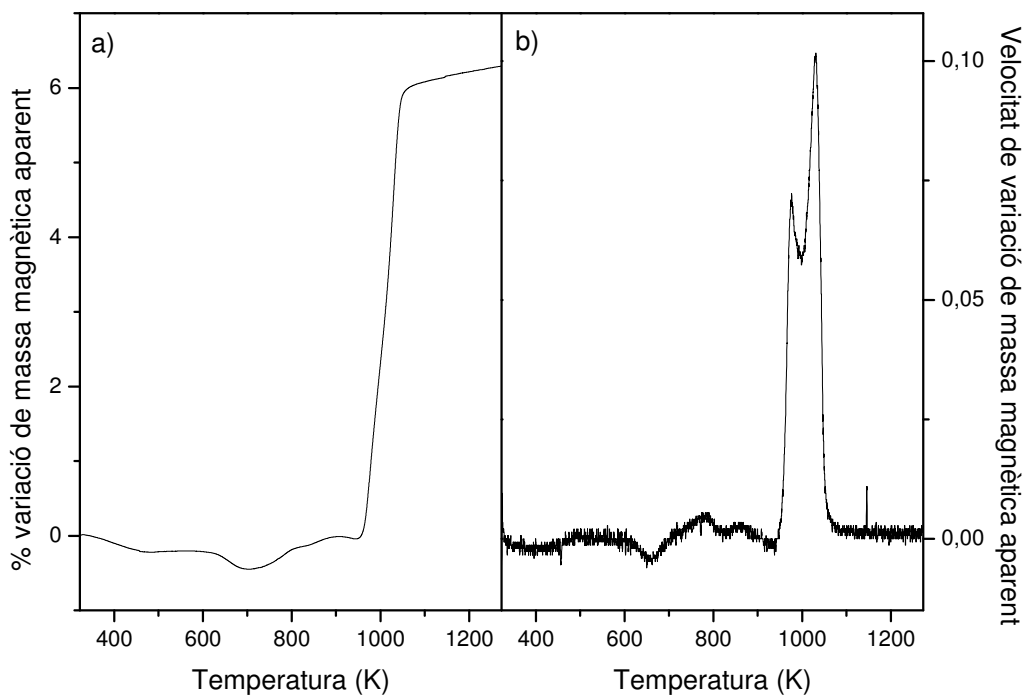


Fig. 5.3.1.2.7. Gràfica comparativa mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta:
a) % variació de massa mostra. b) 1ª derivada de % variació de massa

La gràfica anterior mostra la variació del comportament magnètic de la mostra SPEX0. En l'inici del tractament, la variació de la massa magnètica aparent disminueix fruit de la reordenació produïda per la relaxació estructural. Aquesta mostra semblaria que conté una fracció significativa de zones desordenades doncs, entre 500 i 625 K es produeix un increment de la massa magnètica aparent que podria correspondre a la transició vítria. Aquesta zona desordenada probablement, se situa a les vores de gra. Posteriorment, la massa torna a augmentar formant dos pics que s'aprecien amb més claredat a la 1ª derivada de la corba de variació de massa magnètica aparent. Aquests dos pics coincideixen en temperatura amb els processos que, anteriorment per DSC, per la mostra SPEX0, s'han anomenat 2 i 3. L'aparició d'un doble pic pel que fa a la transició ferromagnètica – paramagnètica es pot explicar per l'existència de dos entorns rics en ferro diferents. El pic situat a 976 K probablement correspon a la transició ferro-paramagnètica d'entorns desordenats que anteriorment han cristal·litzat i que es troben a les fronteres de gra. Aquesta fase segurament té una composició diferent a la fase que ha recristal·litzat durant el tractament tèrmic i que té la seva temperatura de Curie al voltant dels 1030 K. Cal assenyalar que aquesta temperatura

és molt propera a la temperatura de Curie del ferro pur i per tant suggereix que aquesta fase és la solució sòlida amb una reduïda solubilitat.

5.3.2. Anàlisi per XRD de les mostres produïdes amb el SPEX

La metodologia utilitzada per analitzar els resultats de les mostres produïdes amb el SPEX, és la mateixa que la emprada per les mostres produïdes amb el P7 que ja ha estat explicitada a l'apartat 5.2.1.2. El difractograma que mostra l'evolució del procés de mòlta per la mostra SPEX1 és el següent:

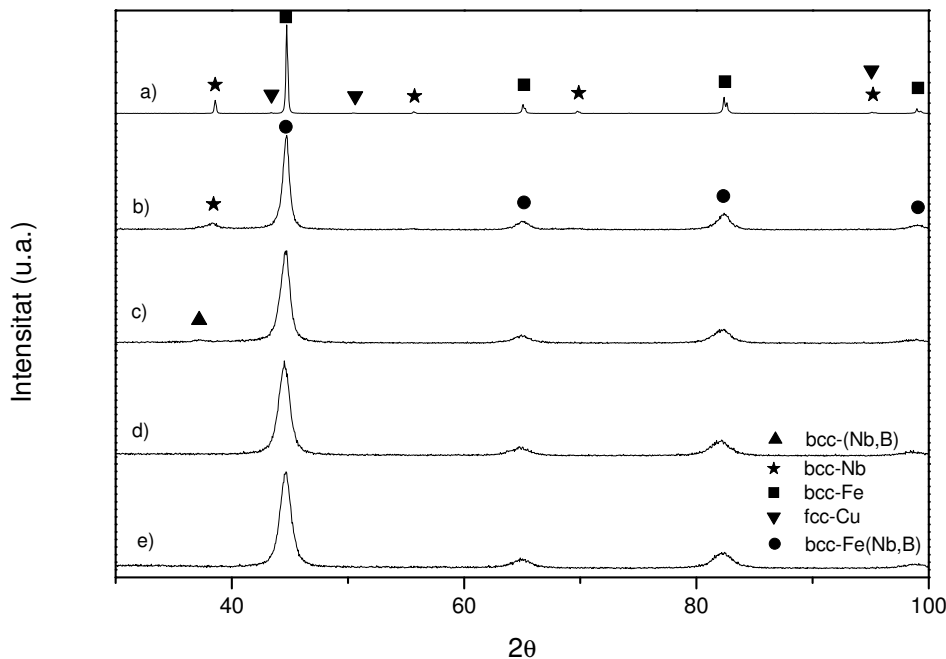


Fig. 5.3.2.1. Diffractograma evolutiu de la mostra SPEX1 per les següents hores de mòlta. a) 0 hores, b) 10 hores, c) 20 hores, d) 40 hores, e) 80 hores

La mostra sense coure (SPEX0) pateix, pràcticament, el mateix procés evolutiu. Per les mostres sense molturar es poden apreciar els pics corresponents als precursors, ferro, niobi i uns pics molt petits corresponents al coure (cal recordar que el coure és un 1% del total de la composició de la mostra). Els pics corresponents als elements precursors minoritaris desapareixen totalment després de 20 hores de mòlta. Ja per la mostra de 10 hores només s'observa el pic principal de la fase bcc-Nb. Aquest pic es va desplaçant cap a angles inferiors per les deformacions que pateix el niobi per aliatge mecànic. Aquest fet també es dona per les mostres amb niobi produïdes en el P7, en què es dona la presència d'ambdós pics simultàniament. Els pics de la solució sòlida bcc-Fe(Nb,B) es van eixamplant i reduint la seva intensitat a mesura que s'augmenta el temps de mòlta.

Les fases identificades, mitjançant el programa EVA[®], presents a les mostres produïdes amb el SPEX és mostren a la taula següent:

Temps de mòlta	Fases SPEX0	Fases SPEX1
0 hores	bcc - Fe	bcc - Fe
	bcc - Nb	bcc - Nb
		fcc - Cu
10 hores	bcc - Fe(Nb,B)	bcc - Fe(Nb,B)
	bcc - Nb	bcc - Nb
20 hores	bcc - Fe(Nb,B)	bcc - Fe(Nb,B)
	bcc - (Nb,B)	bcc - (Nb,B)
40 hores	bcc - Fe(Nb,B)	bcc - Fe(Nb,B)
80 hores	bcc - Fe(Nb,B)	bcc - Fe(Nb,B)

Taula 5.3.2.1. Fases identificades per diferents temps de mòlta

El procés d'aliatge mecànic dona com a resultat l'obtenció final d'una fase cúbica centrada al cos de ferro en solució sòlida amb els altres elements presents en les mostres. La presència de coure, segons la bibliografia, té importància a l'hora de realitzar creixements cristal·lins controlats (Duhaj P, 1996). L'efecte del coure per les mostres tractades tèrmicament es veurà en el següent apartat.

Els pics dels difractogrames obtinguts s'han fitat amb lorentzianes per tal de calcular el domini coherent de difracció (DCD). El DCD s'ha establert com la mitja dels DCD que s'obtenen a partir de cadascun dels tres pics principals (44°, 65°, 82°) de la fase bcc-Fe. D'aquesta manera s'obté la mitja de la grandària en tres direccions cristal·logràfiques diferents. El resultat d'aquests càlculs és:

Temps de mòlta	DCD SPEX0 (nm)	DCD SPEX1 (nm)
0	227	193
10	10,3	12,5
20	6,9	8,3
40	5,5	7,6
80	5,1	7,5

Taula 5.3.2.2. Taula de l'evolució del DCD mostres de el SPEX

Un cop finalitzades les 80 hores de mòlta, s'han produït mostres amb una grandària cristal·lina d'entre 5-8 nm. La grandària cristal·lina s'ha anat reduint amb el temps de mòlta.

També s'han ajustat els difractogrames pel mètode de Rietveld. Els resultats dels paràmetres per la fase bcc-Fe(Nb,B) són els següents:

Tipus de mostra	Hores de mòlta	$\langle L \rangle$ (nm)	Índex de microdeformacions $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)	$\langle a \rangle$ (nm)
SPEX0	0	293,5 ± 9,1	0,031 ± 0,002	0,2867 ± 0,0001
	10	17,4 ± 0,4	0,436 ± 0,016	0,2873 ± 0,0002
	20	13,4 ± 0,5	0,633 ± 0,026	0,2877 ± 0,0001
	40	9,4 ± 0,2	0,655 ± 0,024	0,2882 ± 0,0001
	80	7,9 ± 0,1	0,650 ± 0,002	0,2884 ± 0,0001
SPEX1	0	211,5 ± 5,6	0,015 ± 0,005	0,2867 ± 0,0001
	10	21,8 ± 0,1	0,353 ± 0,009	0,2868 ± 0,0001
	20	16,7 ± 0,5	0,557 ± 0,018	0,2873 ± 0,0001
	40	16,1 ± 0,3	0,680 ± 0,011	0,2878 ± 0,0001
	80	16,6 ± 0,4	0,687 ± 0,001	0,2871 ± 0,0001

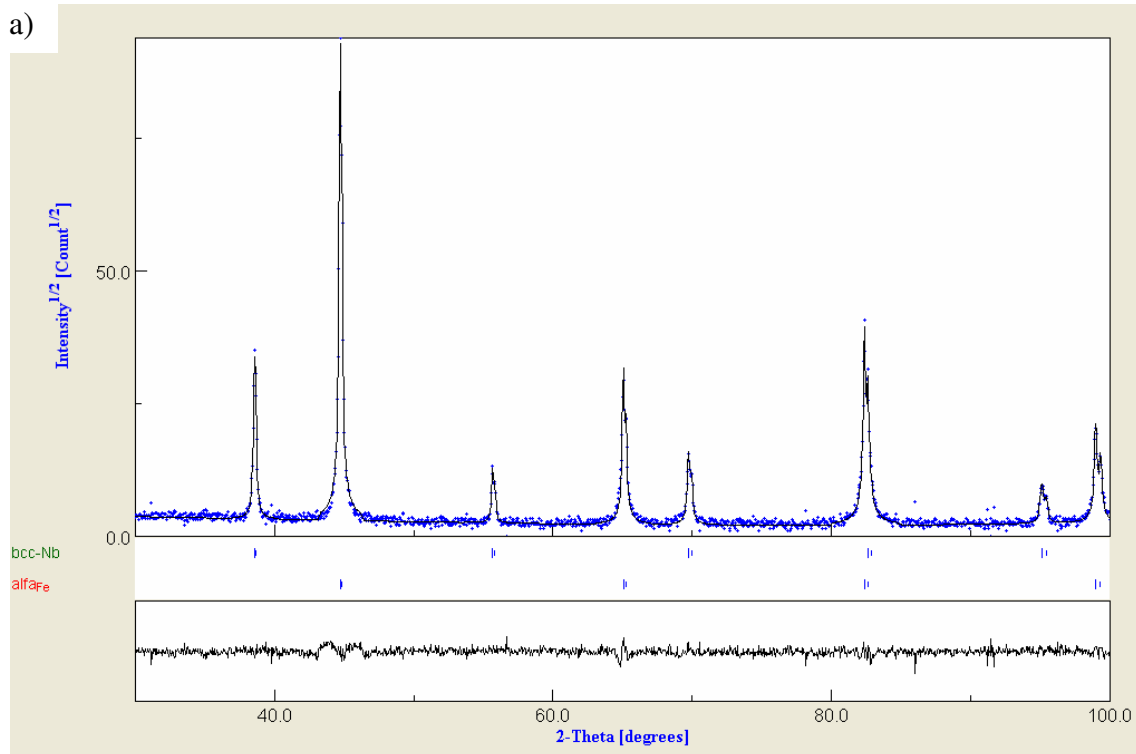
Taula 5.3.2.3. Paràmetres microestructurals ajustos per Rietveld

La grandària cristal·lina té un doble comportament. A l'inici del procés (fins les 10 hores), es produeix un decreixement molt ràpid de la mida dels grans. És en aquesta etapa en què es produeix un refinament molt important de la grandària cristal·lina i es passa del rang micromètric al rang nanomètric. A partir de les 10 hores, per ambdues mostres, la grandària de gra segueix disminuint però a un ritme molt inferior. Per la mostra SPEX1 (que conté coure) la grandària fins i tot augmenta al voltant d'un 2,9 % respecte la mida dels grans de la mostra amb 40 hores de mòlta. Per tant, el coure equilibra la soldadura en fred amb la fragmentació a partir de les 20 hores de mòlta. L'increment de la grandària cristal·lina, durant el procés de mòlta, també es produeix en aliatges Fe-Nb-Zr-B-Cu, amb un 1% de Cu (Chiriac H, 1999). Aquest creixement s'atribueix normalment a la formació d'una nova fase. Cal destacar que la grandària final de les partícules per la mostra SPEX1 és més del doble de la grandària de la mostra SPEX0, probablement atribuïble a la superior ductilitat del coure (%EL_{Cu}=68%) L'índex de microdeformacions augmenta amb el temps de mòlta. El seu comportament també es pot diferenciar en dues etapes, la primera és un creixement molt ràpid de l'índex, aquest creixement es dona des de les 0 hores fins a les 20 o 40 hores depenent de la mostra. Aquest efecte es deu a la formació de les fronteres de gra. A

partir d'aquest temps l'índex esdevé constant, tot i que la grandària dels grans encara pot créixer. Aquest fet pot ser causat per la rotació dels nanocristalls que poden situar-se en posicions menys tensionades i així disminuir l'índex.

L'evolució del paràmetre de cel·la és diferent per ambdues mostres. Nogensmenys l'inici del procés de molturació és igual per ambdues mostres. Es produeix un augment del paràmetre de cel·la, fet que indica que s'està formant una solució sòlida amb la difusió de diversos elements en posicions substitucionals i/o intersticials. Per la mostra amb coure (SPEX1) en passar de les 40 a les 80 hores de mòlta, es produeix un decreixement del paràmetre de cel·la, possiblement provocat per la formació o separació d'un entorn cristal·logràfic diferent, tal vegada afavorit per la presència de coure.

A continuació, a tall d'exemple, es mostra uns ajustos per Rietveld de mostres produïdes amb el SPEX:



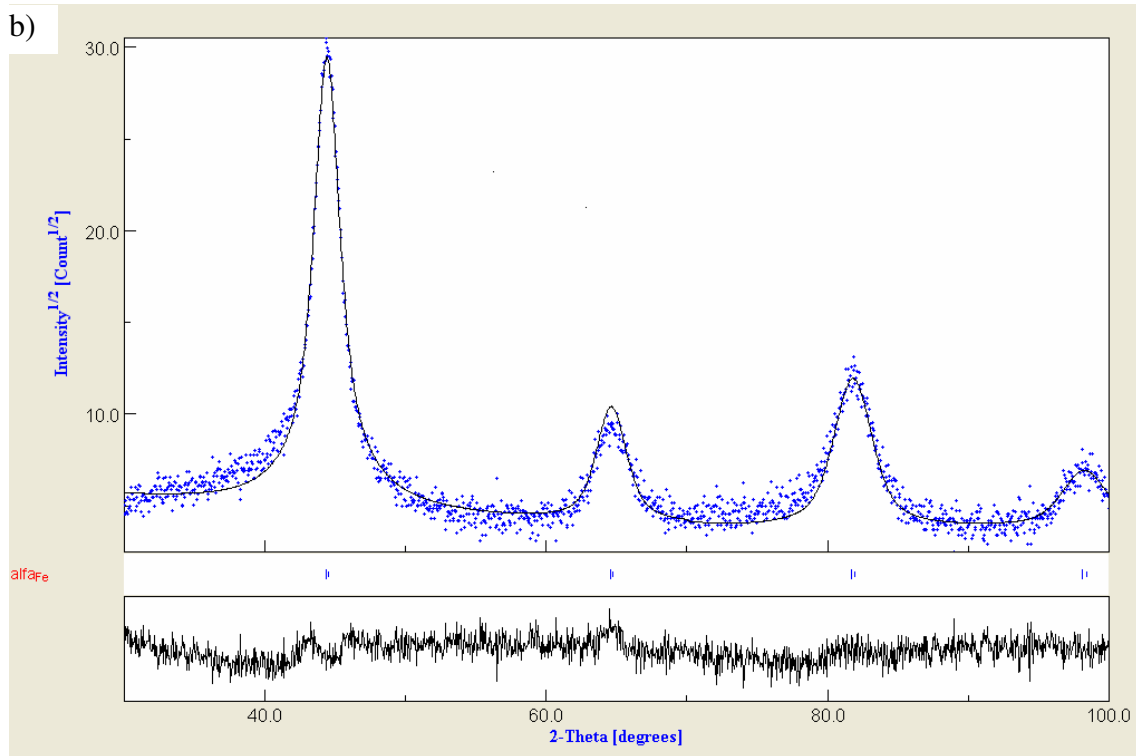


Fig. 5.3.2.3. Ajust per Rietveld mostra SPEX0 amb a) 0 hores de mòlta, b) 80 hores de mòlta

L'ajust de les mostres amb 0 hores de mòlta s'ha realitzat amb una fase bcc-Nb i una bcc-Fe. Els pics principals de la fase bcc-Fe tenen algun petit problema d'ajust a la part superior del pic, tot i que es pot considerar que l'ajust és correcte. L'ajust per la mostra amb 80 hores de mòlta, també és correcte.

5.3.2.1. Mostres tractades tèrmicament

Per la mostra SPEX0 s'han realitzat diferents tractaments dinàmics a 10 K/min amb una temperatura final de tractament de 448, 673 i 873 K. Les temperatures finals han estat seleccionades a partir de les temperatures d'inici dels processos mesurats en els termogrames obtinguts amb escalfaments dinàmics a 10 K/min. Per aquesta raó s'ha escalfat una sola vegada per temperatura per tal d'analitzar les mostres resultants del tractament per XRD i descartar possibles formacions de noves fases. Aquests tractaments han estat realitzats en atmosfera d'argó per tal d'evitar l'oxidació de les mostres. Els difractogrames obtinguts es mostren a la següent figura:

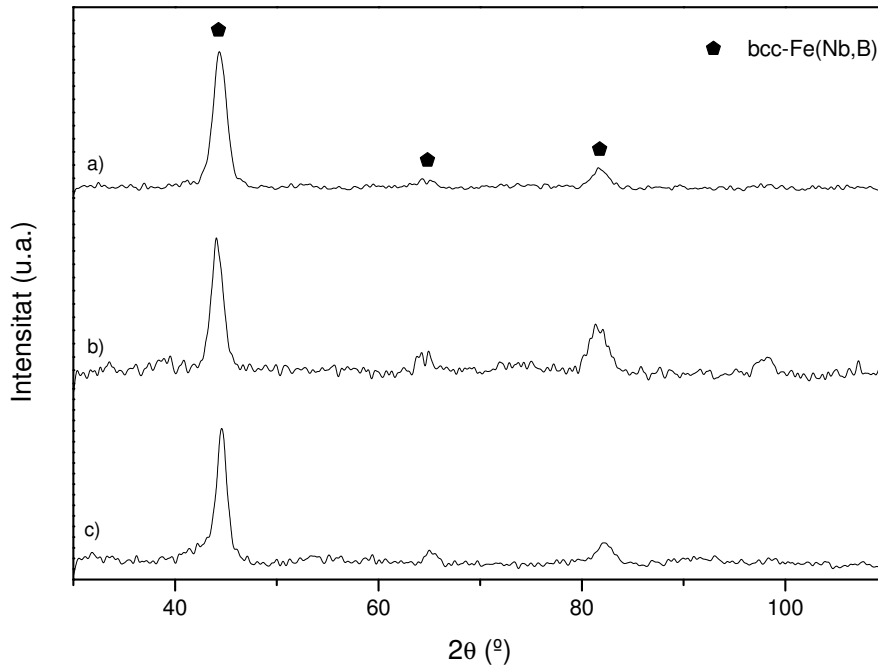


Fig. 5.3.2.1.1. Difractogrames mostra SPEX0 tractades dinàmicament amb $\beta = 10$ K/min: a) tractament fins a 448 K, b) tractament fins a 673 K, c) tractament fins a 873 K

La fase present que s'identifica amb claredat a la figura anterior és la solució sòlida de ferro. No s'observa la presència de cap altre fase per a qualsevol de les temperatures a les que s'ha fet el tractament.

S'han realitzat altres tractaments tèrmics a les mostres de 80 hores. El procediment emprat és el mateix que en les mostres produïdes amb el P7. Els tractaments aplicats són tractaments isoterms a 873 K i a 1173 K durant una hora en atmosfera d'argó.

S'han identificat diferents fases que apareixen en les mostres, aquestes fases es resumeixen a la taula següent:

Tractament aplicat	Fases SPEX0	Fases SPEX1
Sense tractar	bcc – Fe(Nb,B)	bcc – Fe(Nb,B)
Isotèrmic 873 K durant 1 hora	bcc – Fe(Nb,B)	bcc – Fe(Nb,B)
		po - Fe(NbO ₃) ₂
Isotèrmic 1173 K durant 1 hora	bcc – Fe(Nb,B)	bcc – Fe(Nb,B)
	bcc – Nb	po - Fe(NbO ₃) ₂
	po – FeB	hcp – Fe ₄ Nb ₂ O ₉

Taula 5.3.2.1.1. Fases identificades per diferents tractaments tèrmics mostres de 80 hores

La fase principal identificada posteriorment als tractaments tèrmics ha estat, bàsicament, la mateixa solució sòlida que ja era present en les mostres sense tractar. Per la mostra sense coure (SPEX0) tractada a alta temperatura (1173 K), s'ha identificat el pic principal de la fase bcc-Nb i el de la fase po-FeB (d'estructura ortoròmbica primitiva). La resta de pics d'aquestes fases no es poden distingir del soroll de fons, per tant és solsament una possibilitat la presència d'aquestes fases. Per la mostra amb coure (SPEX1), s'han identificat una sèrie d'òxids de ferro-niobi amb diferents estructures. El procediment emprat en fer el tractament tèrmic és el mateix que l'aplicat a la mostra SPEX0, per tant la formació d'aquests òxids seria, probablement, afavorida per la inclusió de coure en la mostra. En la bibliografia, per mostres Fe-Co-Nb-Si-B, l'addició de coure també afavoreix l'oxidació (May J.E, 2003)

A continuació es mostren els difractogrames comparats per a les mostres SPEX0 i SPEX1 abans i després de sotmetre'ls als corresponents tractaments tèrmics:

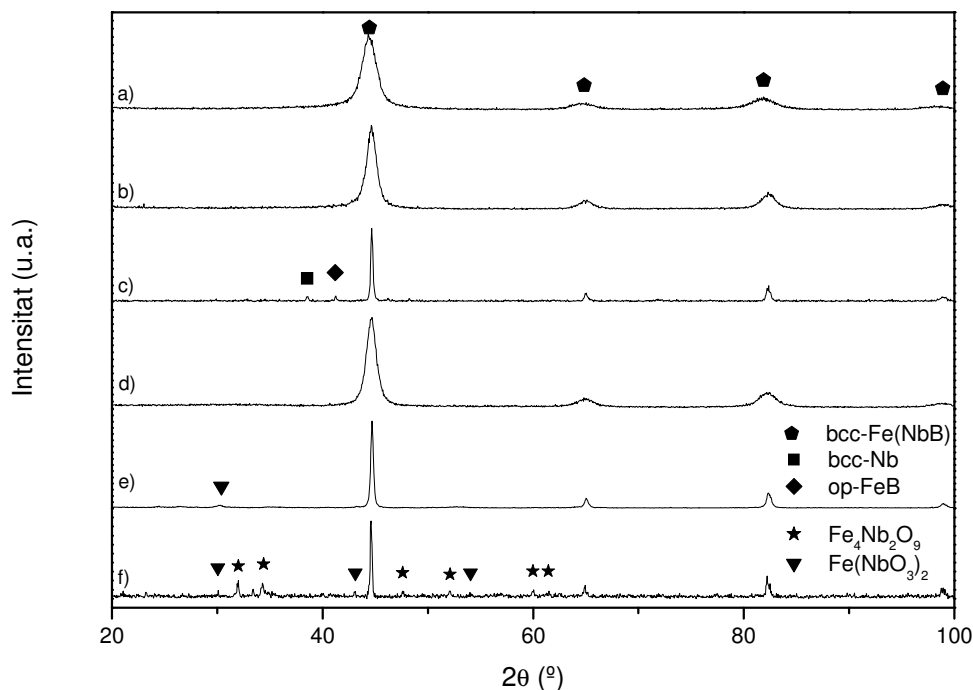


Fig. 5.3.2.1.2. Difractogrames mostres SPEX sense i tractades isotèrmicament a) SPEX0 sense tractar, b) SPEX0 iso-873 K, c) SPEX0 iso-1173, d) SPEX1 sense tractar, e) SPEX1 iso-873 K, f) SPEX1 iso-1173 K

A la figura anterior es pot veure com, apart d'aparèixer noves fases, els pics, en aplicar els tractaments tèrmics, disminueixen la seva amplada. Per tant es pot deduir que en aplicar els tractaments tèrmics, es produeix un alliberament de tensions i el creixement cristal·lí de la solució sòlida preexistent.

S'han ajustat els pics de la solució sòlida mitjançant lorentzianes per tal de calcular el domini coherent de difracció. Els resultats obtinguts per ambdues fases són els següents:

Pic principal fase	Tractament	DCD SPEX0	DCD SPEX1
bcc – Fe(Nb,B)	Sense tractar	5,1	7,5
	Iso 873 K	8,4	60,4
	Iso 1173 K	104,7	364,6

Taula 5.3.2.1.2. DCD calculat per Scherrer de les mostres SPEX abans i després del tractament tèrmic

També s'han ajustat els difractogrames de les mostres mitjançant el mètode de Rietveld. Els paràmetres microcristal·lins resultants dels ajustos de la fase principal es mostren a la taula següent:

Fase mostra	Tractament	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)	$\langle a \rangle$ (nm)
bcc-Fe(Nb,B) SPEX0	Sense tractar	7,9 ± 0,1	0,650 ± 0,002	0,2884 ± 0,0001
	Iso 873 K	11,9 ± 0,1	0,385 ± 0,018	0,2870 ± 0,0001
	Iso 1173 K	79,3 ± 4,4	0,057 ± 0,018	0,2869 ± 0,0001
bcc-Fe(Nb.B) SPEX1	Sense tractar	16,6 ± 0,4	0,687 ± 0,001	0,2871 ± 0,0001
	Iso 873 K	74,0 ± 1,7	0,103 ± 0,006	0,2868 ± 0,0001
	Iso 1173 K	171,8 ± 28,6	0,031 ± 0,020	0,2868 ± 0,0001

Taula 5.3.2.1.3. Paràmetres d'ajust Rietveld per les mostres amb zirconi abans i després del tractament tèrmic

Tant per Scherrer, com mitjançant el mètode de Rietveld es produeix un creixement de la grandària dels cristalls corresponents a la solució sòlida de ferro. L'índex de microdeformacions disminueix arribant a valors de l'ordre de l'índex dels precursors emprats en procés de producció dels aliatges. El paràmetre de cel·la també disminueix a mesura que s'incrementa la temperatura del tractament isoterm i per tant es produeix una separació dels elements que componen la solució sòlida.

El creixement cristal·lí total (en % relatiu a la grandària inicial), si es consideren ambdós tractaments, és lleugerament superior per la mostra SPEX1. Si només es té en compte el tractament fins a 873 K, el creixement és molt més important per la mostra SPEX1. Probablement, en la mostra SPEX0 tractada a 873 K s'està formant una nova fase. Malgrat no es pugui identificar la fase formada del material resultant d'aquest tractament a 873 K, si que ja s'arriba a identificar pel tractament a 1173 K en què els grans corresponents a aquesta fase ja han crescut també lleugerament. Aquesta fase és probablement la bcc-Nb. Una vegada ja s'han separat els elements introduïts en l'estructura del ferro durant l'aliatge mecànic, es produeix el creixement cristal·lí, tant de fases noves com de fases preexistents. Aquest creixement és a un ritme molt més important que el produït per l'anterior tractament a inferior temperatura.

Per la mostra SPEX1, no és una mostra tant homogènia amb una sola fase ja que el paràmetre de cel·la gairebé no disminueix. Bàsicament, es produeix creixement cristal·lí, tant de la solució sòlida de ferro, com d'òxids minoritaris que per la mostra sense tractar no havien estat detectats. Aquest creixement comporta la reducció de defectes que disminueixen l'índex de microdeformacions.

5.3.3. Anàlisi per TMS de les mostres produïdes amb el SPEX

Les mostres amb 80 hores de mòlta produïdes amb el SPEX també han estat analitzades per espectroscòpia Mössbauer de transmissió. El procediment és anàleg a les mostres anteriors i s'han ajustat els espectres amb diferents contribucions ferromagnètiques i paramagnètiques. La fase majoritària, en totes les mostres, és la corresponent a la fase bcc-Fe. La mostra SPEX0 s'ha ajustat amb un únic sextet corresponent a una solució sòlida de la fase bcc-Fe(Nb,B). Per la mostra SPEX1, a la contribució de la fase α -Fe, s'hi ha afegit la contribució d'una distribució corresponent a possibles òxids mixtes. Aquesta contribució corresponent a l'ió Fe^{2+} , presenta forma de doblet en el cas d'un òxid paramagnètic. És a dir, amb una quantitat reduïda de ferro i per tant, probablement, és un òxid majoritàriament de niobi. Aquests dues contribucions es mostren els ajustos realitzats a la figura següent:

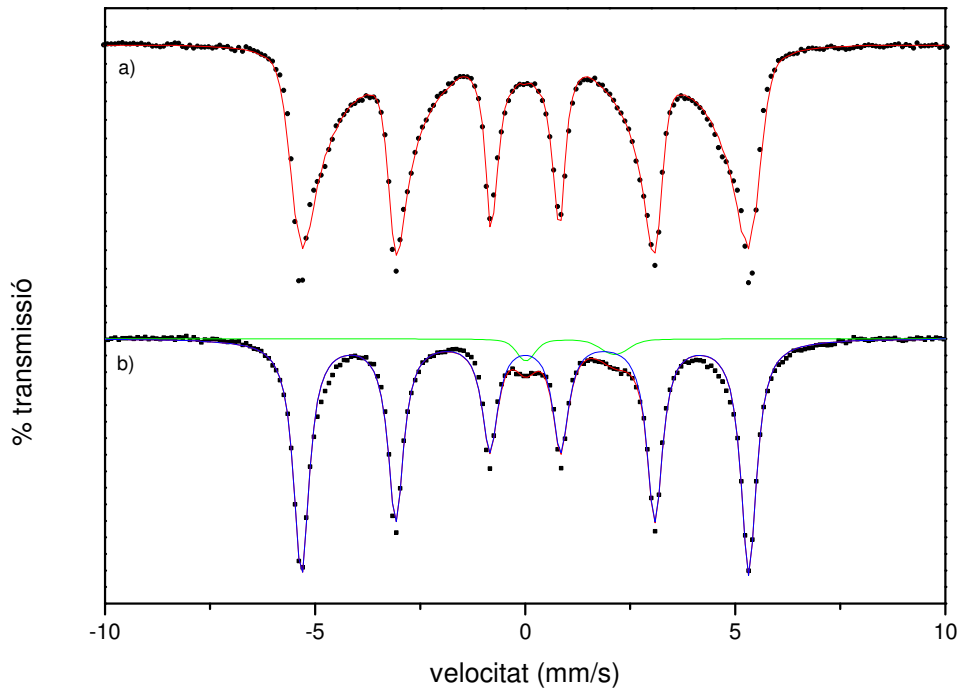


Fig. 5.3.3.1. Espectres Mössbauer de transmissió mostres amb 80 hores de mòlta.
a) Mostra SPEX0, b) Mostra SPEX1

D'aquests resultats es pot dependre que si bé l'addició de coure afavoreix la nucleació de fases cristal·lines, també afavoreix l'aparició d'òxids en les mostres tot i que la inclusió de coure no superi el 1% atòmic. Aquest fet es pot justificar per la reduïda o nul·la solubilitat del coure en el ferro que afavoreix la nucleació heterogènia de noves fases. La disponibilitat d'oxigen durant el procés de mòlta degut a una atmosfera poc estanca, no impedeix la formació de l'òxid. A continuació es mostra la taula amb els paràmetres d'ajust obtinguts:

Mostra	Fase ajustada	ABHF (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
SPEX0	bcc-Fe	28,87 (0,03)	-0,099 (0,002)	-0,005 (0,003)
SPEX1	Fe2+	- -	0,977 (0,058)	2,116 (0,071)
	bcc-Fe	32,97 (0,00)	-0,100 (0,000)	-0,005 (0,001)

Mostra	Fase ajustada	A13	A23
SPEX0	bcc-Fe	3,00	2,03 (0,01)
SPEX1	Fe2+	- -	- -
	bcc-Fe	2,12 (0,02)	1,64 (0,01)

Taula 5.3.3.1. Paràmetres hiperfins de les mostres SPEX amb 80 hores de mòlta

Arrel dels paràmetres hiperfins obtinguts, es pot afirmar que la mostra SPEX0 presenta una estructura de solució sòlida heterogènia amb una quantitat important de niobi i bor en la seva estructura. Aquesta afirmació es fonamenta en què el camp magnètic hiperfí promig (ABHF) de la mostra SPEX0 és de 28,87 T, força allunyat del ABHF de la fase α -Fe pura, que presenta el pic del camp magnètic hiperfí als 33,1 T. La distribució dels camps magnètics hiperfins es pot veure a la gràfica següent:

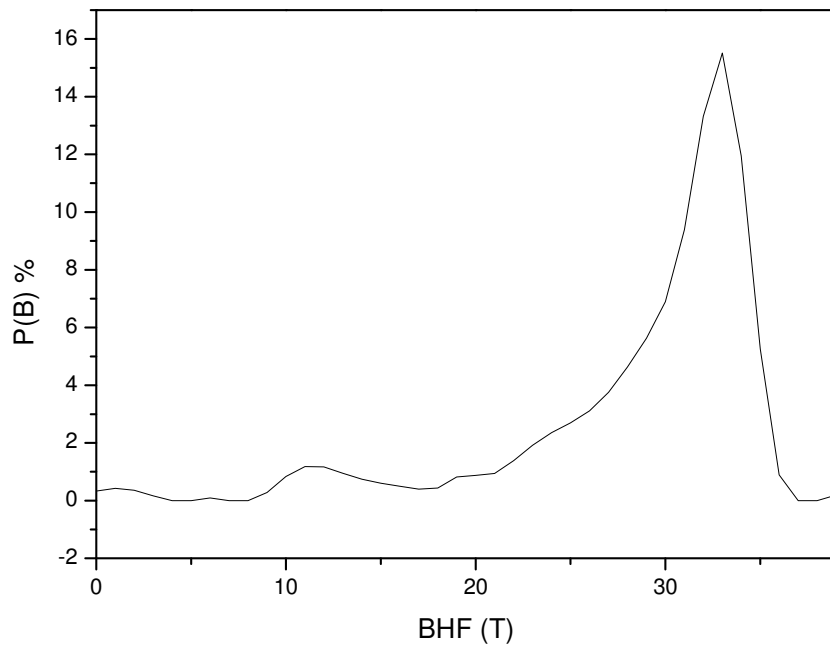


Fig. 5.3.3.2. Distribució de camp magnètic hiperfí de la mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta

La mostra SPEX1 s'acosta més al valor promig de camp magnètic hiperfí de la fase α -Fe, per tant presenta una fase bcc-Fe, que tot i que és possible que tingui elements com el niobi, el bor o el coure en la seva estructura, aquestes quantitats són en menor proporció a les detectades en la mostra SPEX0. En la mostra SPEX1, els possibles òxids trobats per TMS, no han estat detectats per XRD perquè aquests òxids són presents d'una forma molt minoritària i és difícil determinar-ne la fracció molar. Aquest fet pot ser degut a que aquestes fases tendeixen a ser molt col·loïdals. Per aquesta mostra no s'ha fet un ajust de la distribució de camps magnètics hiperfins, sinó que s'ha ajustat el desplaçament quadrupolar per la presència d'òxids. La gràfica corresponent a aquesta distribució es mostra a continuació:

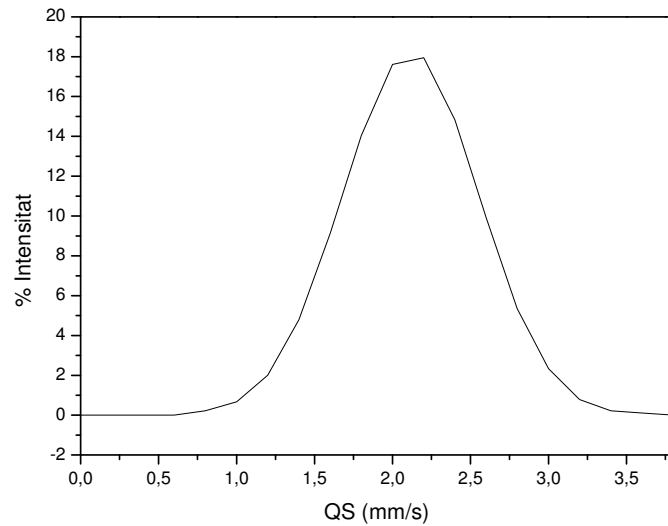


Fig. 5.3.3.3. Distribució del desplaçament quadrupolar magnètic de la fase Fe^{2+} per a la mostra SPEX1 amb 80 hores de mòlta

5.3.4. Microscòpia electrònica de les mostres produïdes amb el SPEX

Per les mostres SPEX0, SPEX s'han realitzat observacions de microscòpia electrònica tant de transmissió com de rastreig. Els procediments emprats són els mateixos que els emprats per les mostres produïdes amb el P7.

5.3.4.1. SEM de les mostres produïdes amb el SPEX

Algunes de les micrografies obtingudes per les mostres SPEX0 i SPEX1 molturades durant 80 hores es mostren a continuació a tall d'exemple:

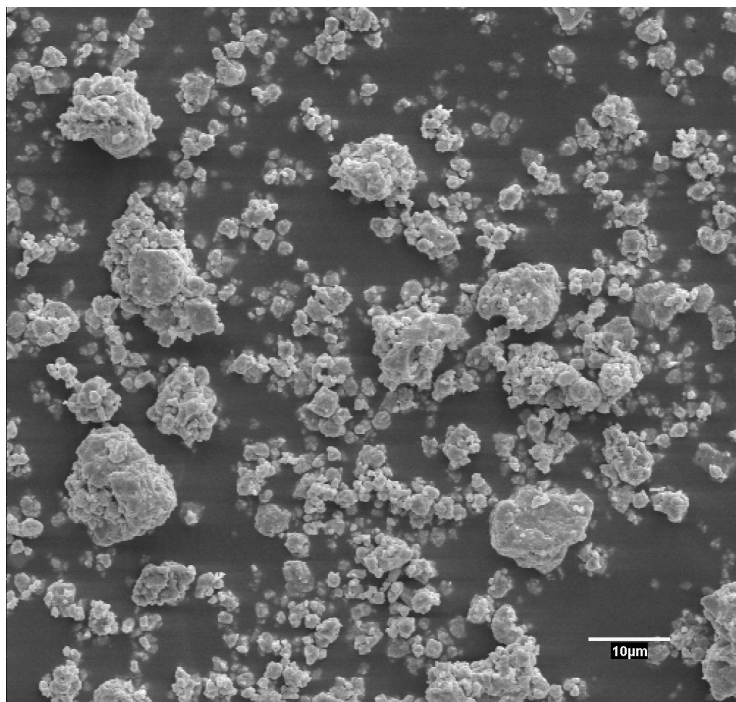


Fig.5.3.4.1.1. Micrografia de la mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta

La micrografia obtinguda per la mostra SPEX0 és molt semblant a les obtingudes per les mostres produïdes amb el P7. Les partícules de pols presenten una distribució inhomogènia pel que fa a la seva grandària. Existeixen partícules que són conglomerats d'altres partícules més petites. La naturalesa de la tècnica de producció i dels elements utilitzats els confereix un aspecte rugós que habitualment s'ha anomenat "cabbage structure".

Les micrografies de la mostra SPEX1 no difereixen gaire, pel que fa al seu aspecte, de les obtingudes per el SPEX0. Tot seguit es mostra una micrografia de la mostra SPEX1:

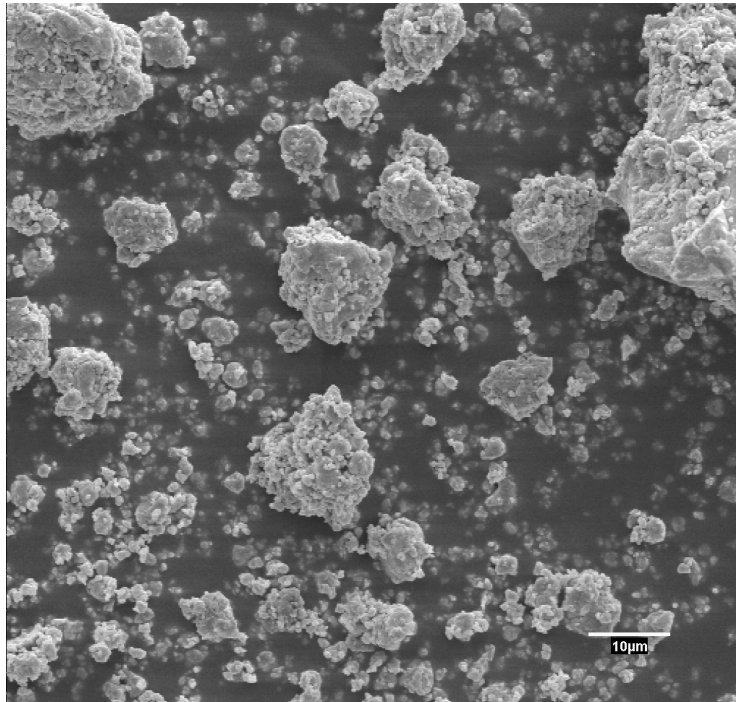


Fig.5.3.4.1.2. Micrografia de la mostra SPEX1 amb 80 hores de mòlta

Les micrografies per la mostra SPEX1 mostren la mateixa distribució inhomogènia de grandàries de les partícules, però en aquest cas les partícules de major mida presenten una grandària sensiblement superior. Per XRD la grandària cristal·lina també és superior per la mostra SPEX1.

5.3.4.2. TEM de les mostres produïdes amb el SPEX

Les mostres produïdes amb el SPEX han estat analitzades amb el procediment habitual que s'ha emprat per l'observació per microscòpia electrònica de transmissió, tant pel que fa a la preparació de la mostra com per la cal·libració de l'aparell i l'energia del feix emprat.... El mode d'observació ha estat altra vegada EFTEM mode, el mateix

emprat per la mostra amb niobi produïda amb el P7. Aquest mode té clares avantatges sobre el mode normal ja que no s'ha de tenir en compte la magnificació extra introduïda per la càmera.

Algunes de les micrografies de camp clar obtingudes per les mostres produïdes amb el SPEX es mostren a continuació:

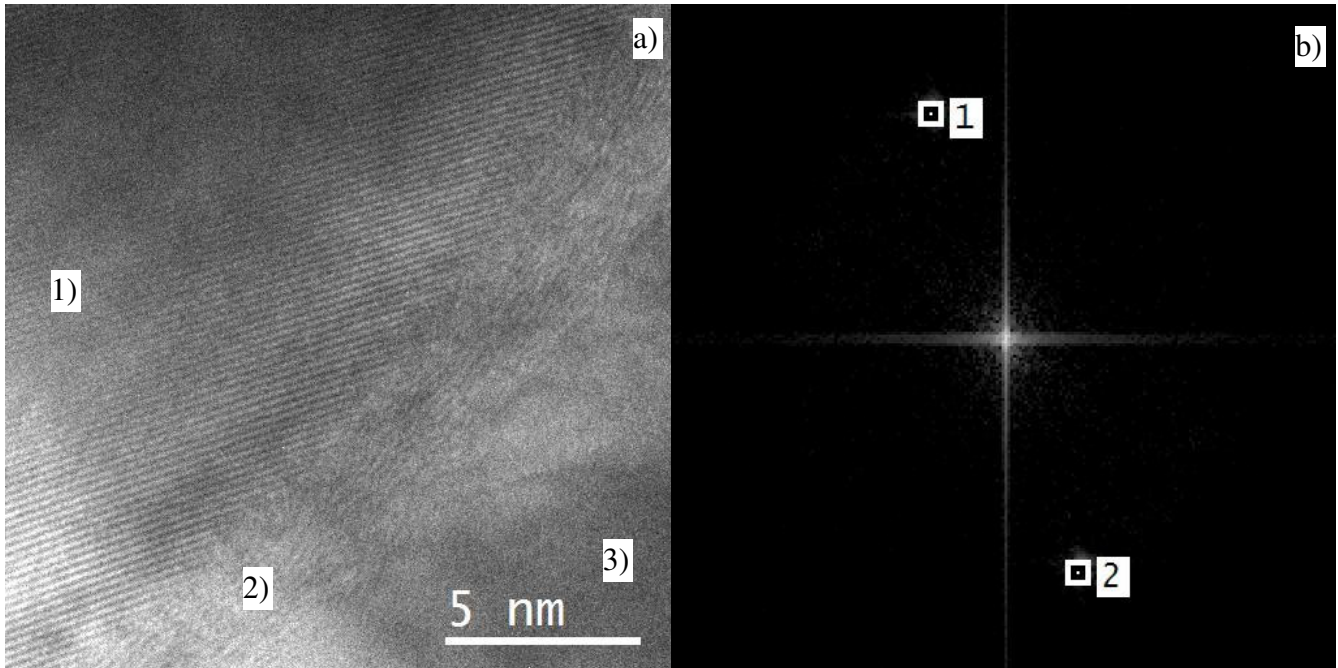


Fig. 5.3.4.2.1. a) Micrografia TEM BF6 de la mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta amb alguns nanocristalls seleccionats b) TF de la micrografia BF6

Les mostres produïdes amb el SPEX es caracteritzen per l'obtenció d'alguns nanocristalls de mida superior als 20 nm. En aquest cas s'observa una gran regió ordenada (zona 1 de la micrografia) en que s'observen els plans cristal·logràfics de la fase present. Aquesta regió no es pot mesurar doncs en les micrografies obtingudes no es pot observar la totalitat de la mateixa. Per aquestes micrografies s'observa la frontera de gra (zona 2 de la micrografia) que apareix entre la part cristal·lina, aquesta frontera de gra té un gruix d'uns 2,5 nm. La frontera de gra separa la zona cristal·lina i una zona que sembla estar totalment desordenada (zona 3 de la micrografia). La presència d'alguns cristalls grans indica un material amb una gran dispersió de grandàries cristal·lines.

Les transformades de Fourier per les micrografies obtingudes per les mostres produïdes amb el SPEX, en contenir només una única fase, només contenen dos punts. En algunes micrografies apareixen quatre punts (spots) corresponents al segon

ordre de la micrografia. Segons les distàncies interplanars mesurades a partir de les transformades de Fourier s'identifiquen les fases que apareixen a la següent taula:

Micrografia mostra SPEX0 80 hores de mòlta	d_{hkl} (nm) mesurada A partir de la TF	Identificació	
		Pla	fase
BF2	0,1377	(1,1,2)	bcc-Nb
	0,1367	(1,1,2)	bcc-Nb
BF3	0,2048	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2035	(0,1,1)	bcc-Fe
BF4	0,1402	(1,1,2)	bcc-Nb
	0,1392	(1,1,2)	bcc-Nb
BF5	0,1382	(1,1,2)	bcc-Nb
	0,1372	(1,1,2)	bcc-Nb
BF6	0,2080	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2016	(0,1,1)	bcc-Fe
BF7	0,2036	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2046	(0,1,1)	bcc-Fe
BF8	0,2056	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2059	(0,1,1)	bcc-Fe
BF9	0,2035	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2034	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,1020	(0,2,2)	bcc-Fe
	0,1020	(0,2,2)	bcc-Fe
BF10	0,2038	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2034	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,1024	(0,2,2)	bcc-Fe
	0,1023	(0,2,2)	bcc-Fe
BF11	0,2030	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,2032	(0,1,1)	bcc-Fe
	0,1019	(0,2,2)	bcc-Fe
	0,1019	(0,2,2)	bcc-Fe

Taula. 5.3.4.2.1. Identificació dels punts obtinguts per TF d'algunes de les micrografies obtingudes per la mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta

La totalitat de les micrografies emprades a la taula anterior es troben a l'apèndix 2 d'aquest treball. Les fases identificades han estat les corresponents a la bcc-Fe que segons els valors mesurats entre plans són majors que els que s'han referenciat a la taula 5.2.2.4.2.2. per tant suggereix que es la fase present és una solució sòlida de ferro amb els altres elements que conté l'aliatge. Algunes distàncies corresponen a la fase bcc-Nb. Aquesta fase no apareix per XRD però és possible que sigui minoritària tal i com es desprèn de la taula anterior i no hagi estat detectada.

Per la mostra SPEX1 no existeix pràcticament diferència amb l'observat per la SPEX0, s'ha pres una micrografia que ofereix una perspectiva més general dels nanocristalls presents en les mostres.

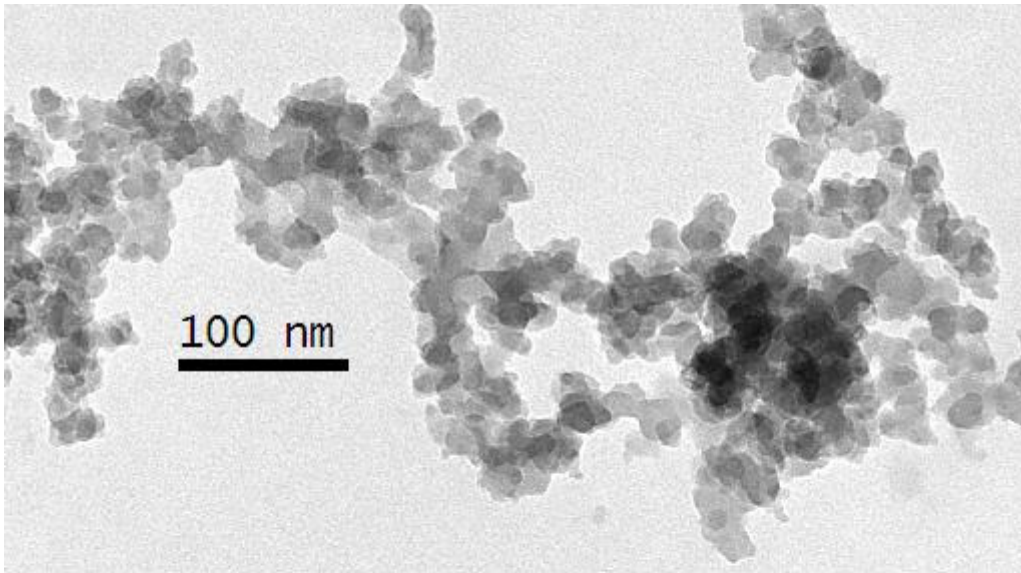


Fig. 5.3.4.2.2. a) Micrografia TEM de la mostra SPEX1 amb 80 hores de mòlta

A la micrografia anterior es mostra que les mostres obtingudes amb el SPEX també contenen nanocristalls d'una mida al voltant dels 5-10 nm.

Capítol 6

Molturació de cintes produïdes per solidificació ràpida

Un dels objectius englobat en el projecte desenvolupat en el grup de recerca és establir una comparativa entre mostres amb una composició similar, produïdes per dues vies de producció diferents, com són:

- a) aliatge mecànic de precursors en forma de pols
- b) aliatge mecànic d'aliatges amorfs prèviament obtinguts per solidificació ràpida.

En el present estudi s'ha procedit, només com un primer pas, a realitzar l'aliatge mecànic dels aliatges prèviament obtinguts per solidificació ràpida. Les mostres produïdes per solidificació ràpida mitjançant la tècnica de la roda freda, presenten una disposició en forma de cinta. L'objectiu específic a mig termini és obtenir materials metàl·lics amorfs i/o nanocristal·lins en forma massissa (o bulk) que després tinguin una aplicació tecnològica adequada. Per tal de produir el material en forma massissa, es parteix del material en forma de cinta i es moltura per obtenir el

material en forma de pols o virutes. En un segon pas, es compacta amb una pressió i temperatura adequada i s'obté el material en forma massissa. En el present treball, es presenten resultats relacionats amb el primer procés: la molturació de cintes. La molturació de cintes es realitza mitjançant el mateix molí que serveix per fer part de l'aliatge mecànic, el P7. S'ha realitzat un estudi de les condicions òptimes per a realitzar aquest procés. El que es pretén és no introduir canvis notables en l'estructura del material i produir aquest procés de la forma més ràpida possible.

6.1. Metodologia

S'han estudiat cintes produïdes pel mètode de la roda freda en atmosfera d'argó (Suñol J.J, 2001). La velocitat de gir de la roda era d'aproximadament 30 m/s, mesura obtinguda mitjançant un estroboscopi. Les composicions nominals, en % atòmic, de les cintes són les següents:

aliatge	Composició nominal (%atòmic)	Fe (%mol)	Fe ₃ P (%mol)	Ni (%mol)	Si (%mol)
Cinta A	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ Si ₆	-	22,2	66,7	11,1
Cinta B	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₀ Si ₁₀	14,3	14,3	57,1	14,3
Cinta C	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₆ Si ₁₄	26,8	7,3	48,8	17,1

Taula 6.1.1. Composició nominal dels aliatges

Per realitzar aquest estudi s'ha seguit la metodologia següent:

- 1) Realitzar un estudi previ de les mostres en forma de cinta per conèixer les propietats tèrmiques (temperatura de cristallització, energies d'activació dels processos ...), abans de molturar-les.
- 2) Molturar les cintes amb el micromolí planetari Pulverisette 7. Es realitzaran diferents processos de mòlta per a cadascuna de les tres mostres a analitzar. Per cada procés de mòlta s'utilitzaran els dos contenidors simultàniament, un amb 4 boles i l'altre amb 7 boles. Si es calcula la raó BPR corresponent a aquesta quantitat de boles és 30:1 i 50:1 respectivament. Tots dos contenidors contindran la mateixa mostra (A, B o C), de manera que per cada mostra es realitzarà la mòlta amb la mateixa intensitat, però BPR diferents. La mostra A serà molturada amb una intensitat de 250 rpm, i les mostres B i

C seran molturades a 350 i 450 rpm respectivament. La durada del procés de molturació serà la necessària per a que les cintes es transformin, segons un criteri preestablert, en forma de pòlvores. El criteri que es farà servir per determinar si les cintes s'han transformat totalment en mostra en forma de pols, serà fer passar la mostra per un sedàs i observar la massa de mostra que no travessa el sedàs. Aquest sedàs tindrà un pas de llum de 0,050 mm i un diàmetre de 203 mm. Es mesurarà la massa de mostra que s'ha quedat en el sedàs ja que d'aquesta manera, tota la resta que falta per a la quantitat total de massa inicial es considera ha traspasat el sedàs, ha quedat adherida a les parets del contenidor, a les boles del contenidor...o també es pot haver perdut durant el procés de manipulació.

Tipus aliatge	Condicions de mòlta		
		<i>Intensitat</i>	<i>BPR</i>
Cinta A	Abans	-	-
	Després	250 rpm	30:1
	Després	250 rpm	50:1
Cinta B	Abans	-	-
	Després	350 rpm	30:1
	Després	350 rpm	50:1
Cinta C	Abans	-	-
	Després	450 rpm	30:1
	Després	450 rpm	50:1

Taula 6.1.2. Condicions de producció de pols

- 3) Realitzar un estudi posterior de les mostres en forma de pols per conèixer les propietats tèrmiques de la pols obtingudes mitjançant DSC i TG, així com les variacions estructural produïdes mitjançant raigs X i espectroscòpia Mössbauer. D'aquesta manera es podrà comprovar la influència que ha tingut el procés de mòlta en l'estructura i propietats de la mostra.

6.2. Resultats

6.2.1. Estudi calorimètric previ

S'han sotmès totes les mostres a un tractament dinàmic, realitzat mitjançant el DSC, per tal de mesurar l'energia absorbida o alliberada per les mostres. Les condicions d'aquest tractament són les següents:

- Temperatura inicial: 323 K
- Temperatura final: 873 K
- Velocitat d'escalfament: 10°C/min
- Atmosfera: 100 ml/min d'argó
- Tipus de Gresol: Alumini

Les corbes de DSC s'han establert amb dos escalfaments consecutius sobre la mateixa mostra, amb el tractament habitual 4.1.1.4. Els resultats, corresponents a la mostra A, d'aquest estudi previ i de les mostres molturades es poden observar a la gràfica següent:

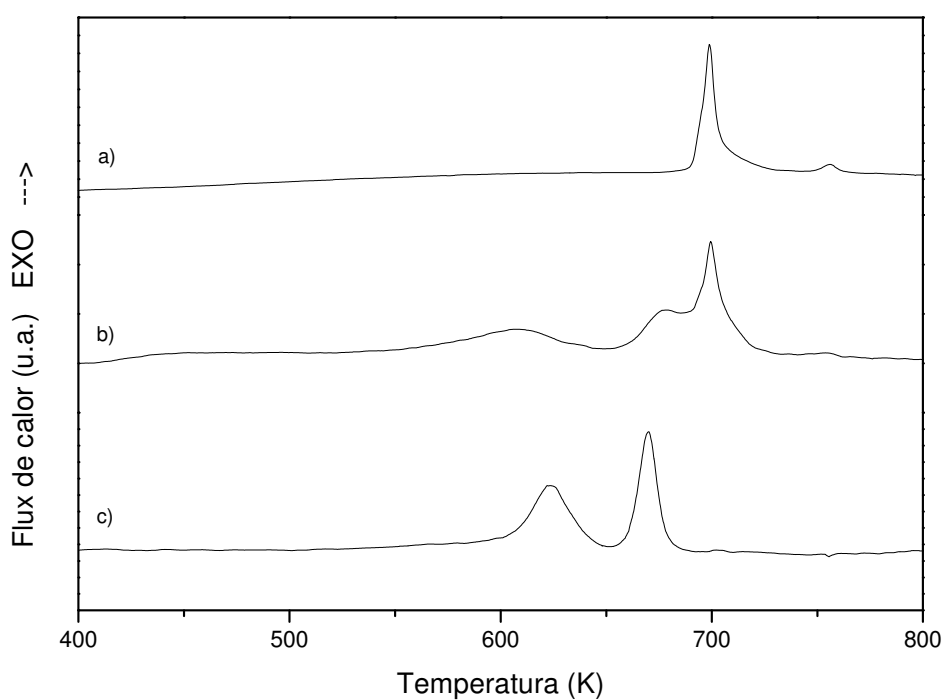


Fig. 6.2.1.1. DSC comparatiu cinta A:

- a) Abans de la molturació
- b) Després de la molturació amb 4 boles a 250 rpm
- c) Després de la molturació amb 7 boles a 250 rpm

Com es pot observar l'estabilitat tèrmica per les cintes molturades disminueix, doncs s'inicia la cristallització d'alguns entorns a temperatures inferiors a les que cristallitzava la cinta sense molturar. Cal remarcar que la forma dels pics que presenta la cinta A no correspon a l'usual dels pics de les mostres produïdes per aliatge mecànic. Els pics són relativament més estrets, i pràcticament, no presenten relaxació estructural típica de les mostres preparades per aliatge mecànic (Mora M.T, 2001). A mesura que es va augmentant la intensitat de mòlta es pot veure a les gràfiques següents que els pics si que presenten una major similitud amb els pics de cristallització propis de l'aliatge mecànic; tal i com es constata a les següents gràfiques:

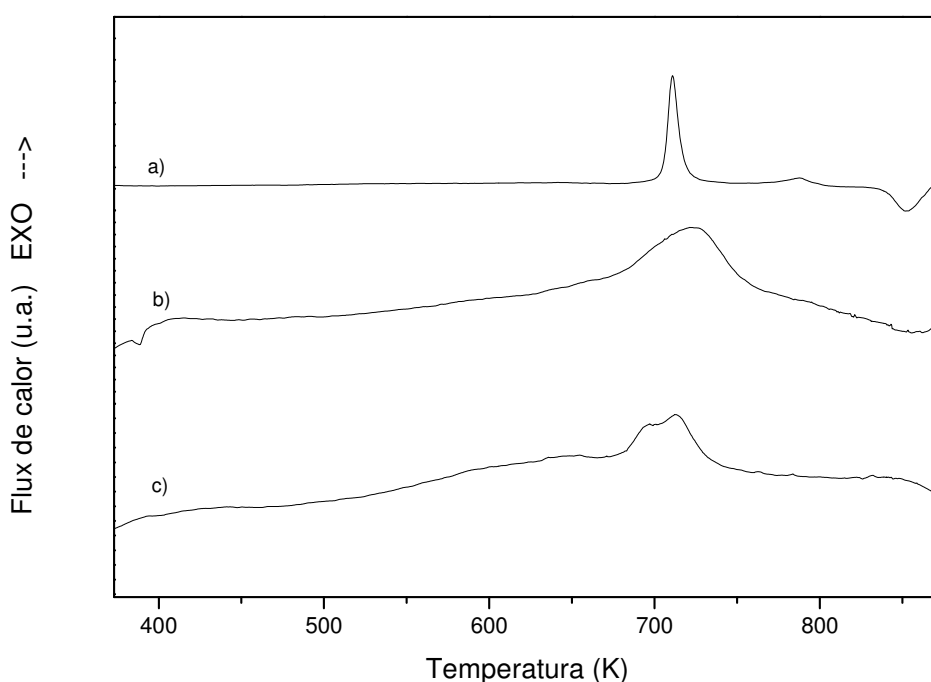


Fig. 6.2.1.2. DSC comparatiu cinta B:

- a) Abans de la molturació
- b) Després de la molturació amb 4 boles a 350 rpm
- c) Després de la molturació amb 7 boles a 350 rpm

Aquesta segona gràfica ja presenta els pics més amples característics de l'aliatge mecànic (Suñol J.J, 2004c) probablement per l'obtenció d'un material menys homogeni, i la relaxació estructural és molt més important que per la cinta A molturada amb una intensitat inferior. El mateix efecte, més accentuat a la mostra molturada amb 7 boles, és pot veure a la gràfica de la cinta C:

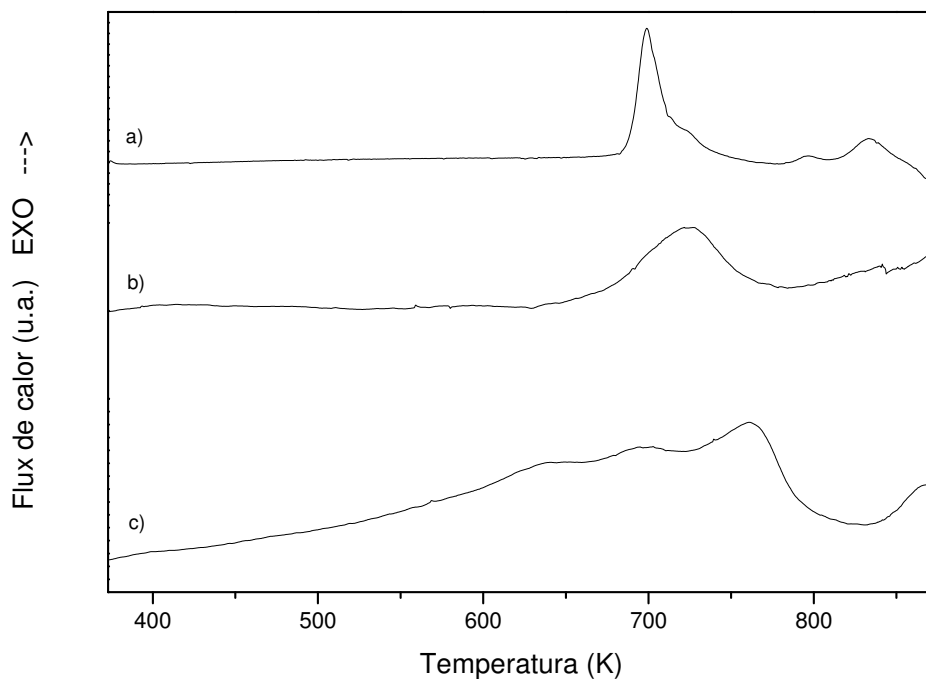


Fig. 6.2.1.3. DSC comparatiu cinta C:

- a) Abans de la molturació
- b) Després de la molturació amb 4 boles a 450 rpm
- c) Després de la molturació amb 7 boles a 450 rpm

Els resultats principals de les cintes analitzades prèviament i posteriorment al procés de molturació es resumeixen a la taula següent:

Tipus aliatge	Condicions de mòlta		ΔH (J/g)	T_{inici} (K)	T_{pic} (K)	
		<i>Intensitat</i>				<i>BPR</i>
Cinta A	Abans	-	-	93,7	687,44	699,5
	Després	250 rpm	30:1	47,6	649,44	670,3
	Després	250 rpm	50:1	28,8	649,89	692,0
Cinta B	Abans	-	-	74,3	701,07	705,6
	Després	350 rpm	30:1	24,1	545,11	723,0
	Després	350 rpm	50:1	22,8	505,12	624,2
Cinta C	Abans	-	-	94,8	682,29	699,5
	Després	450 rpm	30:1	31,6	627,33	772,7
	Després	450 rpm	50:1	-	515,58	769,1

Taula 6.2.1.1. Evolució dels paràmetres calorimètrics amb les condicions de mòlta

La taula 6.2.1.1. conté la temperatura d'inici, deduïda a partir de l'anàlisi de les gràfiques. Es constata que la temperatura d'inici dels processos disminueix després de la molturació i és més important per les mostres produïdes amb un BPR superior. A la temperatura del pic principal, per contra, no es pot apreciar una tendència clara en les experiències realitzades. Existeixen casos en què la temperatura de pic augmenta per després disminuir o al contrari. Aquesta diferència, en comparació amb les temperatures d'inici dóna una idea del canvi en la forma dels pics. L'entalpia associada a cada procés de cristallització és més petita com més intensa sigui la mòlta. També és inferior l'entalpia per les experiències realitzades amb un BPR superior i per tant amb una energia de transformació dels xocs més alta.

S'han sotmès les mostres a termogravimetria amb un tractament en règim dinàmic amb una velocitat d'escalfament de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. S'ha introduït 20 ml/min d'argó tant pel protectiu com pel reactiu. L'objectiu d'aquesta experiència és veure si es produeixen reaccions que impliquin un canvi de massa.

Un exemple del resultat d'aquesta experiència es pot veure a la gràfica següent:

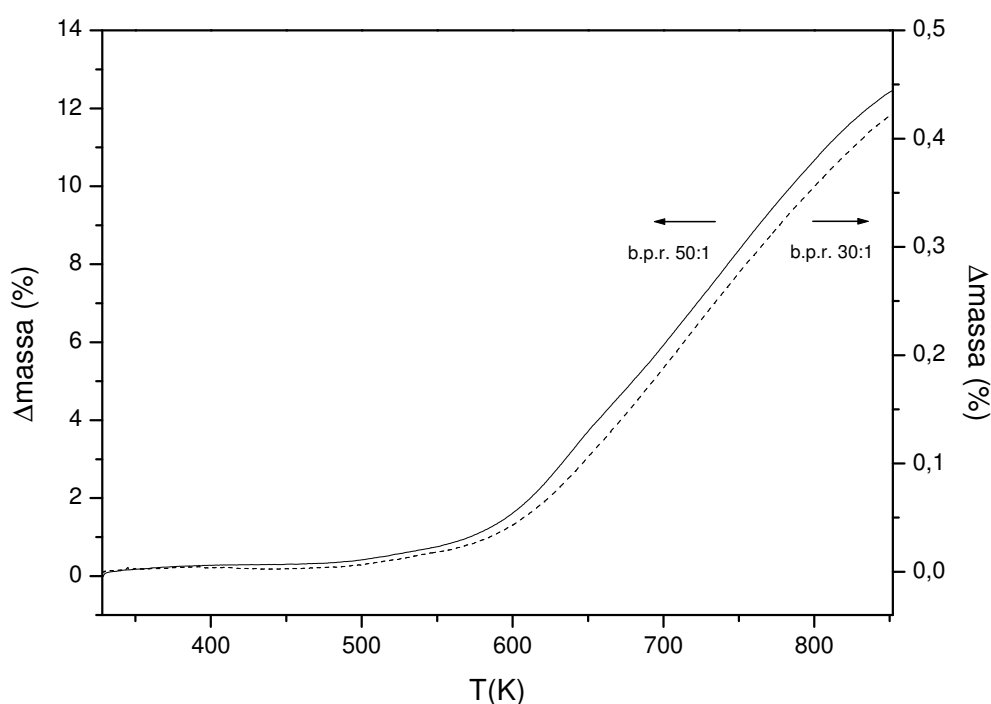


Fig. 6.2.1.4. Gràfic comparatiu dels estudis termogravimètrics per la mostra A molturada a 250 rpm i amb diferent nombre de boles

Per les altres mostres passa un cas semblant al de la figura 6.2.1.4. La mostra que ha estat molturada amb un BPR més alt, és a dir, amb més boles, pateix un increment de massa superior. Una possible explicació d'aquest fet és que l'oxidació que pateixen les cintes durant el tractament tèrmic dinàmic és més gran per les mostres amb BPR alt perquè en contenir més boles, durant la molturació, es produeix una fragmentació superior de les partícules. En ser un procés de mòlta més energètic, es redueixen les dimensions de les partícules produïdes, i per tant la mostra presenta més superfície específica per reaccionar amb l'oxigen residual de l'experiència. La mostra C és la que menys variació de massa s'ha produït, fet afavorit perquè és la mostra que menys temps ha sofert el procés de molturació. La mostra que més variació ha sofert és la mostra A que és la que més temps ha estat molturada.

La presència d'oxigen no ha estat detectada per XRD ja que aquesta tècnica no és prou sensible com per detectar la presència minoritària d'òxids que normalment es produeix només a la superfície de la mostra. Per contra, per EDX, tècnica associada al SEM, s'ha detectat la presència d'oxigen després de la molturació, quan no se n'havia detectat amb anterioritat. Aquesta incorporació de l'oxigen s'ha produït durant el procés de mòlta. També s'ha detectat una presència superior a l'esperada de ferro i de crom (<3%), segurament provenen de les eines de mòlta (boles i contenidor). El problema de l'EDX és que no detecta la presència de Bor i per tant els percentatges que s'obtenen només són indicatius.

6.2.2. Estudi del procés de molturació

La mostra A s'ha molturat durant 24 hores a una intensitat de 250 rpm. Per la mostra B s'ha fet el mateix, però la intensitat de mòlta ha estat de 350 rpm durant 16 hores. Per la mostra C, la intensitat de mòlta ha estat de 450 rpm i el temps de mòlta final de 6 hores. Els resultats obtinguts són a la següent taula:

Temps de mòlta (hores)	% en cinta A Intensitat 250 rpm		% en cinta B Intensitat 350 rpm		% en cinta C Intensitat 450 rpm	
	BPR 50:1	BPR 30:1	BPR 50:1	BPR 30:1	BPR 50:1	BPR 30:1
0,25	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0,50	100,00	99,42	84,96	97,92	98,25	97,24
1	99,85	98,54	73,68	93,91	94,18	95,55
2	94,17	96,79	19,66	89,75	92,14	95,09
4	34,83	80,73	10,60	71,47	10,33	83,44
6	15,10	69,49	7,52	50,52	0,00	5,21
8	7,03	48,91	6,32	21,10	-	-
16	8,52	12,41	2,05	3,12	-	-
24	9,12	9,78	-	-	-	-

Taula 6.2.2.1. Resultats molturació massa

Els resultats de la taula 6.2.2.1. es poden veure d'una forma més clara a la gràfica següent:

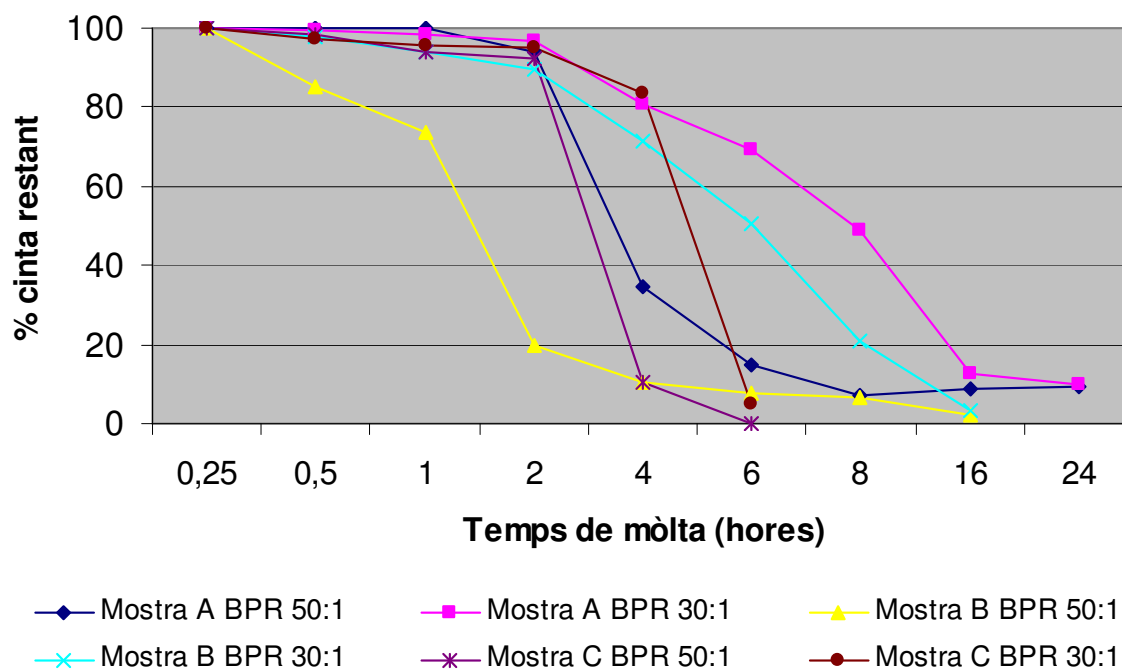


Fig. 6.2.2.1. Evolució del % en forma de cinta per a cada mostra en funció del temps de mòlta

De l'anterior gràfica es pot inferir que les molturacions amb BPR superiors, és a dir, les molturacions realitzades amb 7 boles, transformen, com era d'esperar, amb més rapidesa la cinta en "pols". També es pot inferir que les molturacions realitzades amb una intensitat de mòlta superior també augmenten aquesta velocitat de transformació. Per tant es pot concloure que com més alta sigui l'energia involucrada en la mòlta més ràpid es produeix la transformació i menys temps es necessita per tal de transformar la mostra en forma de cinta, en mostra en forma de pols.

Es pot observar en l'evolució de la cinta A que per el contenidor de boles hi ha un mínim i llavors el % de cinta torna a augmentar, això pot ser degut a que ja estem en la fase estacionària i es produeixen petites fluctuacions degudes als processos de soldadura en fred i fragmentació successius a que es veu sotmesa la mostra.

L'evolució produïda per la molturació de les cintes es pot apreciar en algunes micrografies obtingudes per SEM, en que es pot veure amb detall la morfologia de la mostra molturada mentre es realitza el procés de mòlta. Algunes micrografies a tall d'exemple es mostren a la figura 6.2.2.3.

Tot i la molturació de les cintes, l'estructura del material no pateix un gran canvi i es manté l'estructura amorfa que tenien les cintes. Per tant s'ha aconseguit evitar la cristal·lització mecànica (Yao B, 2001). Aquest fet es pot apreciar a la següent gràfica de XRD que a tall d'exemple es mostra a continuació:

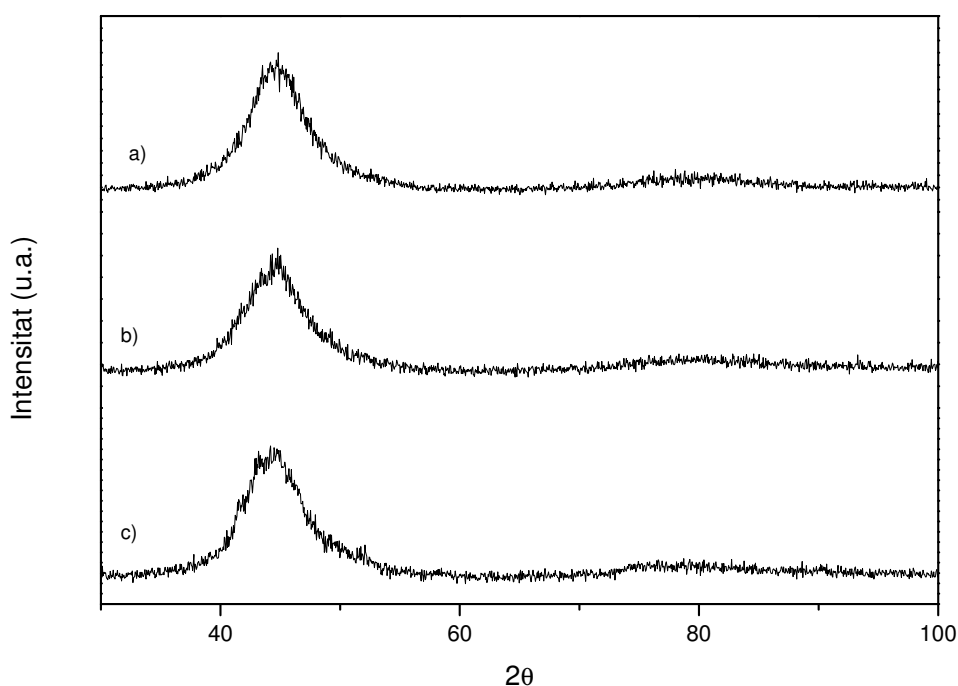


Fig. 6.2.2.2. XRD comparatiu mostra B

- a) Abans de la molturació
- b) Després de la molturació amb 4 boles
- c) Després de la molturació amb 7 boles

Com es pot comprovar no apareix una estructura cristal·lina significativa, el principal que hi apareix són els halos corresponents a l'estructura amorfa. S'ha ajustat amb una gaussiana l'halo principal que està situat a la posició que correspondria al pic principal del α -Fe i s'ha constatat que després de la molturació s'han eixamplat aquests halos. Aquest fet, més que una major amorfització pot estar associat a un material més homogeni.

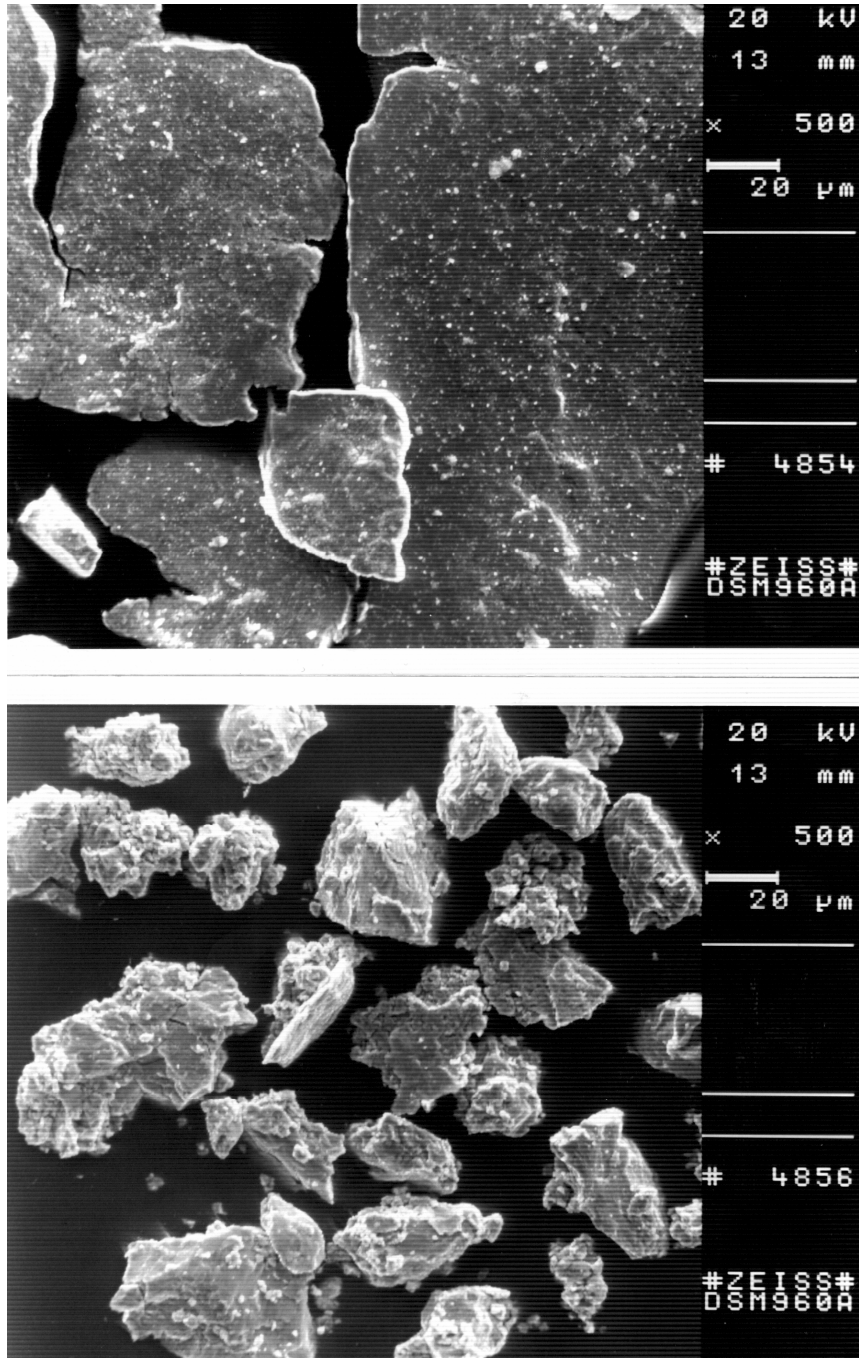
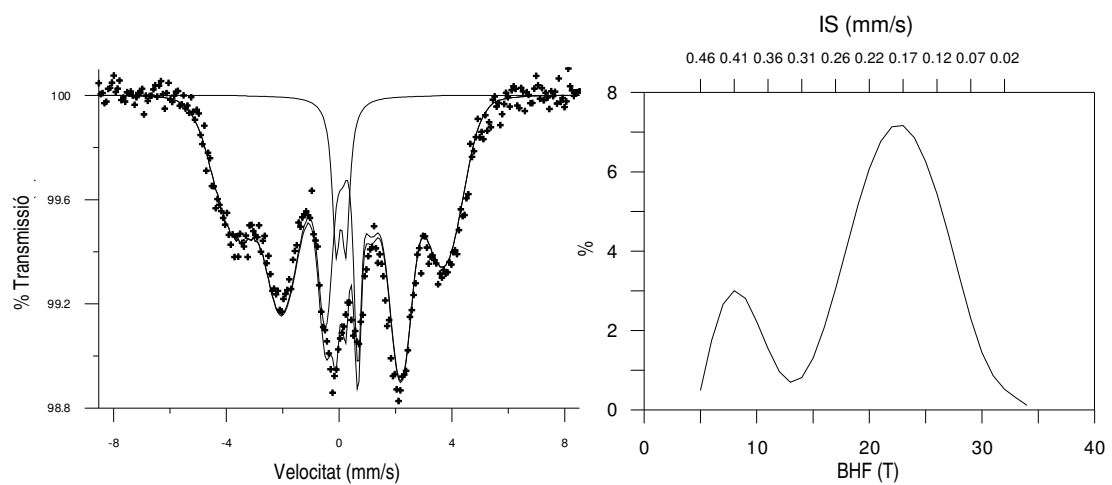


Fig. 6.2.2.3. Micrografia cinta A molturada durant:

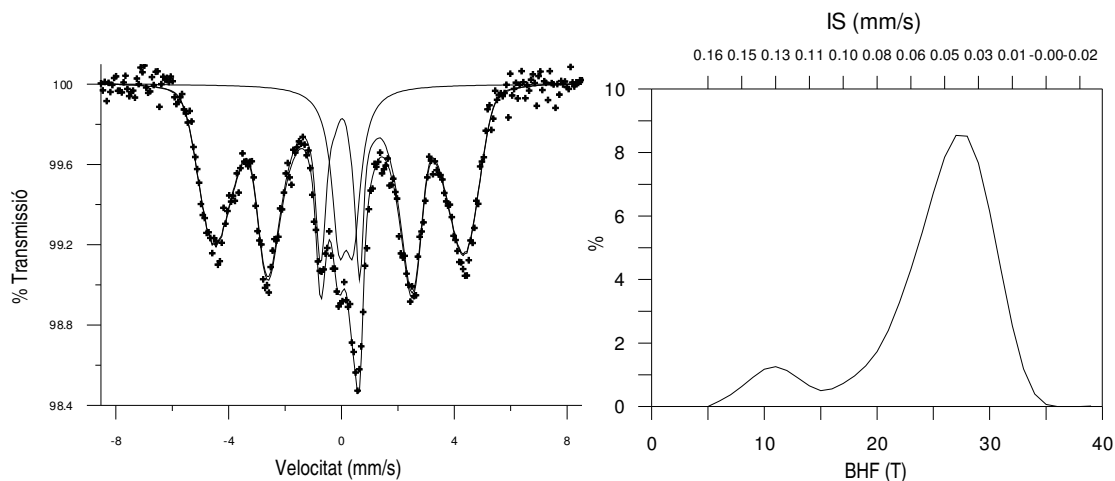
- 1 hora
- 16 hores

Per contrastar els resultats obtinguts per XRD s'ha realitzat un estudi de les mostres després de la molturació per TMS. Per a aquest fi s'ha utilitzat un espectròmetre Mössbauer convencional amb una font radioactiva de ^{57}Co . Per ajustar els pics de transmissió s'ha utilitzat el programa NORMOS[®] (Brand R, 1984).

Les mostres A i B que són les que contenen un contingut més baix de silici ($\%_{\text{Si}}^{\text{A}} = 6$, $\%_{\text{Si}}^{\text{B}} = 10$) s'han ajustat amb dues distribucions, no corresponents a fases purament cristal·lines. Es mostra, a tall d'exemple, les gràfiques dels ajustos realitzats per les mostres molturades amb 4 boles:



a)



b)

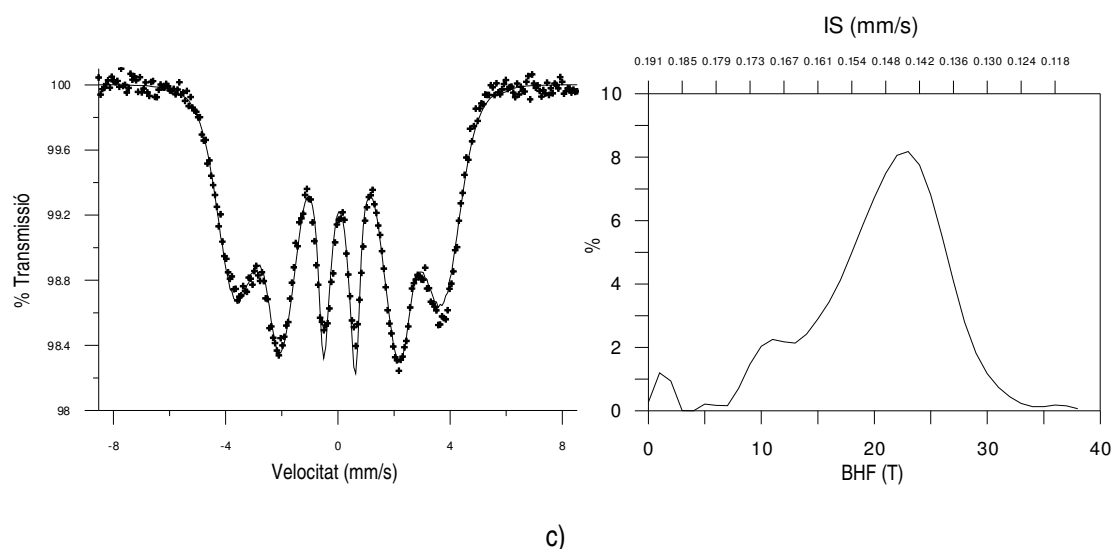


Fig. 6.2.2.4. Ajustos i distribucions hiperfines de les mostres molturades amb 4 boles

- a) Mostra A
- b) Mostra B
- c) Mostra C

Els paràmetres corresponents als ajustos realitzats es poden veure a la taula següent:

Mostra	Nº de boles	Fases presents	ABHF (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	A23	% Fe
A	4	Fe-P desordenada	20.3 (3)	0.200 (1)	-0.053 (9)	2.72 (7)	91.78
		Paramagnètica	-	0.165 (8)	0.347 (8)	-	8.22
A	7	Fe-P desordenada	19.8 (2)	0.200 (1)	-0.052 (6)	2.78 (4)	90.91
		Paramagnètica	-	0.210 (5)	0.365 (7)	-	9.09
B	4	Fe-Ni desordenada	24.9 (5)	0.050 (3)	-0.030 (7)	2.19 (6)	82.38
		Paramagnètica	-	0.265 (9)	0.500 (2)	-	17.62
B	7	Fe-Ni desordenada	23.4 (3)	0.090 (4)	-0.029 (6)	2.09 (3)	93.57
		Paramagnètica	-	0.071 (8)	0.320 (1)	-	6.43
C	4	Fe-P Amorfa	20.3 (9)	0.150 (1)	-0.029 (4)	1.80 (5)	100
		Fe-P Amorfa	20.4 (6)	0.136 (4)	-0.015 (3)	1.95 (4)	100

Taula 6.2.2.2. Taula de paràmetres dels ajustos Mössbauer

Com es pot apreciar per les mostres A i B apareixen dos tipus d'aliatges diferents. Els resultats per les mostres molturades amb 7 boles són molt semblants amb al diferència que el ABHF (camp magnètic hiperfí mitjà) són sensiblement inferiors, i el pic que correspon a l'aliatge de Fe-Ni de la mostra B és més ample que el mateix pic

de la mateixa mostra molturat amb 4 boles. Per tant a nivell d'estructura es pot convenir que el nombre de boles no afecta a l'estructura, tot i que afecti a la duració del procés de molturació

Les mostres A i B presenten una estructura de doble pic diferenciat típica dels sistemes multicomponents. Com es pot apreciar per la figura anterior les mostres A i B presenten dues fases, una fase corresponent a un doblet paramagnètic combinat amb una fase desordenada composta per dos elements Fe-P per la mostra A (contingut de P superior) i fcc-Fe-Ni per la mostra B. La fase corresponent al doblet paramagnètic és una fase desordenada de baix contingut en ferro. Els ajustos mostren que aquesta fase conté, aproximadament, un 10% del ferro present a l'aliatge. La mostra A conté fòsfors de Fe-Ni i per la mostra B la fase paramagnètica és una fase Fe-P amorfa. Si s'augmenta el contingut de Si, s'obté una sola fase amorfa Fe-P. Per tant es pot concloure que la fase amorfa original, s'ha mantingut en la seva estructura, tot i que les fases amb un contingut inferior de silici, han separat la fase amorfa en dos entorns amorfs diferents, que en ambdós casos mantenen la fase amorfa original com a remanent. Aquests resultats concorden amb els resultats obtinguts per XRD que mostraven la presència d'una important fase desordenada per les cintes després de la molturació.

Es pot establir una comparativa entre les diferents mostres per tal de veure la variació del camp magnètic hiperfí (BHF) per cada un dels pics i la variació de la intensitat dels pics. Aquesta comparativa es mostra a les gràfiques següents:

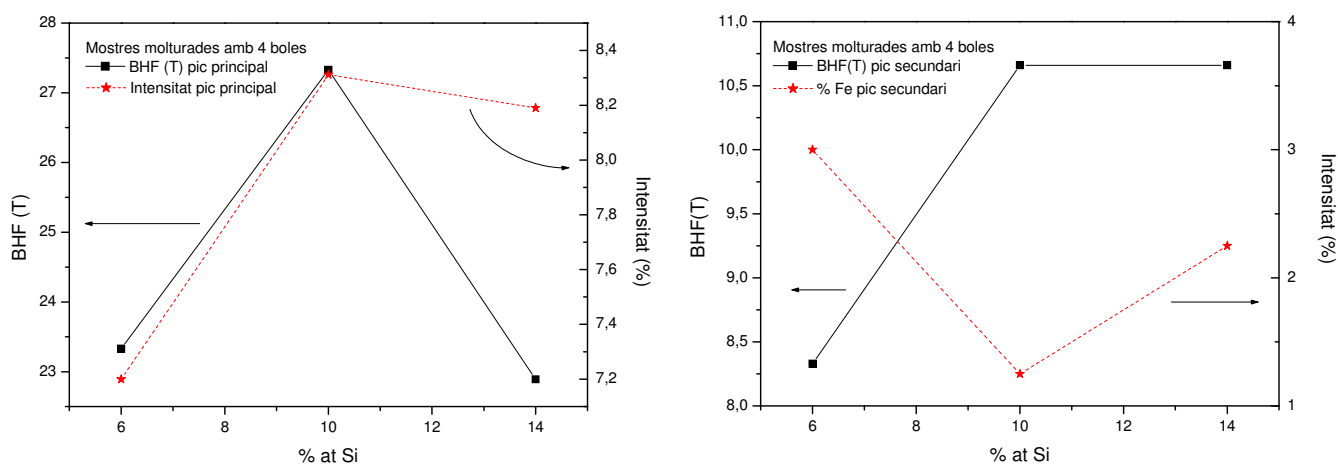


Fig. 6.2.2.5. Camp magnètic hiperfí i intensitat dels pics principal i secundari de la distribució en funció del contingut de Si

En incrementar el contingut de silici, el camp magnètic hiperfí augmenta tant en el pic principal (23-28 T) com en el secundari (8,2-10,5 T) tot i que pel pic principal i amb la desaparició de la segona fase el camp magnètic hiperfí torna a disminuir.

L'evolució dels típics paràmetres d'espectroscòpia Mössbauer que serveixen per caracteritzar les cintes molturades es poden observar a les gràfiques següents:

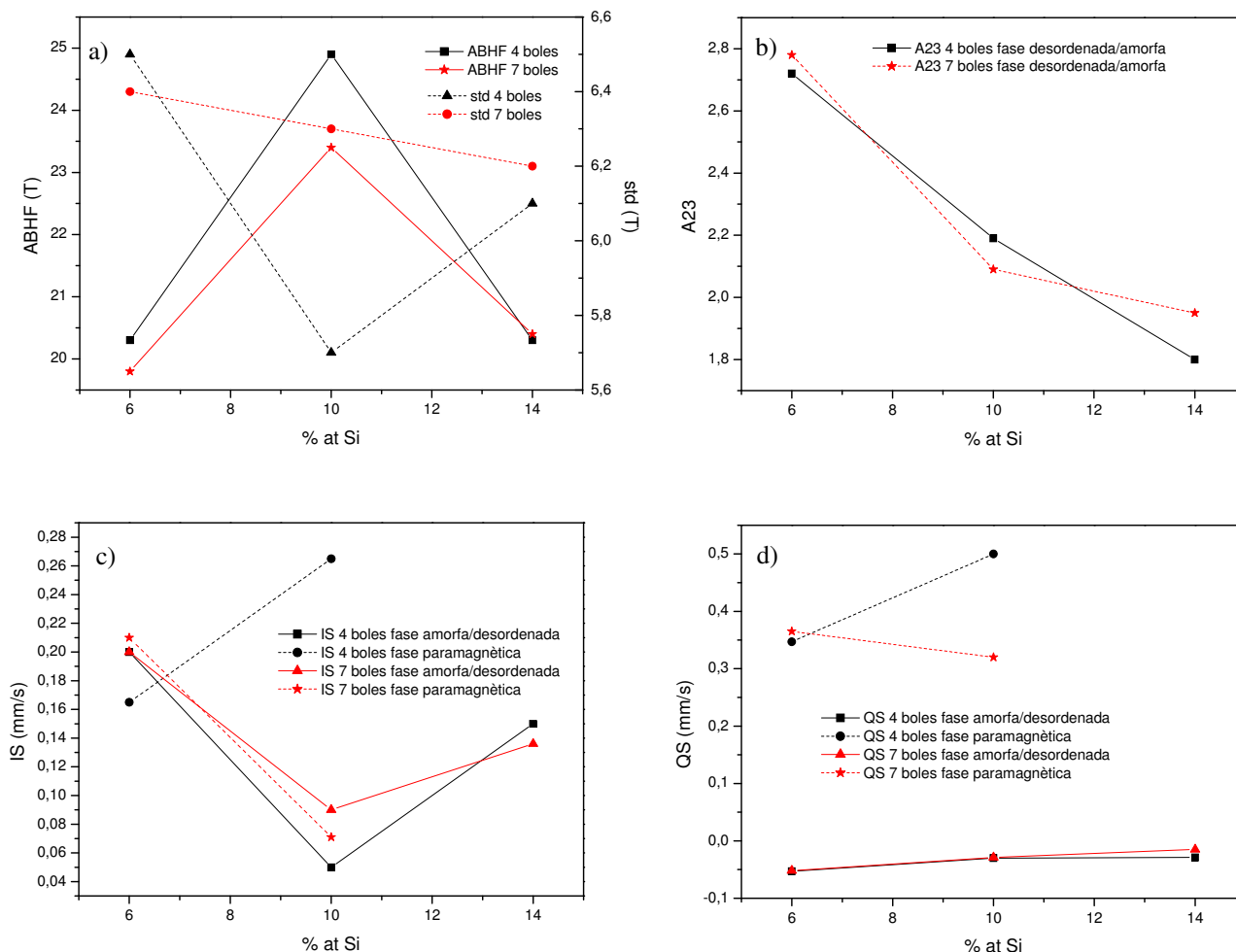


Fig. 6.2.2.6. Gràfiques d'evolució de paràmetres de TMS en funció del contingut de Si:

- a) Camp magnètic hiperfí mig i desviació Standard (en línia discontinua)
- b) Desplaçament Isomèric (IS)
- c) Desplaçament Quadrupolar (QS)
- d) Paràmetre A23

El camp magnètic hiperfí mitjà, tant per les mostres molturades amb 4 o 7 boles, pateix la mateixa evolució. No presenta una tendència definida, fet que ve provocat, probablement, per la desaparició d'una de les fases presents, fet que provoca una disminució del ABHF. El paràmetre A23, paràmetre que mostra la relació d'intensitats entre les línies 2 i 3 de l'espectre, disminueix en augmentar el contingut

de silici. Per tant d'aquí es pot deduir que l'anisotropia magnètica decreix i per tant afavoreix el comportament magnètic tou. Els paràmetres IS i QS de les fases majoritàries desordenades no presenten canvis significatius.

Després d'analitzar els resultats obtinguts es pot concloure que a nivell d'estructura no es produeixen gaires canvis, ja que l'estructura segueix sent una estructura amorfa. Aquestes estructures amorfes depenen de la quantitat de Silici, ja que per quantitats inferiors de silici es produeixen una doble fase amorfa. Aquest fet, probablement, està produït per la intensitat de mòlta, que no és gaire elevada.

La diferència de BPR entre les experiències realitzades no té una gran importància a nivell estructural, però sí que produeix canvis a nivell tèrmic, en que al molturar les cintes es disminueix l'estabilitat tèrmica. La intensitat de mòlta té una importància relativa en l'estabilitat tèrmica. A una major intensitat, es produeix una major variació de l'estabilitat tèrmica (Suñol J.J, 2003b). Per tant, si la intensitat de mòlta i el BPR no tenen una importància cabdal del procés de molturació, es pot escollir les condicions de mòlta més favorables per tal d'optimitzar el procés de mòlta i minimitzar el temps del procés.

Capítol 7

Modelització termodinàmica d'aliatges Fe-Nb-B

En el present capítol es mostraran els resultats obtinguts amb la modelització termodinàmica d'equilibri d'algunes mostres, en concret, amb els de composició Fe-Nb-B. Per a fer aquesta modelització s'ha utilitzat el programa THERMO-CALC[®] desenvolupat per Sundman i els seus col·laboradors al “Royal Institute of Technology” d'Estocolm (Sundman B, 1985). També s'han realitzat modelitzacions amb el programa PANDAT[®] desenvolupat per l'empresa nord-americana CompuTherm LLC (Pandat, 2000) dirigida pel professor Y.A. Chang.

La realització de la modelització s'ha realitzat durant una estada de recerca a la University of Surrey i ha comptat amb el guiatge, supervisió i col·laboració del professor G. Shao de la mateixa Universitat.

7.1. Base de dades

El primer pas de la modelització consisteix en la construcció d'una base de dades a partir de la qual poder fer els càlculs pertinents. La creació de la base de dades ha estat realitzada a partir de les bases de dades estàndard habituals. La base creada es pot emprar indistintament amb els dos programes utilitzats. Les expressions dels diferents paràmetres termodinàmics apareixen acompanyades de la referència de la qual s'ha extret la informació. Aquestes referències són:

- REF A Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, CALPHAD Vol. 15 (1991) p 317-425, also in NPL Report DMA (A) 195 Rev. August 1990
- REF B A. Fernandez Guillermet, CALPHAD Vol. 6 (1982), p.127-140 (sigma phase revised 1986), TRITA-MAC 200 (1982); Fe-Mo
- REF C J-O Andersson, Met Trans A, Vol 19A, (1988) p.1385-1394 TRITA 0322 (1986); Cr-Fe-Mo

Les expressions marcades amb el distintiu de REF D es refereixen a que han estat calculades mitjançant el mòdul PARROT[®] inclòs en el software THERMO-CALC[®]. Aquest mòdul calcula les energies dels compostos o fases, que no existeixen a la bibliografia, o que no s'ajusten adequadament a les dades experimentals disponibles fins al present. Aquest càlcul es realitza mitjançant l'ajust dels diferents coeficients de les equacions teòriques a les dades experimentals. La base de dades obtinguda s'explicita al següent apartat.

7.1.1. Fases amb tres constituents

Les expressions en la base de dades es donen de forma simplificada en funció de diverses funcions que s'expliciten a l'apèndix 1.

7.1.1.1. Fase Líquida

Fase líquida: L

1 xarxa

Nº d'ocupació xarxa: 1

Constituents fase líquida:

Elements xarxa: B, Fe, Nb

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref} (REF A)

$$G_{B}^{liq} = 40723,275 + 86,843839 \cdot T - 15,6641 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,006864515 \cdot T^2 + 6,18878 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 370843 \cdot T^{-1} \quad (298,15 \text{ K} < T < 500 \text{ K}) \quad 7.1$$

$$G_{B}^{liq} = 41119,703 + 82,101722 \cdot T - 14,9827763 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,007095669 \cdot T^2 + 5,07347 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 335484 \cdot T^{-1} \quad (500 \text{ K} < T < 2348 \text{ K}) \quad 7.2$$

$$G_{B}^{liq} = 28842,012 + 200,94731 \cdot T - 31,4 \cdot T \cdot \ln(T) \quad (2348 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad 7.3$$

$$G_{Fe}^{liq} = GFELIQ\# + GPFELIQ\# \quad (298,15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad 7.4$$

$$G_{Nb}^{liq} = 29781,555 - 10,816418 \cdot T - 3,06098 \cdot 10^{-23} \cdot T^7 + GHSERNB\# \quad (298 \text{ K} < T < 2750 \text{ K}) \quad 7.5$$

$$G_{Nb}^{liq} = 30169,902 - 10,964695 \cdot T - 1,528238 \cdot 10^{-32} \cdot T^9 + GHSERNB\# \quad (2750 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad 7.6$$

Paràmetre d'interacció binaria: ${}^V L_{ij}$

$${}^0 L_{B,Fe}^{liq} = -140000 + 42,834 \cdot T \quad (298,15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad \text{REF B} \quad 7.7$$

$${}^1 L_{B,Fe}^{liq} = -1500 \quad (298,15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad \text{REF B} \quad 7.8$$

$${}^2 L_{B,Fe}^{liq} = +20000 \quad (298,15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad \text{REF B} \quad 7.9$$

$${}^0 L_{B,Nb}^{liq} = -160000 + 40 \cdot T \quad (500 \text{ K} < T < 5000 \text{ K}) \quad \text{REF D} \quad 7.10$$

$${}^1 L_{B,Nb}^{liq} = -20000 \quad (500 \text{ K} < T < 5000 \text{ K}) \quad \text{REF D} \quad 7.11$$

$${}^2 L_{B,Nb}^{liq} = -40000 \quad (500 \text{ K} < T < 5000 \text{ K}) \quad \text{REF D} \quad 7.12$$

$${}^0 L_{Fe,Nb}^{liq} = -56553 + 10,828 \cdot T \quad (298,15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad \text{REF D} \quad 7.13$$

$${}^1 L_{Fe,Nb}^{liq} = +13400 \quad (298,15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}) \quad \text{REF D} \quad 7.14$$

7.1.1.2. Fase bcc_A2

Fase bcc_A2:

2 subxarxes

Nº d'ocupació 1ª subxarxa: 1

Nº d'ocupació 2ª subxarxa: 3

Constituents fase bcc_A2:

Elements 1ª subxarxa: B, Fe, Nb

Elements 2ª subxarxa: Vacants

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$G_{B:Va}^{bcc_A2} = GBBCC\#$	REF B	7.15
$G_{Nb:Va}^{bcc_A2} = GHSERNB\#$	REF A	7.16
$G_{Fe:Va}^{bcc_A2} = GHSERFE\# + GPFEBCC\#$	REF A	7.17

Paràmetres magnètics:

$T_C^{bcc_A2}_{Fe:Va} = 1043$	REF C	7.18
$B_{Magn}^{bcc_A2}_{Fe:Va} = 2,22$	REF C	7.19

Paràmetre d'interacció binaria: ${}^0L_{ij}$

${}^0L_{B,Fe:Va}^{bcc_A2} = -1000 - 5*T$	REF B	7.20
${}^0L_{B,Nb:Va}^{bcc_A2} = -120000 + 50*T$	REF D	7.21
${}^0L_{Fe,Nb:Va}^{bcc_A2} = -4400 + 6,333*T$	REF D	7.22

7.1.1.3. Fase fcc_A1

Fase fcc_A1:	2 subxarxes Nº d'ocupació 1ª subxarxa: 1 Nº d'ocupació 2ª subxarxa: 1
Constituents fase fcc_A1:	Elements 1ª subxarxa: B, Fe, Nb Elements 2ª subxarxa: Vacants

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$G_{Nb:Va}^{fcc_A1} = 13500 + 1,7*T + GHEXTNB\#$	REF A	7.23
$G_{B:Va}^{fcc_A1} = GBFCC\#$	REF B	7.24
$G_{Fe:Va}^{fcc_A1} = GFEFCC\# + GPFEFCC\#$	REF A	7.25

Paràmetres magnètics:

$T_C^{fcc_A1}_{Fe:Va} = -201$	REF C	7.26
$B_{Magn}^{fcc_A1}_{Fe:Va} = -2,1$	REF C	7.27

Paràmetre d'interacció binaria: ${}^V L_{ij}$

${}^0 L_{B,Fe:Va}^{fcc_A1} = 21000 - 15 \cdot T$	REF B	7.28
${}^0 L_{Fe,Nb:Va}^{fcc_A1} = - 4784$	REF D	7.29

7.1.2. Fases amb dos constituents Fe-B

7.1.2.1. Fase FeB

Fase FeB:	2 subxarxes Nº d'ocupació 1ª subxarxa: 0,5 Nº d'ocupació 2ª subxarxa: 0,5
Constituents fase FeB:	Elements 1ª subxarxa: Fe Elements 2ª subxarxa: B

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$G_{Fe:B}^{FeB} = - 33000 + 6,35 \cdot T + 0,5 \cdot GHSERFE\# + 0,5 \cdot GHSERBB\#$	REF B	7.30
---	-------	------

Paràmetres magnètics:

$T_C^{FeB}_{Fe:B} = 600$	REF B	7.31
$B_{Magn}^{FeB}_{Fe:B} = 1,03$	REF B	7.32

7.1.2.2. Fase M_2B Tetragonal

Fase M_2B :	2 subxarxes Nº d'ocupació 1ª subxarxa: 0,667 Nº d'ocupació 2ª subxarxa: 0,333
Constituents fase M_2B :	Elements 1ª subxarxa: Fe Elements 2ª subxarxa: B

Constituents fase Laves_C15: Elements 1^a subxarxa: Fe
 Elements 2^a subxarxa: Nb

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$$G_{Fe:Nb}^{Laves_C15} = -53623 + 5,542 \cdot T + 2 \cdot GFEFCC\# + GHSERNB\# \quad \text{REF D} \quad 7.40$$

7.1.3.3. Fase Mu

Fase Mu: 3 subxarxes
 N^o d'ocupació 1^a subxarxa: 7
 N^o d'ocupació 2^a subxarxa: 2
 N^o d'ocupació tercera subxarxa: 4

Constituents fase Mu: Elements 1^a subxarxa: Fe
 Elements 2^a subxarxa: Nb
 Elements 3^a subxarxa: Fe, Nb

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$$G_{Fe:Nb:Fe}^{Mu} = 103747 + 7 \cdot GFEFCC\# + 2 \cdot GHSERNB\# + 4 \cdot GHSEFFE\# \quad \text{REF D} \quad 7.41$$

$$G_{Fe:Nb:Nb}^{Mu} = -239093 + 20 \cdot T + 7 \cdot GFEFCC\# + 6 \cdot GHSERNB\# \quad \text{REF D} \quad 7.42$$

7.1.4. Fases amb dos constituents Nb-B

7.1.4.1. Fase NbB

Fase NbB: 2 subxarxes
 N^o d'ocupació 1^a subxarxa: 0,5
 N^o d'ocupació 2^a subxarxa: 0,5

Constituents fase NbB: Elements 1^a subxarxa: Nb
 Elements 2^a subxarxa: B

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$$G_{Nb:B}^{NbB} = -78000 + 14,75 \cdot T + 0,5 \cdot GHSERNB\# + 0,5 \cdot GHSEBB\# \quad \text{REF D}$$

7.43

7.1.4.2. Fase NbB₂

Fase NbB ₂ :	2 subxarxes Nº d'ocupació 1 ^a subxarxa: 0,333 Nº d'ocupació 2 ^a subxarxa: 0,667
Constituents fase NbB ₂	Elements 1 ^a subxarxa: Nb Elements 2 ^a subxarxa: B

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$$G_{Nb:B}^{NbB_2} = -72000 + 9,5 \cdot T + 0,333 \cdot GHSErNB\# + 0,667 \cdot GHSErBB\# \quad \text{REF D} \quad 7.44$$

7.1.4.3. Fase Nb₃B₂

Fase Nb ₃ B ₂ :	2 subxarxes Nº d'ocupació 1 ^a subxarxa: 0,6 Nº d'ocupació 2 ^a subxarxa: 0,4
Constituents fase Nb ₃ B ₂ :	Elements 1 ^a subxarxa: Nb Elements 2 ^a subxarxa: B

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$$G_{Nb:B}^{Nb_3B_2} = -66000 + 13,7 \cdot T + 0,6 \cdot GHSErNB\# + 0,4 \cdot GHSErBB\# \quad \text{REF D} \quad 7.45$$

7.1.4.4. Fase Nb₃B₄:

Fase Nb ₃ B ₄ :	2 subxarxes Nº d'ocupació 1 ^a subxarxa: 0,429 Nº d'ocupació 2 ^a subxarxa: 0,571
Constituents fase Nb ₃ B ₄ :	Elements 1 ^a subxarxa: Nb Elements 2 ^a subxarxa: B

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$$G_{Nb:B}^{Nb_3B_4} = -77000 + 12,45 \cdot T + 0,429 \cdot GHSErNB\# + 0,571 \cdot GHSErBB\# \quad \text{REF D} \quad 7.46$$

7.1.5. Fases amb un sol constituent

7.1.5.1. Fase β -Rhombo-B:

Fase β -Rhombo-B:	1 xarxa Nº d'ocupació: 1
Constituents fase β -Rhombo-B:	Elements xarxa: B

Energia lliure de Gibbs de referència: G_i^{ref}

$G^{\beta\text{-Rhombo}}_{\text{B}} = \text{GHSERBB\#}$

REF A

7.47

7.2. Càlcul de paràmetres termodinàmics d'aliatges binaris

El segon principi de la termodinàmica estableix que els sistemes termodinàmics tendeixen a la mínima energia i al màxim desordre. La funció que inclou aquestes dues tendències és la energia lliure de Gibbs (vegeu capítol 3). La energia lliure de Gibbs pren la següent expressió:

$$G = U - TS - xX = H - TS$$

7.48

On G és l'energia lliure de Gibbs, U és l'energia interna, T és la temperatura, S és l'entropia, x és la variable de deformació i X és la variable intensiva corresponent al treball realitzat en el sistema analitzat. H és l'entalpia.

Per tant la minimització de l'energia lliure de Gibbs per les fases abans esmentades indica la fase més estable que es formaria. L'aliat mecànic és una tècnica versàtil que pot produir fases estables així com fases metaestables. Per aquesta raó els aliatges produïts en aquest treball no tenen perquè coincidir amb els resultats obtinguts en la modelització.

En aquesta secció es mostraran les comparatives entre les energies lliures de les següents fases en funció de les composicions. Aquestes distribucions de l'energia

lliure i l'entropia són segons la fracció atòmica d'un aliatge binari. S'han realitzat aquestes comparatives a diferents temperatures, com són a 298 K (temperatura ambient), a 873 K (temperatura a la qual les mostres s'han sotmès a tractament tèrmic, i a 1273 K. Evidentment la modelització és una aproximació teòrica que no pot tenir en compte totes les variables experimentals com ara l'aparició d'òxids que s'ha produït en alguna de les mostres tractades tèrmicament.

7.2.1. Paràmetres termodinàmics Fe-B

S'ha realitzat la comparativa per l'aliatge binari Fe-B. Es mostraran les gràfiques per a les diferents temperatures de entropia i energia lliure de Gibbs. Les gràfiques per a una temperatura de 298 K es mostren a continuació:

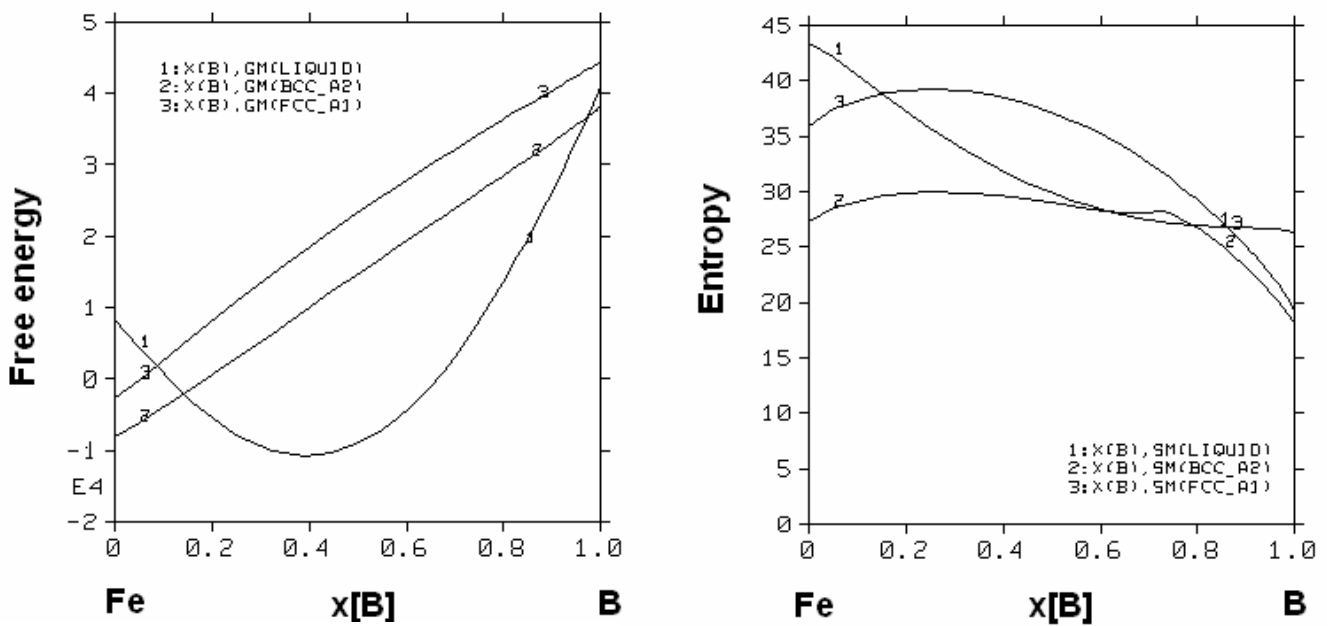


Fig.7.2.1.1. Comparativa dels paràmetres termodinàmics en funció de la composició del binari Fe-B per una temperatura de 298 K

Els mateixos càlculs s'han realitzat també per canviant la temperatura de càlcul. El resultat és el següent:

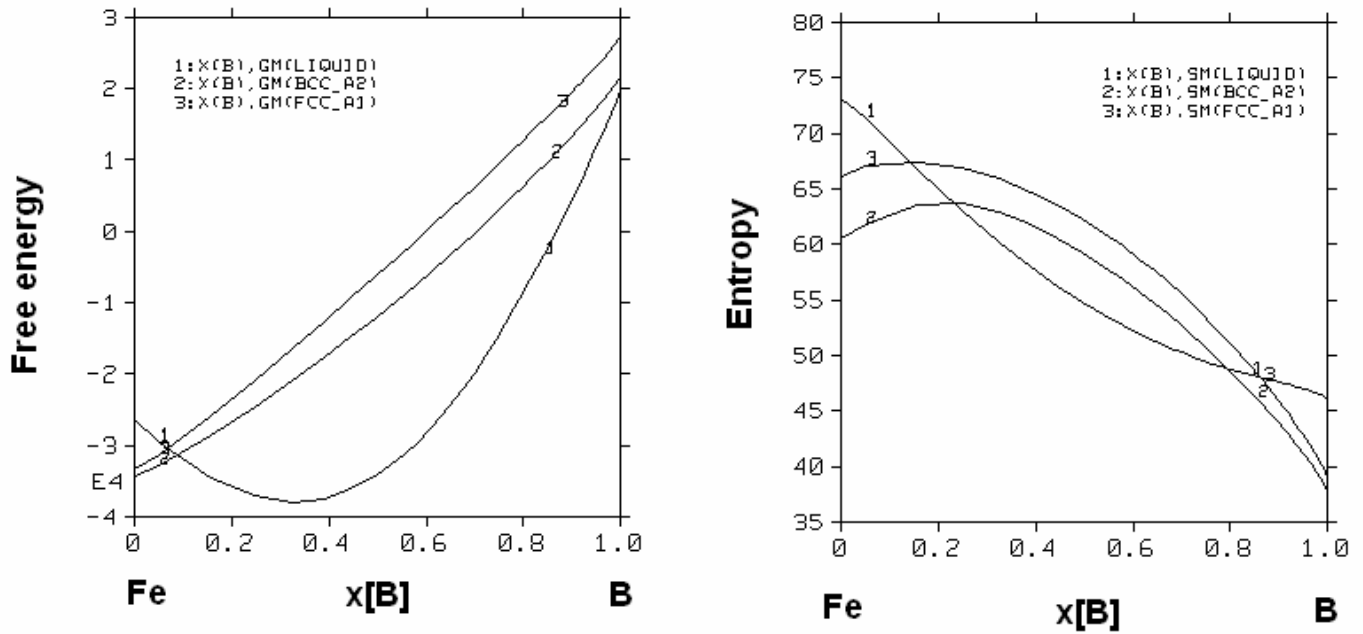


Fig.7.2.1.2. Comparativa dels paràmetres termodinàmics en funció de la composició del binari Fe-B per una temperatura de 873 K

Les diferències entre les gràfiques de les dues temperatures són mínimes. El punt en què es produeix el canvi de la fase més estable incrementa l'interval de solubilitat i passa d'un 14% atòmic a un 21% atòmic. Els gràfics per a una temperatura de 1273 K és:

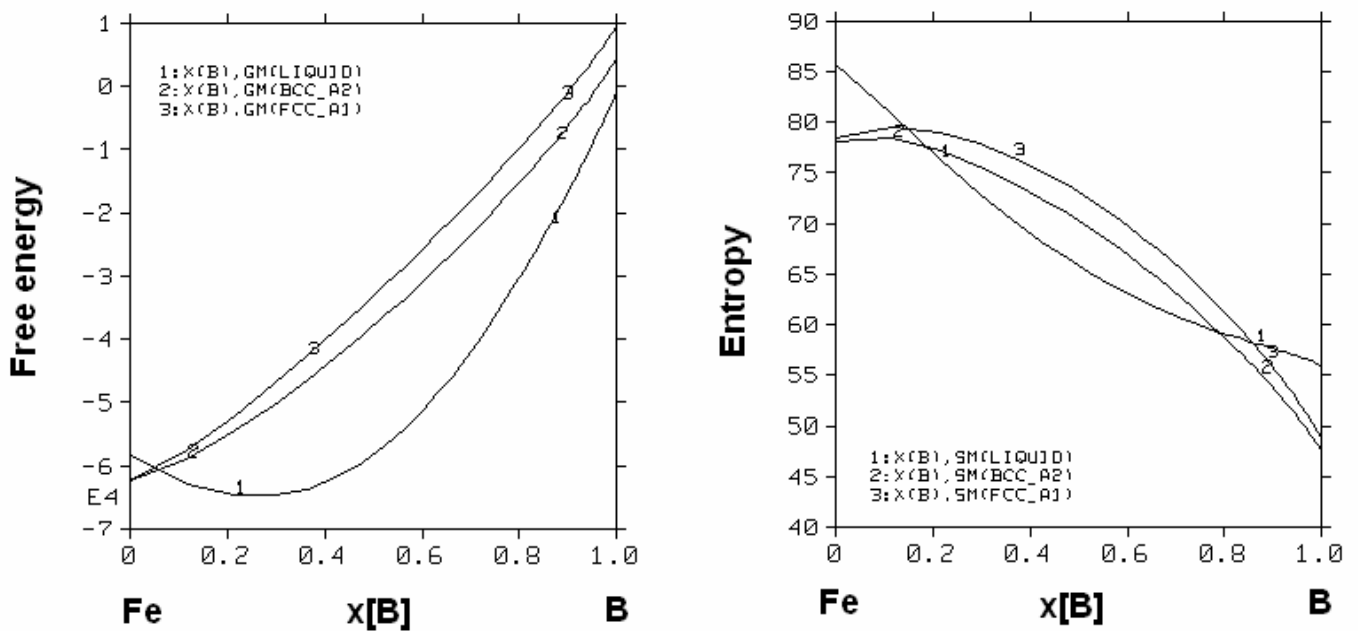


Fig.7.2.1.3. Comparativa dels paràmetres termodinàmics en funció de la composició del binari Fe-B per una temperatura de 1273 K

El punt de canvi de la fase més estable per la temperatura de 1273 K en aquest cas disminueix. El punt en que canvia la fase per als 1273 K és per $x[B] = 5,3\%$. Aquest decreixement, probablement, és degut a que al augmentar la temperatura la fase líquida, evidentment esdevé més estable. El punt de fusió del bor és més petit que el del ferro i per tant augmentant la temperatura fins als 1273 K la fase líquida és més estable disminuint la composició.

7.2.2. Paràmetres termodinàmics Fe-Nb

S'han realitzat el mateix tipus de càlcul per a compostos de Fe-Nb. En aquest cas i per comprovar l'expressió 7.48 en què s'expressa que l'energia lliure de Gibbs prové de l'entalpia i l'entropia. A continuació es mostren les gràfiques pel compost Fe-Nb per a una temperatura de 298 K:

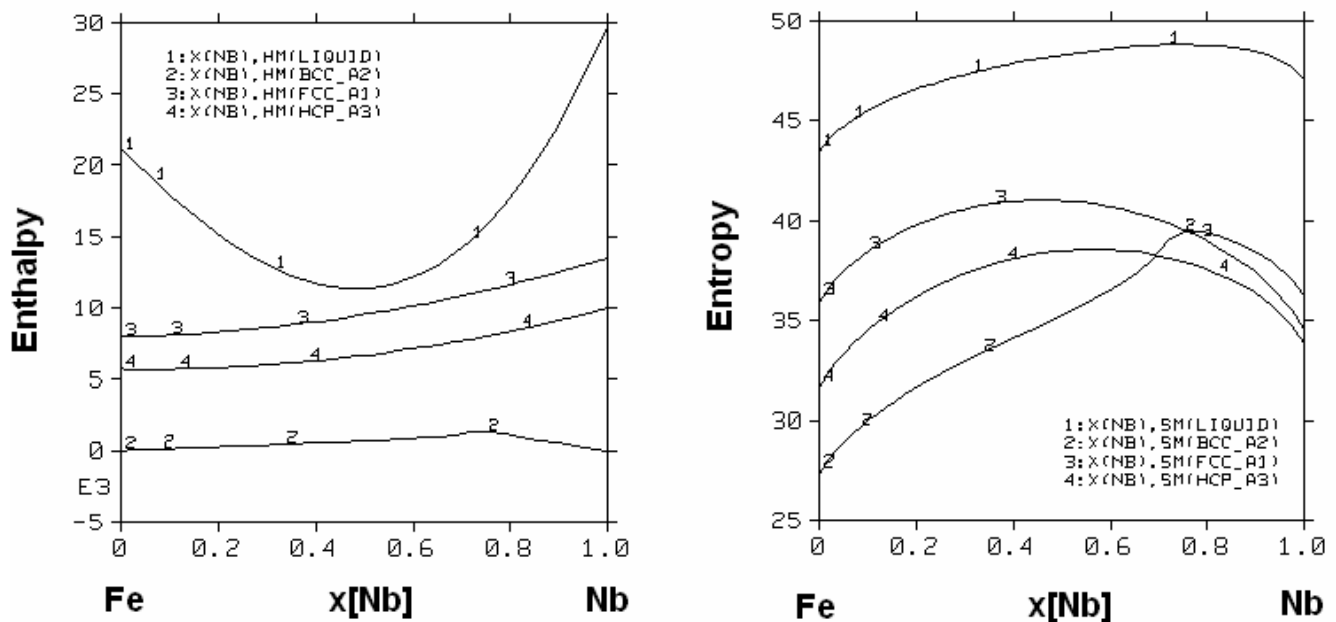


Fig.7.2.2.1. Comparativa dels paràmetres termodinàmics en funció de la composició del binari Fe-Nb per una temperatura de 298 K

En aquest cas l'entalpia per la fase bcc és molt menor que la resta de les fases, per tant el resultat al restar l'entropia fa que la fase més estable continuï sent la bcc. L'entropia per la fase bcc és més petita que les demés fases.

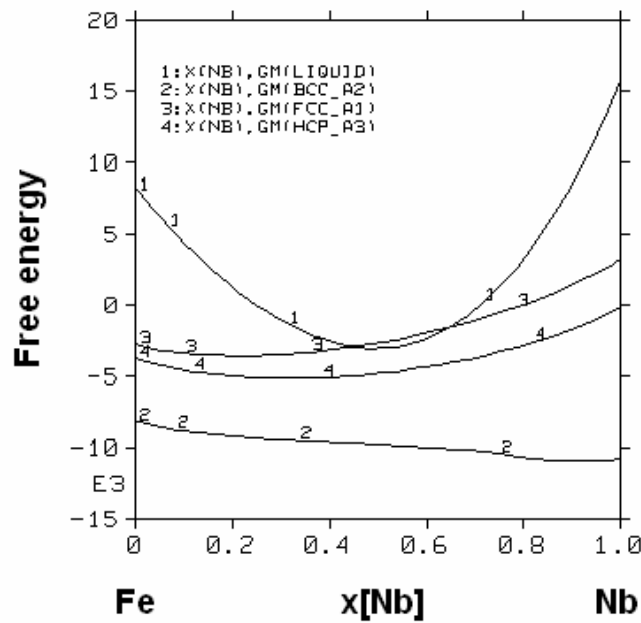


Fig.7.2.2.2. Comparativa de l'energia lliure en funció de la composició del binari Fe-Nb per una temperatura de 298 K

La fase més estable és la b.c.c, cal dir que aquest és un fet normal perquè tant la fase del ferro com la del niobi és la bcc Si s'augmenta la temperatura, les línies corresponents a les diferents fases s'ajunten. Fins i tot per a la temperatura de 1273 K arriba un moment en que la fase més estable no és la bcc sinó que és la fase líquida. La fase líquida esdevé mínima entre el 20% i el 67% de niobi. Aquest fet es pot veure a les gràfiques següents:

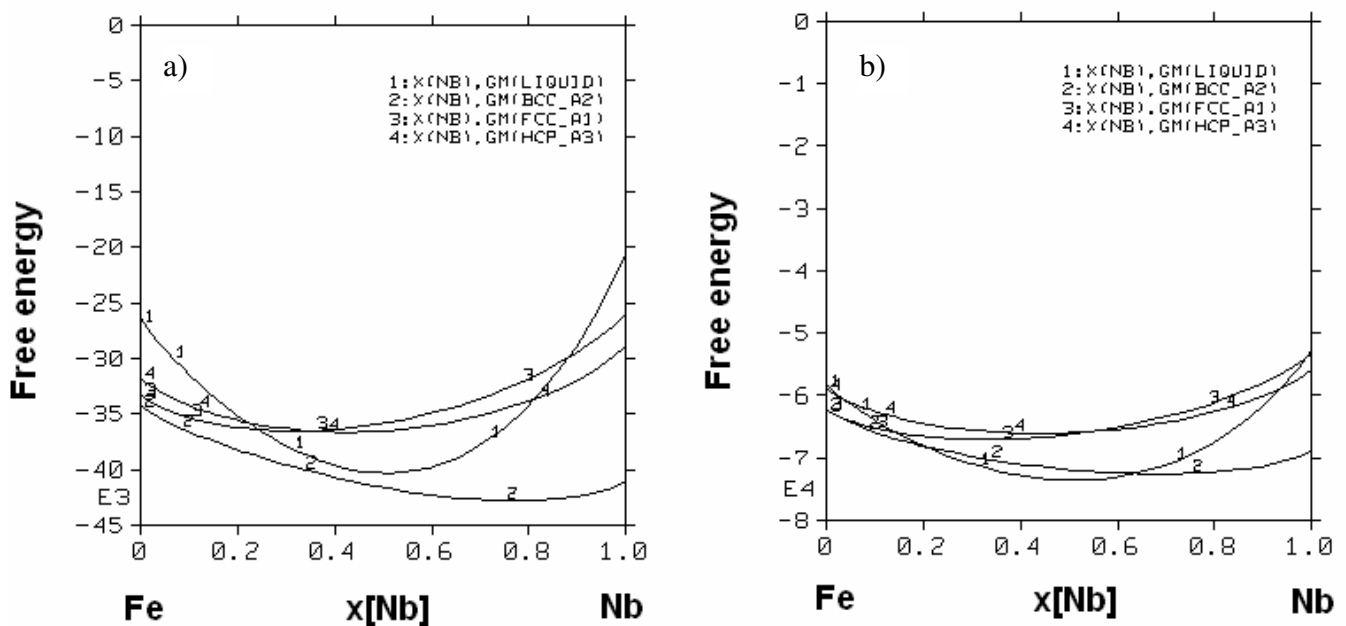


Fig.7.2.2.3. Comparativa de l'energia lliure en funció de la composició del binari Fe-Nb per una temperatura de a) 873 K i b) 1273 K

7.2.3. Paràmetres termodinàmics Nb-B

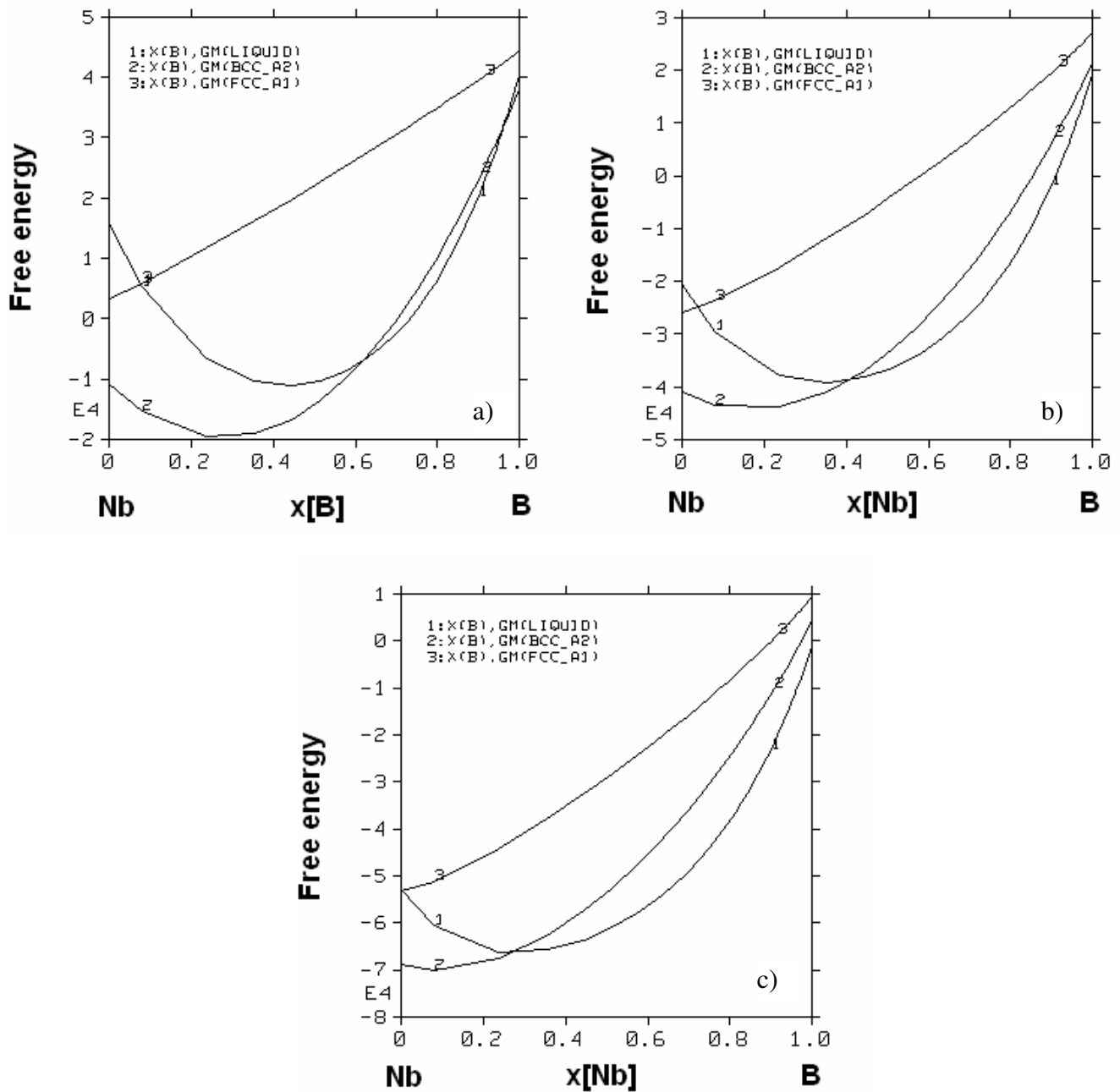


Fig. 7.2.3.1. Comparativa de l'energia lliure en funció de la composició del binari Fe-Nb per una temperatura de a) 298 K, b) 873 K, c) 1273 K

7.3. Càlcul diagrames de fase

Per calcular els diagrames de fases s'ha utilitzat tant el programa PANDAT[®] com el THERMO-CALC[®]. Existeixen diferències entre els dos programes pel que fa als

algoritmes de càlcul i a les possibilitats de càlculs que ofereixen cadascun d'ells. La presentació dels resultats és més clara i elegant en els diagrames calculats amb el PANDAT®. Es realitzarà alguna comparativa entre els resultats d'ambdós programes per apreciar-ne les diferències.

7.3.1. Aliatges binaris

S'han calculat els diagrames de fases dels aliatges binaris, com a primera aproximació i per tal de poder contrastar els resultats obtinguts amb la informació experimental disponible a la bibliografia (ASM Handbook, 1992). S'han realitzat aquests càlculs per tots els parells possibles dins el ternari Fe-Nb-B, és a dir s'ha realitzat el càlcul per Fe-B, Fe-Nb i Nb-B

7.3.1.1. Aliatge Fe-Nb

Els diagrames de fase calculats, mostren les fases presents en situació d'equilibri, en funció d'una temperatura i una composició donades. El diagrama de fases binari per un aliatge Fe-Nb és el següent:

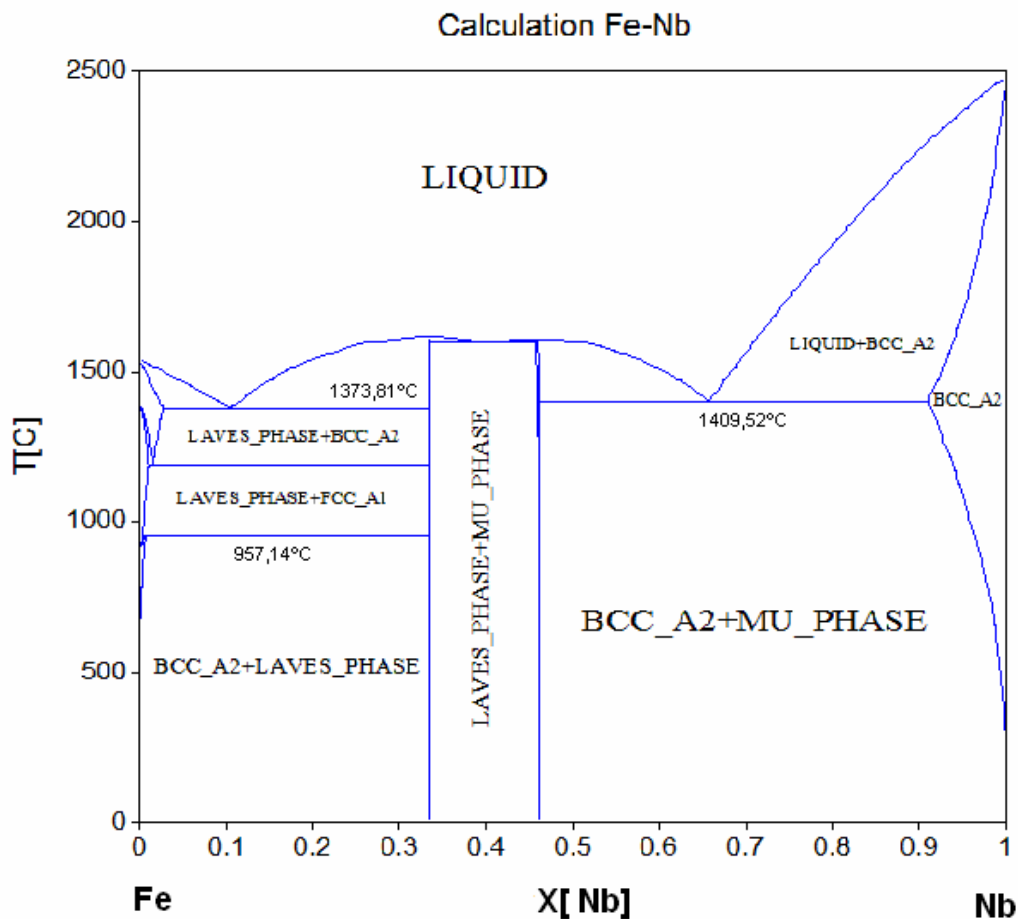


Fig. 7.3.1.1.1. Diagrama de fases binari Fe-Nb calculat amb Pandat

Si aquesta gràfica es compara amb la gràfica experimental del handbook d'ASM es poden apreciar certes diferències. Les principals diferències es centren a les fases Mu (μ) i Laves (ϵ), que corresponen als compostos intermetàl·lics FeNb i Fe₂Nb respectivament. En el diagrama de fases experimental aquestes fases no són purament estequiomètriques, com ocorre en el càlcul, sinó que compren un interval de composició de Niobi que avarca del 27-38% atòmic per la fase Laves i del 47-49% atòmic per la fase Mu. Les gràfiques extrems del handbook de l'ASM estan representades en % en massa i en % atòmic, per contra les calculades estan representades, exclusivament, en % atòmic.

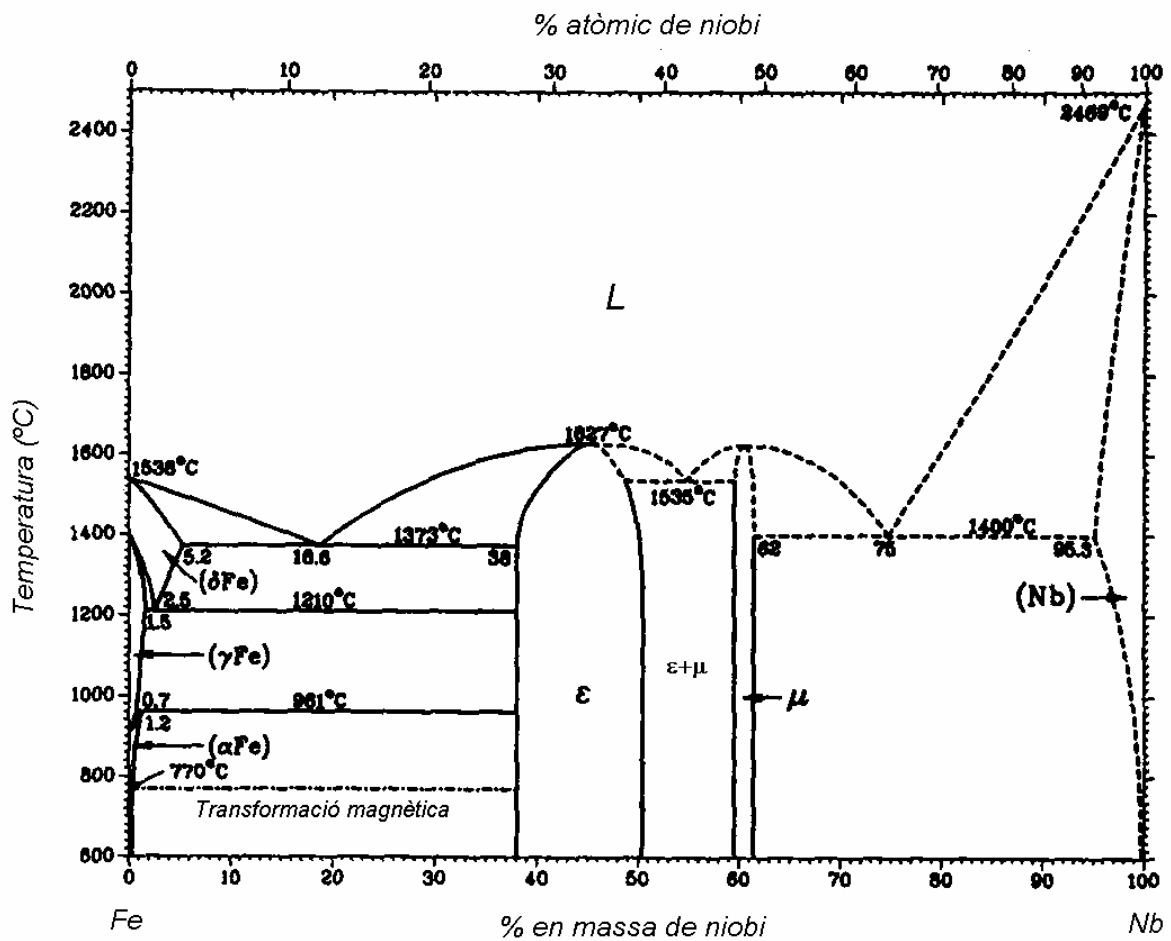


Fig. 7.3.1.1.2. Diagrama de fases binari Fe-Nb experimental (Paul E, 1992)

7.3.1.2. Aliatge Fe-B

Aquest és un aliatge força estudiat (Van Rompaey T, 2002) (Palumbo M, 2003) amb el mètode Calphad, i del qual es disposa de diversa informació. La importància d'aquest compost binari radica en que forma part d'un ternari de gran interès tecnològic com

són els imants permanents de Nd-Fe-B (Fidler J, 1996) (Sidhu R.K, 2002). Altrament, el binari Fe-B també juga un paper de gran transcendència en la formació de vidres metàl·lics. El diagrama de fases que s'ha calculat mostra la següent gràfica:

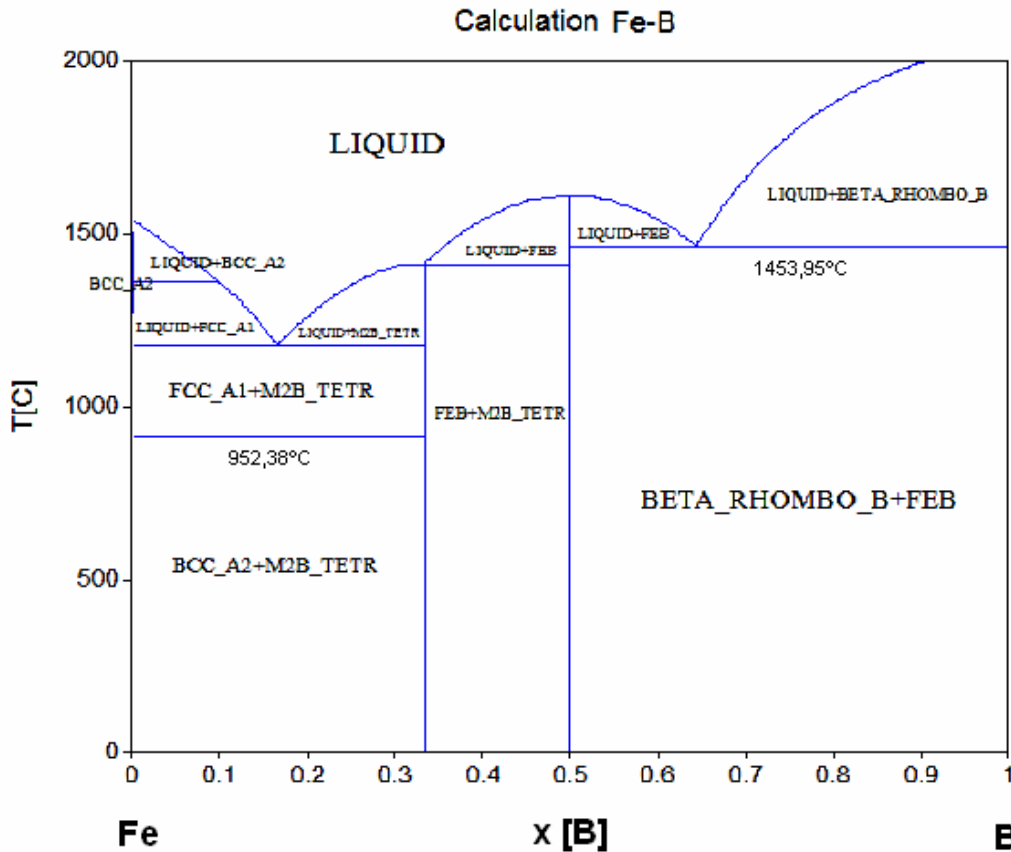


Fig. 7.3.1.2.1. Diagrama de fases binari Fe-B calculat amb Pandat

El diagrama calculat és pràcticament igual que el diagrama experimental mostrat al Handbook de l'ASM. L'única diferència amb el diagrama de fases experimental és la no presència, en el diagrama calculat, d'una extensió metaestable de la fase β -B. El diagrama experimental presenta una extensió de la solubilitat de la fase β -B amb un màxim situat a 1773 K que s'estén fins als 0,975% atòmic. L'estudi de Paulmbo et al. introdueix una fase de Fe_3B que no apareix al diagrama de fases de referència. La fase Fe_3B metaestable que esdevé estable a baixa temperatura (Battezzati, 1997)

La fase M_2B s'ha modelitzat amb ferro com a element metàl·lic (M). L'estructura de la fase M_2B és la mateixa que té la fase Fe_2B . Aquesta fase és una tetragonal amb una estructura que correspon a la fase amb un símbol de Pearson tI12.

La fase FeB té una estructura ortoròmbica pertanyent al grup que té com a símbol de Pearson oP8. Aquesta fase és una fase prototípica d'aquest grup, per tant la

modelització s'ha pres aquesta estructura com a pròpia de la fase. Aquesta fase, és la mateixa que la que apareix al diagrama de fases del Handbook de l'ASM (Liao P.K. 1992).

7.3.1.3. Aliatge Nb-B

Aquest aliatge està molt poc estudiat del qual, gairebé, no n'existeixen dades bibliogràfiques i/o modelitzacions. Per aquesta raó és la parella d'elements en què s'han realitzat més aproximacions i ajustos per tal de trobar els paràmetres per a poder realitzar els càlculs.

El diagrama binari per aquest aliatge té la forma següent

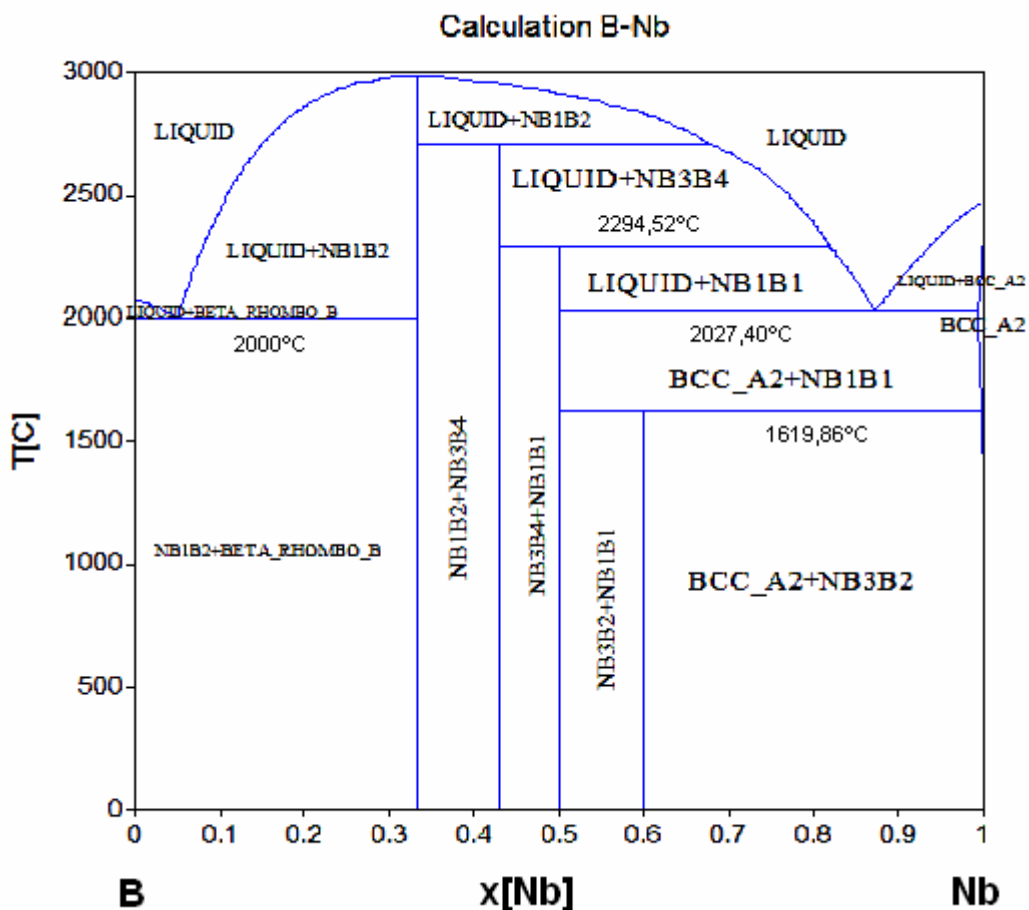


Fig.7.3.1.3.1. Diagrama de fases binari B-Nb calculat amb Pandat

Com es pot comprovar, per aquest aliatge existeix una formació molt important de compostos intermetàl·lics. Aquest fet també s'ha comprovat experimentalment en el

diagrama de fases de l'ASM. La principal diferència és que el diagrama experimental existeix la fase Nb_5B_6 i no apareix aquesta fase al diagrama calculat. La forma de les fases de mescla per a temperatures superiors als 2273 K és una mica diferent.

7.3.2. Aliatge Fe-Nb-B

S'han realitzat diversos càlculs per la composició ternària Fe-Nb-B. Cal destacar, però, que aquest càlcul és per a situacions d'equilibri, i la tècnica d'aliat mecànic és capaç de produir fases metaestables (Lu L, 1998). S'ha aplicat el càlcul del diagrama ternari de fases per a diferents temperatures fixades. Així per a una temperatura de 298 K el diagrama de fases té la següent forma:

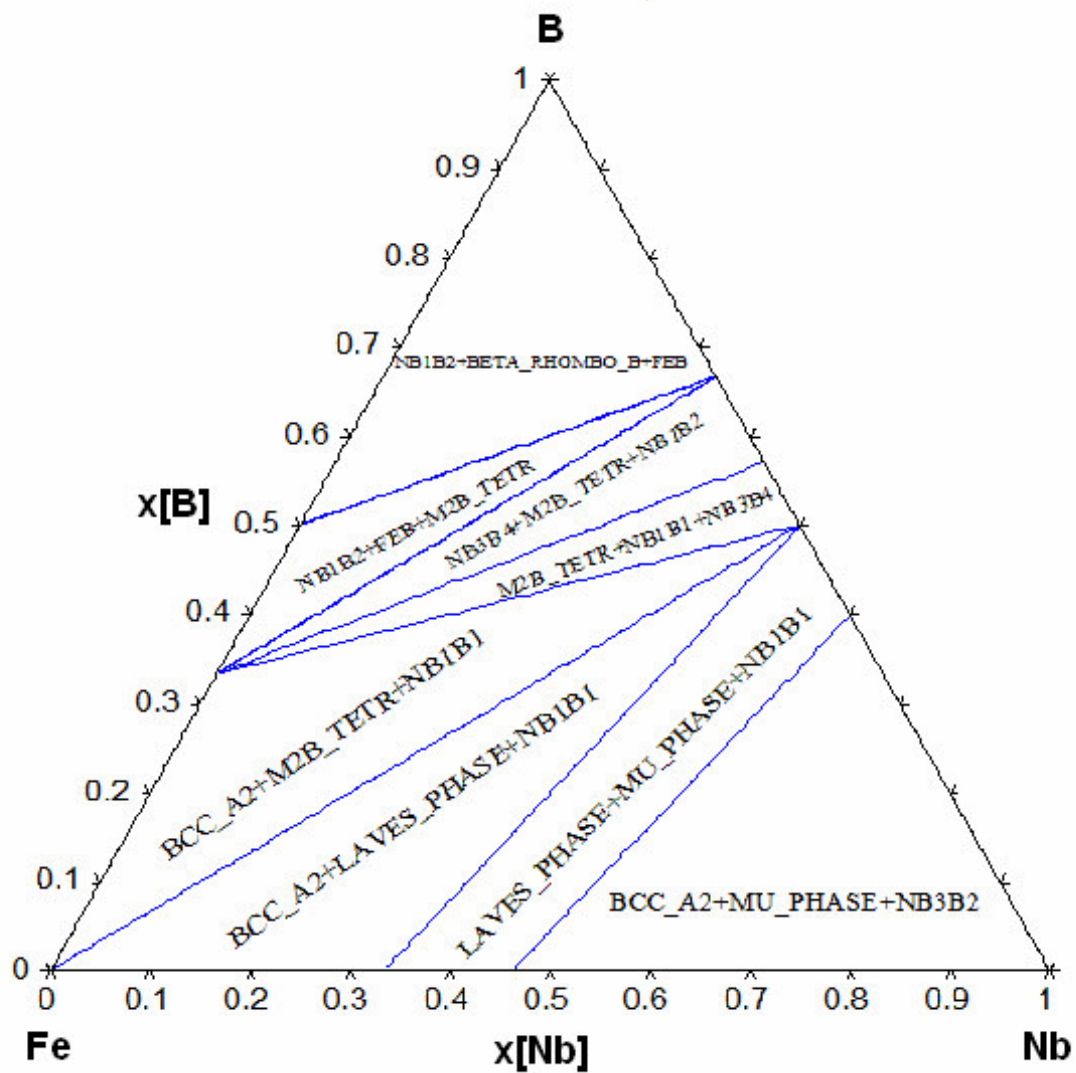


Fig. 7.3.2.1. Diagrama de fases ternari Fe-Nb-B calculat amb Pandat per $T = 298$ K

S'ha realitzat el càlcul de diagrama de fases amb la mateixa base de dades, però amb el programa THERMOCALC®. El resultat és molt semblant amb els dos programes diferents, les fases obtingudes són les mateixes a excepció d'una "divisió" addicional que apareix en el diagrama de fases calculat amb el PANDAT® que el THERMOCALC® obvia. Aquesta diferenciació extra inclou les fases de la solució sòlida bcc, la fase μ i la fase intermetàlica Nb_3B_2 . Un exemple de diagrames calculats amb THERMOCALC® que en aquest cas és el següent:

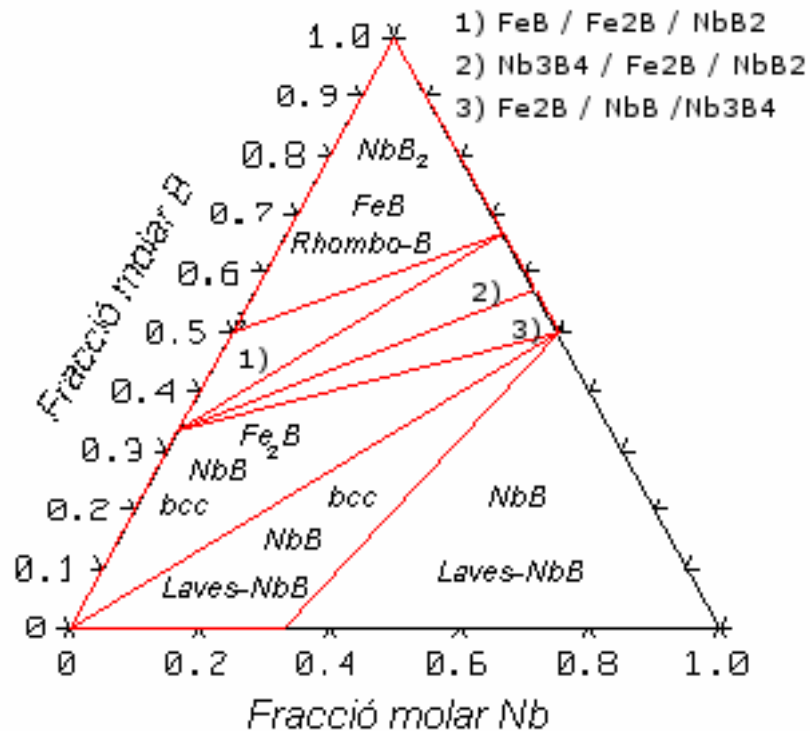


Fig. 7.3.2.2. . Diagrama de fases ternari Fe-Nb-B calculat amb Thermocalc per T = 298 K

En el cas de la investigació que estem duent a terme en el grup de recerca de materials de la UdG, la composició dels aliatges es centra entorn de la composició $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$ per tant els nostres aliatges es centren a la part inferior esquerra del triangle de fases ternari. S'ha de mirar amb deteniment aquesta zona perquè existeix una frontera molt propera en que es produeix un canvi en les fases presents. Per la composició de referència anterior les fases presents són la bcc-Fe en solució sòlida amb els altres components, i alguns compostos intermetàlics com el Fe_2B i NbB d'estructura tetragonal.

Respecte a la secció que involucra a les composicions dels aliatges tractades en aquest treball. S'ha establert una comparativa per determinar les diferències existents entre els dos tipus de programa a diferents temperatures. S'analitzen les fases

presentes que involucren a la part inferior esquerra del triangle de composició. Els resultats d'aquesta comparativa per la part més a l'esquerra inferior del triangle es poden observar a la taula següent:

Temperatura (K)	Càlculs amb Thermocalc		Càlculs amb Pandat	
	Fases	Estructura	Fases	Estructura
298	Fe ₂ B	tI12	Fe ₂ B	tI12
	NbB	oC8	NbB	oC8
	Sol. Sòlida Fe	cI2	Sol. Sòlida Fe	cI2
773	Fe ₂ B	tI12	Fe ₂ B	tI12
	Nb ₃ B ₄	oI14	Nb ₃ B ₄	oI14
	Sol. Sòlida Fe	cI2	Sol. Sòlida Fe	cI2
1273	Fe ₂ B	tI12	Fe ₂ B	tI12
	Nb ₃ B ₄	oI14	Nb ₃ B ₄	oI14
	Sol. Sòlida Fe	cI2	Sol. Sòlida Fe	cF4

Taula 7.3.2.1. Fases presents en el diagrama Fe-Nb-B inferior esquerra

L'estructura de les fases s'ha expressat en notació de Pearson. Cal remarcar que en aquest cas les fases presents a la zona inferior esquerra del diagrama de fases per la composició de referència són la solució sòlida de bcc-Fe, la composició intermetàl·lica Fe₂B i Nb₃B₄. Les línies divisòries de les diferents zones de fases són diferents.

Temperatura (K)	Càlculs amb Thermocalc		Càlculs amb Pandat	
	Fases	Estructura	Fases	Estructura
298	Laves Fe ₂ Nb	hP12	Laves Fe ₂ Nb	hP12
	NbB	oC8	NbB	oC8
	Sol. Sòlida Fe	cI2	Sol. Sòlida Fe	cI2
773	Fe ₂ B	tI12	Fe ₂ B	tI12
	Nb ₃ B ₄	oI14	Nb ₃ B ₄	oI14
	Sol. Sòlida Fe	cI2	Sol. Sòlida Fe	cI2
1273	Laves Fe ₂ Nb	hP12	Laves Fe ₂ Nb	hP12
	Nb ₃ B ₄	oI14	Nb ₃ B ₄	oI14
	Sol. Sòlida Fe	cI2	Sol. Sòlida Fe	cF4

Taula 7.3.2.2. Fases presents en el diagrama Fe-Nb-B inferior dreta

S'han realitzat els càlculs del diagrama de fases per a diferents temperatures. Per a una temperatura de 773 K en el diagrama de fases apareix una divisió és el següent:
 Per veure el canvi amb la temperatura s'ha realitzat el mateix càlcul per una temperatura de 773 K, el resultat és el següent:

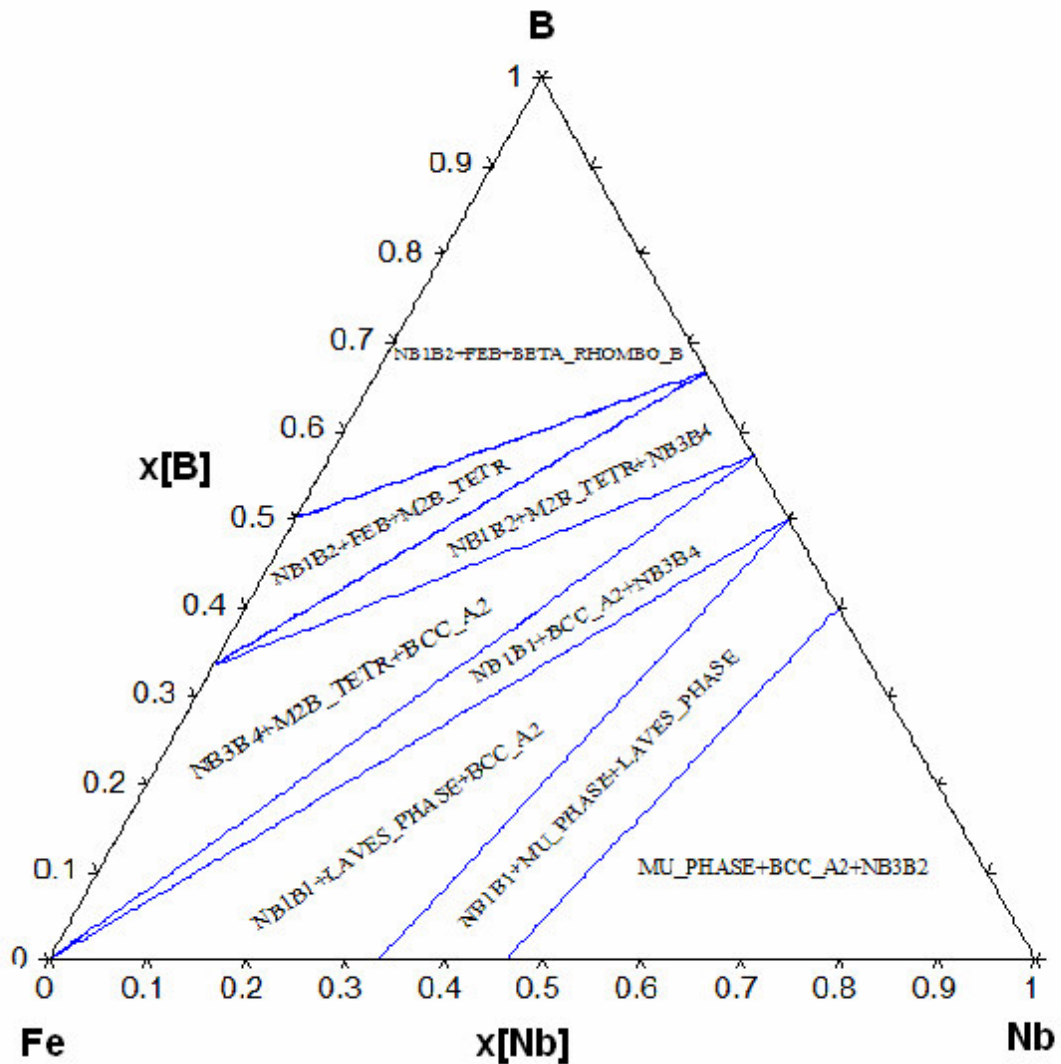


Fig. 7.3.2.3. Diagrama de fases ternari Fe-Nb-B calculat amb Pandat per T = 773 K

La diferència entre el diagrama a temperatura ambient i el de 773 K radica en què en el diagrama a 773 K presenta una línia divisòria que parteix d'una composició 100% ferro i segueix en línia recta fins al costat contrari del triangle en un punt de composició d'un 57% de B. En aquesta zona s'hi estableixen les fases NbB, Nb₃B₄ i la solució sòlida bcc. Aquesta secció no apareix ni al diagrama a temperatura ambient ni al diagrama realitzat a 1273 K.

Per una temperatura de 1273 K els diagrames de fases calculats tenen la següent forma:

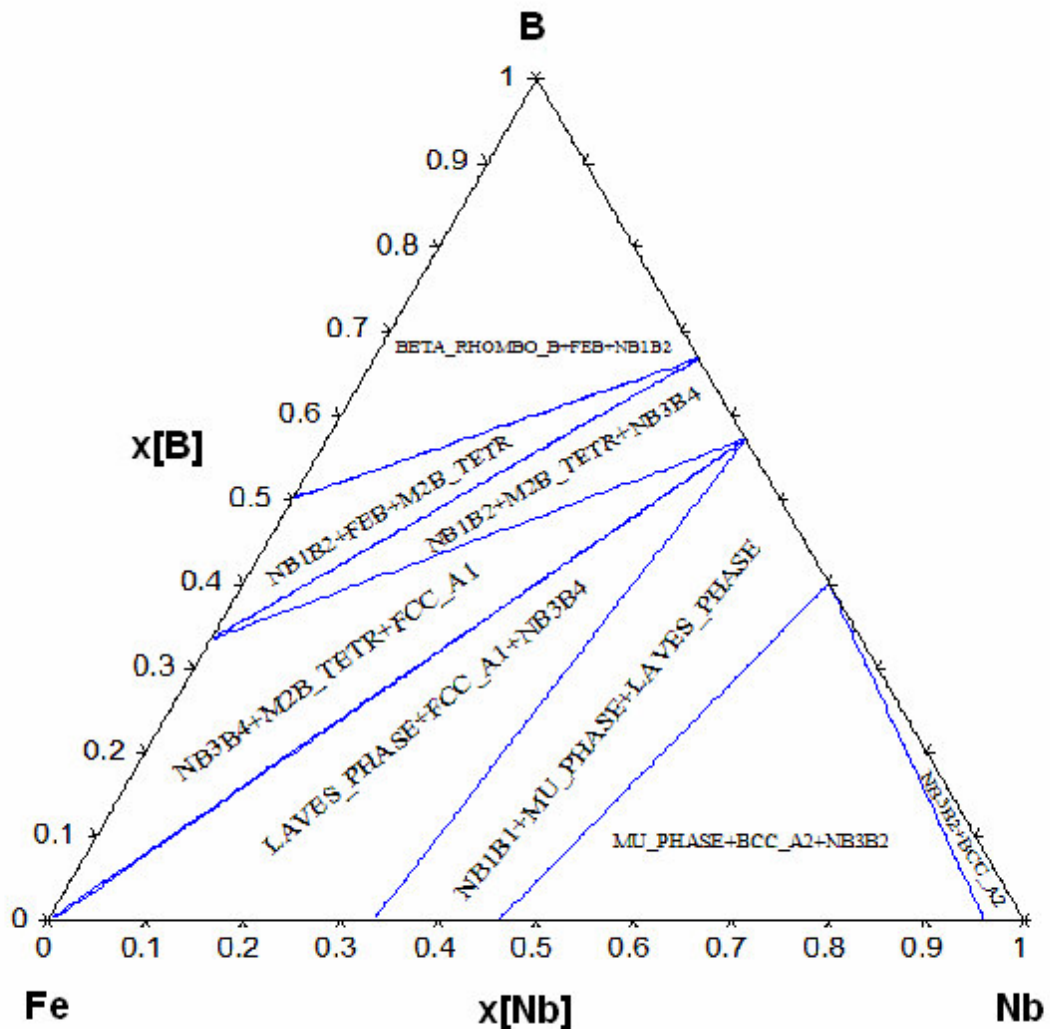


Fig. 7.3.2.4. Diagrama de fases ternari Fe-Nb-B calculat amb Pandat per $T = 1273$ K

Aquesta gràfica és semblant als altres diagrames ternaris, pel que fa a la zona sotmesa a estudi, amb una gran diferència en que la solució sòlida principal que anteriorment corresponia a la fase bcc, s'ha convertit en una fcc. Aquesta diferència prové simplement del fet que per a una temperatura superior a 1073 K es produeix la transformació $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$. Per a aquesta temperatura apareix una nova secció a la zona del 100% de niobi en que desapareix la fase intermetàlica μ .

Capítol 8

Anàlisi i discussió

En aquest capítol es tractarà de posar en comú els resultats obtinguts en els tres capítols precedents, establir comparacions entre les diferents mostres i extreure'n les conclusions adients per tal de donar explicacions coherents a la naturalesa de les mostres, així com als processos que tenen lloc en els tractaments tèrmics. Per tant, s'analitzaran els resultats a partir dels objectius plantejats al primer capítol d'aquest treball.

8.1. Aliatges produïts per aliatge mecànic

En el capítol 5 s'han posat de manifest els resultats de les mostres quan se les ha sotmès a diferents tècniques d'anàlisi. En aquest apartat s'unificaran els resultats de les diferents tècniques per tal d'elaborar una única teoria sobre el comportament d'aquest tipus de mostres. Cal remarcar que per tots els aliatges estudiats s'ha

obtingut un material nanocristal·lí. Per tant, s'ha acomplert l'objectiu principal del treball.

8.1.1. Substitució de ferro per níquel en mostres Fe-(Ni)-Nb-B

L'evolució del procés de mòlta per la totalitat de les mostres ha estat estudiada per DSC, XRD i SEM. Aquesta progressió mostra la formació d'una solució sòlida, que per XRD ha estat identificada com bcc-Fe(Ni). Els pics dels elements minoritaris han anat desapareixent progressivament a mesura que s'incrementava el temps de mòlta, mentre que els pics corresponent a la fase majoritària (bcc-Fe) han anat eixamplant-se i disminuint la seva intensitat, fruit d'un refinament de la grandària cristal·lina. Aquesta disminució de la grandària cristal·lina es pot apreciar, en escala logarítmica, a la gràfica següent:

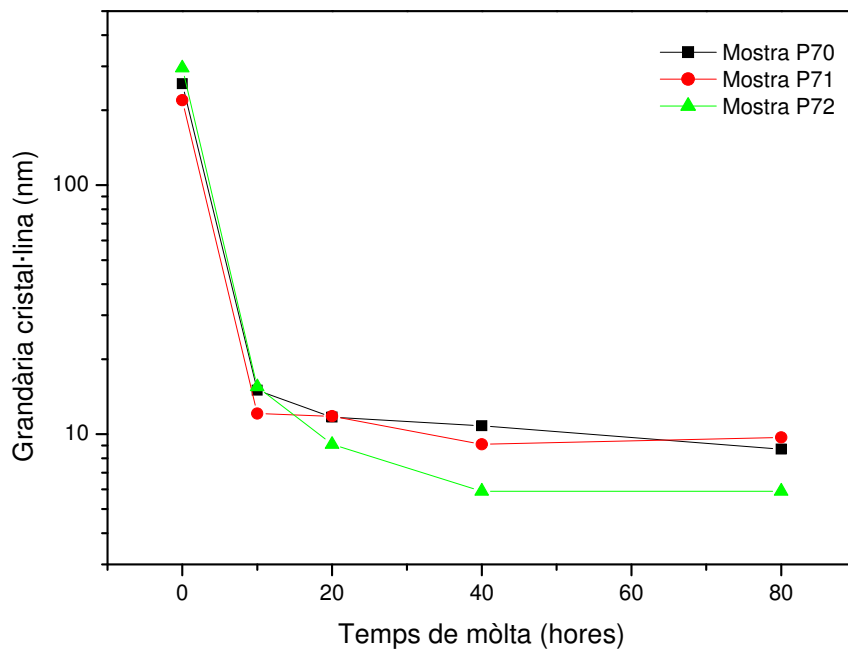


Fig. 8.1.1.1. Evolució de la grandària cristal·lina amb el temps de mòlta

La figura anterior mostra com la inclusió de níquel afavoreix un major refinament de la grandària cristal·lina, tot i que per la mostra P71 la grandària augmenta i supera la de la mostra P70 en passar de les 40 a les 80 hores. A més, mitjançant SEM es constata el refinament de la grandària de gra. Per calorimetria s'ha detectat que la diversitat d'entorns que apareixien en les mostres per temps inicials de mòlta han anat homogeneïtzant-se, tal i com es pot comprovar per la variació d'intensitats que ocorre en cada un dels pics corresponents als diferents entorns que reaccionen. Aquest fet il·lustra la difusió dels diferents elements en formar la solució sòlida.

El procés de mòlta es pot dividir en diverses etapes que es poden explicitar en la representació gràfica de l'índex de microdeformacions vs. l'invers de la grandària cristal·lina (Fetch, 1994). Les etapes descrites pel procés de mòlta es poden observar a la figura següent:

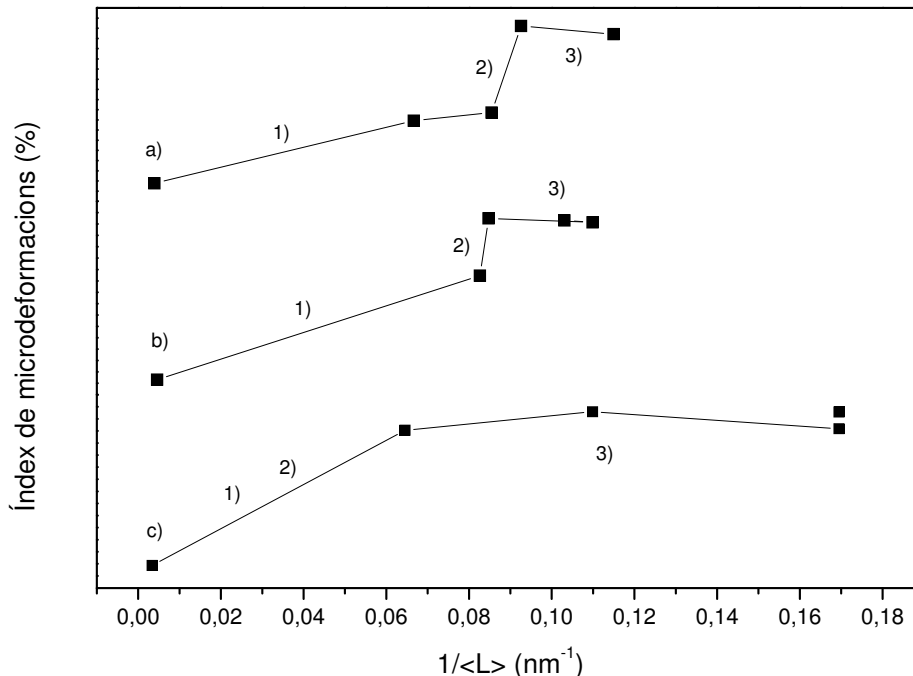


Fig. 8.1.1.2. Etapes de l'evolució del procés de mòlta: a) Mostra P70, b) Mostra P71, c) Mostra P72

Les mostres P70 i P71 tenen un comportament molt semblant tot i que els límits de les diferents etapes no siguin simultanis en el pla temporal. Aquests límits segueixen, aproximadament, l'evolució de les fases identificades per XRD a la taula 5.2.1.2.1. El procés de mòlta es divideix en tres etapes. La primera correspon a un important increment de la deformació i una reducció significativa de la grandària cristal·lina. En aquesta primera etapa es comença a formar la solució sòlida produint un canvi estructural i morfològic, així com un refinament de la grandària cristal·lina dels precursors originals. Durant la segona etapa es produeix un increment, encara més important, de l'índex de microdeformacions mentre que la grandària cristal·lina es manté constant en gran mesura. La introducció de defectes i l'increment de la temperatura de mòlta afavoreix la producció d'aquesta solució sòlida nanocristal·lina que en aquesta etapa ja s'haurà acabat de formar. En la tercera etapa la solució sòlida ja està formada i es produeix un refinament de la grandària cristal·lina dels nanocristalls que s'han format en l'etapa anterior. En aquesta etapa l'índex de microdeformacions pateix un lleuger descens fruit de la anihilació i/o recombinació de les dislocacions introduïdes anteriorment i per la reorientació dels nanocristalls durant

aquesta tercera etapa. La mostra P72 no segueix el mateix patró que les mostres anteriors ja que en el pas de 0 a 10 hores de mòlta es produeixen conjuntament les dues primeres etapes que per les mostres P70 i P71 s'han produït separatament. Aquesta primera etapa és més intensa i té un pendent superior per la mostra P72 que per la resta de mostres amb níquel. D'aquesta manera, observant la distribució de punts de la gràfica, cadascun dels quals representa un temps de mòlta particular, es podria dir que l'addició de níquel accelera el procés de mòlta. Cal dir però, que la intensitat entre les mostres P70 i P71 és diferent i aquest és un factor clau en el refinament cristal·lí (Börner I, 1997).

Els paràmetres microcristal·lins calculats mitjançant els ajustos Rietveld, per cadascun dels temps de mòlta tenen l'evolució següent en funció de la fracció atòmica de níquel:

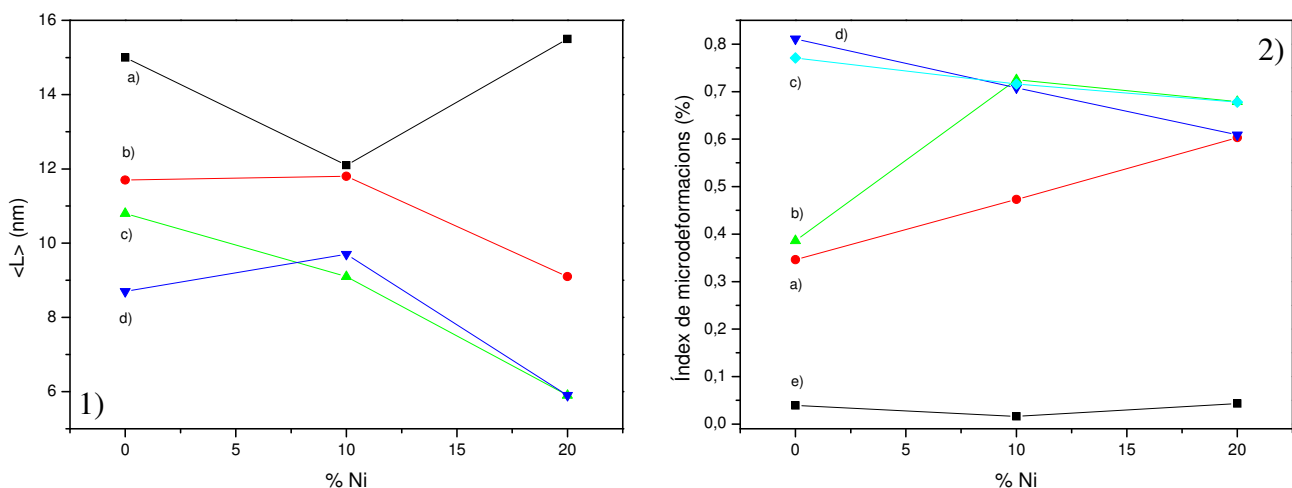


Fig. 8.1.1.3. Variació dels paràmetres microcristal·lins ajustats per Rietveld en funció de la quantitat de níquel introduït: 1) Grandària cristal·lina, 2) Índex de microdeformacions; a) 10 hores de mòlta, b) 20 hores de mòlta, c) 40 hores de mòlta, d) 80 hores de mòlta, e) 0 hores de mòlta

D'aquesta manera l'increment de níquel influeix notablement en la reducció progressiva de la grandària cristal·lina. Aquesta disminució depèn d'una forma important de la ràtio Fe:Ni ja que el decreixement és menys accentuat per la mostra P71 amb una ràtio Fe:Ni superior. La influència de la quantitat de níquel en l'evolució de l'índex de microdeformacions també és notable doncs a mesura que s'incrementa el % atòmic de níquel, la variació que s'obté de l'índex de microdeformacions en incrementar el temps de mòlta és menor. En les mostres amb una fracció superior de níquel s'hi introdueixen menys defectes, tot i que el níquel n'accelera l'evolució temporal. Per tant, pel que fa al procés de mòlta es pot concloure que el níquel afavoreix el refinament de la grandària cristal·lina i en disminueix els defectes

introduïts ja que, probablement, l'energia subministrada s'inverteix en formar una solució sòlida de ferro i níquel més homogènia.

Les mostres Fe-(Ni)-Nb-B, per un temps final de mòlta de 80 hores, presenten una fase majoritària que correspon a una solució sòlida, amb estructura cúbica centrada al cos, de base ferro. Aquesta fase principal s'ha determinat tant per XRD com per TMS. Per TMS es detecten altres tipus d'entorns que, probablement, corresponen a altres fases minoritàries, ja que no han estat detectades per XRD. Per la mostra sense níquel (P70), s'apunta la formació de borurs, com els compostos Fe_3B i FeB . La formació d'aquestes fases és termodinàmicament favorable. Per contra, les mostres que contenen níquel (P71 i P72), no presenten la formació de borurs pel que es podria afirmar que la presència de níquel inhibeix la formació d'aquestes fases i afavoreix la presència d'entorns desordenats minoritaris. Aquesta fase desordenada és present sobretot en la mostra amb un superior contingut en níquel (P72) tal i com ha estat mesurat per TMS.

Per TEM s'ha corroborat la presència de la fase bcc-Fe amb una certa desviació pel que fa a la distància interplanar d_{hkl} fruit de no ser una fase α -Fe pura sinó una solució sòlida. La presència de certs entorns rics en níquel i niobi també ha estat detectada per TEM.

Aquestes manifestacions es veuen confirmades per l'anàlisi calorimètric que s'ha realitzat. Els processos 1 i 2 de les mostres amb níquel corresponen a la relaxació estructural, tal i com indiquen les seves energies d'activació (76-96 kJ/mol). La intensitat del pic 2 és superior per la mostra P71 que per la mostra P72. Aquest fet es justifica per la major presència de microdeformacions en la mostra P71 tal i com demostra l'índex de microdeformacions calculat de la taula 5.2.1.2.3. El procés marcat com a 3 correspon al creixement cristal·lí de la fase bcc-Fe(Ni). Les energies d'activació calculades pel procés 3 (148-153 kJ/mol) entre 680 i 770 K coincideixen amb les energies de processos de creixement cristal·lí de solucions sòlides de base ferro de la bibliografia, 140 kJ/mol (Liu Y.J, 2001). Les energies d'activació pel procés de creixement cristal·lí en funció de la quantitat de níquel i de la temperatura es pot observar a la figura següent:

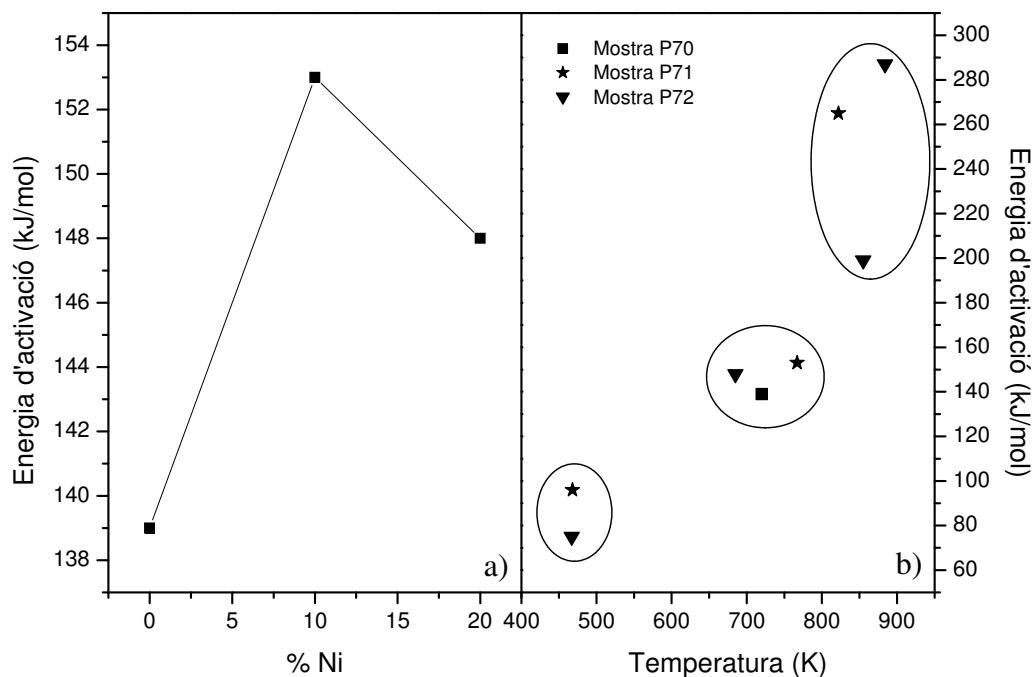


Fig. 8.1.1.4. a) Energia d'activació del creixement cristal·lí en funció de la quantitat de níquel. b) Energies d'activació per les mostres P70, P71 i P72 dels diferents processos en funció de la temperatura

Per tant l'estabilitat tèrmica d'aquestes mostres també depèn de la ràtio Fe:Ni tal i com es pot veure a la figura 8.1.1.4.a. Les ràtios entre els diferents elements són sovint l'origen de diferents estructures i/o entorns obtinguts a partir de l'aliatge mecànic (Liu Y.J, 2001). La resta d'energies d'activació, calculades per altres processos que tenen lloc a altres temperatures, estan representades a la figura 8.1.1.4.b. Probablement les energies d'activació de processos que tenen lloc a superior temperatura a la del creixement cristal·lí representen processos que produeixen la nucleació d'una nova fase. L'anàlisi per XRD, de les mostres amb níquel tractades tèrmicament a temperatures sensiblement superiors a les que s'ha constatat aquest procés de nucleació, ha detectat l'aparició d'una fase metaestable que s'ha identificat com a fcc- $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ no estequiomètrica. La nucleació i posterior creixement d'aquesta fase s'identifica en els termogrames d'aquestes mostres com el procés 4 per la coincidència en l'interval de temperatures. La mostra P72 presenta un procés, que s'ha anomenat 5, que probablement correspon a la cristal·lització de la fase desordenada detectada per TMS. Aquest procés no es tant rellevant per la mostra P71 ja que aquesta mostra, tal i com es pot apreciar a la figura 5.2.1.3.2., no conté una presència prou significativa d'aquesta fase tal i com es pot contrastar per la poca presència d'aquesta fase en el espectre Mössbauer de transmissió de la mostra P71 en l'interval entre 20 i 30 T. Probablement, aquest fet es deu a la ràtio entre el ferro i el níquel, que ja ha influït en el càlcul dels paràmetres microcristal·lins durant el procés de mòlta.

Altres fases han estat detectades per XRD en tractar tèrmicament les mostres, com són la formació d'alguns òxids, com el NbO_2 o el Fe_3O_4 , o la formació de Fe_3B . Per la mostra sense níquel es produeix el creixement de les fase Fe_3B i $\text{bcc-Fe}(\text{Nb},\text{B})$, prèviament existents, a costa de la desaparició de la fase FeB , tal i com s'ha detectat per TMS. Per XRD s'ha detectat la segregació d'una fase rica en niobi que no ha estat detectada per TMS fruit de la naturalesa d'aquesta tècnica. Aquestes consideracions coincideixen amb els comportaments obtinguts per TGM en què a les temperatures que tenen lloc els processos 4 i 5 s'obté un increment de la massa magnètica aparent. Això significa que es produeix decreixement de l'ordre magnètic fruit de la cristal·lització de la fase fcc-Fe-Ni paramagnètica i, probablement, de la cristal·lització de la fase desordenada.

Pel que fa a l'estructura s'ha detectat per XRD que el material es troba format per nanocristalls d'una grandària de l'ordre de 6 a 10 nm. Aquest extrem també ha estat corroborat per TEM en que es poden apreciar nanocristalls del mateix ordre de grandària. L'estat del material és altament tensionat amb un elevat nombre de microdeformacions. Per tant, per tal d'aconseguir unes bones propietats, bàsicament magnètiques, s'hauria d'aplicar un tractament tèrmic que alliberi l'energia de deformació emmagatzemada, intentant evitar un excessiu creixement cristal·lí. S'ha comprovat que per temperatures de l'ordre dels 870 K la grandària dels cristalls segueix sent nanomètrica (de l'ordre dels 25-30 nm). Per tractaments a superiors temperatures, la grandària pot augmentar fins als 200 nm, excedint el rang nanomètric. El tractament a temperatures superiors provocaria la pèrdua de les bones propietats que, a priori, confereixen els materials nanoestructurats. A continuació es presenten les gràfiques corresponents als paràmetres microcristal·lins de la fase bcc per mostres amb 80 hores de mòlta tant tractades tèrmicament com sense tractar, en funció del contingut de níquel:

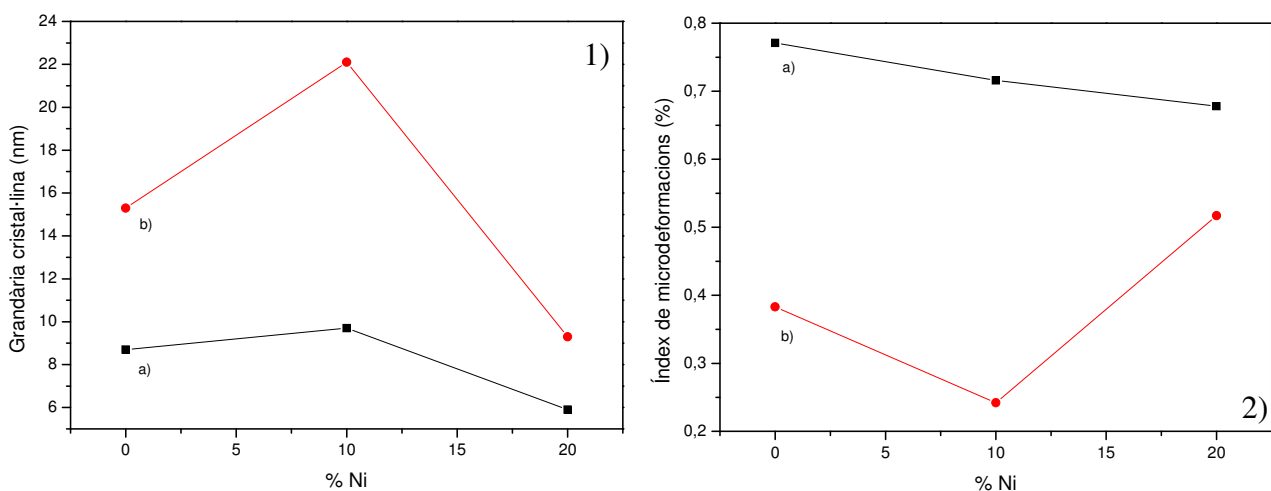


Fig. 8.1.1.5. Variació dels paràmetres microcristal·lins ajustats per Rietveld en funció de la quantitat de níquel introduït: 1) Grandària cristal·lina, 2) Índex de microdeformacions; a) sense tractar, b) escalfament isoterm a 873 K durant 1 hora

A partir d'aquestes gràfiques és pot dir que el fet de sotmetre les mostres a un tractament isoterm, pel que fa a la grandària cristal·lina, n'accentua les diferències que ja existien en les mostres sense tractar i segueix el mateix comportament. Pel que fa a l'índex de microdeformacions, el comportament és diferent doncs la mostra amb un contingut superior de níquel (P72) allibera menys tensions perquè la cristal·lització de la fase desordenada corresponent al procés 5 té lloc a una temperatura superior a la del tractament i per tant la fase desordenada manté tensionada la mostra P72 després d'escalfar-la durant 1 hora a 873 K. El comportament respecte al contingut de níquel per la mostra de 80 hores és el mateix que l'observat en l'evolució del procés de mòlta.

Així la introducció de níquel provoca un comportament tèrmic diferent, ja que l'estabilitat tèrmica augmenta o disminueix segons la ràtio Fe:Ni. La incorporació de níquel evita la formació de borurs, però afavoreix la formació d'entorns desordenats. Per les mostres amb níquel, en tractar tèrmicament el material, apareixen noves fases Fe-Ni amb diferent estructura (fcc).

8.1.2. Substitució de ferro per cobalt en mostres Fe-(Co)-Ni-Zr-B

El procés d'evolució per aquest tipus de mostres és similar al de les mostres amb niobi. Es produeix la formació de la solució sòlida de ferro amb d'altres elements en dissolució com el cobalt, el níquel o el zirconi. El temps final del procés s'ha establert per 80 hores, igual que per les mostres amb niobi i les produïdes amb el SPEX. Una major/menor ràtio Fe:Co es correspon a una major/menor ràtio Fe:Ni. L'evolució de la grandària cristal·lina amb el temps de mòlta es pot apreciar a la següent figura:

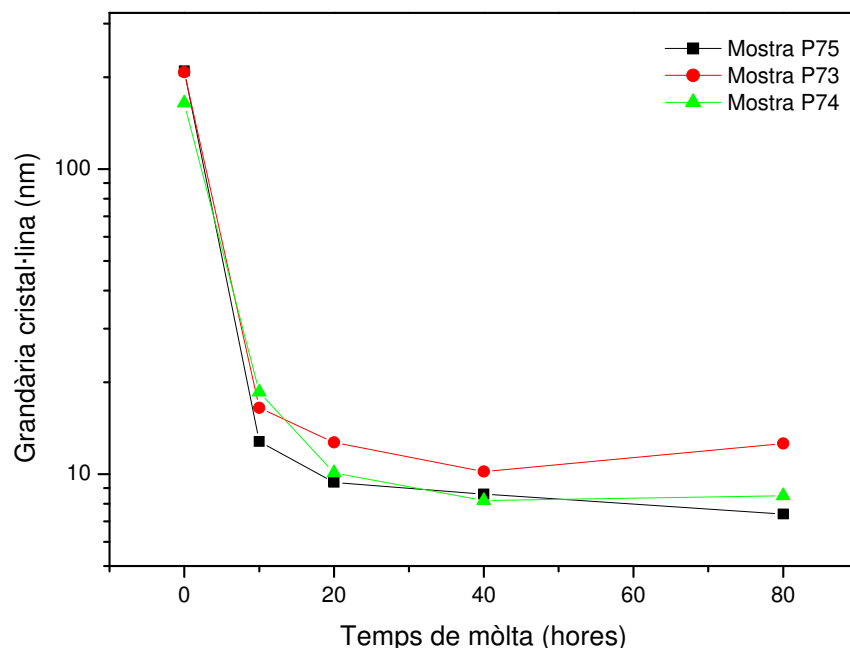


Fig. 8.1.2.1. Evolució de la grandària cristal·lina amb el temps de mòlta

A la figura anterior es mostra el decreixement de la grandària cristal·lina per les diferents mostres. La inclusió de cobalt afavoreix un menor refinament de la grandària cristal·lina. En aquest refinament també es reflecteix la influència de la ràtio Fe:Ni que ja s'ha manifestat per les mostres amb niobi. La mostra P74 amb una ràtio Fe:Ni menor pateix un major refinament de la grandària cristal·lina que la mostra P73 amb una ràtio major.

Per aquest tipus de mostres el procés de molturació també es pot dividir en etapes, tal i com s'ha fet per les mostres amb niobi. Aquestes etapes es veuen representades a la figura següent:

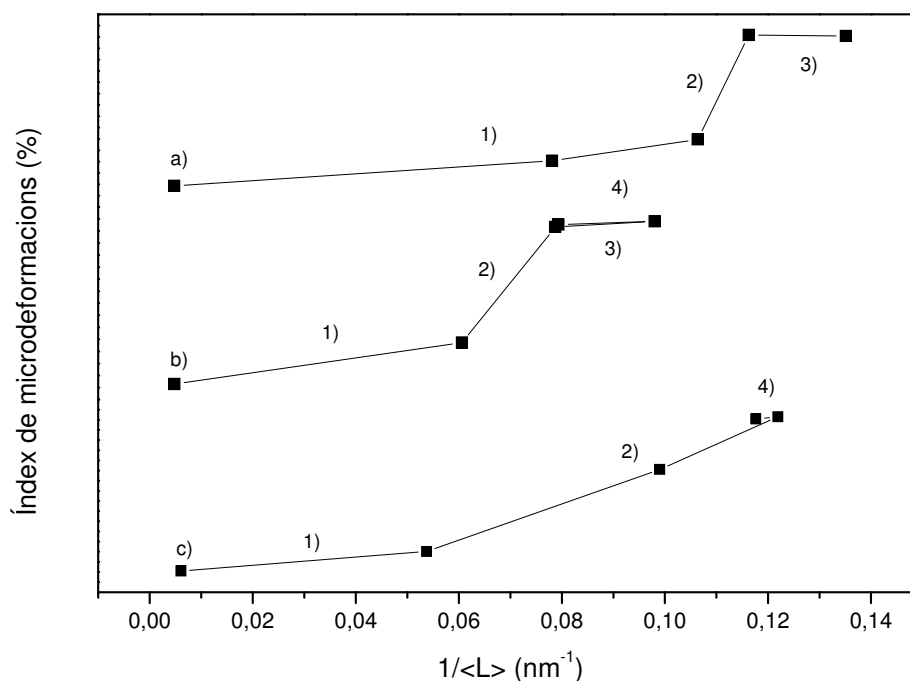
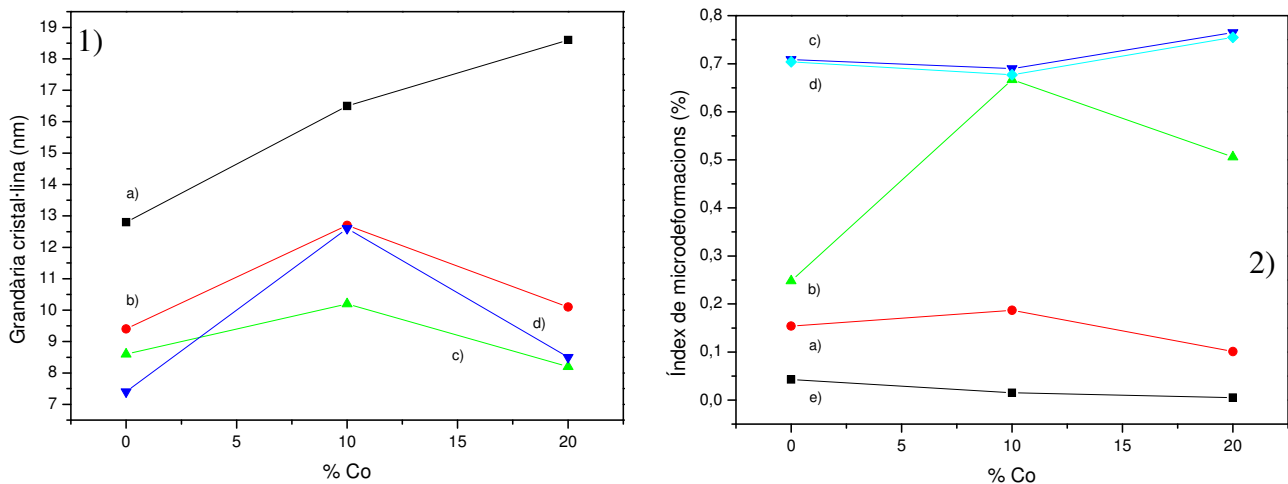


Fig. 8.1.2.2. Etapes de l'evolució del procés de mòlta: a) Mostra P75, b) Mostra P73, c) Mostra P74

Tal i com s'ha constatat a les mostres amb niobi, les mostres amb un contingut més alt de ferro presenten les mateixes tres etapes que les mostres amb niobi amb un contingut més alt en ferro. Aquestes tres etapes estan associades a una alta fracció molar de ferro tal i com mostra la bibliografia de la molturació ferro pur (Fetch H.J, 1994). L'evolució temporal també és més ràpida per inclusió de cobalt. La mostra amb un menor contingut de ferro (P72 i P74) presenten la mateixa evolució en dues etapes. L'addició de cobalt incita a una nova quarta etapa que augmenta la grandària cristal·lina un cop ja s'ha arribat al límit asimptòtic (Moumeni H, 2005), disminuint sensiblement les deformacions introduïdes.

La influència del la substitució de ferro per cobalt durant el procés de mostra s'il·lustra a la figura següent:



El refinament de les mostres amb cobalt es produeix fins a les 40 hores de mòlta, ja que en passar de 40 a 80 hores de mòlta s'incrementa lleugerament la grandària cristal·lina. Aquest increment és major com major és la ràtio Fe:Co. La mostra sense cobalt pateix un decreixement continu fins les 80 hores de mòlta, però aquest decreixement és superior al de les mostres amb cobalt. La incorporació de cobalt afavoreix a un major augment de l'índex de microdeformacions, tot i que en arribar a les 40 hores de mòlta ja no s'introdueixen més deformacions en el material. Probablement aquest fet es deu a que l'energia subministrada durant el procés de mòlta s'inverteix, principalment, en la difusió del cobalt. En el difractograma de la mostra P74 es pot distingir el pic principal del cobalt fins a les 40 hores de mòlta.

Les mostres de 80 hores són solucions sòlides d'estructura cúbica centrada al cos amb una grandària cristal·lina de 7 a 12 nm, calculada a partir dels espectres XRD. L'ordre de grandària d'aquests nanocristalls ha esta confirmat per les mesures de TEM. El paràmetre de cel·la de la solució sòlida és inferior al del ferro per efecte de la incorporació de cobalt a la mostra i la transformació al·lotròpica que aquest element pateix (Moumeni H, 2004). Les mostres, fruit del procés de producció, estan tensionades obtenint uns índex de microdeformacions final entre 0,677 i 0,755 %. En addicionar cobalt l'estabilitat tèrmica disminueix tal i com és habitual en incloure cobalt en aquest tipus d'aliatges. En aliatges amorfs de composicions similars produïts per solidificació ràpida la introducció de cobalt disminueix clarament l'estabilitat tèrmica

(Blázquez J.S, 2005). El procés 2 dels termogrames correspon al creixement cristal·lí de la fase preexistent bcc-Fe(Ni,Co) detectada per XRD. Aquest extrem s'adiu amb el mateix comportament descrit en la bibliografia per mostres similars (Fe-Ni-Mo-B) (Du S.W, 2005). La variació de l'energia d'activació del procés de creixement cristal·lí es pot veure a la gràfica següent:

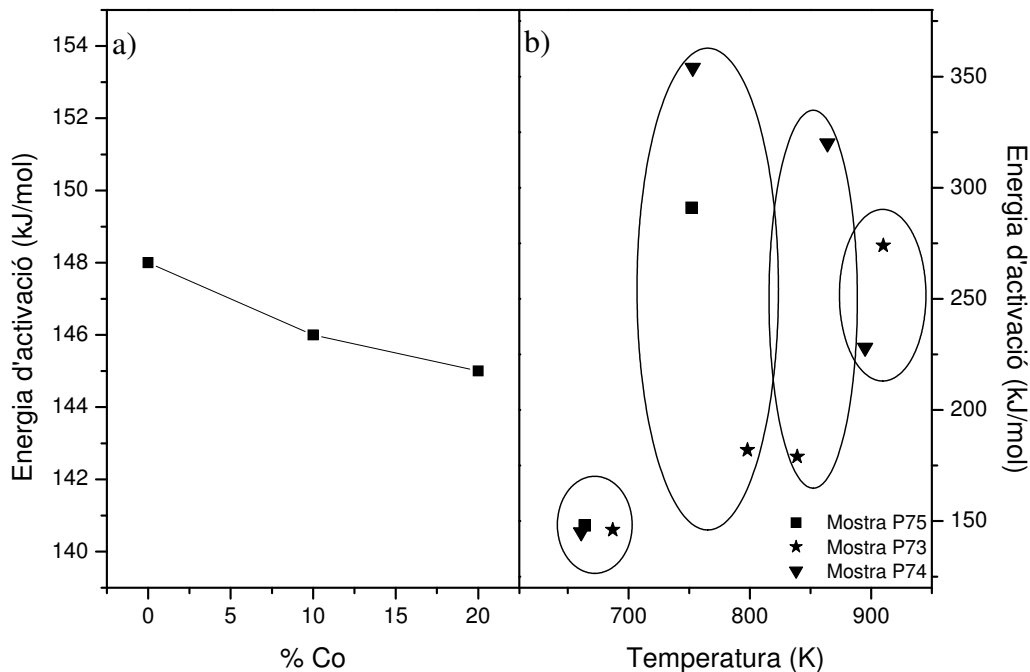


Fig. 8.1.2.3. a) Energia d'activació del creixement cristal·lí en funció de la quantitat de cobalt. b) Energies d'activació per les mostres P75, P73 i P74 dels diferents processos en funció de la temperatura

La figura anterior confirma que la inclusió de cobalt pràcticament no té influència o desfavoreix molt lleugerament l'estabilitat tèrmica, doncs l'energia aparent d'activació pels processos de creixement cristal·lí decreix sensiblement a mesura que s'incrementa la quantitat de cobalt. A la figura 8.1.2.3.b s'aprecia que les energies d'activació pels diferents processos a alta temperatura tenen energies d'activació divergents. Aquesta disparitat és fruit, probablement del creixement cristal·lí de diferents entorns.

Segons els resultats obtinguts per XRD i DSC, el procés que s'ha anomenat 3 correspon a la nucleació i creixement de la mateixa fase fcc-Fe₆₄Ni₃₆ que ja s'ha identificat per les mostres amb niobi. Aquesta conclusió és fonamenta en l'interval de temperatures que té lloc el procés en comparació amb les observacions realitzades en les mostres tractades tèrmicament per XRD. Els procés 4, probablement correspon a la cristal·lització de la fase desordenada que ha estat detectada per TMS, tot i que

aquesta fase és menys present en les mostres amb cobalt, pel menor ràtio Fe:Ni, tal i com es pot veure en el tram entre 20-30 T de la gràfica comparativa de TMS (fig. 5.2.2.3.2.2.). Segons la bibliografia en què es troba referenciada aquesta fase, que no ha estat detectada per XRD, la seva presència per mostres Fe-Zr (Gorria P, 2004) cristal·litza entorn dels 870 K. Aquesta temperatura coincideix amb la temperatura a que té lloc el procés 4. Probablement el procés 5 correspondrà a l'aparició de la fase Fe_2B que té lloc a una temperatura superior als 873 K en que s'ha fet el tractament isoterm. Aquesta fase s'ha aconseguit identificar en les mostres que han estat tractades isotèrmicament a 1173 K durant 1 hora. D'aquí es pot concloure que la mostra obtinguda per aliatge mecànic amb 80 hores de mòlta conté nanocristalls corresponents a la solució sòlida bcc-Fe i un principi de fase amorfa minoritària (entorn un 2%) de composició aproximada $Fe_{70}Zr_{30}$.

L'evolució dels paràmetres microcristal·lins en funció de la quantitat de cobalt per les mostres de 80 hores sense tractar i tractades tèrmicament per la fase bcc es mostren a la gràfica següent:

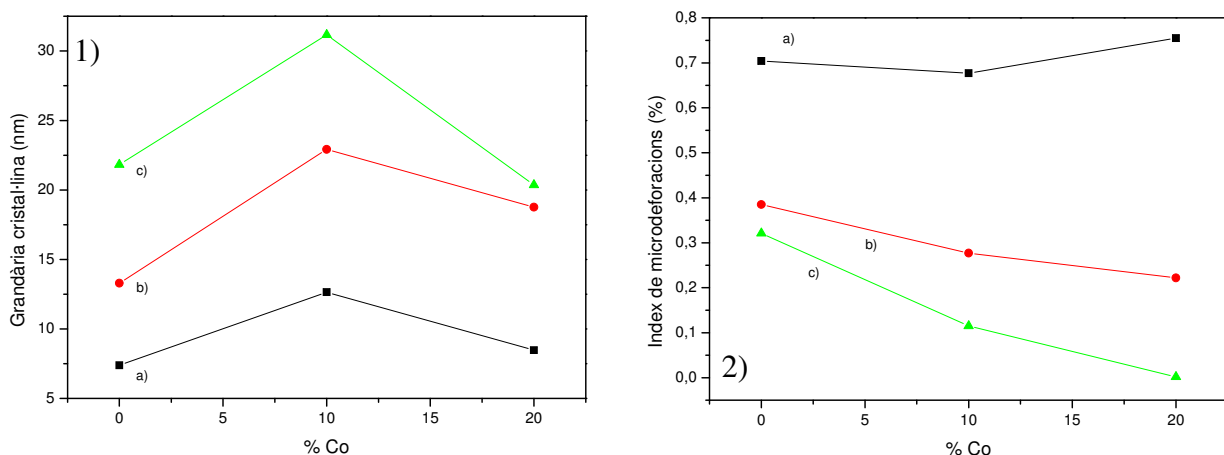


Fig. 8.1.1.3. Variació dels paràmetres microcristal·lins ajustats per Rietveld en funció de la quantitat de níquel introduït: 1) Grandària cristal·lina, 2) Índex de microdeformacions; a) sense tractar, b) escalfament isoterm a 873 K durant 1 hora, c) escalfament isoterm a 1173 K durant 1 hora

L'evolució d'aquests paràmetres és la lògica en escalfar un material, es produeix un increment de la grandària cristal·lina i un decreixement de l'índex de microdeformacions. La variació d'aquests paràmetres segueix la tendència marcada per la mostra sense tractar. La mostra amb un contingut superior de cobalt és la que pateix un procés major de relaxació tal i com es pot apreciar per la rellevància del procés 2 en la figura de DSC 5.2.2.1.2.1.

8.1.3. Comparació de mostres que contenen Nb o Ni-Zr

La funció tant del zirconi com el niobi és limitar el creixement dels nanocristalls, un cop es tracten de cristal·litzar controladament, situant-se a les fronteres de gra dificultant la difusió (Naohara T, 1998). Altres tipus d'elements, utilitzats en la bibliografia, per desenvolupar la mateixa funció, són el molibdè (Mo), el hafni (Hf) (Zhou XZ, 1993), el tàntal (Ta) (Koshiha H, 1997) o el tungstè (W). Tots aquests elements pertanyen a les columnes 4, 5, i 6 de la taula periòdica, el mateix o molt proper al grup del niobi o el zirconi.

Aquesta comparativa s'establirà entre les mostres P71 i P75, doncs són les mostres amb una composició més semblant. L'origen del níquel és diferent ja que per la mostra P71 el níquel introduït és níquel pur i per la mostra P75 és níquel que forma part d'un compost $Ni_{70}Zr_{30}$. Aquest fet provoca que existeixi una diferència del 4% en la fracció molar entre el ferro i el níquel entre totes dues mostres. Tot i així la comparació entre totes dues és raonable.

Els termogrames obtinguts per totes dues mostres es comparen a la gràfica següent:

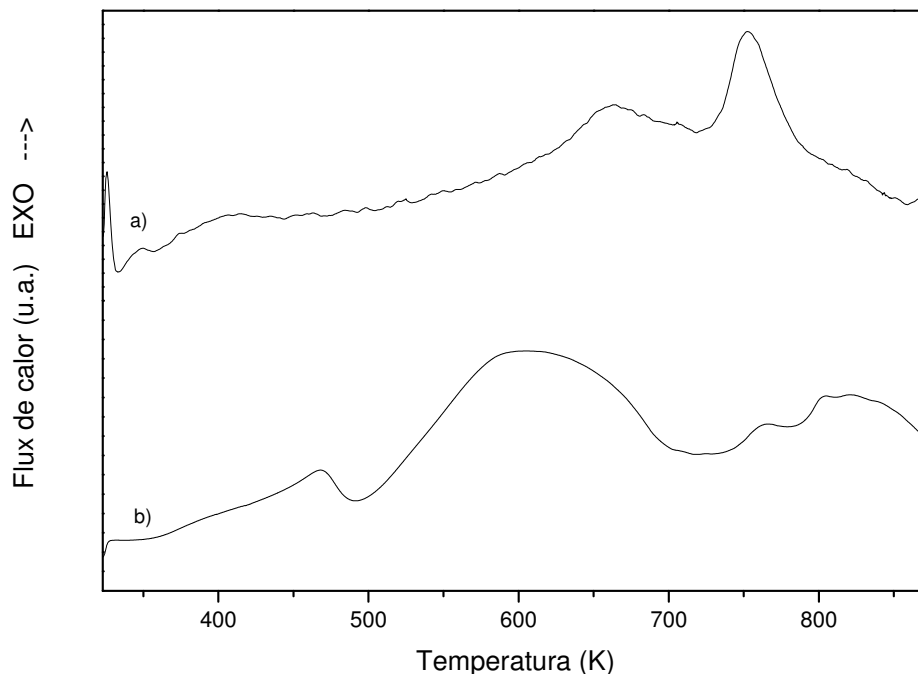


Fig. 8.1.3.1. DSC comparatiu $\beta = 10$ K/min entre les mostres amb 80 hores de mòlta: a) Mostra P75, b) Mostra P71

Els dos termogrames presenten relaxació estructural a l'inici del tractament. Per la mostra amb niobi la relaxació estructural és de doble etapa i està representada per dos

pics, un d'ells d'una intensitat molt important on és probable que hi intervingui la recristal·lització. En canvi la relaxació estructural per la mostra amb zirconi és més progressiva i té una temperatura d'inici inferior. Les mostres amb zirconi mostren un doble pic, el primer pic correspon al creixement cristal·lí de la fase bcc-Fe i el segon correspon a la cristal·lització d'una fase fcc-(Fe-Ni). Per la mostra amb niobi també s'obté un doble pic que aglutina aquests dos processos, però amb unes temperatures de pic superiors. Les mostres amb zirconi presenten, en tots dos casos, una temperatura d'inici de la cristal·lització inferior a la de les mostres amb niobi, fet contrari als resultats de la bibliografia (Suzuki K, 1993), en que les mostres amb zirconi (però sense níquel, Fe-Zr-B) tenen una temperatura de cristal·lització superior a les mostres amb niobi.

L'obtenció de la fase fcc-Fe₆₄Ni₃₆ ha estat identificada per XRD en totes les mostres amb níquel. Per TMS s'ha identificat en la mostra P75 escalfada a 873 K durant 1 hora la fase antitaenite. La fase antitaenite abasta un interval de composicions de Fe_{100-x}Ni_x amb x entre 20 i 40 % (Rancourt D.G, 1997) per tant la fase identificada per XRD estaria dintre el possible interval de l'antitaenite. Existeixen dues diferències entre aquestes dues fases. La primera divergència entre ambdues fases és una lleu diferència en el paràmetre de cel·la, que segons les mesures efectuades per XRD s'ajusten millor a la fase fcc-Fe₆₄Ni₃₆ que no a la fase taenite (també present a la base JCPDS consultada). La segona diferència és el comportament magnètic en que la antitaenite té un comportament anti-Invar i la fcc-Fe₆₄Ni₃₆ presenta un comportament Invar, totes dues fases presenten un baix moment magnètic. Ambdues fases han estat sintetitzada per aliatge mecànic (Abdu Y.A, 2004), (Samvel'yan R, 1991), (Rueff J.P, 2001), tot i que l'antitaenite va ser descoberta en meteorits (Rancourt D.G, 1995) . Per determinar inequívocament la fase s'haurien d'ampliar els estudis per TMS, així com estudiar les propietats magnètiques del material tal i com ja s'ha començat a estudiar (Cabrera A.F, 2004). Per aquest estudi previ s'ha determinat que és una solució sòlida paramagnètica fcc-Fe-Ni a temperatura ambient amb un contingut no superior al 32% de níquel.

A la gràfica següent es pot veure l'evolució de l'estructura per XRD d'ambdues mostres durant el procés de producció:

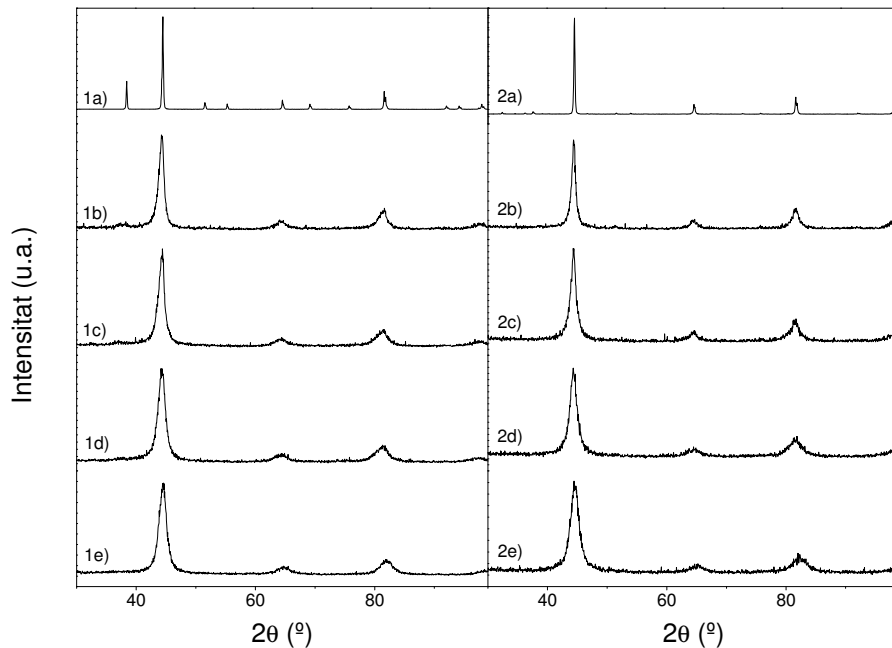


Fig. 8.1.3.2. Difractograma comparatiu de l'evolució per XRD de l'estructura per les mostres 1) P71, 2) P75; a) 0 hores, b) 10 hores, c) 20 hores, d) 40 hores, e) 80 hores

Als difractograms de la figura anterior no s'aprecia l'estructura cristal·lina del níquel més enllà de les 10 hores, per tant tot i la diferent intensitat de mòlta, la formació de la solució sòlida segueix el mateix camí. Per la mostra amb zirconi s'observa la mateixa estructura bcc-Fe però solapada amb una incipient fase amorfa del tipus $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ que no apareix en la mostra P71 on la ràtio Fe:Ni és més gran. La grandària dels nanocristalls finals de la mostra amb niobi és lleugerament superior que la de la mostra amb zirconi. Aquest fet també es contraposa a la bibliografia ja que la grandària cristal·lina de cintes recuïtes a temperatura constant és menor per les mostres obtingudes en forma de cinta amb niobi que per les mostres amb zirconi (Makino A, 1995). De les dades obtingudes per calorimetria, els entorns desordenats afavoreixen la reducció de la temperatura d'inici de la cristal·lització i, per tant, la seva estabilitat tèrmica.

Es pot concloure doncs, que a nivell estructural la presència de niobi o zirconi no és determinant. Els àtoms de niobi i zirconi són d'una grandària molt similar ($R_{\text{Nb}} = 145$ pm, $R_{\text{Zr}} = 155$ pm) i per tant presenten una difusivitat molt semblant. A nivell tèrmic la mostra amb niobi és més estable que la mostra amb zirconi, tot i tenir un procés de relaxació estructural més important. Per aquesta raó, en aplicacions pràctiques, la utilització d'un element o l'altre està subjecte a la temperatura de treball i al cost

econòmic, ja que les propietats magnètiques obtingudes a partir de cintes també són molt semblants (Makino A, 1994).

8.1.4. Addició de coure en mostres Fe-Nb-B

Les mostres en les que s'ha provat l'addició de coure han estat produïdes amb el micromolí vibratori SPEX. Aquestes mostres contenen ferro, niobi i bor (SPEX0) i s'hi ha substituït un 1% de bor per un 1% de coure (SPEX1). El coure, a priori, actuarà com a agent nucleador. Els resultats per aquestes mostres s'han apuntat a l'apartat 5.3.

L'evolució del procés de mòlta és diferent per ambdues mostres, tot i que l'evolució dels paràmetres microcristal·lins calculats, així com les fases identificades per XRD són aproximadament els mateixos per ambdues mostres. Aquesta aparent contradicció s'aprecia millor a la figura següent:

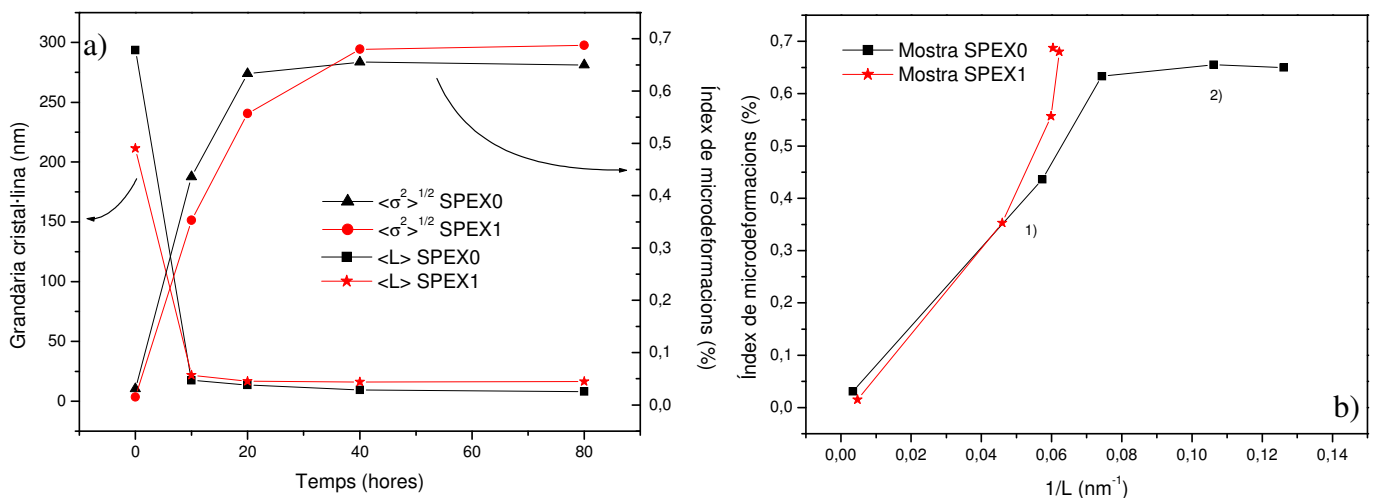


Fig. 8.1.4.1. a) Evolució de la grandària cristal·lina i de l'índex de microdeformacions amb el temps de mòlta, b) Etapes procés de molturació mostres SPEX0 i SPEX1

Segons la figura 8.1.4.1.a, l'evolució de la grandària cristal·lina i la variació de l'índex de microdeformacions són similars per ambdues mostres. A partir de la figura 8.1.4.1.b. per la mostra amb coure, el refinament s'atura a partir de les 20 hores i provoca que el procés no passi de la primera etapa. La mostra sense coure presenta dues etapes. En l'evolució dels paràmetres microestructurals, per la mostra SPEX1, es

produeix una clara disminució en el valor calculat del paràmetre de cel·la que en passar de 40 a 80 hores.

El fet d'introduir coure provoca un comportament tèrmic diferent en les dues mostres tant per la mostra final de 80 hores com per les mostres extretes durant el procés de mòlta. Per TMS de la mostra SPEX1 amb 80 hores de mòlta s'ha detectat la presència de dos entorns diferenciats. El primer, comú amb la mostra SPEX0, és la solució sòlida bcc-Fe(Nb,B), tot i que els valors de ABHF, són inferiors per la mostra SPEX0. El segon entorn de la mostra SPEX1 correspon a la formació d'un òxid. Aquesta fase no s'ha arribat a detectar per XRD de la mostra sense tractar, però si que s'han detectat en els difractogrames obtinguts per la mostra SPEX1 tractada tèrmicament a 873 K i 1173 K en que s'ha identificat la presència d'òxids de Fe-Nb. L'òxid per la mostra SPEX1 sense tractar pot ser present en una fracció tant petita que per XRD no s'arriba a detectar i si es detecta per TMS. Així, la inclusió de coure afavoreix la presència de noves fases, però no produeix fases desitjables que, probablement, millorin les propietats magnètiques de les mostres. Per tant és certa la hipòtesi realitzada a l'apartat 5.3 que en el comportament de la mostra SPEX0 es produïa creixement cristal·lí de la mostra, mentre que per la mostra SPEX1 si que es produeix l'aparició d'una nova fase. Així l'energia subministrada que habitualment refina la grandària cristal·lina s'inverteix en formar la nova fase. La grandària cristal·lina, segons els resultats obtinguts per XRD, és més important per la mostra amb coure (SPEX1) que per la mostra sense (SPEX0), ja que per la mostra SPEX1, pel que fa al refinament de gra, es queda aturat a partir de les 20 hores de mòlta. Aquest efecte també seria atribuïble al coure. La grandària de les partícules també està confirmada per TEM. Per aquest tècnica s'han detectat solucions sòlides de ferro i petits entorns rics en niobi

8.1.5. Comparació de mostres de composició Fe-Nb-B produïdes amb diferents micromolins

S'han produït dues mostres, P70 i SPEX0, amb la mateixa composició, $Fe_{85}Nb_6B_9$, però amb diferents micromolins per tal de veure l'efecte que té sobre una mostra coneguda el tipus de molí emprat per dur a terme l'aliatge mecànic.

Els comportaments tèrmics a tractaments dinàmics obtinguts es mostren a la gràfica següent:

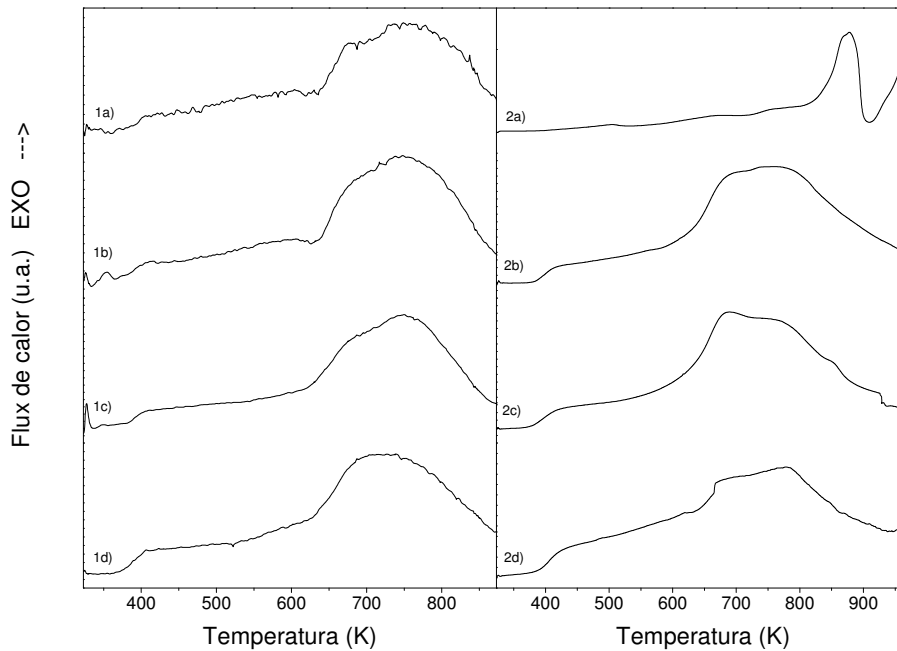


Fig. 8.1.5.1. DSC comparatius de l'evolució de les mostres 1: P70 i 2: SPEX0; a) 10 hores de mòlta, b) 20 hores de mòlta, c) 40 hores de mòlta, d) 80 hores de mòlta

Tal i com es pot constatar a la figura anterior, el comportament tèrmic de les mostres és similar per ambdues mostres. Nogensmenys, per 10 hores de mòlta el comportament és diferent entre les dues mostres, probablement, perquè la mostra produïda amb el SPEX no ha estat prou aliada. Per 10 hores de mòlta en la mostra SPEX0 es produeix una reacció a més alta temperatura que per temps de mòlta consegüents ja no es produeix fruit de la difusió dels elements que componen l'entorn que ha reaccionat a les deu hores. Les corbes per temps superiors de mòlta reflecteixen els mateixos processos: Relaxació estructural i creixement cristal·lí. L'única diferència és la forma de les corbes, fruit de la diversitat d'entorns de la mateixa fase que no és totalment homogènia. La relaxació estructural s'inicia a una temperatura sensiblement superior per la mostra produïda amb el SPEX. L'energia d'activació dels processos de creixement cristal·lí d'ambdues mostres és lleugerament superior per la mostra produïda amb el SPEX ($E_{\text{act}}^{\text{SPEX0}} = 153 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{act}}^{\text{P70}} = 139 \text{ kJ/mol}$). Tenint en compte que per la mostra produïda amb l'SPEX l'inici d'aquesta reacció es produeix per a una temperatura lleugerament superior, es pot concloure que la mostra produïda amb el SPEX té una major estabilitat tèrmica tot i tenir ambdues mostres un comportament tèrmic similar.

Si el comportament tèrmic és molt semblant, probablement ho serà l'estructura que es forma. El difractogrames obtinguts durant el procés de mòlta per aquestes dues mostres són a la figura següent:

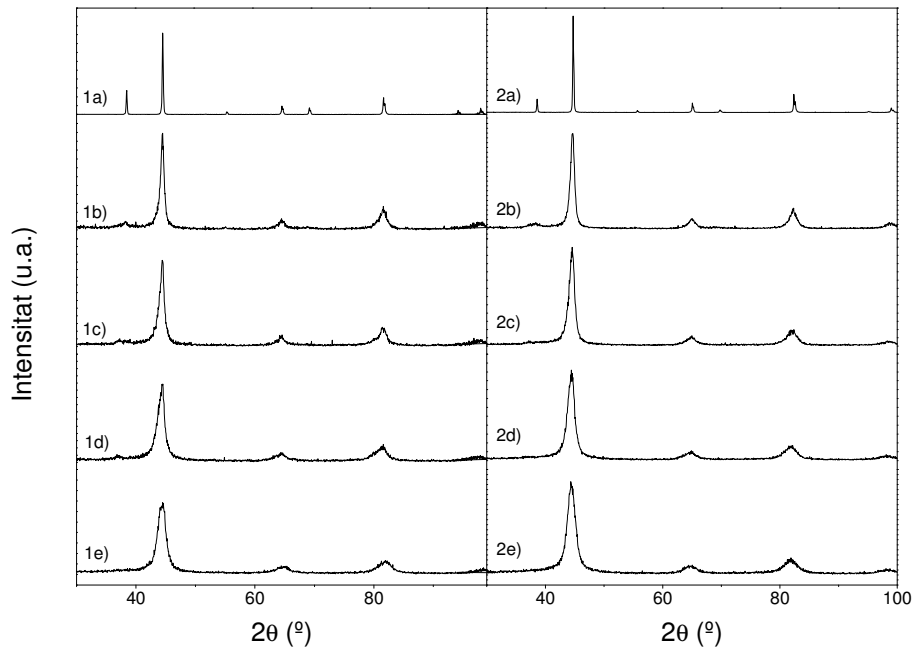


Fig. 8.1.5.2. XRD comparatiu de l'evolució del procés de mòlta: 1) P70, 2) SPEX0; a) 0 hores de mòlta, b) 10 hores de mòlta, c) 20 hores de mòlta, d) 40 hores de mòlta, e) 80 hores de mòlta

L'evolució del procés de mòlta per ambdues mostres és similar. L'única diferència és que en la mostra P70 el pic corresponent al niobi o la solució sòlida bcc-(Nb,B) apareix fins a les 40 hores i per la SPEX0 aquest pic, que es situa entorn dels 38°, apareix fins a les 20 hores. Per tant es podria dir que el micromolí SPEX accelera la difusió i la creació d'una solució sòlida. Les fases que s'identifiquen per ambdues mostres són les mateixes.

La comparativa dels difractogrames d'ambdues mostres en sotmetre-les a diferents tractaments tèrmics es mostra a continuació:

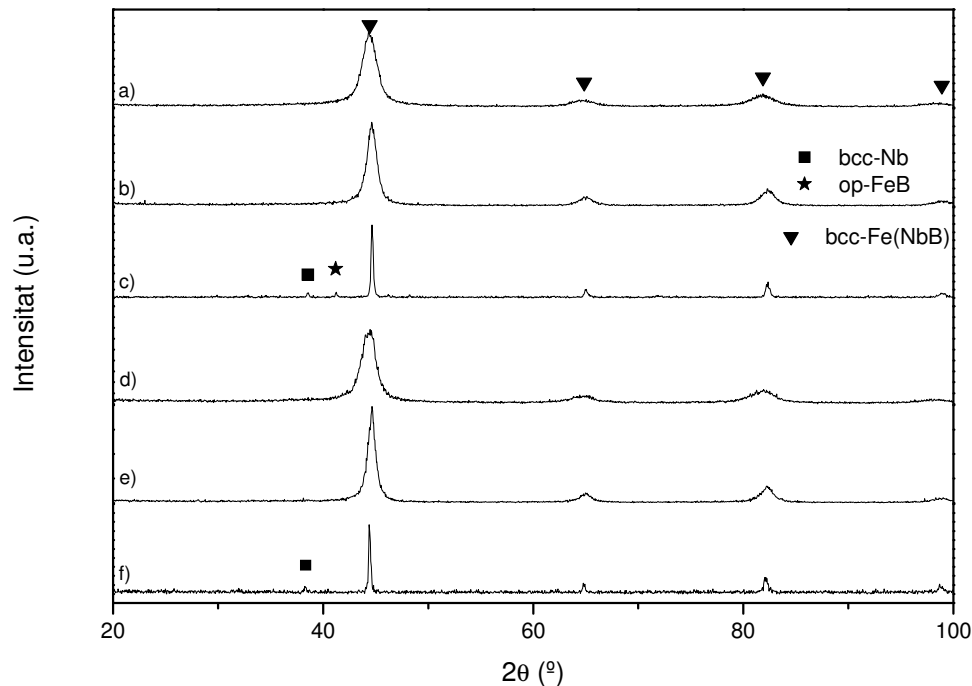


Fig. 8.1.5.3. XRD comparatiu de l'evolució de les mostres amb 80 hores de mòlta produïts pels tractaments tèrmics: a) SPEX0 sense tractar, b) SPEX0 iso873, c) SPEX0 iso1173, d) P70 sense tractar, e) P70 iso873, f) P70 iso1173

Les fases que s'identifiquen posteriorment als tractaments tèrmics són les mateixes per ambdues mostres. L'única diferència és la identificació de la fase FeB que apareix per la mostra SPEX0 i que no s'identifica en la mostra P70 en els difractograms de les mostres tractades isotèrmicament a 1173 K durant 1 hora. Aquesta fase si que ha estat identificada però en la mostra P70 per TMS, tot i que en escalfar aquesta fase disminueix la seva presència.

El paràmetres microestructurals a partir de l'ajust per Rietveld també són similars. La grandària cristal·lina calculada, per 80 hores de mòlta, és lleugerament menor per la mostra produïda amb el SPEX ($\langle L \rangle_{\text{SPEX0}} = 7,9$ nm vs. $\langle L \rangle_{\text{P70}} = 8,7$ nm). Tot i que ambdós processos de mòlta segueixen la mateixa tendència, el micromolí SPEX aconseguix un major refinament de la grandària dels nanocristalls. El mateix ocorre amb l'índex de microdeformacions que també és inferior per la mostra SPEX0 ($\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}_{\text{SPEX0}} = 0,65$ % vs. $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}_{\text{P70}} = 0,77$ %). El paràmetre de cel·la és més petit per la mostra P70 ($\langle a \rangle_{\text{SPEX0}} = 0,2884$ nm vs. $\langle a \rangle_{\text{P70}} = 0,2879$ nm). Així, els valors de tots aquests paràmetres indiquen que s'ha aconseguit un millor resultat del procés de mòlta amb l'experiència duta a terme amb el SPEX. Ja que amb el SPEX s'ha aconseguit una major refinament de la grandària cristal·lina, resultant fins i tot una

mostra menys tensionada. La solubilitat dels elements en l'estructura del ferro és major per la mostra SPEX0 doncs el paràmetre de cel·la és més gran.

Les mesures realitzades per TMS es mostren a la figura següent:

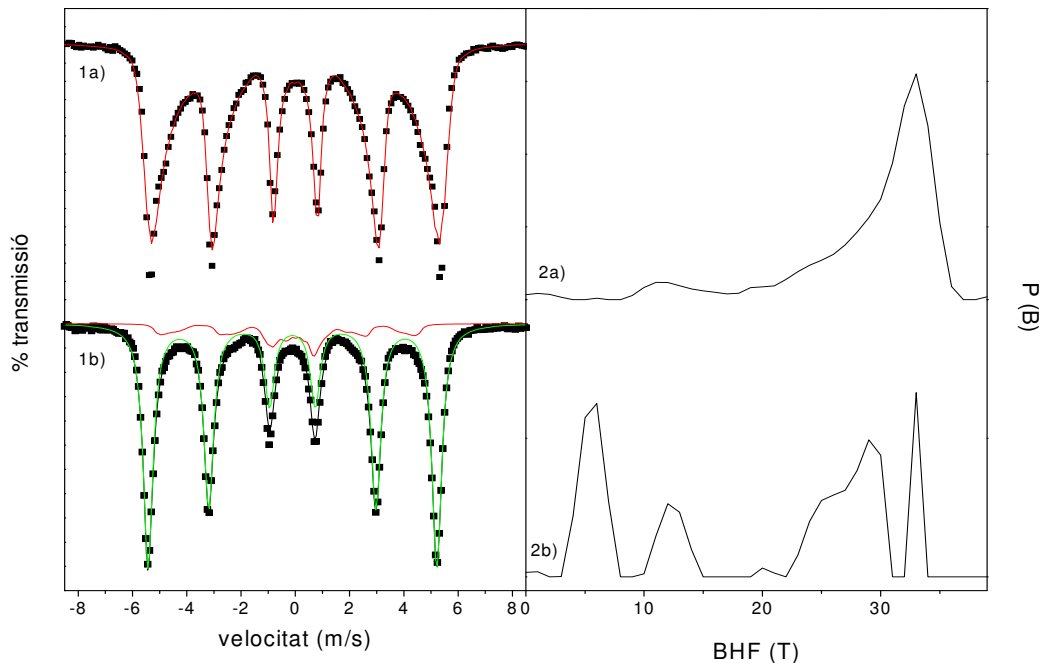


Fig. 8.1.5.4. TMS comparatiu de les mostres a) SPEX0 i b) P70; 1) Espectre de transmissió Mössbauer, 2) Distribució de camp magnètic hiperfí

Tal i com es pot observar en la distribució de camp magnètic hiperfí, les experiències per TMS de les diferents mostres denoten una diferència important d'entorns. La mostra obtinguda amb el SPEX presenta una major homogeneïtat. La fase principal de totes dues mostres és la corresponent a la solució sòlida bcc-Fe(Nb,B). La mostra produïda amb el SPEX s'ha ajustat amb una única distribució, en canvi la produïda amb el P7 ha estat ajustada amb dues distribucions de camp magnètic hiperfí. Aquest fet produeix una diversitat d'entorns diferents. El pic situat entorn de les 12 T corresponent a la fase FeB es produeix per ambdues mostres. La distribució de 3 pics corresponent a la fase Fe₃B o a una fase desordenada, així com el pic corresponent a la fase bcc-Fe (33 T) també es dona per ambdues mostres. L'únic pic que no es present en totes dues mostres és el que apareix a la mostra P70 per un camp magnètic de 6 T que s'ha atribuït a una solució sòlida paramagnètica de ferro en bor i que reafirma la conclusió que el material que es tractava produir s'ha optimitzat amb el SPEX.

Per tant es pot concloure que les mostres produïdes amb els dos micromolins presenten propietats semblants, tot i que els resultats són sensiblement superiors per la mostra produïda amb el SPEX. Són de vital importància les condicions de mòlta emprades per efectuar el procés, tant d'energia, com la raó BPR, la quantitat de boles,...(Gaffet E, 2004).

8.2. Molturació de cintes

Per produir aliatges nanoestructurats existeixen diverses tècniques que permeten l'obtenció del tipus de material desitjat. Una de les tècniques que millors resultats dona, pel que fa a les propietats magnètiques, és la solidificació ràpida. El problema d'aquesta tècnica és la limitada aplicació dels materials obtinguts, degut a la forma de cinta en que s'obté el material. Una via de treball és, en un primer pas, molturar per tenir el material en forma de pols i posteriorment compactar aquesta pols per tal de conformar la peça per sinterització amb la forma adequada.

L'estudi realitzat al capítol 6 ha mostrat que l'estructura de les cintes molturades no es veu en excés afectada pel procés de molturació de les cintes, per tant el material segueix sent majoritàriament amorf, tot i que per certes condicions de molturació s'ha produït l'inici de la cristal·lització mecànica d'una part de la fase amorfa, tal i com s'ha detectat en altres casos de molturació de cintes (Pekala M, 2001). Aquesta reacció s'anomena "mechanically driven crystallization" i depèn, en gran mesura de la intensitat de mòlta (Yao B, 2001). L'única diferència és que les cintes han reduït la seva estabilitat tèrmica en transformar-se en pólvores tal i com es pot veure a les figures 6.2.1.1-3. A més, la molturació d'aquests materials produeix una disminució (~10%) en l'energia aparent d'activació del principal procés de cristal·lització (Molina S, 2004).

El coeficient temporal de molturació (C_t) es defineix com el producte del temps final de mòlta pel % restant de cinta després de la molturació. D'aquesta manera es té en compte l'efectivitat del procés de molturació. El temps necessari per transformar les cintes en pólvores és menor com més alta sigui la intensitat de mòlta, tal i com es demostra a la gràfica següent:

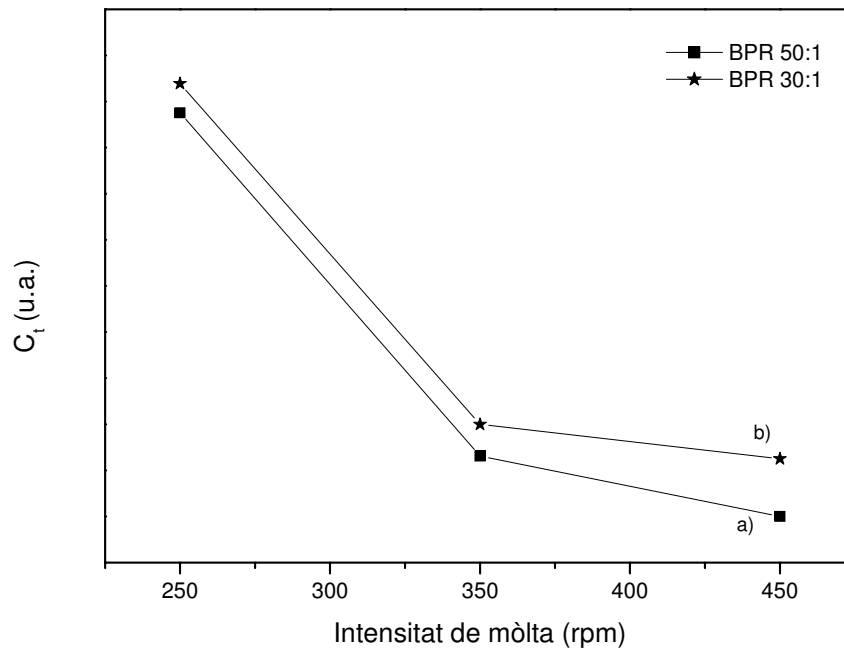


Fig. 8.2.1. Variació del coeficient temporal de molturació en funció de la intensitat de mòlta

El BPR també és important doncs amb un BPR major (7 boles) s'aconsegueix una molturació més efectiva. Com més alta és la intensitat de la mòlta més canvis estructurals es produeixen, per tant s'ha d'arribar a un equilibri pel que fa a la intensitat de mòlta, ajustant la intensitat de forma que produeixi els mínim canvis en l'estructura transformant la cinta amb la major rapidesa. Tot i que en aquest treball no s'ha aconseguit obtenir una estructura amorfa, per aliatge mecànic és possible obtenir estructures amorfes en materials de base ferro de la mateixa família (El-Eskandarany M.E, 1999), (Mertinat M, 1999). Cal dir però, que sovint no s'aconsegueix una amorfització total del material (González J.M, 2003). L'obtenció d'aquesta estructura amorfa depèn de les condicions de mòlta emprades i dels elements que s'han utilitzat com a precursors així com la fracció molar de cadascun d'ells. Així, a partir de les dues vies proposades es possible obtenir un material amb el mateix tipus d'estructura. A partir de tractaments tèrmics es possible cristal·litzar controladament el material amorf produït per solidificació ràpida i posterior molturació. D'aquesta manera és possible obtenir una estructura semblant a l'obtinguda pels aliatges produïts en aquest treball per aliatge mecànic. La diferència principal són les deformacions introduïdes durant la mòlta mecànica. Les deformacions són superiors en les mostres produïdes directament per aliatge mecànic ja que el temps a que han estat sotmeses a l'impacte de les boles és més gran que el temps necessari per transformar les cintes en pols. Les microdeformacions són un factor d'importància clau en les propietats magnètiques

dels materials i la raó fonamental per la que els aliatges produïts per aliatge mecànic tenen propietats magnètiques inferiors a les produïdes per solidificació ràpida (Schäfer R, 1996).

8.3. Comparativa dels resultats obtinguts per diferents vies: modelització i resultats experimentals (Fe-Nb-B)

La fase principal obtinguda per les mostres produïdes en l'elaboració d'aquest estudi és una solució sòlida nanocristal·lina d'estructura bcc-Fe amb d'altres elements (Ni,Co,Nb,B). Els aliatges produïts per aliatge mecànic corresponen sovint, a fases fora de l'equilibri (Suryanarayana, 2001). Les solucions sòlides supersaturades són aliatges metaestables possibles de produir per aliatge mecànic que poden aliar elements fins a límits superiors de solubilitat dels què s'obtenen en condicions d'equilibri. Fins i tot, és possible la formació d'aliatges a partir d'elements immiscibles entre ells amb una entalpia de mescla positiva. L'extensió dels límits de solubilitat es deguda als efectes de la considerable deformació plàstica produïda per l'impacte de les boles. Aquesta deformació es tradueix en un refinament dels grans i un augment significatiu de les fronteres de gra. En presentar una major fracció de fronteres de gra, la difusió es veu facilitada i per tant la solubilitat entre els elements que componen l'aliatge és superior. Aquesta extensió de la solubilitat es dona per aliatges amb tota mena de composicions. Per exemple el binomi Ag-Cu passa d'una solubilitat màxima a alta temperatura en equilibri del 14% a una solubilitat del 100% (Najafabadi R, 1993). Per elements emprats en aquest estudi el binomi Fe-Ni passa del 2% en condicions d'equilibri al 36% en mostres produïdes per aliatge mecànic (Hays V, 1996). I el binomi Nb-Ni augmenta del 1,2% al 10% (Lee P.Y, 1987)

En el capítol anterior s'ha estudiat la modelització del comportament termodinàmic per tal de predir les fases que seran presents per unes condicions de temperatura, pressió i composició determinades, específicament en el ternari Fe-Nb-B. També s'han estudiat les fases que són presents en les mostres experimentalment tant per XRD com per TMS. Per tant, es pot establir una comparativa entre les fases presents que s'han obtingut en l'estudi de modelització amb les fases reals obtingudes en el procés de producció d'aliatges per aliatge mecànic. La taula següent mostra aquesta comparativa:

Aliatge mecànic experimental				Modelització termodinàmica	
Temperatura (K)	Temps de mòlta	Fases presents mostra P70	Fases presents mostra SPEX0	Temperatura (K)	Fases presents Fe-Nb-B
298	0 hores	bcc-Fe bcc-Nb	bcc-Fe bcc-Nb	298	bcc-Fe bct-Fe ₂ B obc-NbB
298	10 hores	bcc-Fe bcc-Nb	bcc-Fe bcc-Nb		
298	20 hores	bcc-Fe bcc-Nb bcc-(Nb,B)	bcc-Fe bcc-(Nb,B)		
298	40 hores	bcc-Fe bcc-(Nb,B)	bcc-Fe		
298	80 hores	bcc-Fe Fe ₃ B* po-FeB*	bcc-Fe		
873	80 hores	bcc-Fe Fe ₃ B* po-FeB*	bcc-Fe		
1173	80 hores	bcc-Fe bcc-Nb	bcc-Fe bcc-Nb po-FeB	1273	fcc-Fe bct-Fe ₂ B obc-Nb ₃ B ₄

Taula 8.3.1. Comparativa fases presents entre el procés experimental i la modelització termodinàmica

Les fases presents de les mostres produïdes per aliatge mecànic i estudiades en aquest treball han estat determinades per XRD i TMS. Totes les mostres han estat estudiades per XRD, però no totes han estat analitzades per TMS. Només les mostres de 80 hores sense tractar tèrmicament i la mostra P70 escalfada a 873 K durant una hora han estat analitzades per TMS. Les conclusions extretes per ambdues tècniques i complementades per les experiències calorimètriques i microscòpiques realitzades, mostren les fases presents en l'anomenada via experimental. En aquesta taula sols

* Fase identificades per TMS. La resta de fases han estat identificades per XRD

apareixen les mostres P70 i SPEX0 que són les úniques que tenen una composició de $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$ que coincideixen amb el ternari modelitzat. Les fases presents en la modelització són les que apareixen en el punt en què es situaria la composició experimental que s'estudia. La quantitat relativa de cadascuna de les fases presents es pot conèixer mitjançant la llei de la palanca i mostra que la fase majoritària és la bcc-Fe, ja que la quantitat de ferro és significativament major que la quantitat de niobi o bor. Les temperatures que s'indiquen a la taula no tenen el mateix significat per cadascuna de les diferents vies comparades. La temperatura de les mostres produïdes correspon a la temperatura a que s'han tractat les mostres. Entre les fases modelitzades a 1273 K apareix la fase γ -Fe que no apareix en les mostres experimentals, tot i haver-les sotmès a un tractament isoterm a 1173 K.

Durant el procés de mòlta només s'observa la homogeneïtzació de la mostra i com es va produint una solució sòlida dels altres elements en l'estructura del ferro. Per les mostres de 80 hores s'obtenen altres fases que si són minoritàries amb XRD no es detecten. Les fases resultants són pròpies del procés d'aliatge mecànic, aquests processos no es poden modelitzar en termodinàmica d'equilibri, tot i que aquesta modelització dona una indicació del que es podria obtenir. Per aquesta raó la fase majoritària és la mateixa i les fases minoritàries són del mateix tipus. Amb una quantitat al voltant d'un 10% de bor com és el cas, la formació de borurs hauria de ser pràcticament segura, com així és per ambdues vies. El tipus de borur format és diferent, per modelització s'hauria de formar el Fe_2B que és el borur més estable, per contra, realment, es forma el Fe_3B que és una fase metastable i el FeB . Aquest fet es deu a l'especial "habilitat" que presenta la tècnica de l'aliatge mecànic per a la formació de fases metastables fora de l'equilibri. A temperatura ambient, les fases obtingudes per modelització no coincideixen amb les reals per la raó esmentada anteriorment, s'estableix una competició en la formació de fases que impedeix la formació de la fase NbB, ja que el niobi, probablement s'introdueix a l'estructura del ferro per l'alta energia involucrada en el procés d'aliatge mecànic. Com existeixen àtoms de niobi que ocupen les posicions del ferro en la fase bcc-Fe, el ferro sobrant forma altres borurs amb més quantitat de ferro que el que seria propi en una situació d'equilibri.

La fases obtingudes per modelització a 773 K no es produeix la formació de borurs que si ocorre en la via experimental. Si bé en el diagrama de fases corresponent a aquesta modelització existeix una parell seccions molt properes i la composició es situa a la frontera d'ambdues seccions tal i com es pot apreciar a la figura 7.3.2.3.

Aquest fet i el procés de refredament anteriorment descrit causen aquesta no coincidència.

Les fases obtingudes per modelització a 1173 K tampoc és la mateixa pel refredament i per la no inclusió d'altres elements, com l'oxigen, en el càlcul que si es detecten en el tractament tèrmic a 1273 K. A més, en funció de les fases i paràmetres termodinàmics introduïts, altres fases es poden trobar en realitzar la modelització termodinàmica (Villars P, 1995).

Capítol 9

Conclusions i perspectives

9.1. Conclusions

Les conclusions d'aquest treball sobre l'estudi d'aliatges Fe-(Ni,Co)-M-B (on M = Nb, Zr) obtinguts en forma nanocristal·lina per aliatge mecànic, es poden resumir en els següents punts:

- ✓ S'han produït aliatges amb una composició nominal $Fe_{85-x}Ni_xNb_6B_9$ on ($x = 0, 10, 20$) i $Fe_{71-x}Co_x(Ni_{14}Zr_6)_{20}B_9$ (on $x = 0, 10, 20$) mitjançant aliatge mecànic amb un micromolí planetari P7 i altres mostres de composició $Fe_{85-x}Nb_6B_9Cu_x$ on ($x = 0, 1$) amb un micromolí vibratori SPEX 8000M.
- ✓ S'ha comprovat per XRD, TMS i TEM que, per la totalitat de les mostres, s'ha format majoritàriament una solució sòlida nanocristal·lina d'estructura cúbica centrada al cos de base ferro. Cal remarcar que el níquel afavoreix la formació d'una minoritària però detectable per TMS incipient fase desordenada. La formació minoritària de borurs també ha estat detectada per TMS.

- ✓ La grandària final dels nanocristalls formats és entre 6 i 12 nm. La inclusió de níquel afavoreix un major refinament de la grandària cristal·lina, però l'addició de cobalt o coure la desafavoreix.
- ✓ S'ha seguit el procés de formació de la solució sòlida analitzant per XRD i DSC l'evolució del procés de mòlta. L'addició de níquel o cobalt accelera el procés de mòlta. En substituir una fracció del 20% de ferro per cobalt o níquel el procés de mòlta passa a produir-se en dues etapes. S'ha constatat que a mesura que s'avança en el procés de mòlta es produeix un refinament de la grandària cristal·lina, un augment de l'índex de microdeformacions. La introducció de níquel redueix les deformacions introduïdes.
- ✓ S'ha observat la influència dels precursors en el procés. S'ha posat en relleu la importància de les ràtios Fe:Ni i Fe:Co pel que fa a la relaxació estructural, l'estabilitat tèrmica i la presència de noves fases. La inclusió de cobalt disminueix l'estabilitat tèrmica mentre que la inclusió de níquel, augmenta l'estabilitat tèrmica si la ràtio de Fe:Ni és més propera a la unitat.
- ✓ L'anàlisi calorimètrica en règim dinàmic permet constatar que en sotmetre les mostres a certs tractaments tèrmics, es produeix un creixement dels nanocristalls que ja preexistien en el material i la cristal·lització de noves fases que han estat identificades per XRD i TMS. Depenent de la temperatura del tractament tèrmic el creixement és més accentuat, així per a temperatures entorn de 873 K, la grandària cristal·lina es situa entre 20 i 40 nm, dins el rang nanomètric. Per temperatures majors, per exemple 1173 K, la grandària cristal·lina excedeix el rang nanomètric arribant als 200 nm.
- ✓ S'han emprat diversos elements com a limitadors del creixement cristal·lí. S'ha comprovat la validesa d'aquest elements en un interval de treball de temperatures fins als 873 K. La utilització de niobi o zirconi no mostra grans diferències tot i que les mostres amb niobi presenten una major estabilitat tèrmica.
- ✓ La no linealitat del mètode de Williamson-Hall i l'increment de l'índex de microdeformacions durant el procés de mòlta i el seu posterior decreixement en aplicar els tractaments tèrmics, ha permès concloure que, hi ha una gran

densitat de defectes cristal·logràfics presents, intrínsecs a la naturalesa de la tècnica de producció.

- ✓ L'anàlisi per WDS evidencia una distribució d'elements no homogènia. Fet que es confirma per DSC amb l'existència de cristal·litzacions solapades poc definides.
- ✓ Per SEM s'ha constatat la disminució de la grandària mitja de les partícules amb l'augment del temps de mòlta fins a arribar a un temps que s'arriba a un estat estacionari. La distribució de les grandàries de les partícules no és homogènia.
- ✓ S'ha constatat que, tot i no ser diferències notables, en els aliatges produïts amb dos micromolins diferents (P7 i SPEX) les mostres produïdes amb el SPEX presenten una major estabilitat tèrmica i una grandària cristal·lina més petita. Cal destacar que aquestes conclusions són vàlides en les condicions de mòlta (intensitat, BPR...) que s'han establert en la producció de cadascun d'ells.
- ✓ La inclusió de coure en mostres Fe-Nb-B ha tingut un efecte no desitjat per la formació d'òxids en la mostra. En aquests aliatges s'han obtingut els nanocristalls de majors dimensions.

També s'ha procedit a la molturació de cintes de base Fe-Ni i a la modelització termodinàmica del ternari Fe-Nb-B. Les conclusions que se'n poden extreure són:

- ✓ S'ha demostrat que la molturació de cintes obtingudes per solidificació ràpida és una bona ruta per donar a aquest tipus de materials una possible aplicació, tot i que disminueixi l'estabilitat tèrmica. La fixació de certs paràmetres experimentals de la molturació no canvien l'estructura amorfa i per tant el canvi de forma del material és plausible.
- ✓ S'ha constatat que l'energia dels xocs és el factor decisiu en la rapidesa i el canvi d'estructura del material. La combinació dels factors que intervenen en l'energia del xoc, com és la intensitat de mòlta o el BPR és clau en el procés de molturació.

- ✓ La modelització termodinàmica de materials del tipus Fe-Nb-B ha demostrat que l'aliatge mecànic és una tècnica de producció de fases metaestables, doncs les fases minoritàries obtingudes experimentalment no s'haurien d'haver format segons la modelització. Existeix coincidència però, en la fase principal formada.

9.2. Perspectives

Una vegada finalitzat aquest treball, s'obren tot un seguit de perspectives en que es pot seguir treballant en aquest camp:

- ✓ Mesura de les propietats magnètiques dels diferents materials obtinguts i correlacionar aquestes propietats amb l'evolució de l'estructura del material. Optimitzar els tractaments tèrmics respecte a l'estructura obtinguda en relació a les propietats magnètiques.
- ✓ Estudiar el procés de compactació d'aquest tipus de pólvores. Una vegada s'obtingui un bon material massís, analitzar el seu comportament tèrmic, la seva estructura, morfologia i propietats mecàniques i magnètiques.
- ✓ Obtenció de nous materials, variant la composició. Inclusió de nous elements com poden ser, el crom o el molibdè.
- ✓ Utilització de nous equips d'aliatge mecànic en condicions de molta més energètiques o en intensitats de molta inferiors augmentant significativament el temps de molta per tal d'aconseguir una amorfització total o significativa del material. Així a partir d'aquest estat del material es podria cristal·litzar controladament.
- ✓ Ús d'agents controladors del procés que afavoreixin l'obtenció d'una fase amorfa majoritària i/o un augment de l'estabilitat tèrmica.

APÈNDIX 1:

Funcions de modelització

Element ELECTRON_GAS	0,0000*10 ⁰	0,0000*10 ⁰	0,0000*10 ⁰
Element Va: Buit	0,0000*10 ⁰	0,0000*10 ⁰	0,0000*10 ⁰
Element B: Beta Rhombo_B	1,0811*10 ¹	1,2220*10 ³	5,9000*10 ⁰
Element Fe: bcc_A2	5,5847*10 ¹	4,4890*10 ³	2,7280*10 ¹
Element Nb bcc_A2	9,2906*10 ¹	5,2200*10 ³	3,6270*10 ¹

Funció GHSEFE: $+1225,7 + 124,134*T - 23,5143*T*\ln(T) - 0,00439752*T^2 - 5,8927*10^{-8}*T^3 + 77359*T^{-1}$
(298,15 K < T < 1811 K)

Funció GHSEFE: $-25383,581 + 299,31255*T^{-46}*T*\ln(T) + 2,29603*10^{31}*T^{-9}$
(1811 K < T < 6000 K)

Funció GFELIQ: $+12040,17 - 6,55843*T - 3,6751551*10^{-21}*T^7 + GHSEFE\#$
(298,15 K < T < 1811 K)

Funció GFELIQ: $-10839,7 + 291,302*T - 46*T*\ln(T)$
(1811 K < T < 6000 K)

Funció YFELIQ: $+ VFELIQ\# * \exp(-EFELIQ\#)$
(298,15 K < T < 6000 K)

Funció ZFELIQ: $+ 1 \cdot \ln(\text{XFELIQ}\#)$ (298,15 K < T < 6000 K)

Funció GPFELIQ: $+ \text{YFELIQ}\# \cdot \exp(\text{ZFELIQ}\#)$ (298,15 K < T < 6000 K)

Funció GHSERMO: $- 7746,302 + 131,9197 \cdot T - 23,56414 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,003443396 \cdot T^2 + 5,66283 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 65812 \cdot T^{-1} - 1,30927 \cdot 10^{-10} \cdot T^4$ (298,15 K < T < 2896 K)

Funció GHSERMO: $-30556,41 + 283,559746 \cdot T - 42,63829 \cdot T \cdot \ln(T) - 4,849315 \cdot 10^{33} \cdot T^{-9}$ (2896 K < T < 5000 K)

Funció YMOLIQ: $+ \text{VMOLIQ}\# \cdot \exp(-\text{EMOLIQ}\#)$ (298,15 K < T < 6000 K)

Funció ZMOLIQ: $+ 1 \cdot \ln(\text{XMOLIQ}\#)$ (298,15 K < T < 6000 K)

Funció GPMOLIQ: $+ \text{YMOLIQ}\# \cdot \exp(\text{ZMOLIQ}\#)$ (298,15 K < T < 6000 K)

Funció GHSERNB: $2,98150\text{E}+02 - 8519,353 + 142,045475 \cdot T - 26,4711 \cdot T \cdot \ln(T) + 2,03475 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 3,5012 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 93399 \cdot T^{-1}$ (298,15 K < T < 2750 K)

Funció GHSERNB: $-37669,3 + 271,720843 \cdot T - 41,77 \cdot T \cdot \ln(T) + 1,528238 \cdot 10^{32} \cdot T^{-9}$ (2750 K < T < 6000 K)

Funció GHSERZR: $-7827,595 + 125,64905 \cdot T - 24,1618 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,00437791 \cdot T^2 + 34971 \cdot T^{-1}$ (130 K < T < 2128 K)

Funció GHSERZR: $-26085,921 + 262,724183 \cdot T - 42,144 \cdot T \cdot \ln(T) - 1,342895 \cdot 10^{31} \cdot T^{-9}$ (2128 K < T < 6000 K)

Funció GHSERBB: $-7735,284 + 107,111864 \cdot T - 15,6641 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,006864515 \cdot T^2 + 6,18878 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 370843 \cdot T^{-1}$ (298,15 K < T < 1100 K)

Funció GHSERBB: $-16649,474 + 184,801744 \cdot T - 26,6047 \cdot T \cdot \ln(T) - 7,9809 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 2,556 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 1748270 \cdot T^{-1}$ (1100 K < T < 2348 K)

Funció GHSERBB: $-36667,582 + 231,336244 \cdot T - 31,5957527 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,00159488 \cdot T^2 + 1,34719 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 11205883 \cdot T^{-1}$ (2348 K < T < 3000 K)

Funció GHSERBB: $-21530,653 + 222,396264 \cdot T - 31,4 \cdot T \cdot \ln(T)$ (3000 K < T < 6000 K)

Funció GBBCC: $+ 43514 - 12,217 \cdot T + \text{GHSERBB}\#$ (298,15 K < T < 6000 K)

Funció YFEBCC: $+ \text{VFEBCC}\# \cdot \exp(-\text{EFEBCC}\#)$ (298,15 K < T < 6000 K)

Funció ZFEBCC: $+1 \cdot \ln(\text{XFEBCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció GPFEBC: $+Y\text{FEBCC}\# \cdot \exp(\text{ZFEBCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció YMOBCC: $+V\text{MOBCC}\# \cdot \exp(-E\text{MOBCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció ZMOBCC: $+1 \cdot \ln(\text{XMOBCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció GPMOBCC: $+Y\text{MOBCC}\# \cdot \exp(\text{ZMOBCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció GHSERNI: $-5179,159 + 117,854 \cdot T - 22,096 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,0048407 \cdot T^2$
(298, 15 K < T < 1728 K)

Funció GHSERNI: $-27840,655 + 279,135 \cdot T - 43,1 \cdot T \cdot \ln(T) + 1,12754 \cdot 10^{31} \cdot T^{-9}$
(1728 K < T < 3000 K)

Funció GNIBCC: $+ 8715,084 - 3,556 \cdot T + \text{GHSERNI}\#$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció GFEFCC: $-1462,4 + 8,282 \cdot T - 1,15 \cdot T \cdot \ln(T) + 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + \text{GHSERFE}\#$
(298, 15 K < T < 1811 K)

Funció GFEFCC: $-27098,266 + 300,25256 \cdot T - 46 \cdot T \cdot \ln(T) + 2,78854 \cdot 10^{31} \cdot T^{-9}$
(1811 K < T < 6000 K)

Funció GMOFCC: $+ 15200 + 0,63 \cdot T + \text{GHSERMO}\#$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció GBFCC: $50208 - 13,472 \cdot T + \text{GHSERBB}\#$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció YFEFCC: $+V\text{FEFCC}\# \cdot \exp(-E\text{FEFCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció ZFEFCC: $+1 \cdot \ln(\text{XFEFCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció GPFEFCC: $+Y\text{FEFCC}\# \cdot \exp(\text{ZFEFCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció GHEXTNB: $-8519,35 + 142,048 \cdot T - 26,4711 \cdot T \cdot \ln(T) + 2,03475 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 -$
 $3,50119 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 93398,8 \cdot T^{-1}$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció YFEHCP: $+V\text{FEHCP}\# \cdot \exp(-E\text{FEHCP}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció ZFEHCP: $+1*\ln(\text{XFEHCP}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció GPFEHCP: $+Y\text{FEHCP}\#* \exp(\text{ZFEHCP}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció GPMU1: $+ 8,72*10^{-5}*P$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció GPMU2: $+ 1,04*10^{-4}*P$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció GPR1: $+ 3,81*10^{-4}*P$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció GPR2: $+ 4,33*10^{-4}*P$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció VFELIQ: $+ 6,46677*10^{-6}* \exp(\text{AFELIQ}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció EFELIQ: $+ 1*\ln(\text{CFELIQ}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció XFELIQ: $+ 1*\exp(0,8484467*\text{DFELIQ}\#) - 1$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció VMOLIQ: $+ 9,75079*10^{-6}* \exp(\text{AMOLIQ}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció EMOLIQ: $+ 1*\ln(\text{CMOLIQ}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció XMOLIQ: $+ 1*\exp(0,6923076*\text{DMOBCC}\#) - 1$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció VFEBCC: $+ 7,042095*10^{-6}* \exp(\text{AFEBCC}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció EFEBCC: $+ 1*\ln(\text{CFEBCC}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció XFEBCC: $+ 1*\exp(0,7874195*\text{DFEBCC}\#) - 1$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció VMOBCC: $+ 9,34372*10^{-6}* \exp(\text{AMOBCC}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció EMOBCC: $+ 1*\ln(\text{CMOBCC}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció XMOBCC: $+ 1*\exp(0,6923076*\text{DMOBCC}\#) - 1$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>
Funció VFEFCC: $+ 6,688726*10^{-6}* \exp(\text{AFEFC}\#)$	<i>(298, 15 K < T < 6000 K)</i>

Funció EFEFCC: $+ 1 \cdot \ln(\text{CFEFCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció XFEFCC: $+ 1 \cdot \exp(0,8064454 \cdot \text{DFEFCC}\#) - 1$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció VFEHCP: $+ 6,59121 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(\text{AFEHCP}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció EFEHCP: $+ 1 \cdot \ln(\text{CFEHCP}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció XFEHCP: $+ 1 \cdot \exp(0,8064454 \cdot \text{DFEHCP}\#) - 1$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció AFELIQ: $+ 1,135 \cdot 10^{-4} \cdot T$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció CFELIQ: $+ 4,22534787 \cdot 10^{-12} + 2,71569924 \cdot 10^{-14} \cdot T$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció DFELIQ: $+ 1 \cdot \ln(\text{BFELIQ}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció AMOLIQ: $+ 1,4378 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,33031 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 1,14687 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$
(298, 15 K < T < 6000 K)

Funció CMOLIQ: $+ 7,88107 \cdot 10^{-12} + 3,375 \cdot 10^{-16} \cdot T + 8,775 \cdot 10^{-20} \cdot T^2$
(298, 15 K < T < 6000 K)

Funció DMOBCC: $+ 1 \cdot \ln(\text{BMOBCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció AFEBCB: $+ 2,3987 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,2845 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció CFEBCC: $+ 2,20949565 \cdot 10^{-11} + 2,41329523 \cdot 10^{-16} \cdot T$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció DFEBCC: $+ 1 \cdot \ln(\text{BFEBCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció AMOBCC: $+ 1,4378 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,33031 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 1,14687 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$
(298, 15 K < T < 6000 K)

Funció CMOBCC: $+ 7,88107 \cdot 10^{-12} + 3,375 \cdot 10^{-16} \cdot T + 8,775 \cdot 10^{-20} \cdot T^2$
(298, 15 K < T < 6000 K)

Funció AFEFCC: $+ 7,3097 \cdot 10^{-5} \cdot T$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció CFEFCC: $+ 2,62285341 \cdot 10^{-11} + 2,71455808 \cdot 10^{-16} \cdot T$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció DFEFCC: $+ 1 \cdot \ln(\text{BFEFCC}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció AFEHCP: $+ 7,3646 \cdot 10^{-5} \cdot T$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció CFEHCP: $+ 2,62285341 \cdot 10^{-11} + 2,71455808 \cdot 10^{-16} \cdot T$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció DFEHCP: $+ 1 \cdot \ln(\text{BFEHCP}\#)$ (298, 15 K < T < 6000 K)

Funció BFELIQ: $+ 1 + 4,98009787 \cdot 10^{-12} \cdot P + 3,20078924 \cdot 10^{-14} \cdot T \cdot P$
(298, 15 K < T < 6000 K)

Funció BMOBCC: $+ 1 + 1,13837 \cdot 10^{-11} \cdot P + 4,875 \cdot 10^{-16} \cdot T \cdot P + 1,2675 \cdot 10^{-19} \cdot T^2 \cdot P$
(298, 15 K < T < 6000 K)

Funció BFEBC: $+ 1 + 2,80599565 \cdot 10^{-11} \cdot P + 3,06481523 \cdot 10^{-16} \cdot T \cdot P$
(298, 15 K < T < 6000 K)

Funció BFEFCC: $+ 1 + 3,25236341 \cdot 10^{-11} \cdot P + 3,36607808 \cdot 10^{-16} \cdot T \cdot P$
(298, 15 K < T < 6000 K)

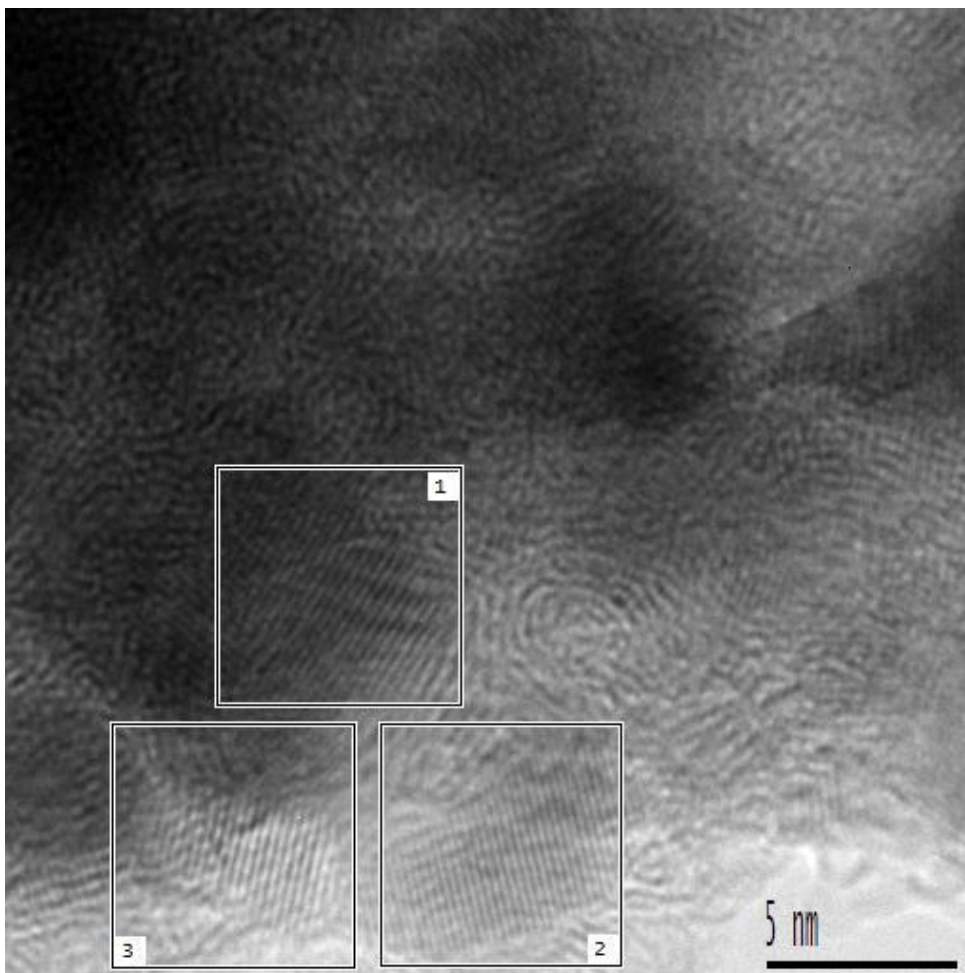
Funció BFEHCP: $+ 1 + 3,25236341 \cdot 10^{-11} \cdot P + 3,36607808 \cdot 10^{-16} \cdot T \cdot P$
(298, 15 K < T < 6000 K)

APÈNDIX 2

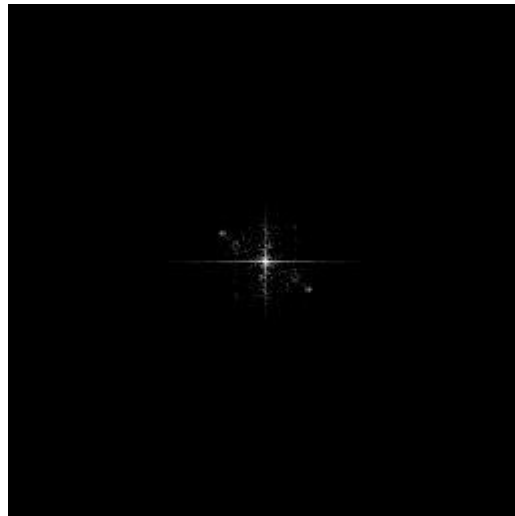
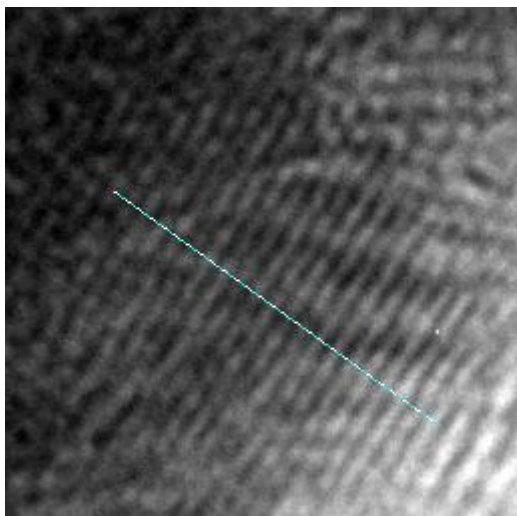
Micrografies TEM

Imatges TEM mostra P71 amb 80 hores de mòlta

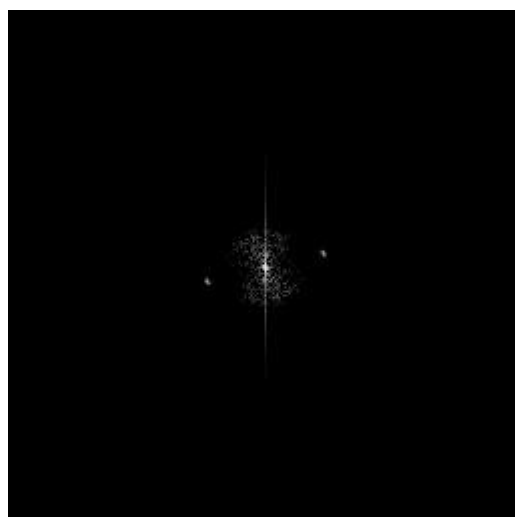
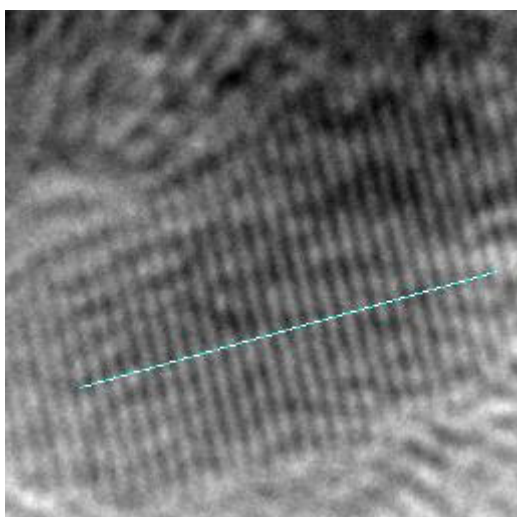
➤ BF1



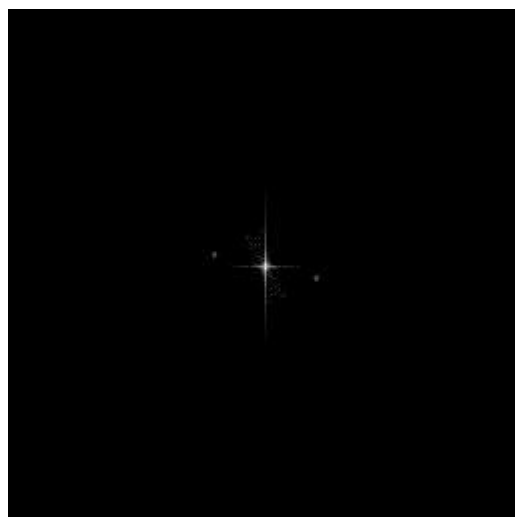
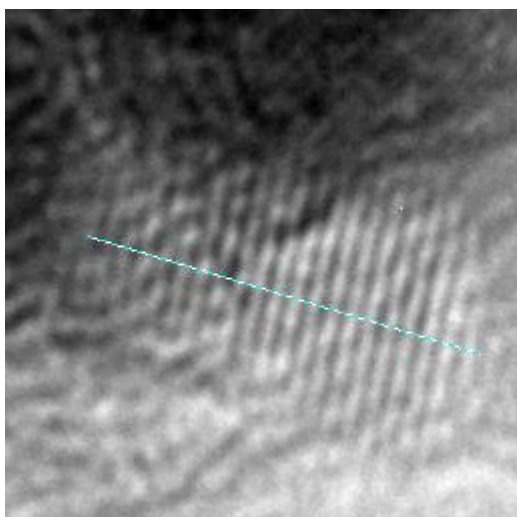
Zona 1

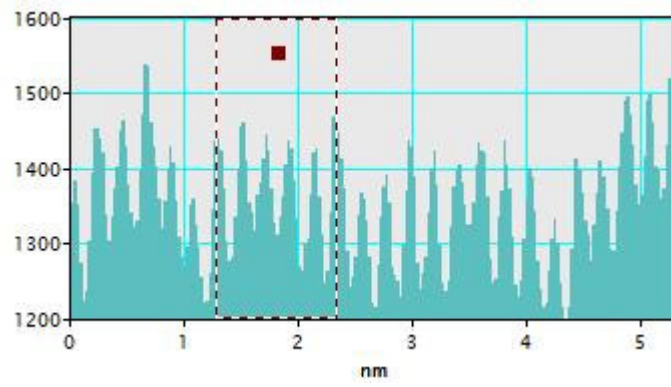


Zona 2

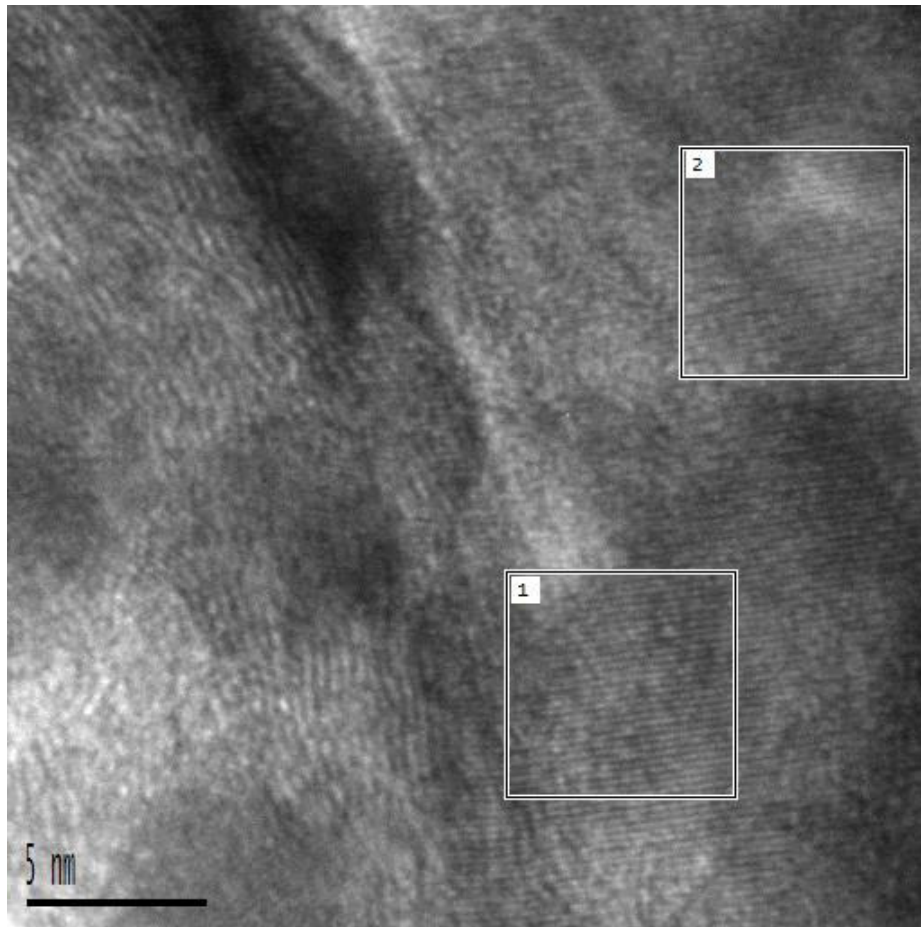


Zona 3

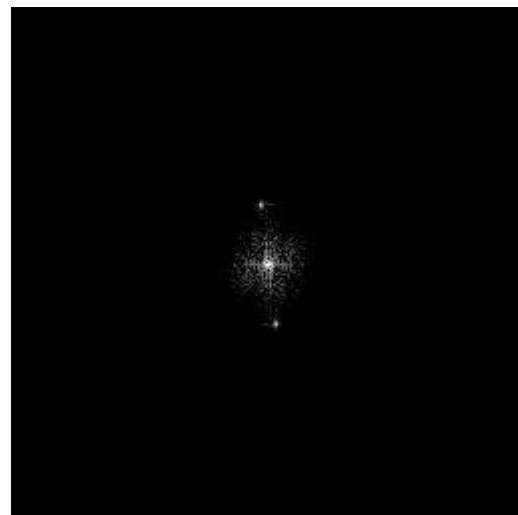
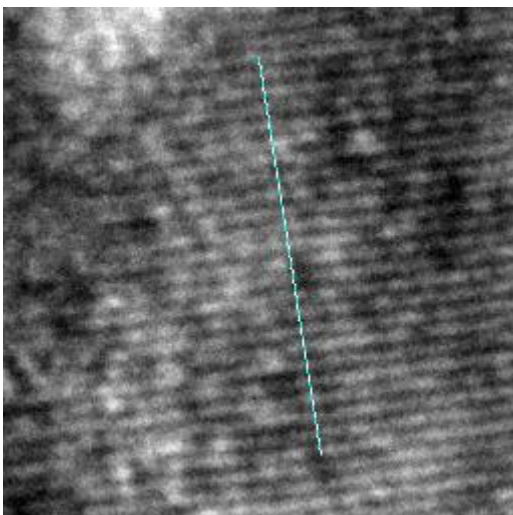




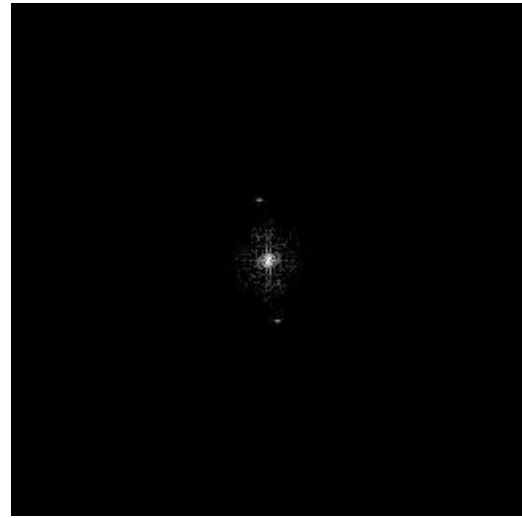
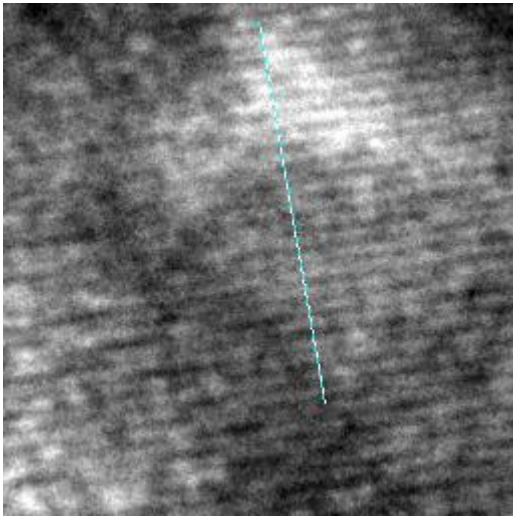
➤ **BF4**



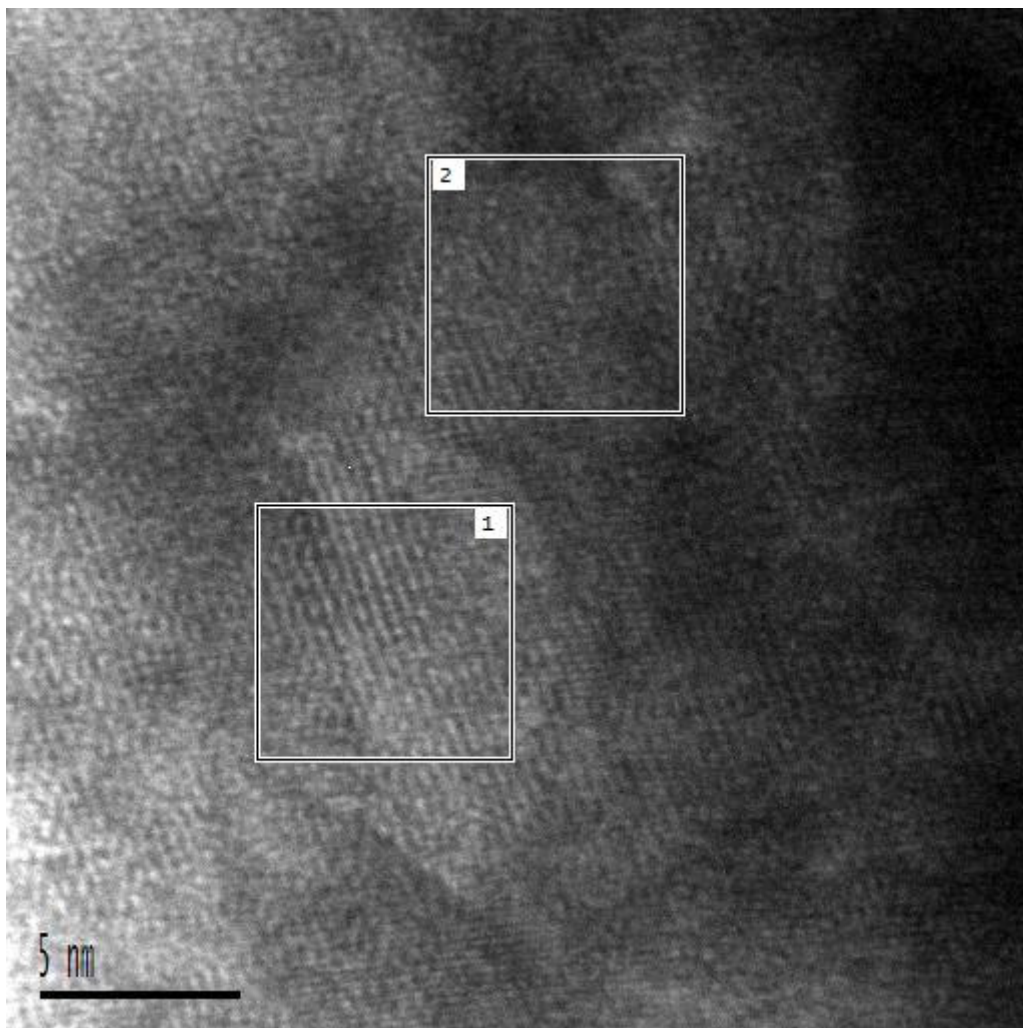
Zona 1



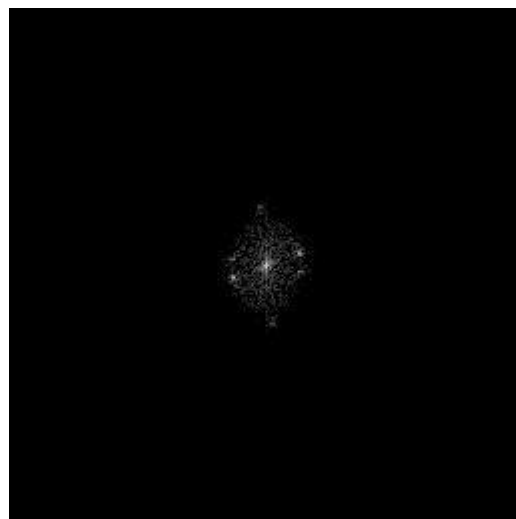
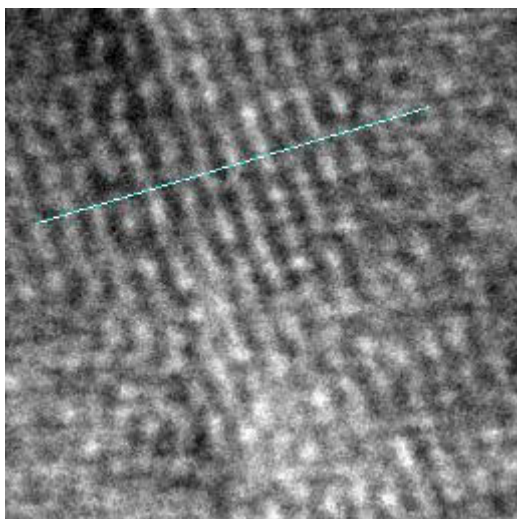
Zona 2



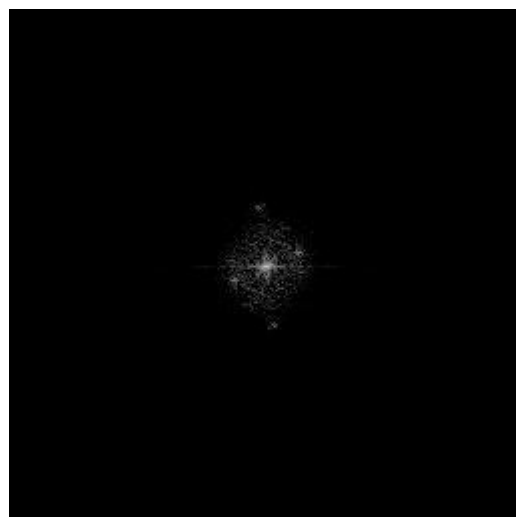
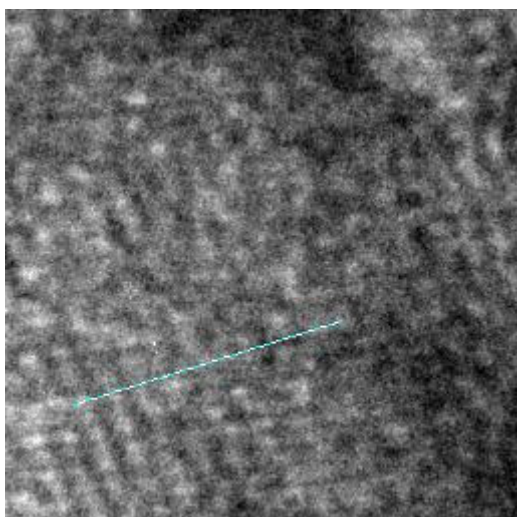
➤ **BF6**



Zona 1

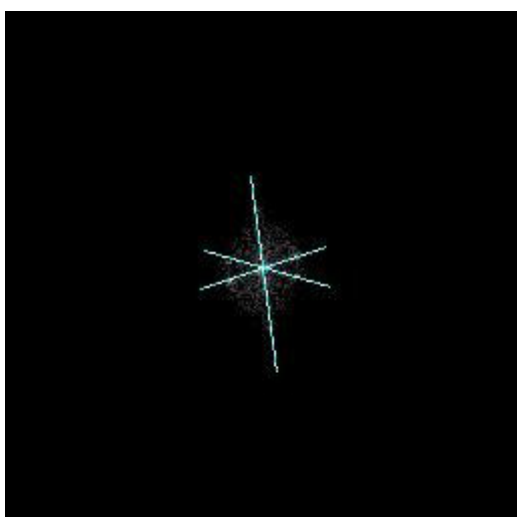


Zona 2

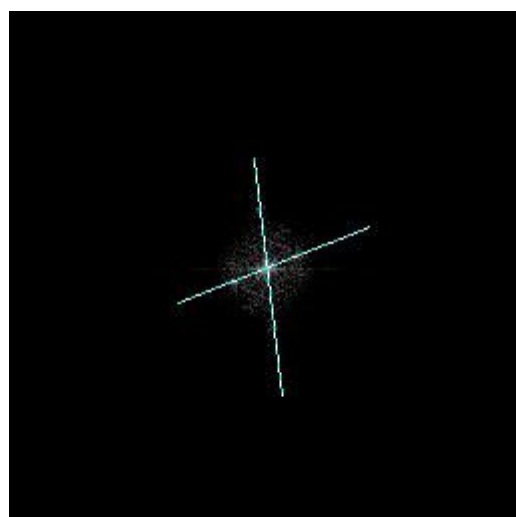


Mesura de la distància entre spots.

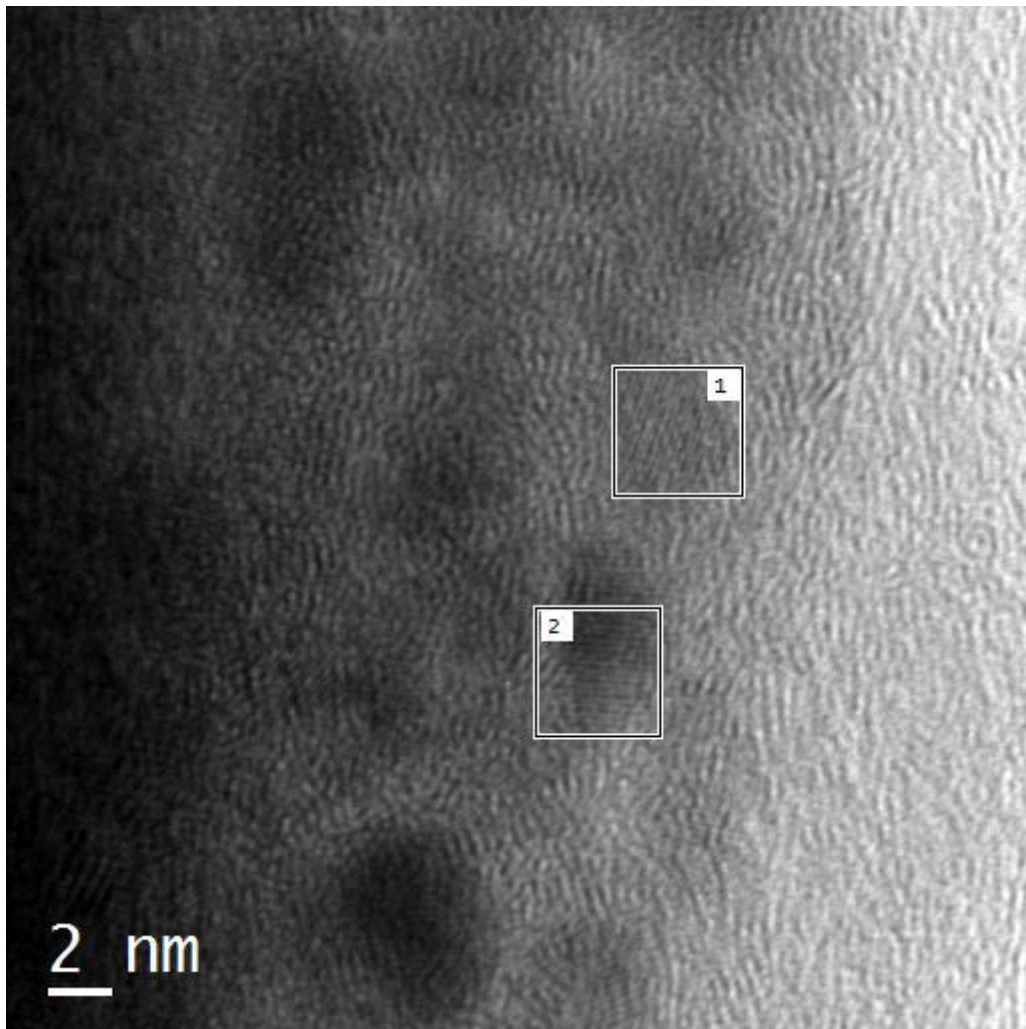
Zona 1



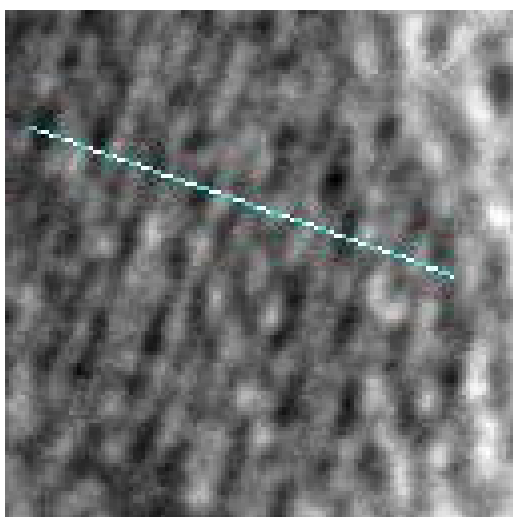
Zona 2



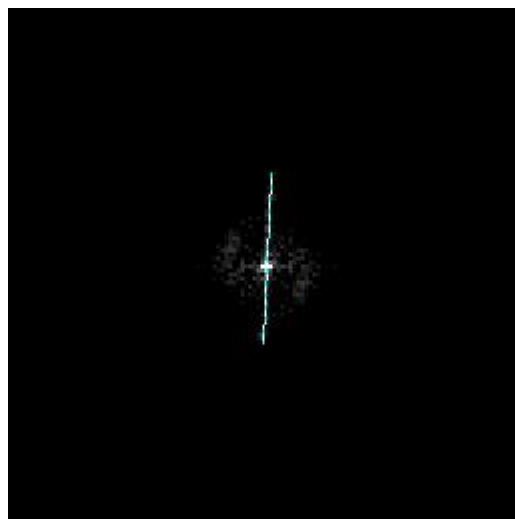
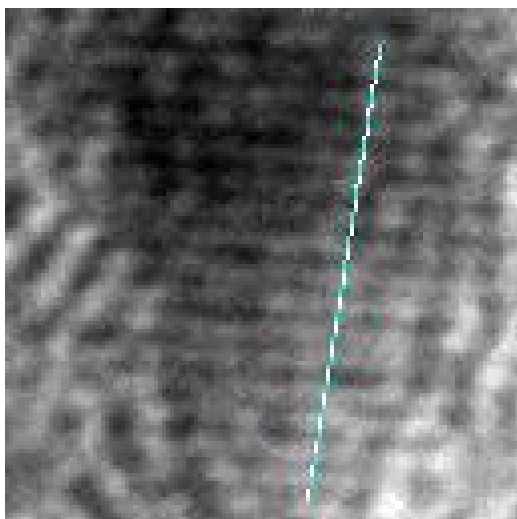
➤ **BF8**



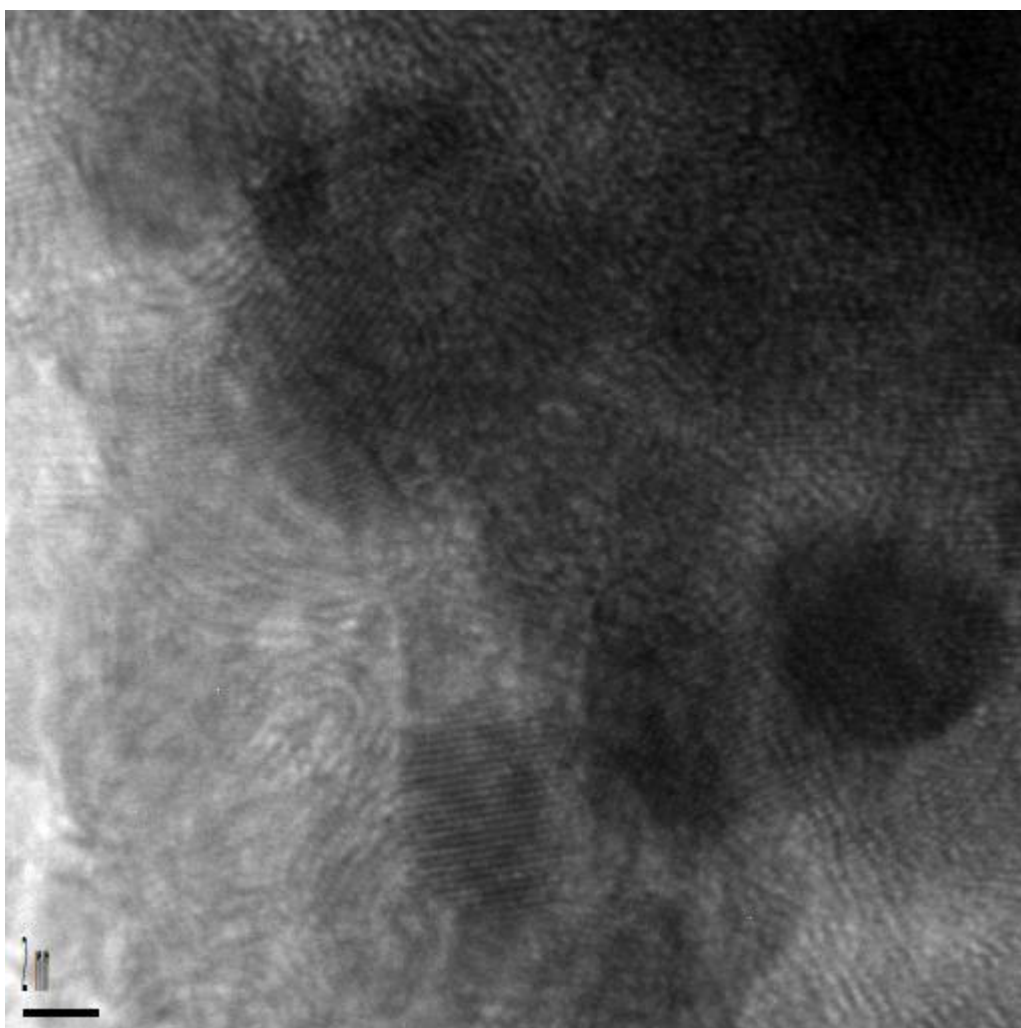
Zona 1



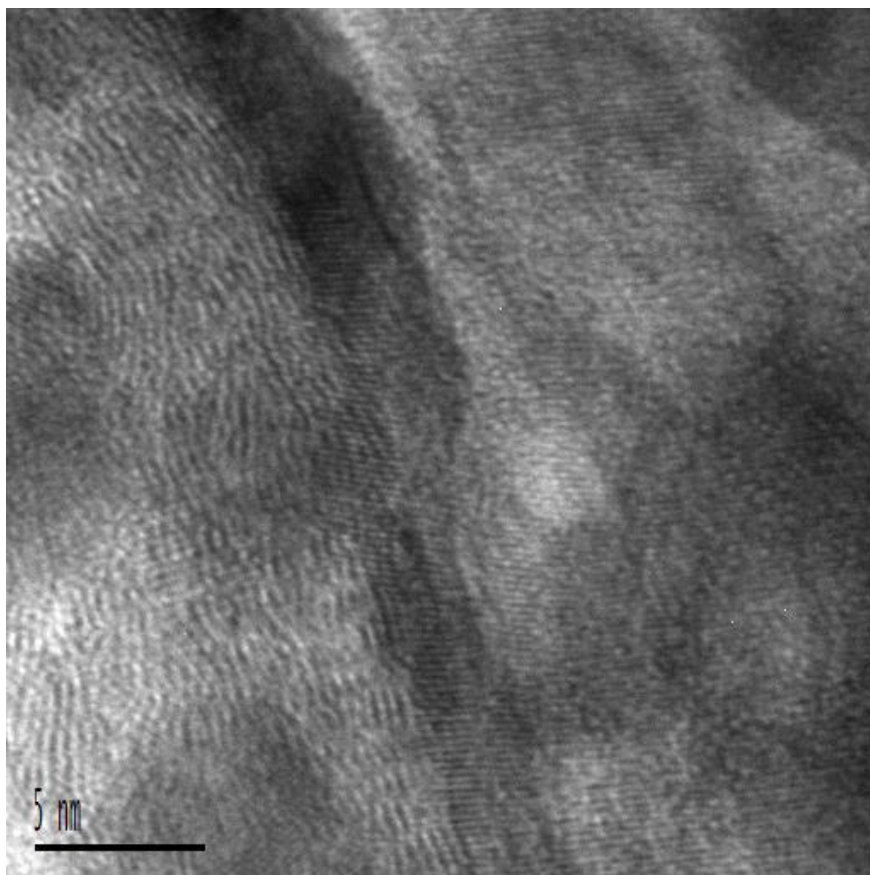
Zona 2



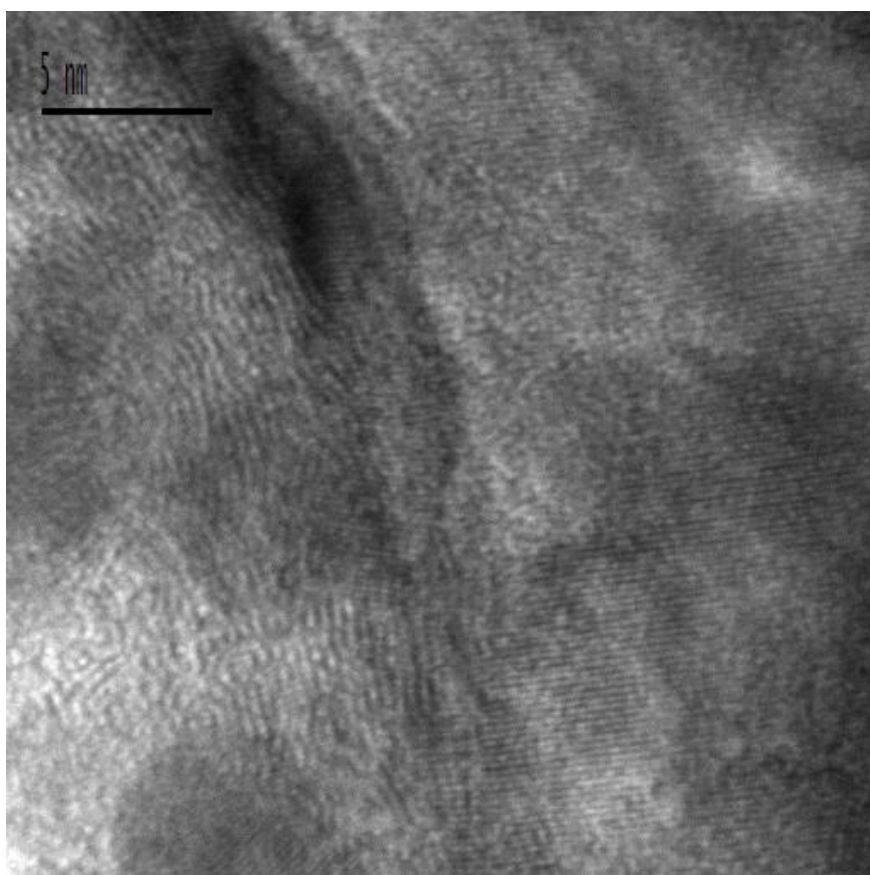
➤ **BF2**



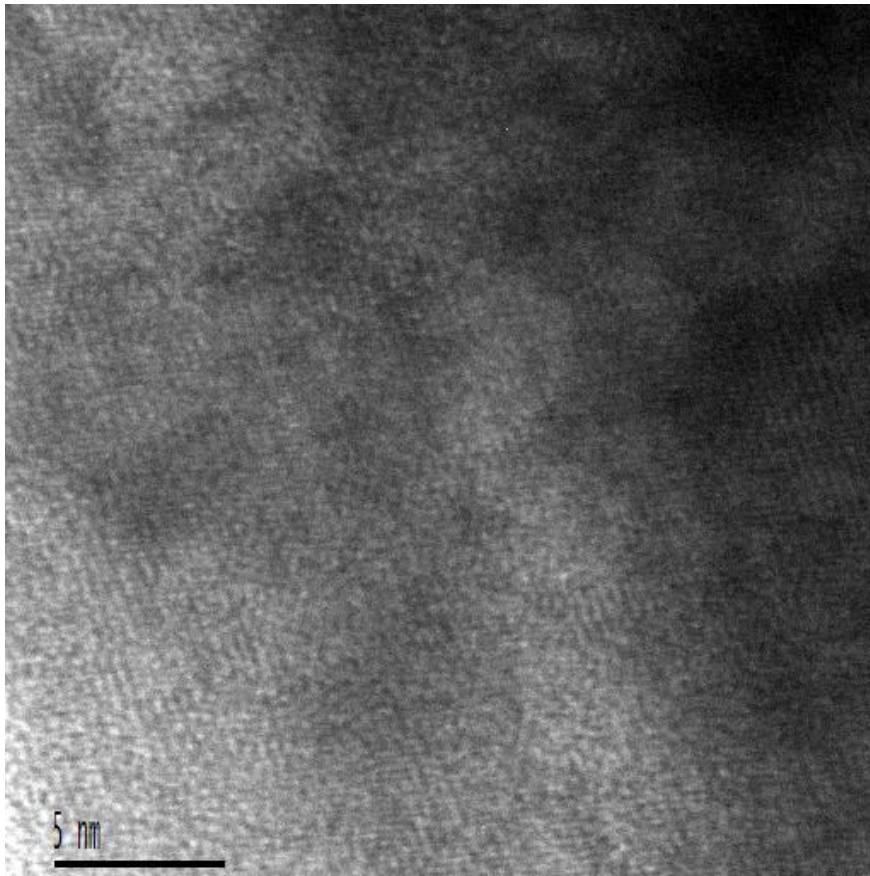
➤ **BF3**



➤ **BF5**

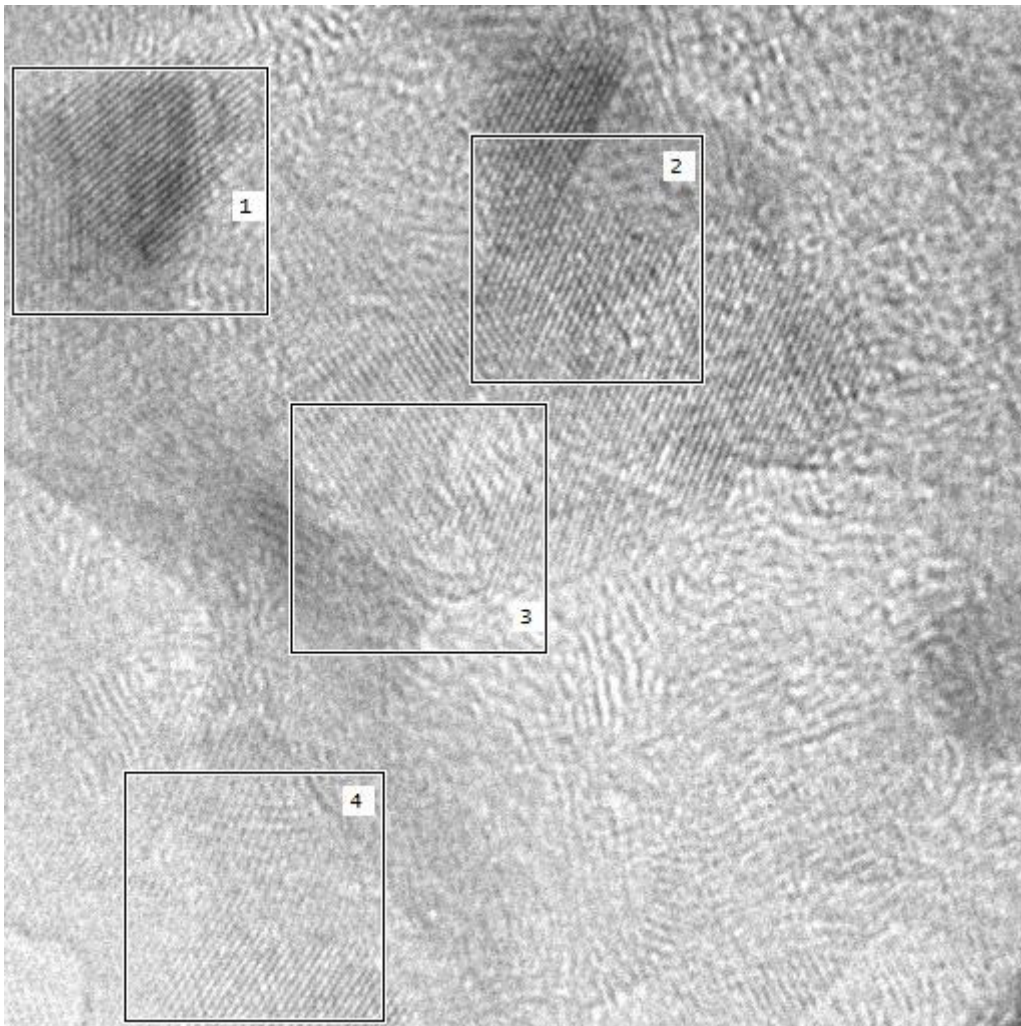


➤ **BF7**

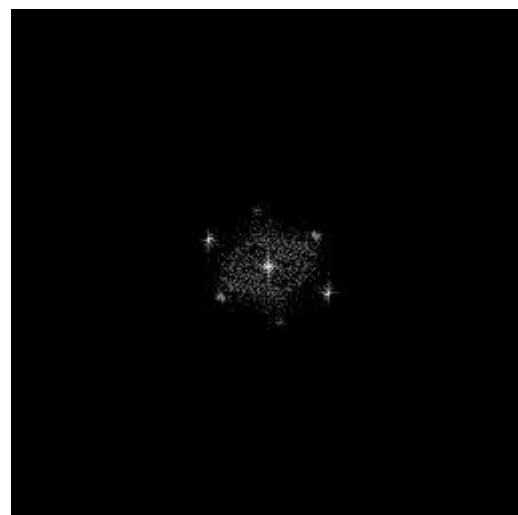
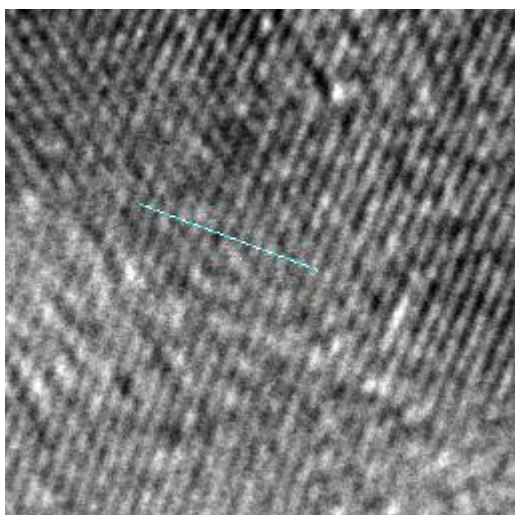


Imatges TEM mostra P73 amb 80 hores de mòlta

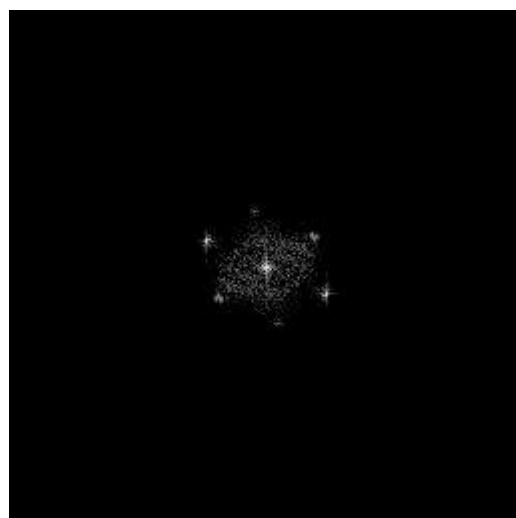
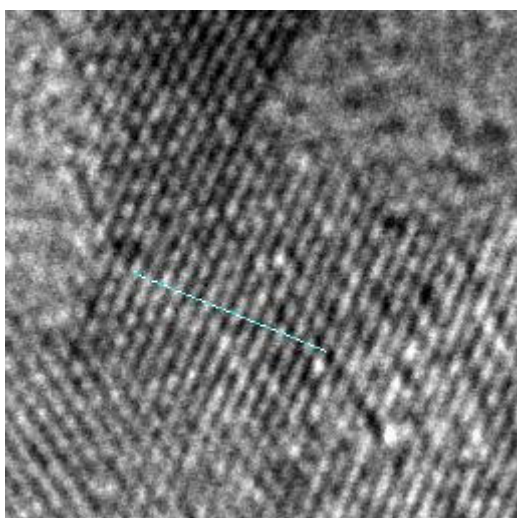
➤ **BF1**



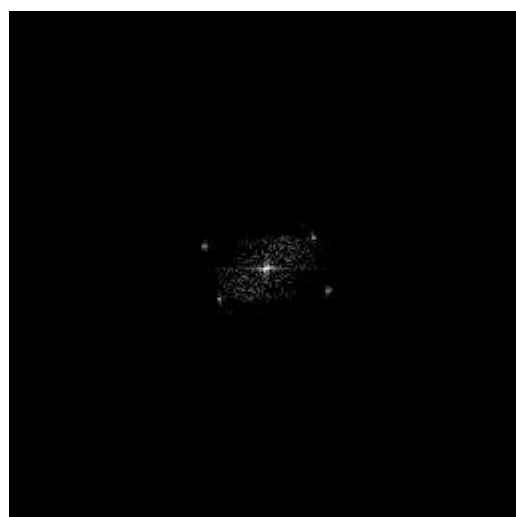
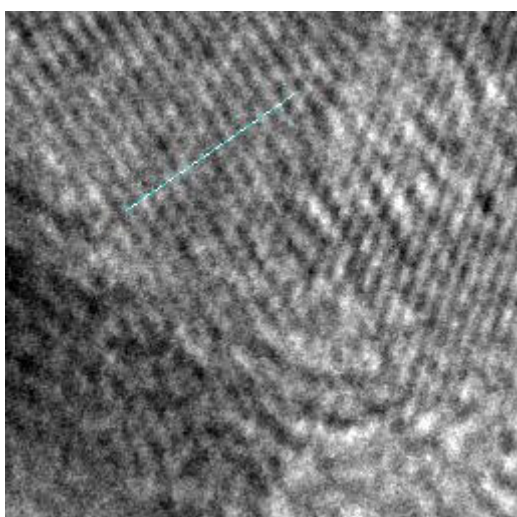
Zona 1



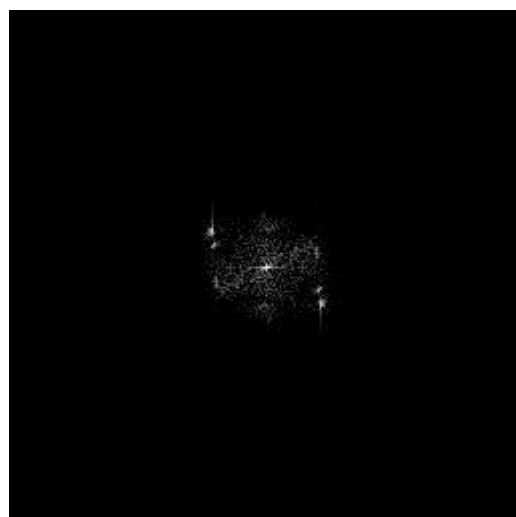
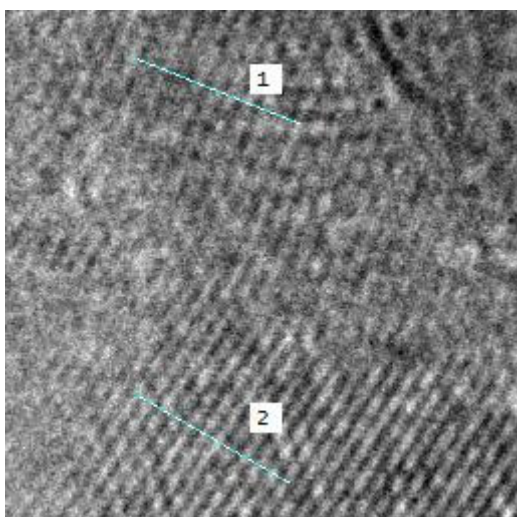
Zona 2



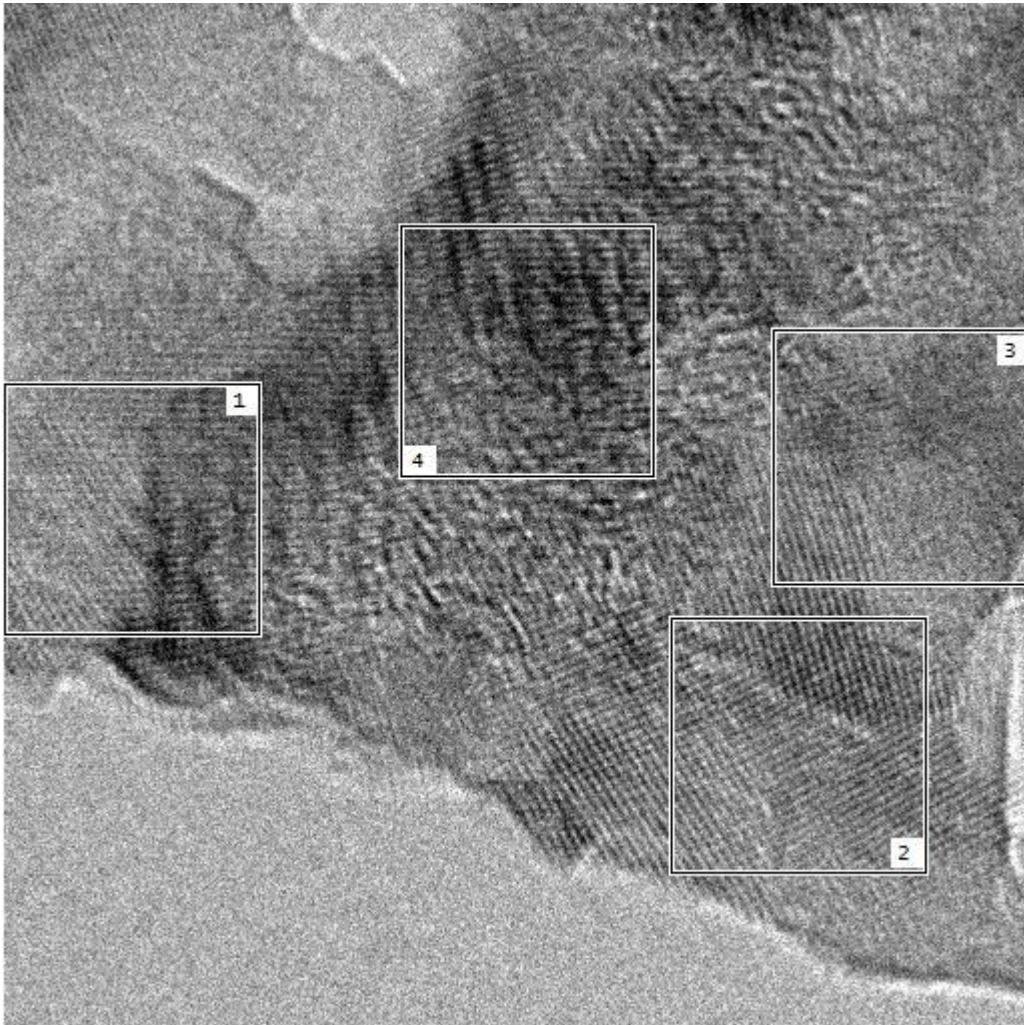
Zona 3



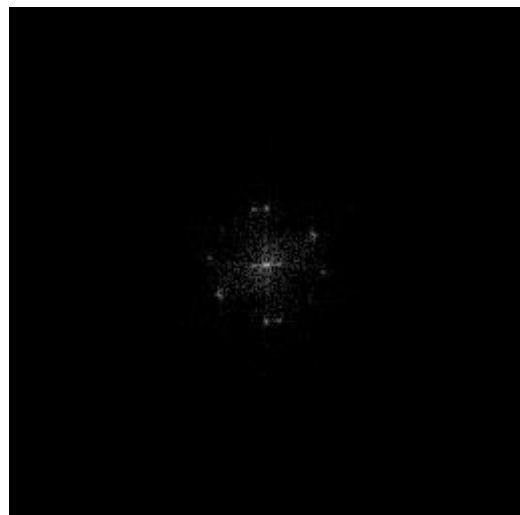
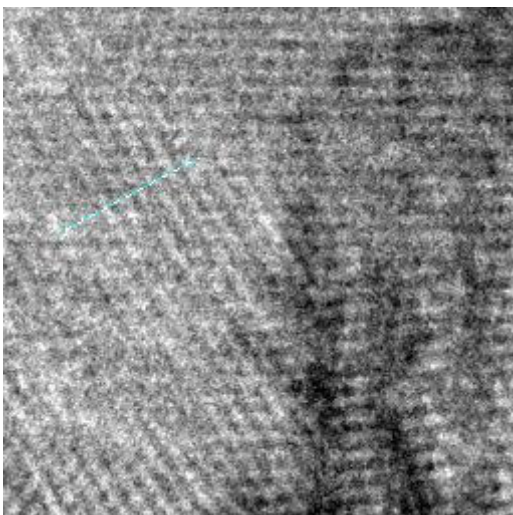
Zona 4



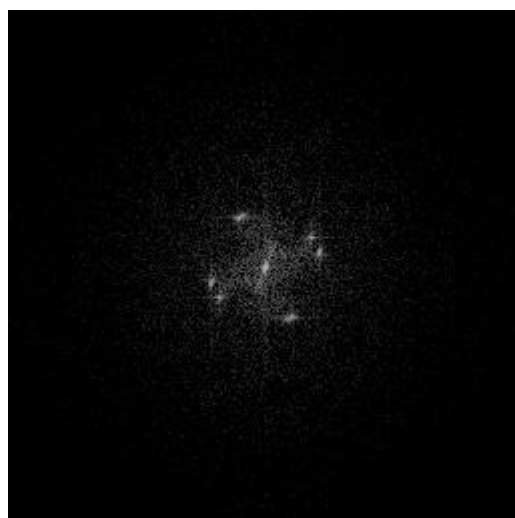
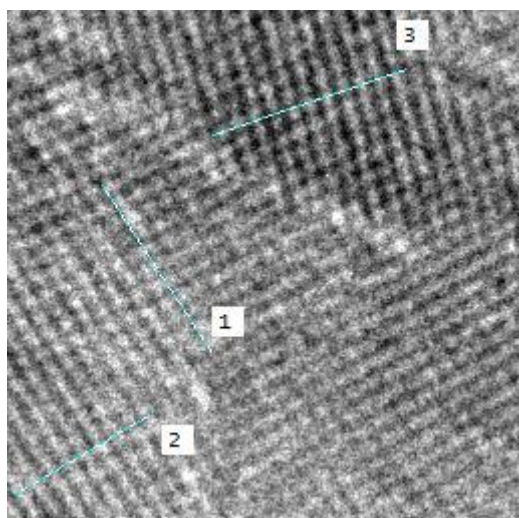
➤ **BF4**



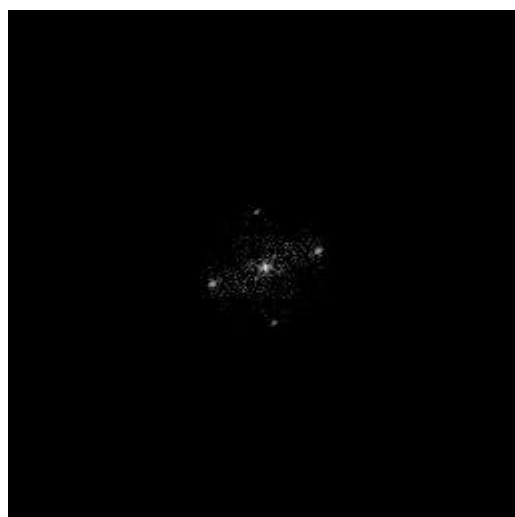
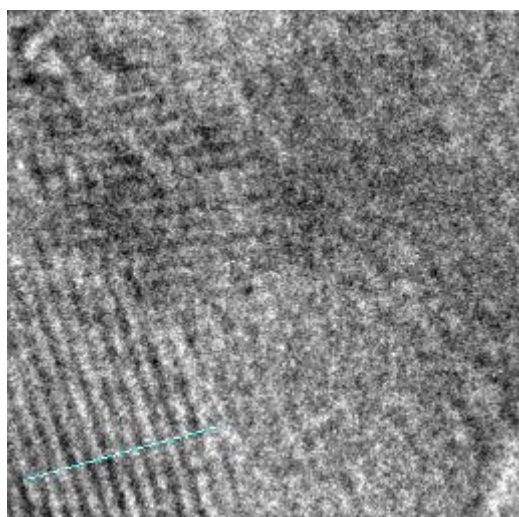
Zona 1



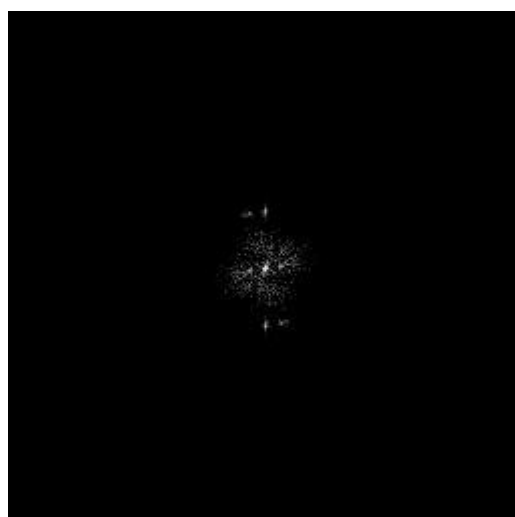
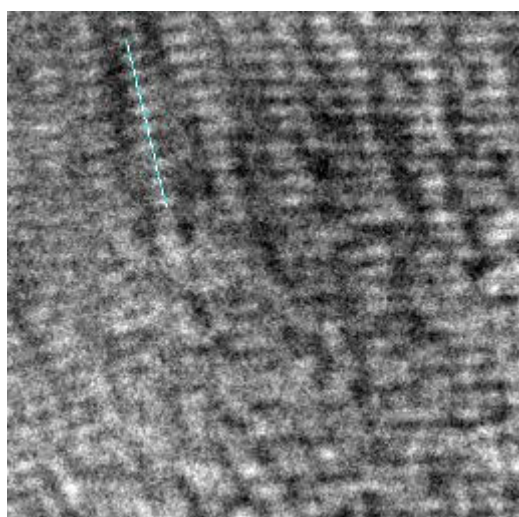
Zona 2



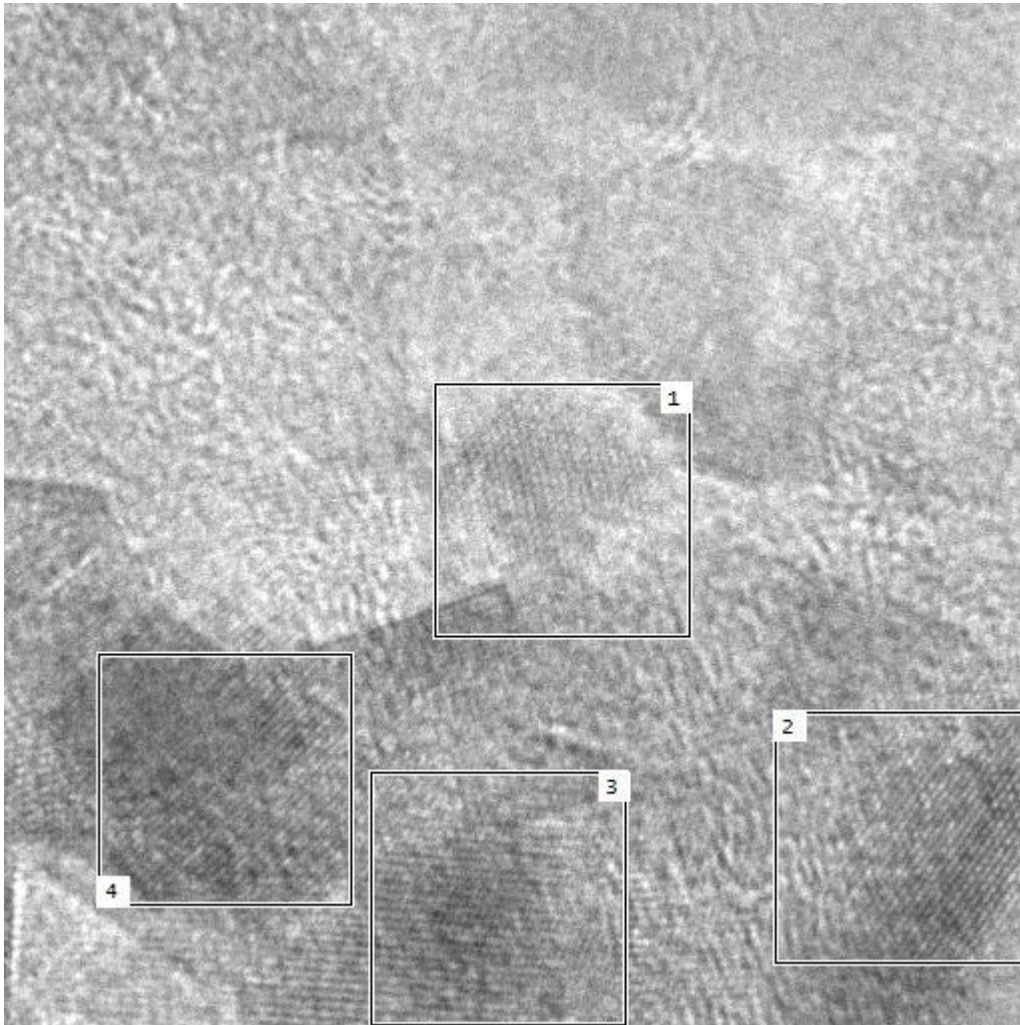
Zona 3



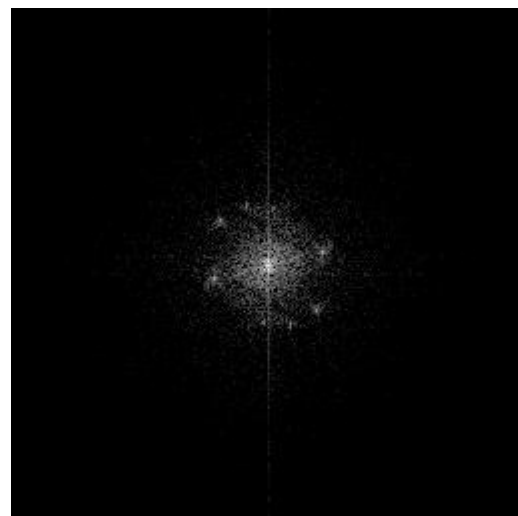
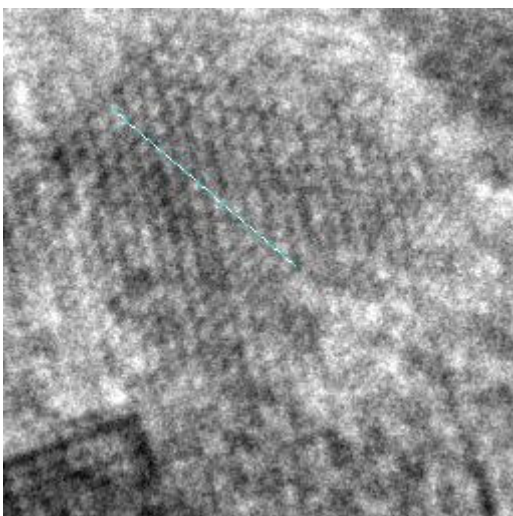
Zona 4



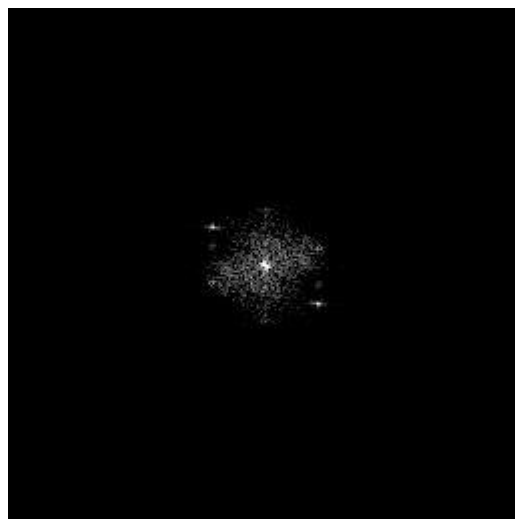
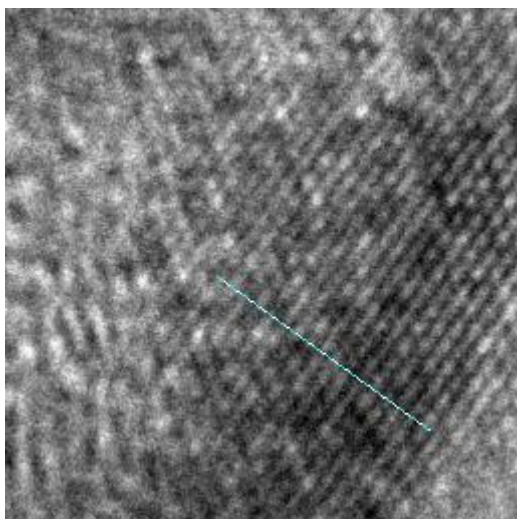
➤ **BF9**



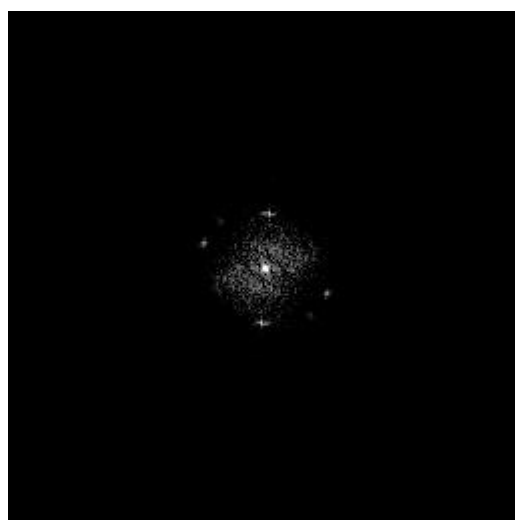
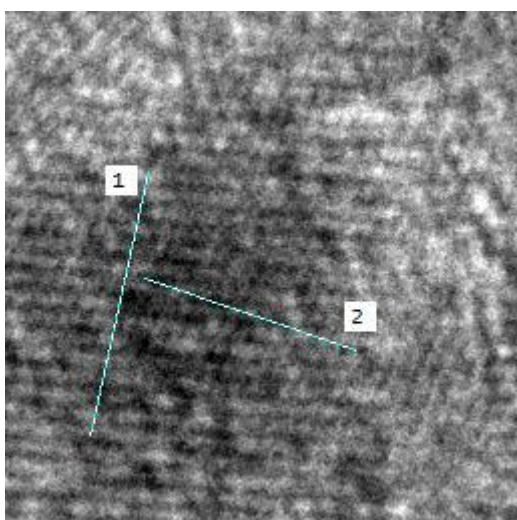
Zona 1



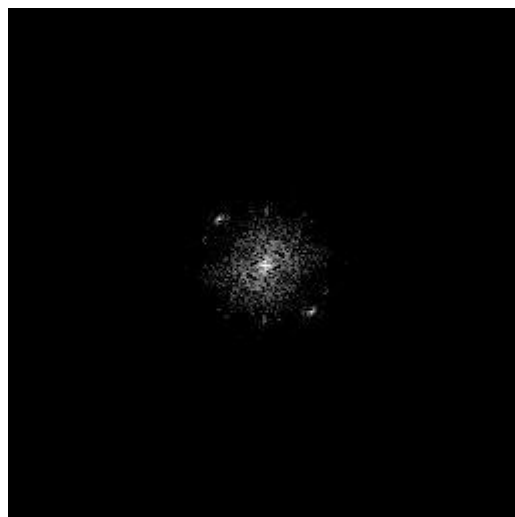
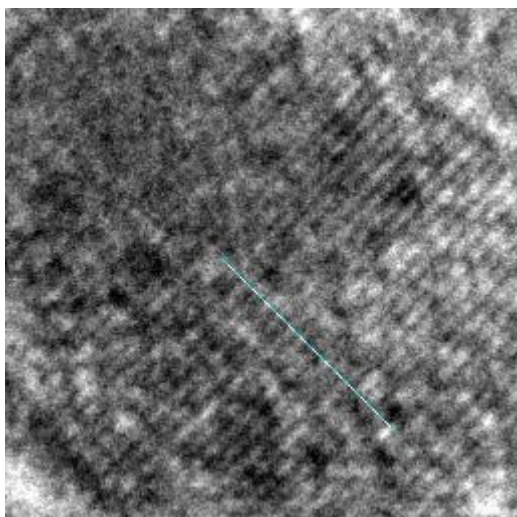
Zona 2



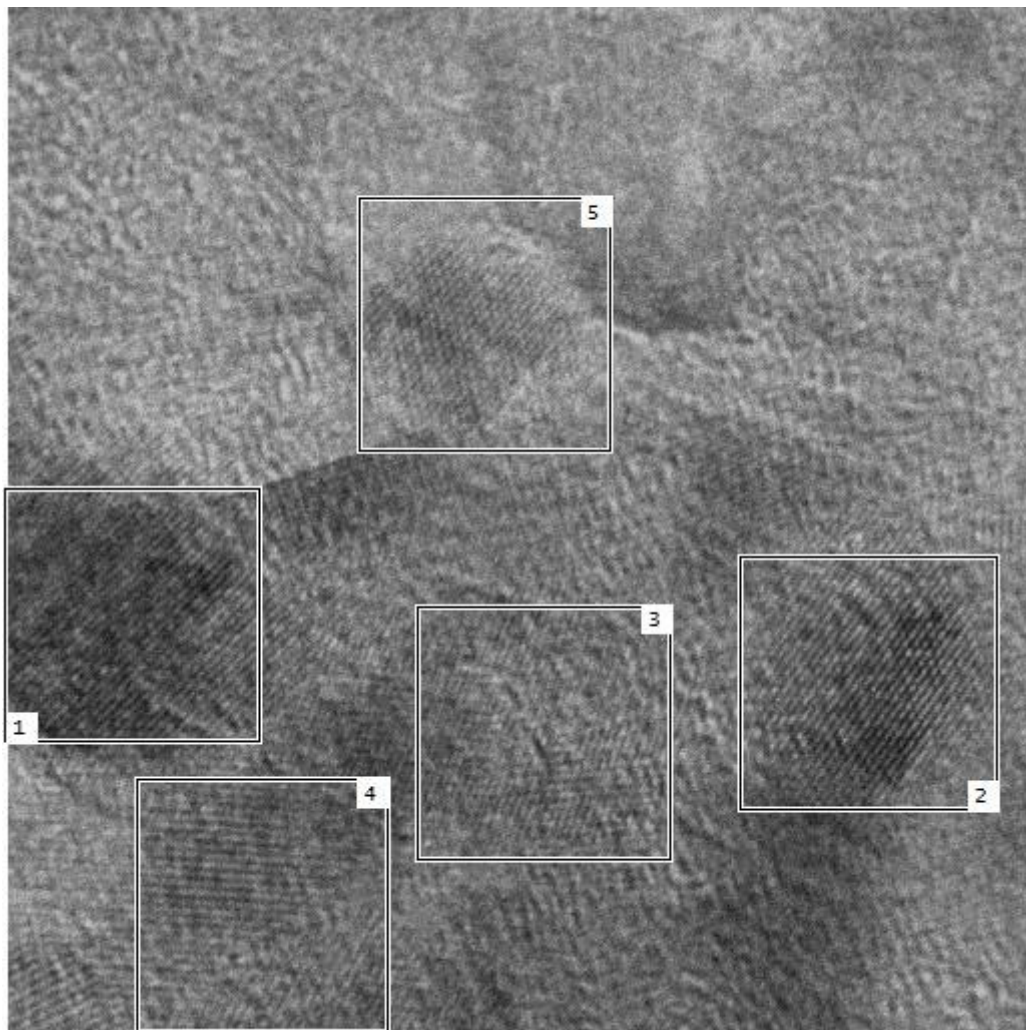
Zona 3



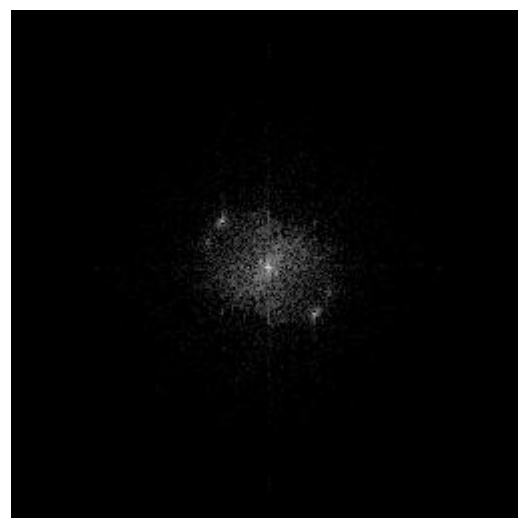
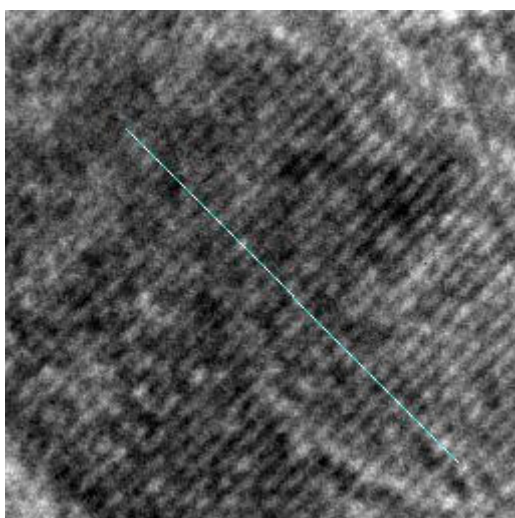
Zona 4



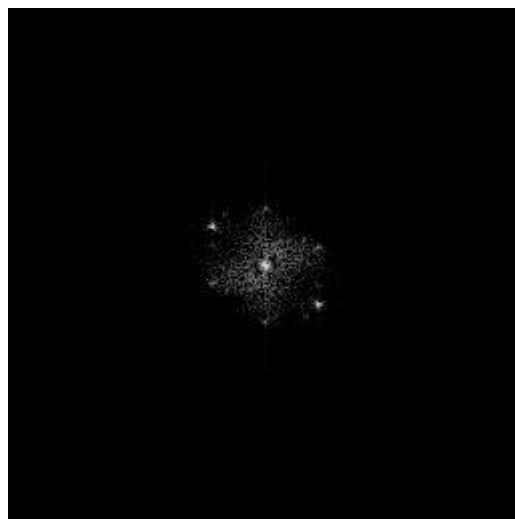
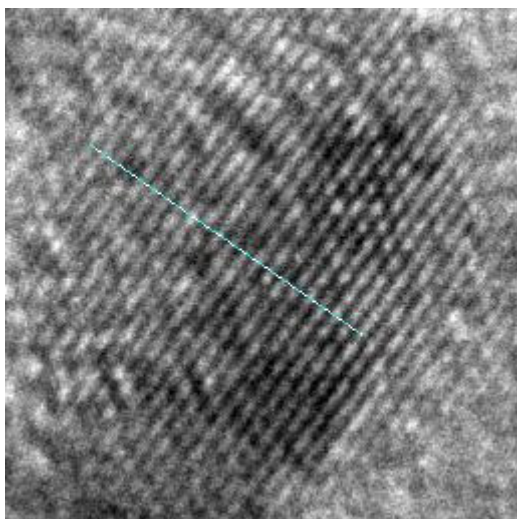
➤ **BF11**



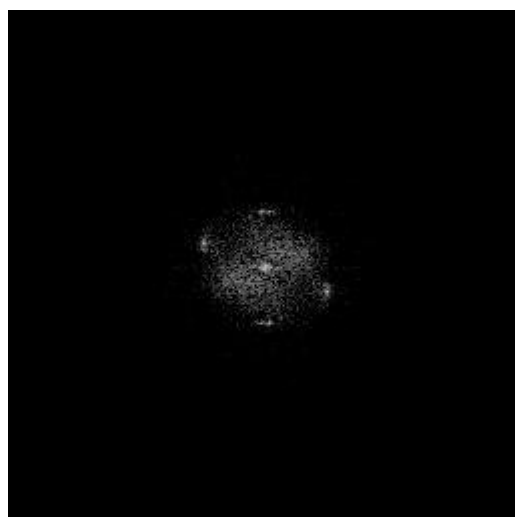
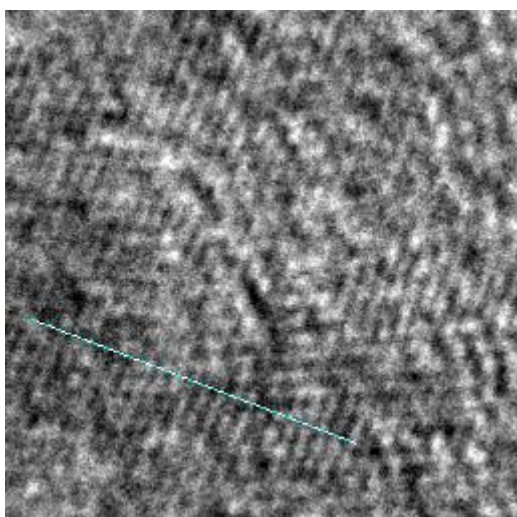
Zona 1



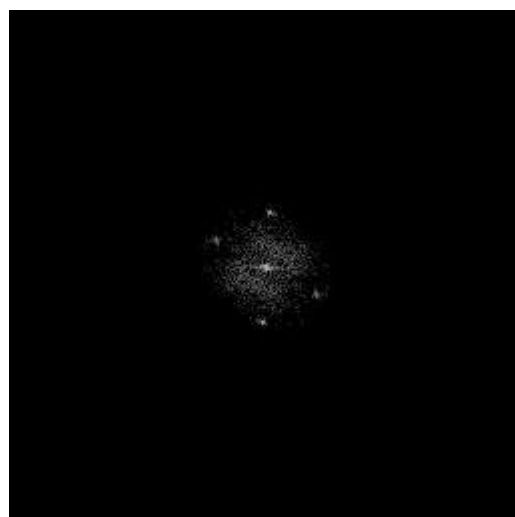
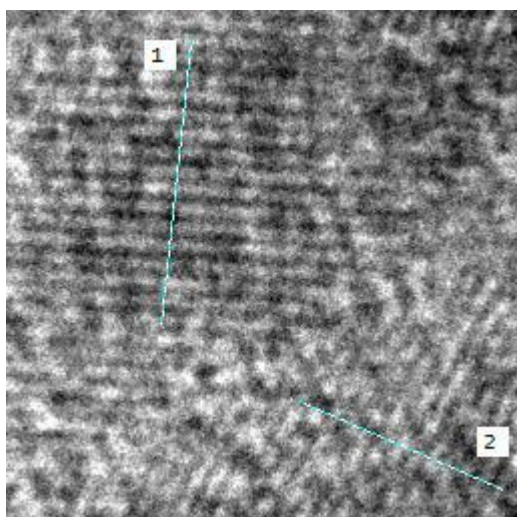
Zona 2



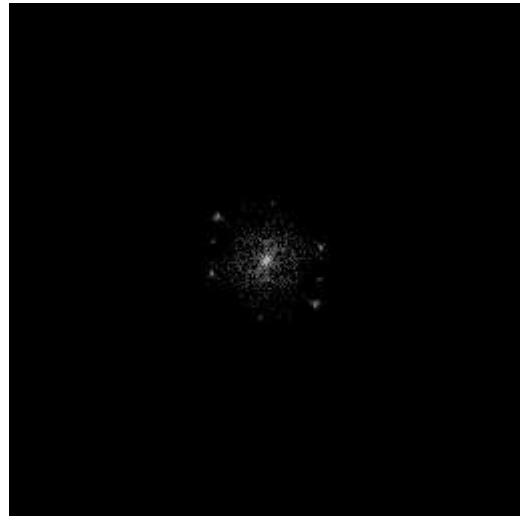
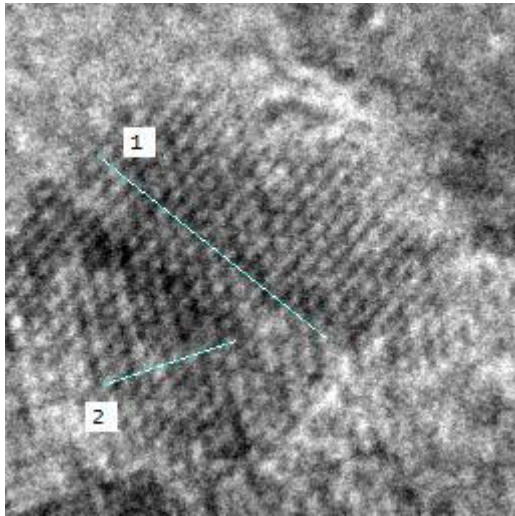
Zona 3



Zona 4

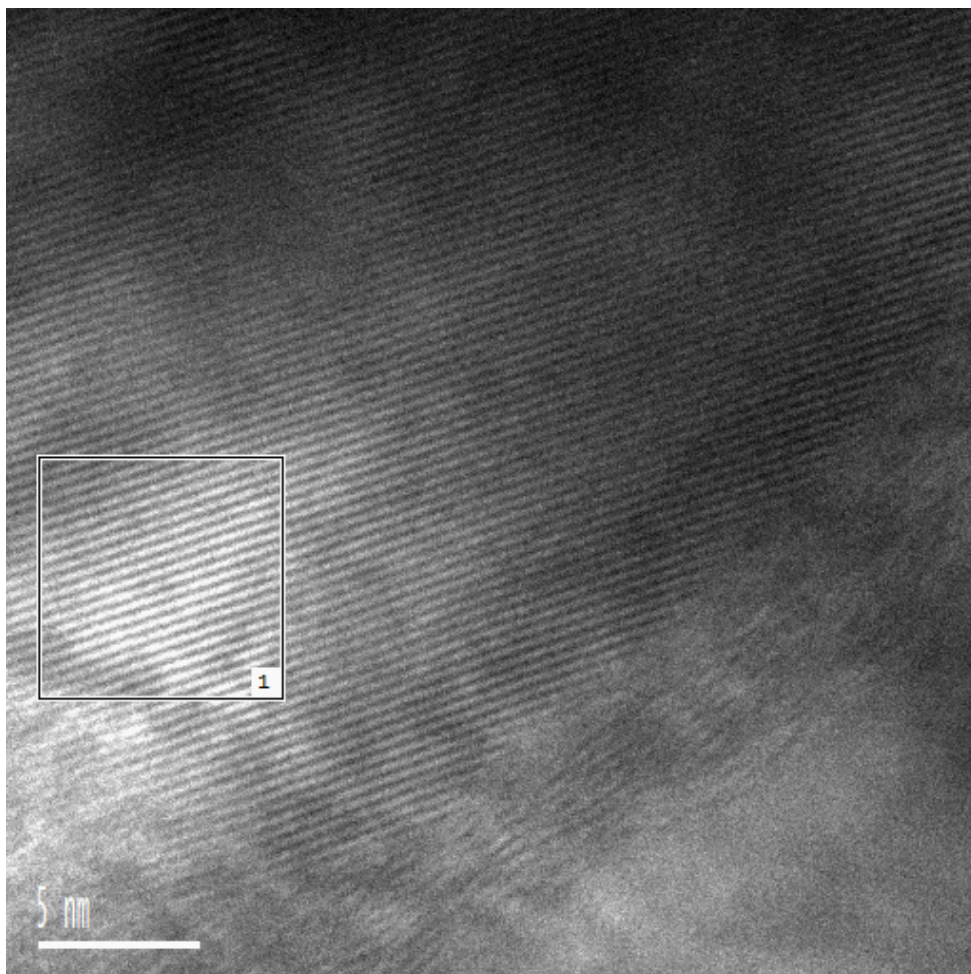


Zona 5

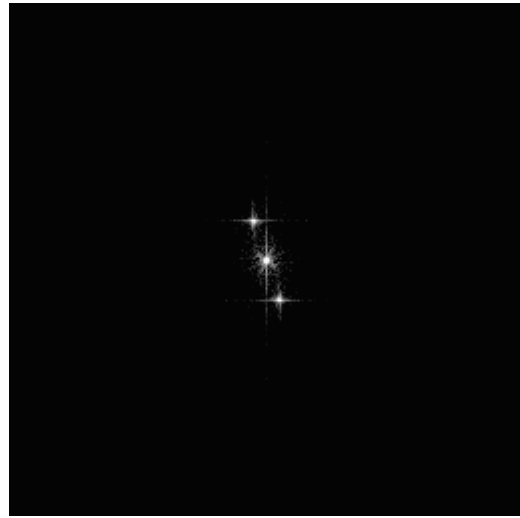
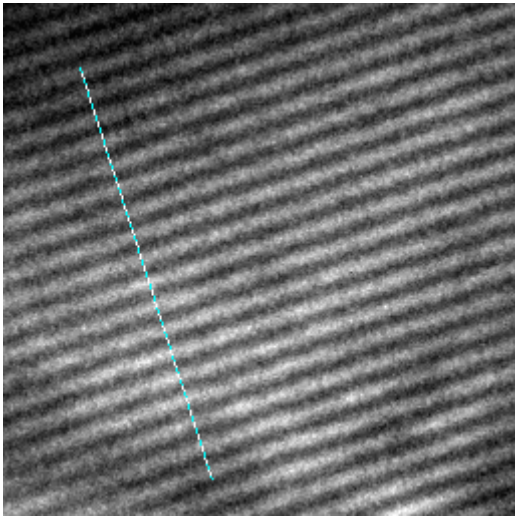


Imatges TEM mostra SPEX0 amb 80 hores de mòlta

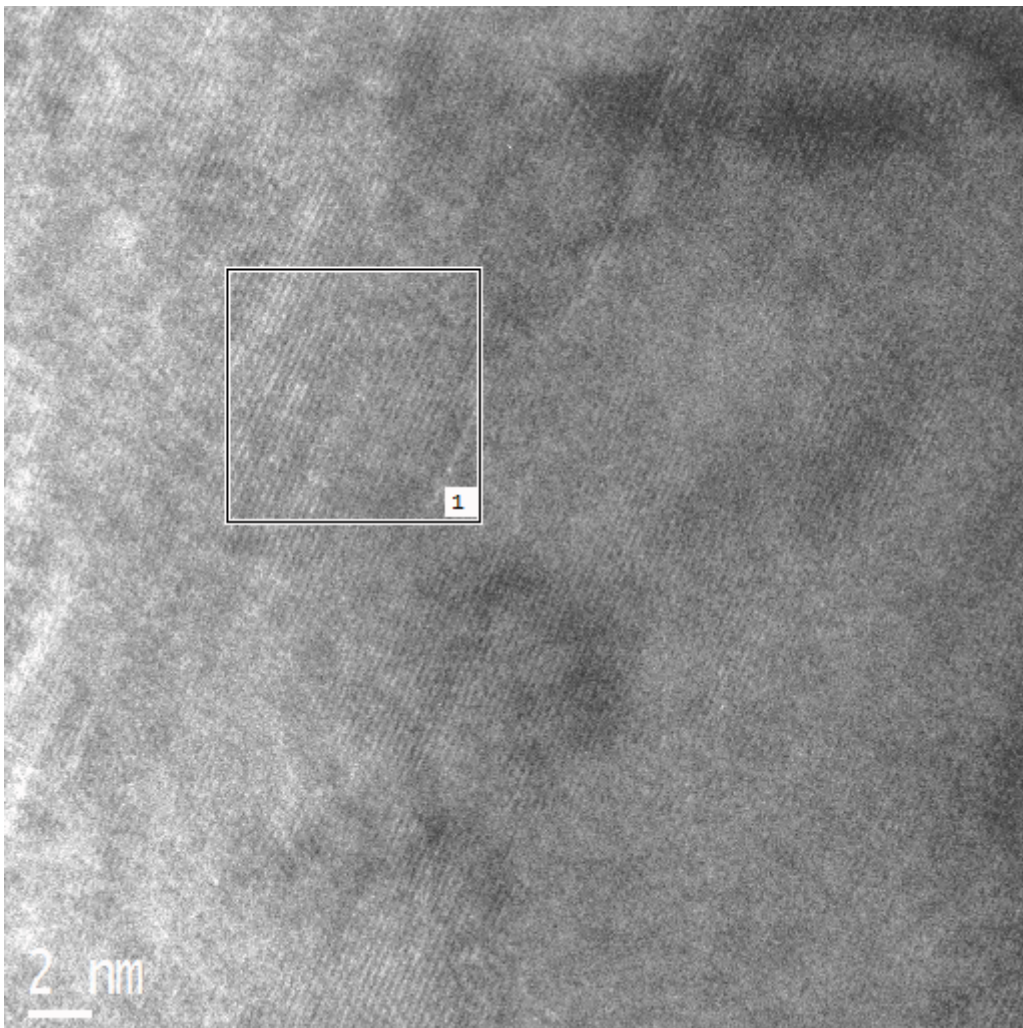
➤ **BF3**



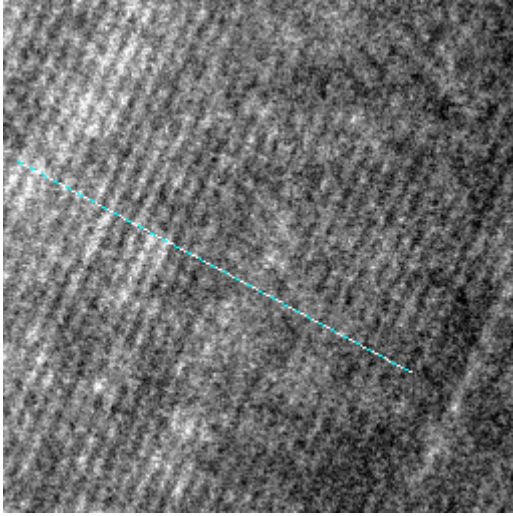
Zona 1



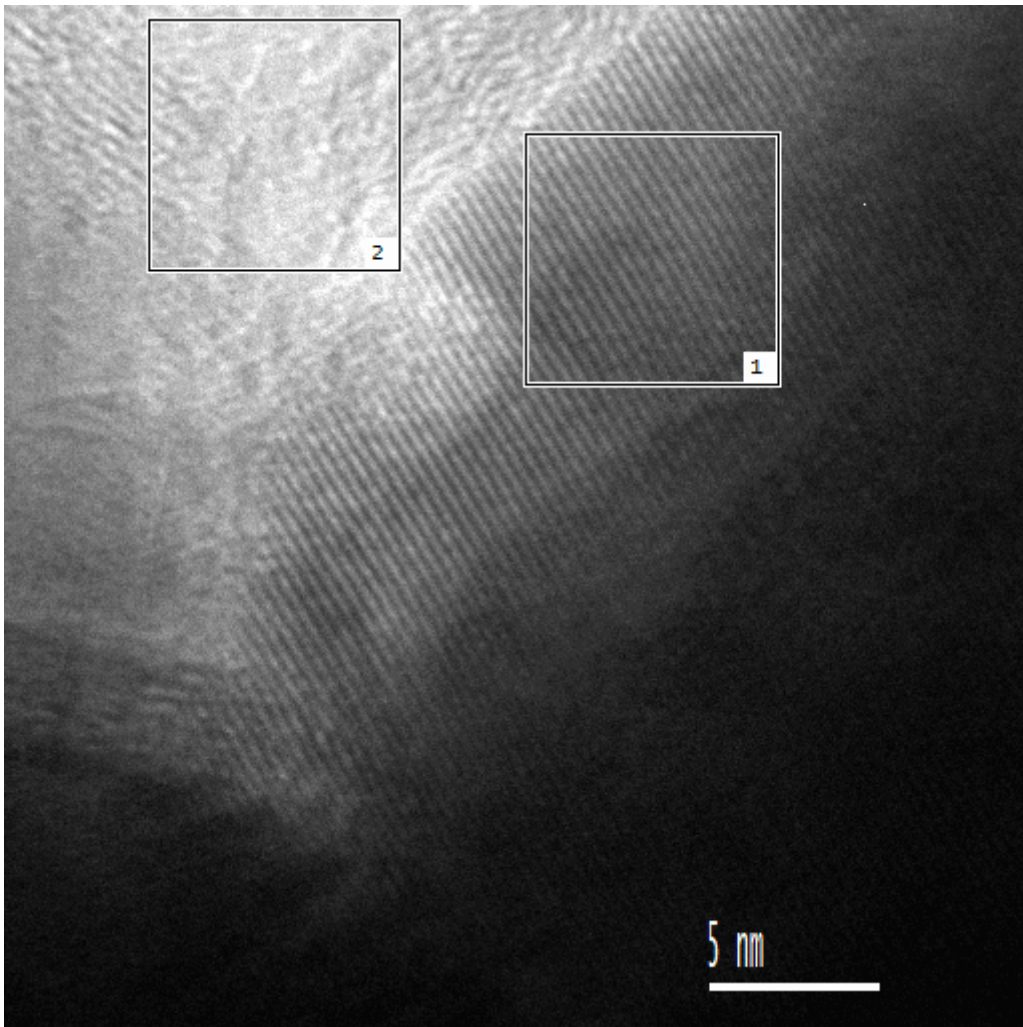
➤ **BF5**



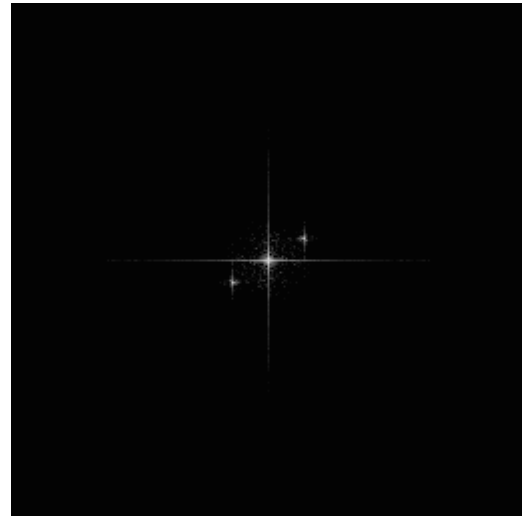
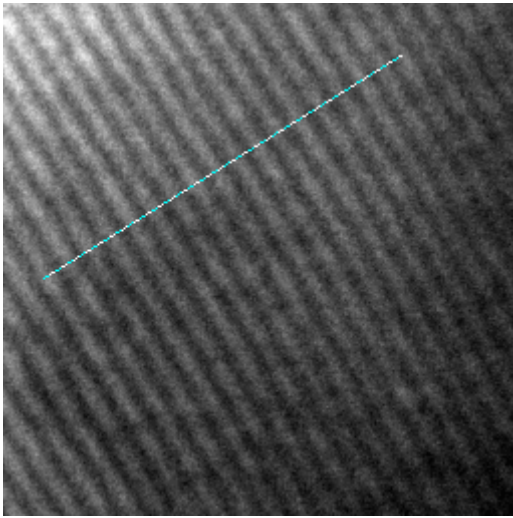
Zona 1



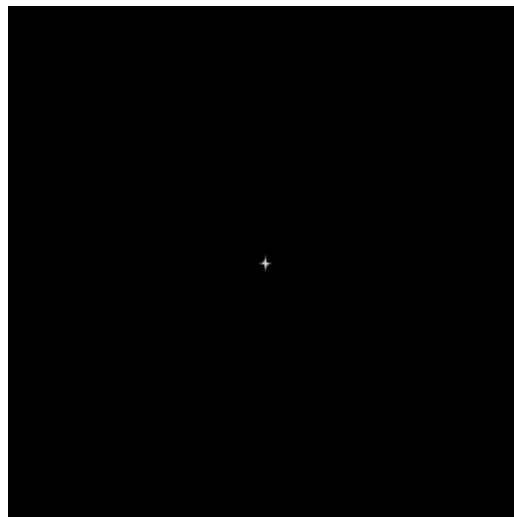
➤ **BF8**



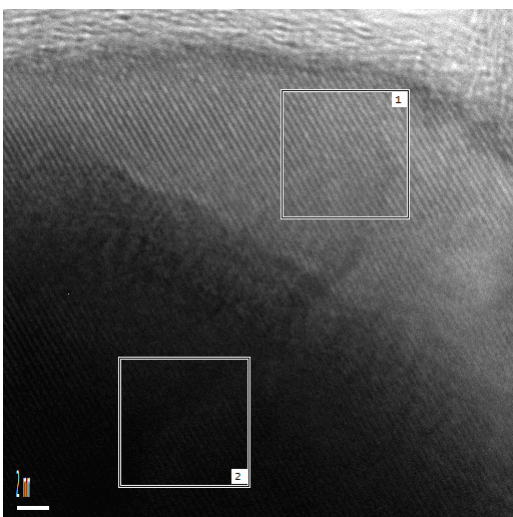
Zona 1



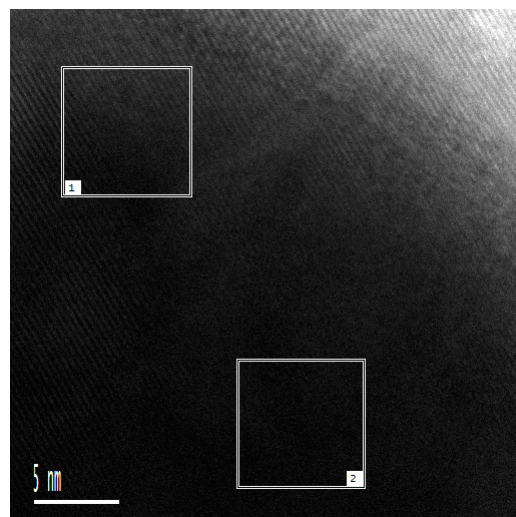
Zona 2



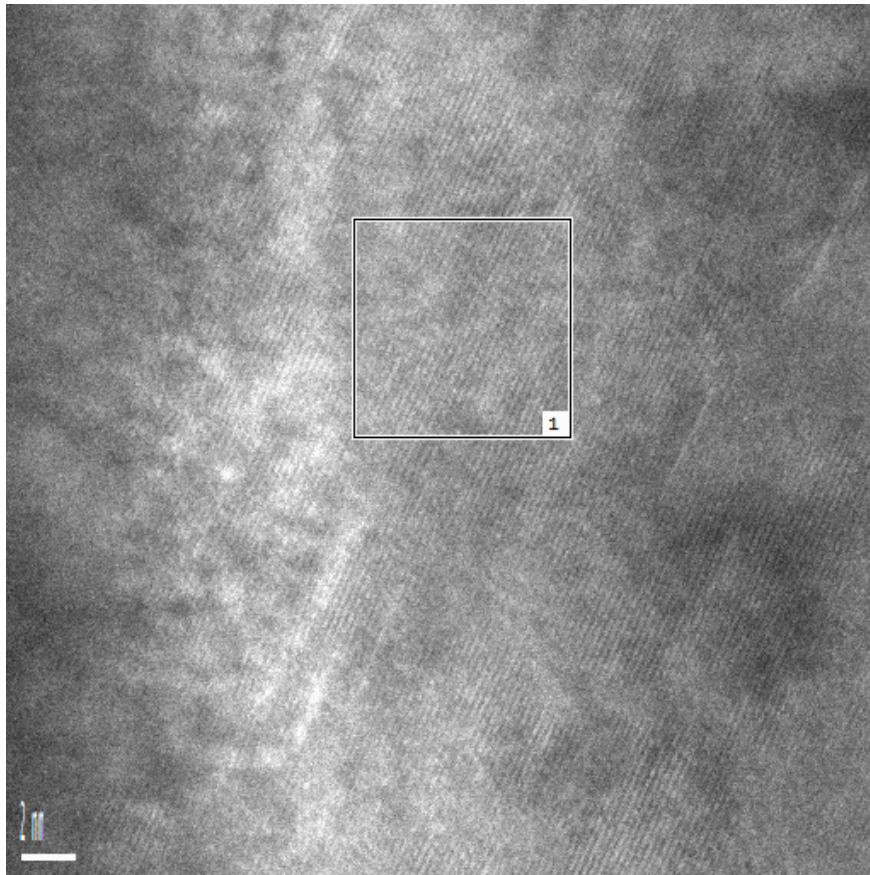
➤ **BF10**



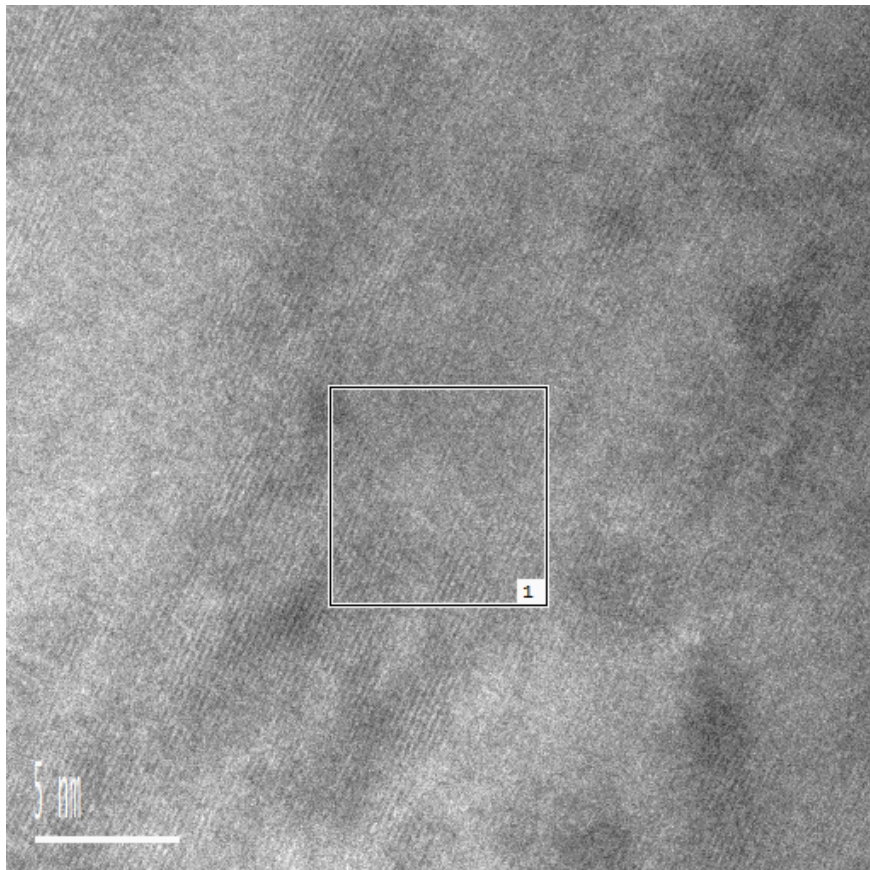
➤ **BF11**



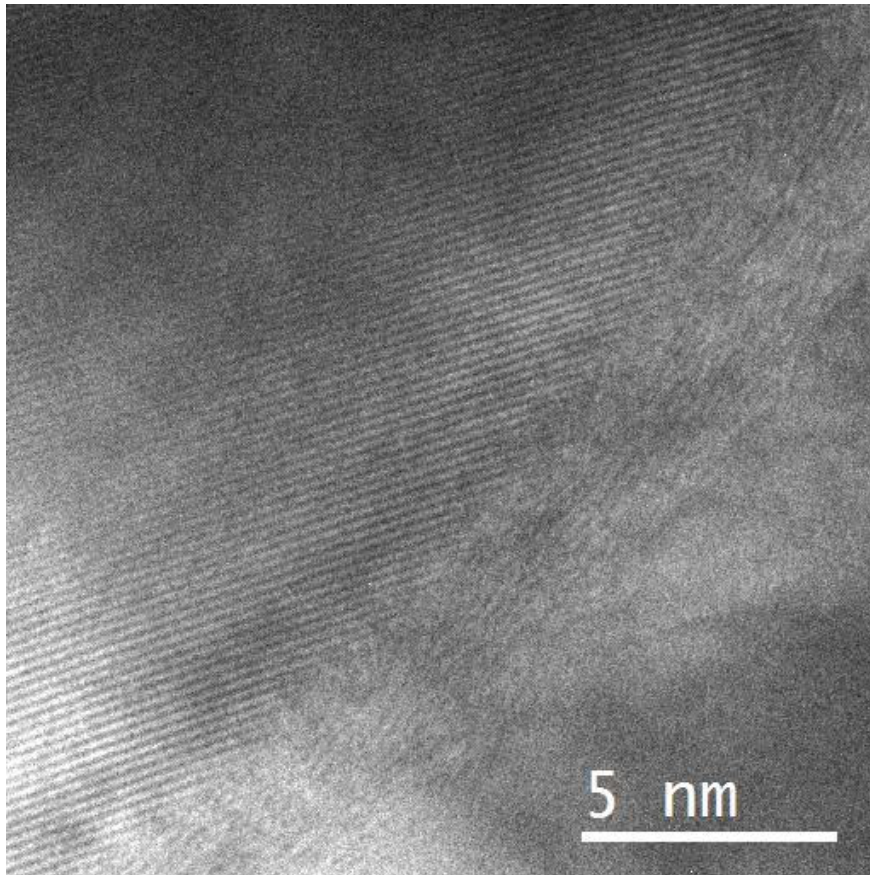
➤ **BF2**



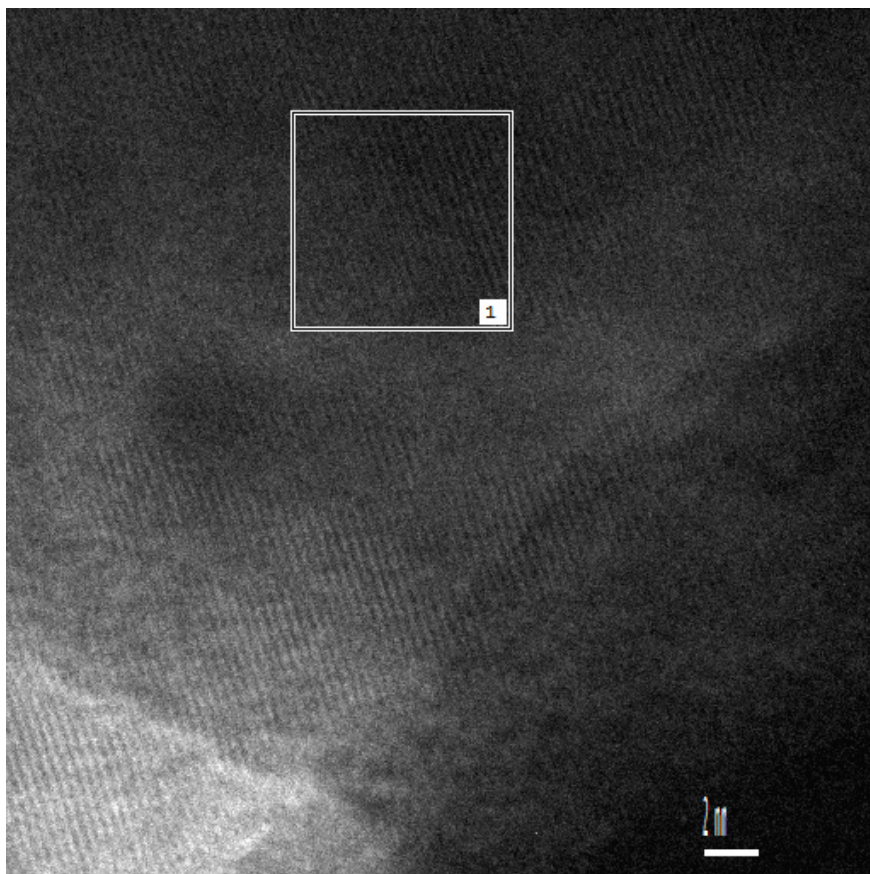
➤ **BF4**



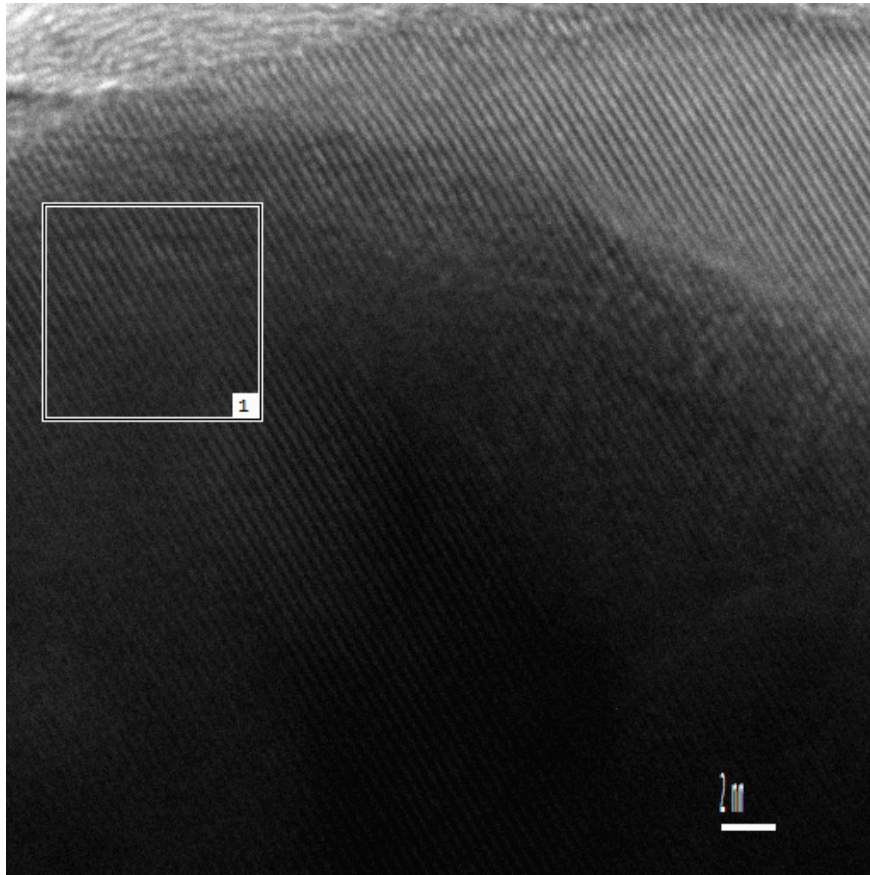
➤ **BF6**



➤ **BF7**



➤ **BF9**



Bibliografia

- “ASM Handbook, vol.3 Alloy Phase Diagrams” Ed. ASM International (1992-1997)
- Aballe M, López Ruiz J, Badía J.M, Adeva P; “Microscopía electrónica de Barrido y microanálisis por rayos X”; Ed. Rueda (1996)
- Abdellaoui M, Gaffet E; Acta Metall. Mater; vol.43 (1995), p.1087
- Abdu Y.A, Annersten H, Ericsson T, Nordblad P; J. Magn. Magn. Mat. 280 (2004) 243-250
- Alben R, Becker J.J, Chi M.C; J. Appl. Phys vol.49(3) (1978)
- Al-Haj M, Barry J; J. Mat. Sci. Let. 17 (1998) pp.1125-1127
- Ameyama K, Okada O, Hirai K, Nakabo N; Mater. Trans. JIM; vol.36 (1995) p.269
- Anderson I.E; Adv. Mater. Process., 140(1), p.30 (1991)
- Andersson J-O, Guillermet Af, Hillert M, Jasson B, Sundman B; Acta Metall 34 (1986) p.437
- Arnhod V, Hummert K, New Materials by MA techniques. DGM Conference Calw-Hirsau (FRG), Oct 1988. Ed E. Arzt and L.Schultz
- Artalejo LI, “Determinació de la composició d’alliatges de base ferro per anàlisi química” PFC-ETIQI UdG (2002)
- Bansal C, Gao Z.Q, Hong L.B, Fultz B; J. Appl. Phys. 76 (10) (1994) pp. 5961- 5966
- Bargalló R; “El microscopi electrònic de transmissió aplicat a la biologia”; Ed. PPU; 1993
- Basset D, Matteazzi, Miani F; Mater. Sci. & Eng A 174, (1994) pp. 71-74
- Battezzati L, Antonione C, Baricco M; J. Alloys & Compounds (1997) 247 pp.164-171
- Benjamin J.S, Volin T.E; Metall Trans; vol.5 (1974) p.1929
- Benjamin J.S; Proc. of the Novel powder Metall. world Congr. San Francisco, USA, 21-26 jan 1992 p.155
- Bentayeb F-Z; Tesi doctoral de la Universitat Badji Mokhtar (Annaba), “Etude structurale de l’alliage Fe₃₁Cr₁₂Co obtenu par broyage haute energie” (2005)
- Birringier R; Mat. Sci. Eng A 117 (1989) p.33
- Bitoh T, Makino A, Hatanai T, Inoue A, Masumoto T, J Appl. Phys, vol. 81 n°8 (1997) pp. 4634-4636
- Blázquez J.S, Roth S, Mickel C, Conde A; Acta Mater. 53 (2005) pp. 1241-1251
- Börner I, Eckert J; Mat. Sci. Eng. A226-228 (1997) pp. 541-545
- Bozorth R.M; “Ferromagnetism” Ed. IEEE; (1978)
- Bragg WL, Williams EJ; Proc. Roy. Soc. A 145 (1934) p.699
- Bragg WL, Williams EJ; Proc. Roy. Soc. A 151 (1935) p.540
- Brand R, Lauer J, Herlach D; J. Phys. F: Met. Phys., 14 (1984) 555.
- Caamaño Z, Dolidze T, Suriñach S, Baró M.D, Muñoz J.S; Mat. Sci. Eng. A304-306 (2001) pp. 296-299

- Cabrera A.F, Rodríguez Torres C.E, Mendoza Zélis, Fernández Van Raap, Socolovsky L.M, Pasquevich G, Sánchez F.H; *Physica B* 354 (2004) pp. 129-132
- Calka A, Radlinski A.P, Shanks R; *Mat. Sci. & Eng. A*133 (1991) pp.555-559
- Cantor B, Kim W.T, Bewlay BP, Gillen AG; *J. Mat. Sci.* 26 (5) (1991) pp. 1266-1276
- Cardellini F, Mazzone G; *Phil. Mag. A* 67(6) (1993) p. 1289
- Carrol B; *Thermochim. Acta*, 3 (1972) p.449
- Chang R; "Principios básicos de espectroscopia", (1977) Ed. AC
- Chang Y.A. Chen S, Zhang F, Yan X, Xie F, Schmid-Fetzer R, Oates W.A; *Progress in materials Science* 49 (2004) pp.313-345
- Chen L.C, Spaepen F; *Nature* 336 (1988) pp. 366-368
- Chien C.L; *Physical Review B* 18 (1978) p.1003
- Chiriac H, Moga A.E, Urse M, Necala F; *J. of Magn. Magn. Mat.* 203 (1999) pp.159-161
- Clark CR, Wright C, Suryanarayana C, Baburaj EG, Froes FH; *Mater Lett*; 1997; p.33
- Clavaguera-Mora M.T, Suñol J.J, Clavaguera N; *Mat. Sci. Forum Vols.* 360-362 (2001) pp. 459-466
- Cui B.Z, Sun X.K, Xiong L.Y, Liu W, Geng D.Y, Yang Z.Q, Zhang Z.D; *J. of Alloys & Compounds* 340 (2002) p.242
- Cullity B.D. "Elements of X-ray diffraction" (1978). Ed. Addison Wesley
- Das P.K; "Optical signal processing" Ed. Springer-Verlag (1991)
- De Biasi R.S, Grillo M.L.N; *J. Of Alloys & Compounds* 279 (1998) pp.233-236
- de Boer F.R, Boom R, Mattens W.C.M, Miedema A.R, Niessen A.K; "Cohesion in metal", Ed. Elsevier (1998)
- Del Bianco, Hernando A, Bonetti E, Navarro E; *Phys. Rev B* vol.56 n°14 (1997) pp. 8894 – 8901
- Diego J.A; *Treball de recerca UAB* (1988)
- Du S.W, Ramanujan R.V; *J. of Magn. Magn. Mat.* 292 (2005) pp. 286-298
- Duhaj P, Matko I, Švec P, Sitek J, Janičkovič; *Mat. Sci. & Eng B*39 (1996) pp. 208-215
- Duhaj P, Švec P, Sitek J, Janičkovič; *Mat. Sci & Eng. A* 304-306 (2001) pp.178-186
- Durand J, Lapierre M.F; *J. Phys. F* vol 6 (1976) p.1185
- Duwez P, Willens R.H, Klement W; *J.Appl. Phys.* 31 (1960), p.1136 & p.1500
- Eckert J, Holzer J.C, Johnson W.L; *J. Appl. Phys.* 73(1) (1993b) pp. 131-138
- Eckert J, Holzer J.C, Kriel C.E, Johnson W.L; *J. Appl. Phys.* 73(6) (1993a) pp. 2794-2802
- Eckert J; *Mat. Sci & Eng. A*226-228 (1997) pp.364-373
- Edington J.W; "Practical electron microscopy in materials science; Monograph two: Electron diffraction in the electron microscope" (1975) Ed. MacMillan Phillips Technical library.
- El-Eskandarany M.E, Bahgat A.A, Gomaa N.S, Eissa N.A; *J. of Alloys & Compounds* 290

- (1999) pp.181-190
- Fan G.J, Quan M.X, Hu Z.Q; Appl. Phys. Lett. 68 (3) (1996) pp.319-321
- Fan G.J, Song X.P, Quan M.X, Hu Z.Q; Nanostr. Mater. 5 (1995) p.433
- Farjas J, Apunts del curs de doctorat de termogravimetria (2002)
- Fetch H.J; "Nanophase Materials, Synthesis - Properties - Applications" Ed. By Hadjipanayis G.C; Siegel R.W pp. 125 – 144
- Fideler J, Shrefl T; J. Appl. Phys. 79 (8) (1996) pp.5029-5034
- Fries S.G, Hurtado I, Jantzen T, Spencer P.J, Hari Kumar K.C, Aldinger F, Liang P, Lukas H.L, Seifert H.J; J. Alloys & Compounds 267 (1998) pp.90-99
- Froyen L, Delaey L, Niu X-P, LeBrun P, Peytour C. JIM; 47(3)(1995) p.16
- Gaffet E, Harmelin M ; M. Colloque de physique; C4 suppl.14, c4-139. (1990)
- Gaffet E, Le Caër G; "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" Ed. Nalwa H.S pp. 1-39
- Gaffet E., Mater. Sci. Eng. A; vol.136 (1991) p.161
- Gallagher P.K, Gyorgy E.M, Schrey F, Hellman F; Thermochim. Acta 121 (1987) pp.231-240
- Gallagher P.K; "Materials Science and Technology, a comprehensive treatment" vol. 2A – Characterization of Materials (1992) Ed. VCH volume edited by Lifshin E
- Gialanella S, Amils X, Baró M.D, Delcroix P, Le Caër G, Lutterotti L, Suriñach S; Acta Mater. Vol. 46 N°9 (1998) pp.3305-3316
- Gibb T.C; "Principles of Mössbauer Spectroscopy" Ed. Chapman and Hall (1976)
- Gilman P.S, Nix W.D; Metall. Trans. A; vol.12A (1981), p.813
- Gilman, P.S, Benjamin, J.S; Ann. Rev. Mater. Sci; vol.13 (1983) p.279
- Gleiter H; Acta mater. 48 (2000), pp.1-29
- Gleiter H; Progress in Materials Science 33(4) (1989) pp.223-315
- González J.M, Pérez Alcázar G.A, Zamora Ligia E, Tabares J.A, Bohórquez A, Gancedo J.R; J. of Mag. Magn. Mat, 261 (2003) pp.337-346
- Goodhew PJ, Humphreys FJ; "Electron microscopy and analysis" Ed.Taylor & Francis (1988)
- Gorria P, Garitaonandia J.S, Pizarro R, Martínez-Blanco D, Campo J, Plazaola F; Physica B 350 (2004) pp. 1075-1077
- Grabias A, Kopczwicz M, Oleszak D; J. of Alloys & Compounds 339 (2002) pp.221-229
- Greer A.L, Karpe N, Böttiger J; J.Alloys&Compounds; 194 (1993) p.199
- Greer A.L; Proceedings of 22nd Risø International Symposium on Materials Science: Science of Metaestable and Nanocrystalline Alloys Structure, properties and Modelling. Denmark (2001)
- Harris A.M, Schaffer G.B, Page N.W; Proc.of the 2nd Intern. Conference on Structural Appl. Of mechanical alloying; Ed.JJ deBarbadillo, ASM Inter. Mat.; Vancouver, British Columbia,

- Canada, 20-22 Sep 1993.
- Hays V, Marchand R, Saindrenan G, Gaffet E; *Nanostructured Mater.* 7 (1996) pp. 411-420
- He L, Allard L.F, Breder K, Ma E; *J. Mater. Res* 15(4) (2000)
- He Z, Courtney T.H; *Mat. Sci & Eng. A315* (2001) pp.166-173
- Hecht E, Zajac A; "Optica" Ed. Addison-Wesley (1988)
- Hernando A, Rojo J.M; "Física de los materiales magnéticos", Ed. Sintesis, (2001)
- Herzer G; *Trans.magn. vol.26* (1990) nº5, p.1397
- Hesse J, Rübartsch A; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 7 (1974) 256
- Höhne G, Hemminger W, Flammersheim H.J ; *Differential scanning calorimetry*; Ed. Springer, 1996
- Hong LB, Bansal C, Fultz B; *Nanostructured Mater*; vol.4 (1994) p.949
- ICDD – International Center for diffraction Data; *Powder Diffraction File-2* (2002)
- Inoue A, Gook JS; *Mat. Trans JIM* 37:32 (1996a)
- Inoue A, Takeuchi A, Makino A, Masumoto T; *Sci. Rep. RITU A42* (1996b), 143
- Iwanabe H, Lu B, McHenry M.E, Laughlin D.E; *J. Appl. Phys. Vol. 85 num. 8* (1999)
- Jartych E; *J. Magn. Magn. Mat.* 265 (2003) pp. 176-188
- Jiang J, Zhao F, Gao P, Dézi I, Gonser U; *Hyperfine Interactions* 55 (1990) pp.981-986
- Johnson F, Hughes P, Gallagher R, Laughlin D.E, McHenry M.E, Willard M.A, Harris V.G; *IEEE Trans. On Magnetics vol.37 nº4* (2001) pp.2261-2263
- Jones H, "Non-equilibrium Processing of Materials" Cap.3. Ed Pergamon 1999
- Kaczmarek W.A , Bramley R, Calka A, Ninham B.W; *IEEE Trans.Mag.*; *MAG-26 Nº 5* (1990), p.1840
- Kaloshkin S.D, Tomin I.A, Andrianov G.A, Baldokhin U.V, Shelekhov E.V; *Mater. Sci. Forum* ; vols. 565-570 (1997) p.235
- Katsuya A, Inoue A, Masumoto T; *Mat. Sci & Eng A* 226-228 (1997) pp.104-107
- Kissinger H.E; *Anal. Chem* 29 (1957) p.1702
- Kittel C, "Introducción a la física del estado sólido" (1993) Ed. Reverté
- Koshiha H, Inoue A, Makino A; *Nanostructured Mat*; vol.8 (1997) p. 997
- Krakhmalev P.V, Yi D, Nyborg L, Yao Y; *Mat. Let.* 57 (2003) pp.3671-3675
- Kuhr C, Schröpf H, Schultz L, Arzt E; *Proceedings of the 2nd International Conference on structural applicatios of mechanical alloying, Vancouver, British Columbia, Canada, (1993)*
- Kuhr C.H, Schultz L; *J. Appl. Phys.* 71(4) (1992) pp.1896-1900
- Kuschke W-M, Keller R-M, Grahle P, Mason R, Arzt E; *Z. Metallkn.* 86 (1995) pp.804-813
- Lee P.Y, Yang J.L, Lin H.M; *J.Mater.Sci*; vol.33 (1988) p.235
- Lee PY, Koch CC; *J. Non-Cryst. Solids* 94 (1987) pp. 88-100
- Liang G, Li Z, Wang E; *J. Mater Sci.*; vol.31 (1996) p.901

- Liao P.K, Spear K.E, "ASM Handbook, vol.3 Alloy Phase Diagrams" Ed. ASM International (1992-1997)
- Lisher E et al; J. Phys. C vol.7 (1974) p.1344
- Liu Y.J, Chang I.T.H Chang, Bowen P; Mat. Sci. & Eng. A304-306 (2001) pp. 389-393
- Liu Y.J, Chang I.T.H, Lees M.R; Mat. Sci. Eng A304-306 (2001) pp.992-996
- Liu Y.J, Chang I.T.H; Acta Materialia 50 (2002) pp.2747-2760
- Lu L, Lai M.O; Mechanical alloying; Ed. Kluwer Academ. Publishers; 1998
- Luciani G, Constantini A, Brnda F, Ausanio G, Hison C, Iannotti V, Luponio C, Lanotte L; J. Magn. Magn. Mat. 272-276 (2004) pp.2310-2311
- Lutterotti L, Maud CSD Newsletter (IUCr) 24 (2000)
- Makino A, Hatanai T, Naitoh Y, Bitoh T, Inoue A, Masumoto T; IEEE Trans. Magn. vol. 33 num. 5 (1997)
- Makino A, Inoue A, Masumoto T; Mat. Trans JIM; vol.36 n°7 (1995) pp. 924-938
- Makino A, Suzuki K, Inoue A, Masumoto A; Mat. Sci. & Eng. A179-180 (1994) pp.127-131
- Málek J; Thermochim. Acta; vol.267 (1995) p.61
- Manual TG Mettler-Toledo,
- Martin G, Gaffet E; Coll. Phys.; C4 (1990), p.71
- May J.E, de Oliveira M.F, Kuri S.E; Mat. Sci & Eng. A361 (2003) pp. 179-184
- McHenry ME, Willard MA, Laughlin DE; Progress in Materials Science 44 (1999) pp.291-433
- McNaughton J.L, Mortimer C.T.; Calorimetria diferencial de barrido; Ed. Perkin-Elmer, 1975
- Meijering JL; Acta Metall. 5 (1957) p.257
- Mertinat M, Herr U, Oelgeschläger, Samwer K; J. of Appl. Phys. vol. 85, num. 7 (1999)
- Meulemann B ; Projecte final de carrera UdG, «Modification of a cooling system in a calorimeter and of the ower supply in a ball milling device» (2004)
- Miki M, Yamasaki T, Ogino Y. Mater Trans Japan Inst Metals ; 33 (1992) pp.839-844
- Molina S, Suñol J.J, Escoda LI; Comunicació ISMANAM 2004, Paris
- Mora M.T, Suñol J.J, Clavaguera N; Materials Science Forum, 360-362 (2001) pp. 459-466
- Morrall F.R, Jimeno E, Molera P; "Metalurgia general" Ed. Reverté, (1985)
- Mössbauer R.L; Z. Physik, 151 (1958) p.124
- Moumeni H, Alleg S, Djebbari C, Bentayeb F.Z, Grenèche J.M; J. Mat. Sci. 39 (2004) pp. 5441-5443
- Moumeni H, Alleg S, Greneche J.M; J. of Alloys & Compounds 386 (2005) pp. 12-19
- Moumeni H; "Mécanismes de formation des composés FeCo et Fe-Co-Mo obtenus par broyage mécanique haute énergie" PhD Dissertation (2005) Université Badji Mokhtar Annaba.
- Muggianu YM, Gambino M, Bros JP; J. Chimie Physique 72 (1975) p.83
- Najafabadi R, Srolovitz DJ, Ma E, Atzmon M; J. Appl. Phys. 74 (1993) pp-3144-3149

- Naohara T; *Acta mater.* Vol. 46 nº13 (1998) pp. 4601-4607
- Navarro I. Tesi doctoral "Propiedades magnéticas y estructurales de aleaciones nanocristalinas ricas en hierro" Universidad Complutense de Madrid (1994)
- Olofinjana A.O, Davies H.A; *Nanostruct. Mat.* Vol.6 Issues 1-4 (1995) pp.465-478
- Ozawa T; *J. Thermal Anal.* 2 (1970) p.301
- Palumbo, Cacciamani G, Bosco E, Baricco M; *Intermetallics* 11 (2003) pp. 1293-1299
- PANDAT software for multicomponent phase diagram calculation by CompuTherm, LLC, 437 S. Yellowstone Dr. , Madison (2000)
- Pedrol C; "Anàlisi calorimètric de aleacions de base Fe en forma de polvo, aglomerado y compactado" PFC ETIQU UdG (2002)
- Pekala M, Jachimowicz M, Fadeeva V.I, Matyja H, Grabias A; *J. Non-Cryst. Sol.* 287 (2001) pp. 380-384
- Perepezko J.H; *J. of Non-Cryst. Solids* 156-158 (1993) pp.463-472
- Pizarro R, Barandiarán J.M, Plazaola F, Guitierrez J; *J. Magn. Magn. Mat* 203 (1999) pp. 143-145
- Pound R.V, Rebka G.A; *Phys. Rev. Letters*, 4 (1960) p.274
- Pradell T, Apunts "Espectroscopia Mössbauer" dins del curs "Caracterització tecnològica de materials del Fons Social Europeu, (1992)
- Rancourt D.G, Scorzelli R.B; *J. Mag. Mag. Mat.* 150 (1995) pp.30-36
- Rancourt D.G, Scorzelli R.B; *J. Mag. Mag. Mat.* 174 (1997) pp.324-330
- Rietveld H.M; *Acta Cryst.* 22 (1967) p.151
- Roura P, Apunts curs de doctorat de calorimetria 2002
- Rueff J.P, Shukla A, Kaprolat A, Krisch M, Lorenzen M, Sette F, Verbeni R; *Phys. Rev B* 63(13) (2001) p. 2409
- Samvel'yan R, Abovyan E, Agbalyan S, Manukyan N, Sakanyan M; *Soviet Powder Metall. and Met. Ceramics*, 30 (1991) p.606
- Sass S.L, "The substance of civilization" Arcade Publishing (1998)
- Saunders N, Miodownik AP; "CALPHAD (calculation of phase diagrams) a comprehensive guide" Pergamon Materials Series vol.1 Oxford, Ed. Elsevier (1998)
- Schafer R, Roth S, Stiller C, Eckert J, Klement U, Schultz L; *IEEE Trans. Magn.* 32 (5) (1996) pp.4383-4385
- Schaffer G.B, Heron A.J; *Proceedings of the 2nd International Conference on structural applicatios of mechanical alloying, Vancouver, British Columbia, Canada, (1993)*
- Schwarz R.B, Koch C.C; *Appl. Phys. Lett.*; vol.49 (1986) nº3 p.146
- Shackelford J.F; "Ciencia de materiales para ingenieros" Ed. Prentice Hall 3ª edició (1995)
- Shaw L, Luo H, Villegas J, Miracle D; *Scripta Mater.* 51 (2004) p.449

- Shcunmacher S, Birringer R, Strauss R, Gleiter H; *Acta Mater.* 25 (1989) p.2485
- Shcwarz R.B, Johnson W.L, *Phys. Rev. letters*; vol.51(5) (1983) p.415
- Shidu R.K; *J. Alloy & Compounds*, 346 (2002) pp.205-254
- Slayter E.M, Slayter H.S; "Light and electron microscopy" Ed. Cambridge University Press (1992)
- Sort J, Ile D.C, Zhilyaev A.P, Concustell A, Czeppe T, Stoica M, Suriñach S, Eckert J, Baró M.D; *Scrip. Materialia* 50 (2004) pp.1221-1225
- Stiller C, Eckert J, Schäfer, Roth S, Schultz L; *Mat. Sci. Forum*, 235-238 (1997) pp. 777-782
- Sundman B, Jansson B, Anderson J-O; *CALPHAD* (1985) 9 p.153
- Sundman B, Jansson B, Andersson J.O. The Thermo-Calc Databank System. *Claphad*, 9(2), pp.153-190 (1985)
- Suñol J.J, Aralejo LI, Escoda M.L, Bienal R.S.E.F (2001) Sevilla
- Suñol J.J, González A, Saurina J; *J. Therm. Anal. and Calorim* 72 (2003a) pp. 329-335
- Suñol J.J, González A, Clavaguera-Mora M.T, Clavaguera N; *Mat. Let.* (2003b) pp. 4222-4226
- Suñol J.J, González A, Saurina J, Escoda LI, Bruna P; *Mat. Sci & Eng A* 375-377 (2004a) pp. 874-880
- Suñol J.J, González A, Escoda L; *J. of Mat. Sci.*, 39 (2004b) pp. 5147-5150
- Suñol J.J, González A, Pradell T, Bruna P, Clavaguera-Mora M.T, Clavaguera N; *Mat. Sci. & Eng A* 375-377 (2004c) pp.881-887
- Suñol J.J; Tesi doctoral, 1996
- Suryanarayana C, Chen GH, Froes FH; *Scripta Metall Mater*; vol.26 (1992) p.1727
- Suryanarayana C, Froes F.H; *J. Mater. Res*; vol.5 (1990) p.1880
- Suryanarayana C; *Progress in Materials Science*; vol.46 (2001) p.1
- Suzuki K, Cadogan J.M, Sahajwalla V, Inoue A, Masuoto T; *Mat. Sci. Eng. A* 226-228 (1997) pp. 554-558
- Suzuki K, Makino A, Inoue A, Masumoto T; *J. Appl. Phys*; vol.74 n° 5 (1993) p. 3316
- Swartzendruber L.J, Itkin V.P, Alcock C.B, *Handbook of Alloy Phase diagrams* (1992). Ed. ASM p. 2/199
- Takacs L; *Prog Mat Sci*; vol.47 (2002) p.355
- Tanaka T, Ishihara KN, Shingu PH; *Metall Trans*; vol.A23 (1992) p.2431
- Therdyntsev V.V, Kaloshkin S.D, Tomilin I.A, Shelekhov E.V, Baldokhin Y.V; *Mat. Sci. Forum*; vols.269-272 (1998) p.145
- Tipler P.A; "Física para la ciencia y la tecnología" Ed. Reverté. 4ª edición (1999)
- Um C-Y, Johnson F, Simone M, Barrow J, McHenry M.E; *J. Of Appl. Phys.* 97 (2005)
- Umakoshi Y, Nakano T, Tsujimoto T, Fujitani W; *Scripta mater.* 43 (2000) pp.349-354
- Van Laar JJ; *Z. Phys. Chem.* 63 (1908) p.216

- Van Rompaey T, Hari Kumar K.C, Wollants P; *J. Alloys & Compounds* 334 (2002) pp. 173-181
- Vázquez M; "Materiales magnéticos" Ed. Fundación Cotec (2003)
- Villars P, Calvert L.D; "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vol. 1, ASM International
- Vincze I, Boudreaux DS, Tegze M; *Phys. Rev. B Cond. Mater* (1979)
- Von Allmen M, Huber M, Blatter A, Affolter K; *Internat. J. Rapid Solidification* 1 (1984), p.15
- Warren B.E. "X-ray diffraction" (1990) Ed. Dover
- Weber JH; "Solid state powder processing"; Ed. Warrendale, Clauer Ah, deBarbadillo JJ, editors; PA; TMS, 1990, p.227
- Willard M.A, Laughlin D.E, McHenry M.E; *J. Of Appl. Phys.* Vol.87 n°9 (2000) pp.7091-7096
- Willard M.A, Laughlin D.E, McHenry M.E, Thoma D, Sickafus K, Cross JO; *J. Appl. Phys.* 84 (1998) p.6773
- Woltz S, Rüssel C; *J. Of Non-Cryst. Solids* 337 (2004) pp.226-231
- Yang J.Y, Wu J.S, Zhang T.J, Cui K; *J. Of Alloys & Compounds*, 265 (1998) pp.269-272
- Yao B, Liu S-E, Liu L, Si L, Su W-H, Li Y; *J. Appl. Phys.* Vol. 90 num. 3 (2001) pp. 1650-1654
- Ye F, Lu K; *J. of Non-Crystalline Solids* 262 (2000) pp.228-235
- Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K; *J. Appl. Phys.* 64 (1988) pp .6044-6046
- Yu S-C, Yoo Y-G, Kim W-T, Anderson C, Dickson D, Zeiske T; *J. Appl. Phys.* 81 (8) (1997) pp.5799-5801
- Zhou G.F, Badder H; *Mater.Sci. Forum*; vols.179-181 (1995) p.79
- Zhou P.H, Deng L.J, Xie J.L, Liang D.F, Chen L, X.Q. Zhao; Article in press in *J. of Magn. Mag. Mat.*
- Zhou XZ, Morrish AH, Naugle DG, Pan R; *J. Appl. Phys.*; vol.73 (1993) p.6597