



Universitat Autònoma de Barcelona

Facultat de Ciències

Departament de Física

Memòria presentada per JJ. SUÑOL MARTÍNEZ per a optar al grau de Doctor en
Ciències Físiques

**CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI D'ALITGES METALL-METAL·LOIDE
OBTINGUTS PER ALIAT MECÀNIC I PER SOLIDIFICACIÓ RÀPIDA**

Març 1996

Grup de Física dels Materials

Edifici C
08193 Bellaterra (Barcelona), Spain
Tel.: (3) 581 15 63 (3) 581 15 64
Fax: (3) 581 21 55
Tèlex: 52040 EDUCI E



Na M^a Teresa Mora Aznar, Catedràtica de Física Aplicada de la Universitat Autònoma de Barcelona

CERTIFICA: que la present memòria: "**Contribució a l'estudi d'aliatges metall-metal·loide obtinguts per allat mecànic i per solidificació ràpida**", resumeix el treball d'investigació realitzat, sota la seva direcció i la de la Dra Trinitat Pradell Cara, per **J.J. Suñol Martínez** i constitueix la seva Tesi per a optar al Grau de Doctor en Ciències Físiques.

I per a que costi signo el present certificat a Bellaterra, a vuit de març de mil nou-cents noranta sis.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'T. Mora', written over a horizontal line.

Signat: M^a Teresa Mora Aznar

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Trinitat Pradell', written over a horizontal line.

Signat: Trinitat Pradell Cara

Agraïments

En primer lloc, vull expressar el meu sincer agraïment a totes aquelles persones que han fet possible el present treball. Sense llur suport, consell i col.laboració, aquest estudi no hauria estat possible.

Vull remarcar, especialment, el meu agraïment a la Dra M.T.Mora Aznar, catedràtica de Física Aplicada i cap del grup de Física de Materials I de la Universitat Autònoma de Barcelona, per la confiança depositada en mi en proposar-me aquest interessant repte. La seva direcció i assessorament, dels quals he gaudit en tot moment, n'han fet possible la seva execució.

A la Dra. T.Pradell, de la Universitat Politècnica de Catalunya i codirectora del treball, per la claror que ha aportat amb la seva experiència, sobretot, però no únicament, en espectroscòpia Mössbauer.

Al Dr. N.Clavaguera, de la Universitat de Barcelona pel seu contant suport i consell, posant en tot moment a la meva disposició els medis necessaris per a dur a terme aquest treball.

Al Dr. J.A. Bas, de la indústria AMES, com a responsable a l'empresa d'un projecte PETRI de col.laboració amb la indústria que em va permetre endinsar-me més dins de l'interessant món de la pulvimetal.lúrgia.

Al Dr. J.Rodríguez Viejo pel seu ajut en les experiències de solidificació ràpida, i pel seu constant suport i ànim. També a la Dra. Zhu Jie, sobretot, per la seva companyonia.

Vull agrair al personal del Servei de Microscòpia de la Universitat de Girona, Sr. J.Blavia i Sra. C.Carulla, per l'agradable ambient en què ha estat un plaer treballar, emprant l'equip de microscòpia electrònica de rastreig.

Vull agrair al personal dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, la seva col.laboració en diferents camps de l'experimentació. Especialment al Dr. X.Alcobé i al Dr. J.Barras, de difracció de raigs X. També, a la Dra. F.Peiró pel seu suport en les experiències de microscòpia electrònica de transmissió.

A la Dra. M.D.Baró i al Dr. S.Suriñach, de la Universitat Autònoma de Barcelona, sobretot, pel suport en els meus inicis investigadors.

També cal agrair el suport financer de la CICYT (projectes MAT92-0501 i PTR91-0066), i de la CIRIT (projecte GRQ 2048).

També vull agrair a tots aquells que durant aquests anys han format part de la família investigadora en el camp de la física dels materials, compartint anhels i esperances. Especialment a aquells que ja no es troben físicament entre nosaltres.

Finalment, a la meva família, a l'Anna, i a tots aquells que han ajudat a conformar el meu esperit en tots aquests anys.

TESI

I. Introducció	1
II. Tècniques experimentals d'obtenció dels materials	9
2.1. Aliat mecànic	9
2.1.1. Característiques aliat mecànic	10
2.1.2. Paràmetres controladors del procés	13
2.1.2.1. Precursors	14
2.1.2.2. Temperatura de melta	15
2.1.2.3. Atmosfera de melta	16
2.1.2.4. Medi de melta	17
2.1.2.5. Energia mitjana associada a una col·lisió	18
2.1.2.6. Agents controladors del procés	22
2.1.2.7. Extraccions intermèdies	23
2.1.3. Equip experimental	24
2.2. Solidificació ràpida	27
2.2.1. Tècniques de solidificació ràpida	28
2.2.2. Característiques de la tècnica de la roda freda	29
2.2.3. Paràmetres controladors del procés	30
2.2.4. Equip experimental	32
2.3. Comparació entre ambdues tècniques	36
III. Obtenció de materials cristal·lins i/o amorfs	39
3.1. Tipus de materials	39
3.2. Aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni	44
3.2.1. Aliatges obtinguts per aliat mecànic	45
3.2.2. Aliatges obtinguts per solidificació ràpida	46

IV. Tècniques d'anàlisi	49
4.1. Tècniques d'anàlisi tèrmica	49
4.1.1. Anàlisi calorimètrica diferencial	50
4.1.1.1. Interpretació del senyal	52
4.1.1.2. Descripció de l'equip	54
4.1.1.3. Aplicacions al present estudi	55
4.1.1.4. Descripció experimental de la cinètica de cristal·lització	57
4.2. Difracció de raigs X	68
4.2.1. Difracció de pols	69
4.2.2. Descripció de l'equip	70
4.2.3. Aplicacions al present estudi	71
4.3. Microscòpia electrònica de rastreig	73
4.3.1. Equips utilitzats	75
4.4. Microscòpia electrònica de transmissió	76
4.5. Espectroscòpia Mössbauer	78
4.5.1. Absorció ressonant i fluorescència	78
4.5.2. Efecte Mössbauer	80
4.5.3. Espectre Mössbauer	80
4.5.4. Isòtops Mössbauer	81
4.5.5. Interaccions hiperfines	82
4.5.5.1. Corriments isomèrics (químics)	83
4.5.5.2. Interaccions magnètiques hiperfines	84
4.5.5.3. Interaccions quadrupolars elèctriques	84
4.5.5.4. Intensitat relativa de les línies	85
4.5.6. Espectòmetres	86
4.5.6.1. Detectores	86
4.5.6.2. Errors en les mesures	87
4.5.6.3. Ajust i calibració	88
V. Estudi aliatges obtinguts per aliat mecànic	91
5.1. Obtenció d'aliatges per aliat mecànic	91
5.1.1. Aliatges estudiats	91
5.1.2. Paràmetres emprats	93

5.2. Evolució temporal inicial del procés	94
5.3. Estudi d'aliatges de base Fe-Ni.	
Precursors: Fe, Ni, P, Si.	97
5.3.1. Anàlisi morfològica i microestructural	97
5.3.2. Anàlisi calorimètrica	109
5.3.3. Espectroscòpia Mössbauer	127
5.4. Estudi d'aliatges de base Fe-Ni	
Precursors: Fe, Fe ₃ P, Ni, Si.	139
5.4.1. Anàlisi morfològica i microestructural	139
5.4.2. Anàlisi calorimètrica	146
VI. Aliatges obtinguts per solidificació ràpida	165
6.1. Obtenció d'aliatges per solidificació ràpida	165
6.1.1. Aliatges estudiats	165
6.1.2. Paràmetres emprats	166
6.2. Anàlisi morfològic i microestructural	167
6.3. Anàlisi calorimètrica	178
Conclusions	197
Referències	203

Capítol 1

Introducció

La història dels essers humans sovint ha estat íntimament relacionada amb l'adquisició del domini sobre diferents tipus de materials (edats de pedra, de bronze, o de ferro) amb què satisfer les nostres necessitats tecnològiques. S'observà que les propietats d'un material es poden modificar amb l'addició d'altres materials o mitjançant tractaments tèrmics. Alguns dels primers intents d'explicar aquests i altres fenòmens estaren lligats amb la gènesi de l'alquímia, prenent forma en la llei de simpatia i antipatia: totes les substàncies o natures del món físic s'alien o es separen (Bolos de Mendes, II a.C.); o en queda constància en els escrits de l'època romana (Plini el Vell, 77 d.C.).

L'estudi dels metalls es desenvolupà en els segles XVI i XVII gràcies a l'interés en la metal·lúrgia extractiva (Agricola, 1556); es descobriren nous mètodes per a la forja, el tremp o l'obtenció de nous materials. Un d'aquests és la farga catalana: un procediment per a l'obtenció del ferro per reducció del mineral, en què aquest era convertit, en una sola operació, en una matèria soldable i mal·leable per l'acció del carbó vegetal. Des d'aleshores, i sobre tot a partir del segle XIX, la demanda de materials amb propietats específiques ha estat creixent; incrementant-se notablement l'estudi de les relacions entre l'estructura i les propietats físiques dels materials amb propietats tecnològiques, amb l'expressió Ciència de Materials es designa aquelles àrees de les ciències naturals que conformen aquest estudi (Tejada, 1988).

Els aliatges metall de transició-metal·loide obtinguts en forma amorfa es solen caracteritzar per tenir un comportament clarament ferromagnètic, i es clasifiquen generalment en aliatges metall (M = Fe, Co, Ni) - metal·loide (MT = B, C, Si, P, Ge, etc., continguts en un percentatge entre el 15 i el 30 atòmic), o metall-metall. En els aliatges metall-metal·loide les composicions que s'amorfitzen usualment per solidificació són M(80%)-MT(20%).

En general, aquests materials es caracteritzen per tenir una temperatura de Curie baixa, una alta permeabilitat magnètica, baixa coercitivitat, alta resistència elèctrica, i sovint també bones propietats mecàniques: alta ductilitat i límit d'elasticitat, i bona resistència mecànica. Les seves aplicacions han estat en metal·lúrgia, física de l'estat sòlid, química de superfícies i en tecnologia. Per exemple, l'alta permeabilitat fa que s'utilitzin com a blindatges magnètics; la baixa coercitivitat i la seva duresa fan que s'utilitzin com a capçals magnètics.

Aquests materials s'han obtingut tradicionalment amb tècniques de solidificació ràpida o amb tècniques de deposició (química, electroquímica, de vapor, d'espurneig, etc). S'obtenien pel·lícules primes amorfes mitjançant tremp de metalls sobre un substracte refredat a temperatures criogèniques, posteriorment s'estudià la formació de materials amorfs per tremp ràpid del material prèviament fos, però en l'actualitat s'han desenvolupat tècniques per reacció en estat sòlid on l'aliatge s'obté a baixa temperatura sense fondre, una d'aquestes tècniques és la de l'aliat mecànic.

Cal remarcar que en el procés d'amorfització hi intervenen diferents aspectes termodinàmics relacionats amb les diferències en l'energia lliure de Gibbs i amb l'entropia.

Reaccions en estat sòlid:

Quan en compostos metàl·lics o metall-metal·loide la temperatura és inferior a la de fusió, l'energia lliure de l'estat d'equilibri cristal·lí, G_c , sempre és més baixa que la de l'estat amorf, G_a . Conseqüentment, l'estat amorf és un estat metastable ja que hi ha una barrera energètica que impedeix l'amorfització espontània del compost cristal·lí. Per a obtenir el material amorf mitjançant una reacció en estat sòlid cal crear un estat cristal·lí inicial, G_0 , amb una energia lliure superior a la de l'estat amorf metastable. L'obtenció d'aquest nou estat inicial es pot produir com a conseqüència, per exemple, de la formació: (a) d'una fase intermetàlica desordenada per la introducció de defectes en la xarxa, (b) d'una fase

intermetàl·lica metastable lluny de l'equilibri estable o, (c) d'un sistema de capes ultrafines de diferents elements quan aquests tenen una energia lliure de barreja negativa.

Un cop assolit el nou estat inicial l'energia lliure del sistema té dues vies per a decreïxer, la formació de la fase amorfa metastable o la formació de la fase cristal·lina d'equilibri. Evidentment, la fase energèticament més favorable és la cristal·lina, però també hi intervenen factors de caràcter cinètic que poden determinar quina és la fase que es forma. La formació de la fase amorfa és molt més factible si la velocitat de la reacció de formació de la fase cristal·lina és molt més lenta que la de la fase amorfa. És a dir, el temps de relaxació de la fase cristal·lina metastable a la fase amorfa, $\tau_{o,a}$, ha de ser molt més petit que el temps de relaxació de la fase inicial a la fase cristal·lina estable, $\tau_{o,c}$; tot això sense que cristal·litzi la fase amorfa ($\tau_{o,a} \ll \tau_{a,c}$). Vegeu figura 1.1.

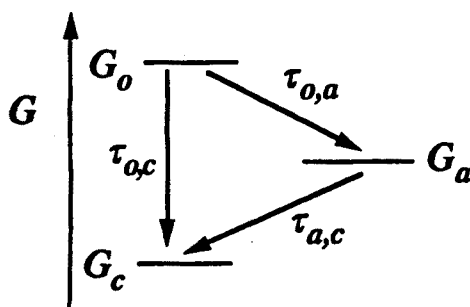


Figura 1.1. Estats d'energia lliure en competència

En un sistema desordenat com l'estudiat, l'entropia pot determinar la transició vítria. En sistemes favorables a la formació de vidres, podem analitzar la fase amorfa com si fos un líquid subrefredat, essent la capacitat calorífica del líquid subrefredat, C_l , superior a la de les diferents fases cristal·lines possibles, C_c . Conseqüentment, en disminuir la temperatura, l'entropia del líquid subrefredat decreix molt més depressa que la del cristall. Quan s'arriba a la temperatura de fusió, T_f , l'entropia del cristall és inferior a la del líquid. Si extrapolem el comportament de la capacitat calorífica del

líquid fins a temperatures prou baixes, sempre existirà una temperatura per sobre del zero absolut, T_s , on l'entropia del líquid i la del cristall coincidirien. Aquesta temperatura és la temperatura de transició vítria límit o temperatura isoentròpica. El problema és que la temperatura de transició vítria experimental no pot ser més petita que la isoentròpica; el contrari comportaria que l'entropia total del líquid fos inferior a la del cristall, violant-se el tercer principi de la termodinàmica. Aquest fet s'anomena paradoxa de Kauzmann (Kauzmann, 1948). Per tant, el material s'ha de convertir en vidre a una temperatura $T_g > T_s$. Per a evitar la paradoxa, per a temperatures inferiors a T_s la capacitat calorífica ha de disminuir, formant-se un aliatge amorf amb un valor en la capacitat calorífica comparable al de les fases cristal·lines estables. Vegeu figura 1.2.

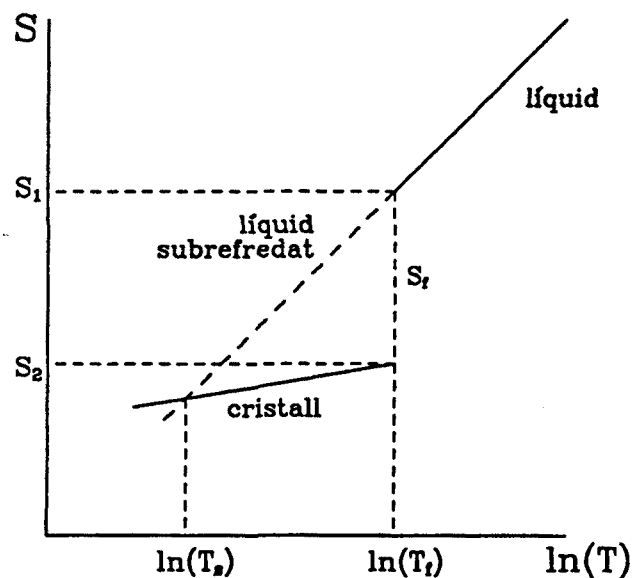


Figura 1.2. Variació de l'entropia com a funció de la temperatura. Paradoxa de Kauzmann.

Solidificació ràpida:

Normalment, si refredem un líquid per sota de la temperatura de fusió s'obté un sòlid cristal·lí, iniciant-se els processos de nucleació i creixement dels cristalls, però aquest procés no és instantani, cal un cert temps en què els àtoms es difonen ocupant les posicions que corresponen a la configuració de mínima energia. Per aquest motiu modificant la velocitat de refredament podem impedir la formació de la fase energèticament estable.

L'obtenció del material en estat amorf a partir del líquid està íntimament relacionada amb la velocitat de refredament. Si la velocitat de refredament és suficientment gran com per a evitar els processos de nucleació i creixement, la viscositat creix abans que cristal·litzi el material, assolint-se valors de 10^{10} a 10^{13} poises, i es considera que el material travessa la zona de transició vítria en què el líquid subrefredat solidifica formant-se una fase amorfa. Per sota de la temperatura de transició vítria, T_g , el material es troba en un estat isoconfiguracional, i la seva estructura roman congelada doncs els temps de relaxació d'aquesta estructura és molt gran.

La figura 1.3. mostra la variació de l'entalpia en funció de la temperatura durant el refredament d'un material a pressió constant. Si les condicions experimentals de refredament ho permeten, el material cristal·litza a la temperatura T_f , observant-se una brusca caiguda en el valor de l'entalpia. En canvi, si la velocitat de refredament és prou gran com per a evitar la cristal·lització, el material roman en un estat d'equilibri metastable corresponent al líquid subrefredat. En aquest interval de temperatures (zona AB) la capacitat calorífica és la del líquid. Si la temperatura continua disminuint hi arriba un moment en què es produeix la congelació del líquid, assolint el material una capacitat calorífica típica d'un sòlid, convertint-se en un vidre (zona BC).

La temperatura de transició vítria en depèn de la velocitat de refredament. Per a velocitats de refredament més grans hi ha un augment de la temperatura a la que té lloc la transició vítria. Per aquest motiu, la velocitat de refredament proporciona un grau de llibertat més al procés, permetent l'obtenció de vidres amb diferents característiques en unes mateixes condicions de pressió i de temperatura. En conseqüència, mentre que en els estats de líquid i de líquid subrefredat, la magnitud H (o una altra anàloga) pot ser determinada unívocament en funció de la pressió i de la temperatura, $H = H(T,P)$, no passa el mateix en el cas del vidre en què són possibles diferents estats per uns mateixos valors de P i T , pel que es fa necessari introduir com a mínim un nou paràmetre, X , per a caracteritzar l'estat vitri del mateix, així: $H = H(T,P,X)$.

El paràmetre X descriu l'estat configuracional del vidre de manera que romandrà constant per un vidre donat (a l'escala de temps experimental) sempre que aquest no evolucioni cap a un nou estat configuracional i depèn, per tant, de les condicions de fabricació i de la seva història tèrmica posterior (Saurina, 1994).

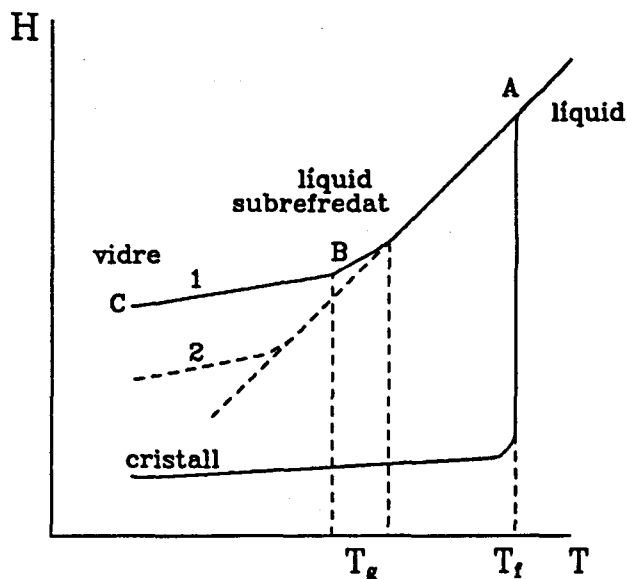


Figura 1.3. Variació de l'entalpia com a funció de la temperatura en un refredament a pressió constant.

Un paràmetre important per a caracteritzar la formació d'un amorf és la temperatura vítria reduïda, T_{gr} (Ramachandran, 1984), que és la raó entre les temperatures de transició vítria i de fusió. Si es compleix que $0,45 < T_{gr} < 0,65$, serà relativament fàcil l'obtenció d'un vidre. Els vidres metàl·lics no solen presentar transició vítria, suposant-se que està solapada amb la cristal·lització del material; en aquest cas es sol definir una temperatura vítria reduïda equivalent, T_{gre} , com la raó entre la temperatura de cristal·lització i la de fusió.

També s'observa que per a les composicions en què G_1-G_5 és mínim, i per tant ho són les forces que condueixen a la cristal·lització, és més fàcil l'obtenció d'un vidre. Usualment són les composicions properes als eutèctics profunds (Sommer, 1982). Altre paràmetre important sembla el tamany dels diferents àtoms que formen part del material (Hiriyoshi, 1982).

Objectius del treball

Els objectius del present treball són:

a) Obtenció d'un material de base Fe-Ni (80 at%) el més amorf possible emprant la tècnica de l'aliat mecànic. Es determinen les condicions òptimes del procés i s'estudia l'evolució temporal del procés d'amorfització.

b) Estudi de la influència dels diferents precursors en el procés d'amorfització mitjançant:

- . Substitució parcial d'un metal·loide per un altre (alterant composicions P i Si).

- . Substitució del P present com a precursor en forma d'element pel compost Fe_3P , per a analitzar la influència d'aquest canvi en el procés d'amorfització i tenir uns aliatges obtinguts per aliat mecànic amb els mateixos precursors que són utilitzats en el procés de solidificació ràpida.

- . Substitució parcial d'un metall per l'altre (20% Ni per 20% Fe).

c) Obtenció de material en estat amorf amb la tècnica de la roda freda. Tot determinant les condicions òptimes de preparació i obtenció d'un material amorf i homogeni. Comparació amb els resultats obtinguts per aliat mecànic.

d) Estudi dels materials obtinguts estudiant mitjançant calorimetria, mesurant-ne diferents factors com l'energia aparent d'activació, corbes TTT i THRT, i modelització de la cristal·lització.

e) Estudi morfològic de l'amorfització i de la cristal·lització amb tècniques microscòpiques i d'anàlisi microestructural. Estudi de les diferents fases presents i de les microestructures obtingudes. Observant en cada cas, la presència de fase amorfa i/o micro o nanocristal·lina.

f) Comparació entre els resultats obtinguts dels estudis morfològics, estructurals i calorimètrics.

Capítol 2

Tècniques experimentals d'obtenció dels materials

En aquest capítol es farà una breu descripció de les tècniques emprades en el present estudi per a l'obtenció dels aliatges, estudiant-ne les característiques dels processos, els paràmetres que els controlen i l'equip experimental emprat.

2.1. Aliat mecànic

En la tècnica de l'aliat mecànic, el procés fonamental és la mescla de partícules (usualment de pols) sotmeses a repetides fractures, soldadures i noves fractures en un medi altament energètic. La fractura és un procés en què les partícules de pols s'esmicolen, obtenint-se partícules més petites. La soldadura (anomenada soldadura en fred perquè la temperatura a la que es produeix la soldadura amb d'altres tècniques és superior) és un procés en què les boles conseqüeixen adherir, aliar, diferents partícules de pols. Els dos fenòmens poden coexistir en una col·lisió.

Les col·lisions poden ser bola-pols-bola o bola-pols-paret interna contenidor; en ambdós casos la col·lisió modifica la morfologia de la pols. Per una banda, quan les partícules del material estan sent aplastades s'estan forçant unions fredes, formant-se noves partícules que estan conformades per combinacions dels constituents o precursors inicials. Els constituents més fràgils tendeixen a ser closos pels més dúctils. La soldadura en fred comporta la deformació plàstica i aglomeració de les partícules. Per altra banda, la fractura comporta una reducció de la grandària de partícula. La interacció dels dos fenòmens porta a un refinament i homogenització continuats. Habitualment arriba un estadi del procés en què es produeix un equilibri entre els dos processos, cap d'ells predomina sobre l'altre i es poden obtenir materials de microestructura molt homogènia. L'evolució particular de cada procés depèn de les característiques del procés i dels precursors, per exemple: precursors dúctils i/o fràgils. La figura 2.1. mostra una col·lisió bola-pols-bola.

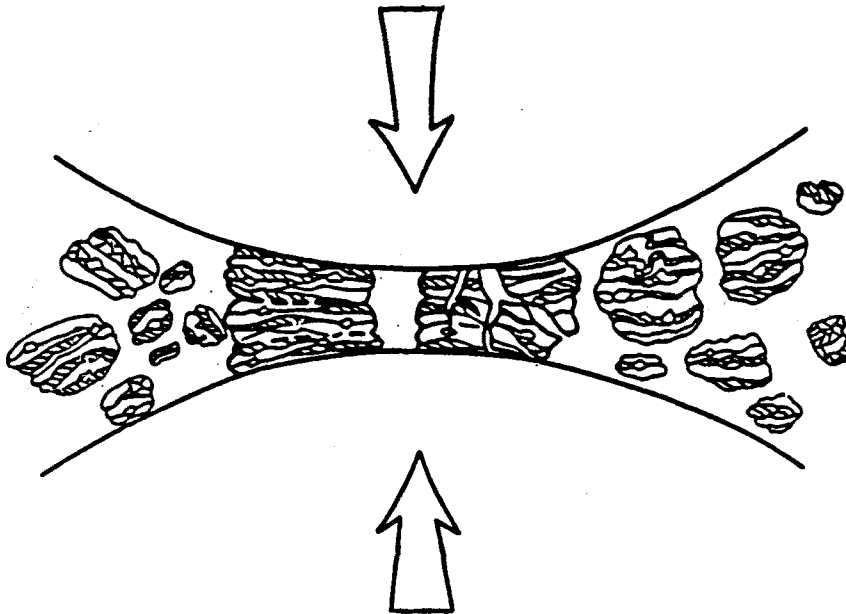


Figura 2.1. Col·lisió bola-pols-bola.

La influència d'una acció mecànica sobre les propietats químiques dels elements ja fou observada per Carey-Lea, en 1892, en constatar que els esforços de cisalla podien induir una descomposició química (Fox, 1975). Des d'aleshores la mòlta ha estat utilitzada en la indústria farmacèutica, cercant-se l'homogenització dels diferents productes que després es compactaven en fred; en la indústria metal·lúrgica en processos de trituració, refinament i/o homogenització de la pols; i en química extractiva (preparació de ciment i formigó, preparació de pintures amb pigments metàl·lics, etc). La mòlta a boles es basa en la mòlta dels precursors en un contenidor amb una càrrega de boles altament energètica (Gilman, 1983). No va ser fins 1968 que es comença a utilitzar la mòlta de pols per a obtenir nous materials, els primers foren aliatges resistents per dispersió d'òxids (Benjamin, 1970).

2.1.1. Característiques de l'aliat mecànic.

Inicialment l'aliat mecànic es considerava una tècnica més de reacció d'amorfització en estat sòlid (SSAR: *Solid State Amorphisation Reaction*) (Weeber, 1988), anàloga per exemple al procés d'amorfització obtingut durant el recuit isotèrmic de sistemes binaris en multicapes (Eckert, 1990). Les característiques de les reaccions d'amorfització en estat sòlid són:

a) **Condició termodinàmica:** $\Delta H_{mes} \ll 0$. Quan més negativa sigui l'entalpia de mescla més favorable és el sistema a la formació de l'amorf. En el càlcul de l'energia lliure hom considera l'amorf com un líquid. En canvi en aliat mecànic s'ha observat la transició de cristall a amorf per a sistemes binaris amb $\Delta H_{mes} > 0$, com per exemple: Si-Sn, Si-Zn (Gaffet, 1990), Cu-W (Gaffet, 1991a). També s'ha observat l'amorfització per aliat mecànic de sistemes binaris de metalls amb $\Delta H_{mes} \approx 0$ (Yavari, 1990a), segurament per l'existència d'un gran gradient de concentració a les capes amorfes que suprimeixen la força conductora termodinàmica per a la nucleació de compostos intermetàl·lics (Yavari, 1990b).

b) **Factor cinètic:** La velocitat de difusió d'un dels elements a aliar ha de ser molt superior a la dels altres, és a dir, cal una difusió asimètrica entre els diferents components. Per a impedir efectivament la nucleació, la temperatura de treball ha de ser inferior a la de cristallització. En canvi, en aliat mecànic, s'ha observat l'amorfització en sistemes en què no hi ha un difusor ràpid. Per exemple: V-Zr (Gaffet, 1990), Nb-Sn (Koch, 1985), en aquest segon cas tampoc es compleix la condició termodinàmica.

c) **Factor microestructural:** Cal que la fase amorfa nucleï a les juntes de gra de l'element no difusor com a llocs preferencials. Aquesta nucleació és heterogènia. Les condicions microestructurals sovint són determinants en els processos de caràcter tecnològic (Vredenberg, 1986).

Tècniques de producció

Segons els precursors utilitzats es diferencien les següents tècniques de producció:

MA: Aliat mecànic, hi ha més d'un precursor (poden ser elements químics, compostos, o barreges d'elements i compostos).

MM: Mòlta mecànica, on només hi ha un precursor (pot ser un compost o un element pur).

Tipus d'aparells

Hi ha diferents models d'aparells comercials, anomenats molins o micromolins, dissenyats a escala de laboratori de recerca, per a realitzar la mòlta a boles. A continuació farà una breu descripció dels quatre models més usuals:

Molí a pales: on les boles es mouen per l'acció d'unes pales que giren al voltant d'un eix central. Usualment en aquests molins hi ha un gran nombre de boles, fet que multiplica el número de xocs però limita la velocitat a la que succeeix el xoc. En conseqüència, els xocs és produeixen amb gran freqüència, però són de baixa energia.

Molí horitzontal: on el contenidor, de forma cilíndrica, gira entorn del seu eix, i les boles cauen sobre la pols en assolir una alçada crítica; en general no són gaire energètics. Una variant d'aquest model consisteix en controlar el moviment de les boles amb un camp magnètic extern (Calka, 1991a-1995) podent variar la microestructura final.

Molí vibratori: on la càrrega de boles i pols és agitada en tres direccions mútuament perpendiculars (habitualment amb molta més amplitud en una d'elles) a un nombre molt alt de revolucions per minut (r.p.m.), ja que es poden assolir velocitats d'impacte d'uns 18 m/s (Maurice, 1990). Per tant, poden ser altament energètics.

Molí planetari: on els contenidors amb la càrrega de boles i pols giren al voltant d'un eix central, i al mateix temps sobre si mateixos, molt ràpidament (Maurice, 1990). L'equip emprat en el present estudi és d'aquest tipus. Fins i tot, en alguns d'aquests equips es poden controlar per separat les dues velocitats de rotació (Gaffet, 1991a). El sentit de gir del plat i el dels contenidors és oposat, i la composició de forces inercials que es deriven dels moviments de rotació superposats fa que la càrrega del contenidor se separi de les parets d'aquest. Les forces centrífuges actuen alternativament en una mateixa direcció i en direcció contrària. Per això, hi ha un lliscament de les boles a la paret interna del contenidor (efecte d'abrasió), i un desprendiment i projecció lliure de les boles i del producte cap

a la paret contrària del contenidor (efecte de percussió). Tal com es veu a la figura 2.1.1. Gràcies a la combinació dels fenòmens d'abrasió i de percussió, i al gran intercanvi d'energia entre boles i pols, s'aconsegueix un producte final bastant homogeni amb un rendiment de mòlta molt alt.

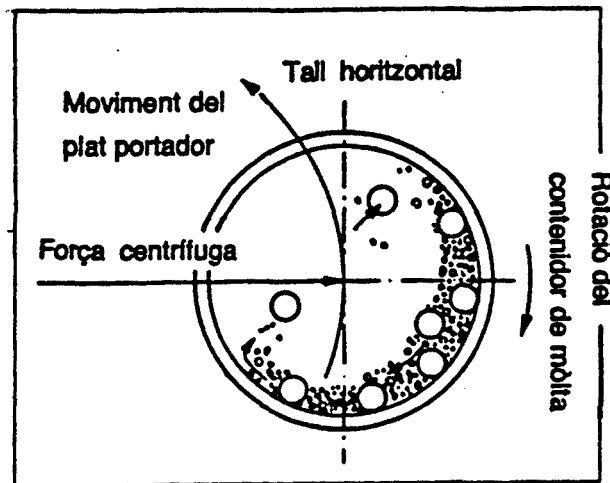


Figura 2.1.1. Visió interna del contenidor.

2.1.2. Paràmetres controladors del procés.

La coneixença dels paràmetres controladors del procés és important a l'hora d'interpretar els resultats obtinguts i d'intentar reproduir aquests en posteriors experiències. Entre els paràmetres controladors del procés s'inclouen: els precursors, la temperatura de mòlta, l'atmosfera i el medi de mòlta, la intensitat, l'ús de camps magnètics externs, de banys o temporitzadors, la realització d'extraccions intermèdies, les freqüències de rotació i radis de gir, el contacte boles-pols, la raó en pes entre boles i pols (BPR), el recorregut lliure mitjà entre xoc i xoc, l'empaquetament de les boles, l'energia mitjana associada a cada col·lisió, l'ús d'agents tensioactius, etc. Evidentment aquests paràmetres són interdependents. Hom pot trobar una anàlisi exhaustiva a (Suñol, 1993a).

2.1.2.1. Precursors

Les característiques dels precursors són determinants en el control del procés, podent-se obtenir productes finals amb propietats força diferents, com s'ha constatat en aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni (Suñol, 1993b). Habitualment es treballa amb pols o amb cintes. Quan el precursor és en forma de pols, aquesta pot ser d'elements purs i/o de compostos intermetàl·lics o de fases intermèdies obtinguts per MA/MM o per altra tècnica. Quan el precursor és una cinta, aquesta sol ser fabricada per solidificació ràpida (Takagi, 1992) (Oleszak, 1994).

Tipus de precursor: Els precursors emprats poden ser dúctils o fràgils, fet que pot determinar el predomini de la soldadura o de la fractura, doncs els materials dúctils absorbeixen més energia mecànica de deformació que els fràgils. L'aliat mecànic és una tècnica que permet aliar els precursors en els tres casos possibles: dúctil-dúctil, fràgil-dúctil i fràgil-fràgil.

Cas dúctil-dúctil: Hi ha un domini de la soldadura enfront la fractura. Es sol formar una estructura laminar en les partícules aglomerades, on les làmines es van aprimant en augmentar el temps de mòlta, podent obtenir un material molt homogeni. Ex: Ni-Cr (Benjamin, 1976).

Cas fràgil-dúctil: Hi ha una difusió de curt abast, doncs les partícules fràgils en fracturar-se es van introduint dins la matriu dúctil. Aquesta difusió s'afavoreix de l'escalfament inherent a la tècnica que facilita l'aparició de defectes a la xarxa. L'homogenització del producte final pot ser parcial o total, depenent de la solubilitat de l'element fràgil en la matriu de l'element dúctil. Per exemple: el B és menys soluble en Fe que el Si, i treballant amb Fe-B i Fe-Si l'homogenització final ha estat parcial i total respectivament (Schultz, 1988).

Cas fràgil-fràgil: Hi ha un clar predomini de la fractura, fins que s'arriba a un límit de pulverització a una grandària d'aproximadament un micròmetre (Harris, 1967). Aleshores es formen capes ultrafines que poden induir la formació de l'aliatge i l'homogenització de l'estructura amb més temps de mòlta (Velth, 1988). Ex: Si-Ge (Davis, 1987), Mn-Bi (Davis, 1988), NbSi₂

(Morris, 1990).

Puressa: Com més purs siguin els precursors emprats, en principi serà més senzill conèixer la seva influència en el resultat final, perquè la presència d'impureses pot influir fortament en aquest. Caldria conèixer l'element o elements contaminants i la seva proporció.

Morfologia de la pols: Usualment es treballa amb pols equiaxial, fet que afavoreix l'obtenció d'un producte final amb propietats físiques i químiques sense eixos preferencials. En cas contrari, l'eix preferencial del precursor podria mantenir-se al final del procés, i després de compactar la pols es podria tenir per exemple un material amb propietats mecàniques adients només en un eix determinat. En treballar amb cintes l'equiaxialitat es trenca, obtenint-se material de microestructura laminar difícil de compactar en fred.

Grandària de partícula: En el cas de precursors en forma de pols, la grandària de partícula es troba usualment entre 5 i 500 μm . Per a facilitar els processos de difusió caldria que la grandària de les diferents partícules precursoras fos el més coincident possible. En el cas de cintes, aquestes es solen tallar o molturar amb anterioritat a la mòlta en el micromolí. Les cintes emprades usualment són fràgils.

2.1.2.2. Temperatura de mòlta

Les múltiples col·lisions -inherents a l'aliat mecànic- provoquen l'intercanvi energètic entre boles i pols provocant un escalfament de la mostra, del medi de mòlta, i també de l'atmosfera. L'energia cinètica de les boles és absorbida per la pols. La temperatura a que arriba la pols dins de la cambra de mòlta és un factor que controla de manera crítica tant la microestructura final com la cinètica de formació de fases (Atzmon, 1991). Hi ha dues temperatures a considerar i que cal distingir, una temperatura macroscòpica deguda a un escalfament global del sistema, i l'increment en la temperatura local degut a l'intercanvi energètic en l'impacte entre les parets i/o les boles amb la pols. Quan es treballa amb un material amb baixa

temperatura de cristal·lització es pot induir una cristal·lització total o parcial amb la mòlta, però sovint la temperatura que s'assoleix a l'aliat mecànic és inferior a la de cristal·lització (Schwarz, 1985).

A) Temperatura macroscòpica del sistema: aquesta és deguda a la combinació per una part de condicions externes, (temperatura ambient, motor del micromolí, fricció en les parts mòbils), i per altra de condicions internes, (intercanvi energètic boles-pols-contenedor amb el medi). Aquesta temperatura és controlable des de l'exterior, hi ha diferents opcions:

a) Utilització d'un bany tèrmic que refredi el conjunt, per exemple un bany de nitrogen líquid (Radlinski, 1991a).

b) L'ús d'un sistema fixat entorn dels contenidors basat en l'efecte Joule produint un escalfament extern, on usualment s'assoleixen temperatures que oscil·len entre 100 i 300°C (Gaffet, 1992), ja que treballar a temperatures superiors facilitaria la cristal·lització, o l'aparició d'altres processos com l'oxidació.

c) Hom pot reduir la temperatura macroscòpica fent servir un temporitzador de tal forma que el micromolí funcioni durant t_1 minuts i estigui desconnectat durant t_2 minuts. Aquest mètode, emprat en el present estudi, és més efectiu quan $t_2 > t_1$.

B) Temperatura local: és la temperatura que assoleix la pols localment allà on es produeix el xoc degut a la superposició de la temperatura macroscòpica del sistema i de la deguda a la col·lisió que provoca unes deformacions i escalfaments molt forts i localitzats; evidentment la temperatura local és sensible als mètodes emprats per a controlar la temperatura del medi. Hom pot avaluar la temperatura local amb l'estudi de la microestructura del producte final (Gaffet, 1991b).

2.1.2.3. Atmosfera de mòlta

Bàsicament, hom pot fer la mòlta de dues maneres, controlant o no l'atmosfera:

A) **Sense control d'atmosfera:** Quan es treballa sense atmosfera controlada, en aire (humit o sec), és probable l'aparició d'una contaminació significativa d'oxigen, o fins i tot de nitrogen, que alteri la composició i/o tipus de producte final, essent possible la formació de compostos (volàtils o no). Una gran quantitat de materials en forma de nitrurs o d'hidrurs de metalls o metal·loides es poden sintetitzar com a resultat de les reaccions sòlid-gas induïdes per l'aliat mecànic (Calka, 1995). Un altre tipus de contaminació observat és l'originat per l'absorció de gasos (principalment de vapor d'aigua) per la pols sense processar, en aquest cas la solució és habitualment el desgasament mitjançant un tractament tèrmic adequat (Jangg, 1988). Cal remarcar que en alguns casos hom pot desitjar la contaminació, per exemple per a emmagatzemar hidrogen (Ivanov, 1987).

B) **Amb control d'atmosfera:** La possible contaminació induïda en la mòlta sense control d'atmosfera pot evitar-se treballant amb atmosfera controlada, emprant per exemple un gas noble (Ar, He, etc). En alguns casos s'evita totalment aquesta contaminació, però en d'altres només s'aconsegueix una disminució de la contaminació, com per exemple una menor oxidació entre 1/3 i 1/5 respecte el treball fet en l'aire (Takagi, 1992). Per a poder treballar en atmosfera inert hi ha dues possibilitats:

a) Introducció de l'aparell de mòlta dins d'un recinte d'atmosfera controlada, on es manté un flux de gas inert que absorbeix part de l'energia generada pel conjunt i així no hi ha un sobreescalfament de l'aparell.

b) Efectuar la càrrega de boles i pols en els contenidors en una atmosfera inert i segellar el contenidor amb una anella. El problema és que aquesta anella mantingui el segellat per a temps de mòlta llargs. En el present estudi s'ha optat per aquest segon mètode, però sense segellar el contenidor.

2.1.2.4. Medi de mòlta

El medi de mòlta està format pel sistema boles-contenidors. Aquest sistema pot induir una forta contaminació del material

processat. La contaminació usualment no supera el 5%, però hi ha excepcions, per exemple: >10%at. Fe provinent de les boles i contenidors d'acer inoxidable en la mòlta de pols d'alguns materials refractaris (Koch,1991). La contaminació depèn en gran mesura de:

A) Característiques dels materials emprats: Són determinants les propietats mecàniques, i sobretot l'afinitat química entre els precursors i aliatges obtinguts, i els materials del medi de mòlta. Quan hi ha una gran afinitat química, la solució és treballar amb medis de mòlta més inerts (com ara carbur de tungsté, WC, etc).

B) Energia de mòlta: Un procés més energètic pot induir una major contaminació. La solució és treballar en condicions menys energètiques, però el producte final obtingut pot ser totalment diferent.

Una manera d'avaluar la contaminació present, ja sigui originada pel medi de mòlta i/o l'atmosfera, o pels agents controladors del procés, és amb l'anàlisi de la distribució espectral de l'energia dels raigs X dispersats per la mostra, EDX, tècnica que permet determinar els percentatges de cada element a la mostra estudiada. Aquesta contaminació pot arribar a superar en alguns casos el 20% at. (Malagelada,1992) (Devant, 1993).

2.1.2.5. Energia mitjana associada a una col.lisió

Evidentment tots els paràmetres controladors del procés influeixen sobre l'energia mitjana que hom pot associar a una col.lisió, per exemple: un bon contacte entre boles i pols fa més eficient la transferència d'energia. Aquesta és un paràmetre determinant en el control del procés. L'energia depèn fortament de la intensitat de mòlta, del recorregut lliure mitjà entre col.lisió i col.lisió, de la raó en pes boles-pols, de les freqüències de rotació i de l'empaquetament de les boles. Inclús, hi ha aparells on es pot modificar i controlar l'energia de mòlta amb l'aplicació d'un camp magnètic extern que controla el moviment de les boles, i per tant, l'intercanvi energètic

(Radlinski, 1991a).

Tot i tenint en compte els paràmetres que controlen l'intercanvi energètic, cal recordar que la formació d'un amorf, de nanocristalls o de fases intermèdies depèn de l'estabilitat energètica de les estructures. Ex: Fe-Si, Fe-Si-B, Fe-Nd-B (Narita, 1990).

Intensitat de mòlta: A una intensitat de mòlta major correspon un major intercanvi energètic boles-pols. A intensitats baixes, hi ha un predomini de l'abrasió, hi ha un valor crític de la intensitat per sobre del qual el fenomen de la percussió (més energètic) comença a predominar, l'energia mitjana per col·lisió augmenta fins que la configuració geomètrica del medi de mòlta fa que un posterior augment en la intensitat no comporti un gran augment en l'energia corresponent. Gairebé totes les transicions possibles durant l'aliat mecànic han estat observades. En el cas de la competència amorf-cristall es representa a la figura 2.1.2.5.1. un model de les diferents transicions, on es suposa que el temps de mòlta ha estat suficient com per produir la transformació corresponent (Eckert, 1990).

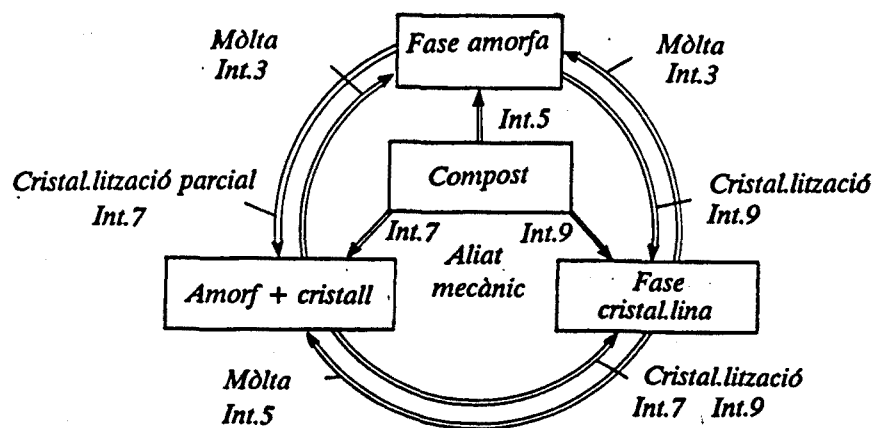


Figura 2.1.2.5.1. Transicions cristall-amorf en funció de la intensitat de mòlta, on $Int.A < Int.B < Int.C < Int.D$.

Evidentment, aquest model no es vàlid de forma general, no té en compte que hi ha casos en què per a unes condicions de molta determinades l'estat final de l'aliatge és independent dels materials precursors. Ex: Ti-Si, Ti-Al (Oehring, 1992), resultat contrari a la reacció en estat sòlid en estructures multicapes. Tampoc inclou fenòmens com la contaminació, o que no sempre s'indueixen processos d'aquests tipus. Per exemple: en el cas de materials molt dúctils (com ara Al o Sn) és fàcil que no es presenti cap transformació, sinó només un increment en la grandària de partícula.

Recorregut lliure mitjà i freqüència de col.lisió: El recorregut lliure mitjà de les boles entre xoc i xoc (l) i la freqüència de col.lisió bola-pols-bola o bola-pols-paret interna del contenidor (f) són dos paràmetres interrelacionats. En els seus valors influeixen l'empaquetament de les boles, la intensitat, la raó en pes boles-pols, el contacte bola-pols, etc. Per exemple: un empaquetament compacte comporta una disminució en el valor de l , en canvi un de menys compacte provoca una minva en f . Per a optimitzar el procés caldrà cercar l'equilibri entre l'energia mitjana transferida i f .

La raó entre el volum ocupat per les boles i el volum màxim ocupable (el del contenidor) habitualment varia entre $1/2$ i $2/3$. Si aquesta raó s'apropa a 1 (per treballar amb moltes boles, o amb boles de grans dimensions), el moviment de les boles queda limitat per les múltiples col.lisions entre elles, i la transferència energètica per xoc disminueix. En cas contrari, si aquesta raó és molt petita, les boles poden assolir majors velocitats, i la transferència energètica per col.lisió seria alta, però n'hi haurien poques. Per altra banda, si volem que la superfície de contacte en el xoc sigui màxima i homogènia les boles han de ser esfèriques; també és adient que les boles siguin iguals en grandària, i de materials densos per a optimitzar el volum.

La raó en pes boles-pols (BPR) i la grandària mitjana de les partícules determina en gran mesura la quantitat de pols que intervé en un xoc. Si no hi ha gaire pols, la majoria de les col.lisions a penes influïrien sobre aquesta, i si n'hi ha massa

es podria arribar a dificultar el moviment de les boles. Usualment quan el valor de BPR es troba entre 5 i 10 i la raó de volums entre 1/2 i 1/3 en cada xoc hi és present una quantitat apreciable de pols. Evidentment, no sempre és possible treballar en aquestes condicions.

Freqüències de rotació i radis: Freqüències de rotació altes provoquen un alt intercanvi energètic, el raonament és similar a l'emprat en descriure la influència de la intensitat de mòlta en l'energia: a freqüències baixes domina l'abrasió, fins que per sobre d'una freqüència crítica hi ha un control de la percussió en l'intercanvi, evidentment un major energia en el procés comporta un augment en la temperatura. Per exemple, la figura 2.1.2.5.2. mostra un model de la influència de la freqüència de rotació en la temperatura macroscòpica del sistema (on la part de la corba amb major pendent correspon al predomini de la percussió, i la corba de la dreta correspon a un major nombre de boles).

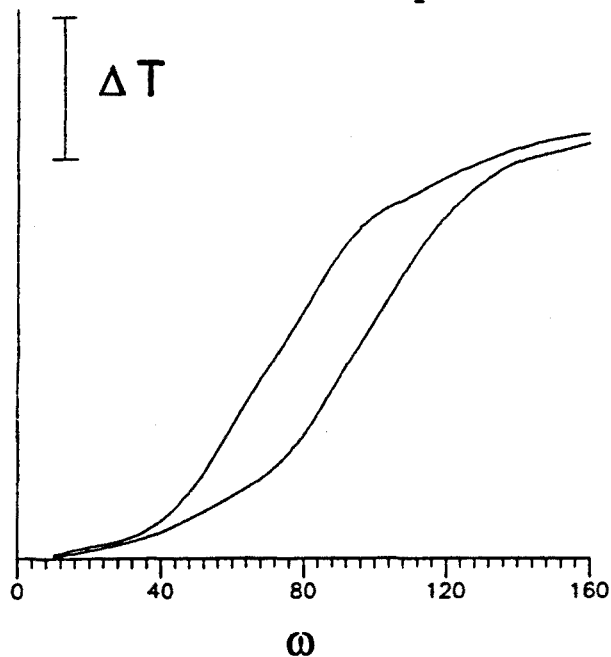


Figura 2.1.2.5.2. Temperatura macroscòpica en funció de la freqüència de rotació.

En un micromolí planetari hi ha dues parelles freqüència-radi de rotació: la del plat (Ω, R), i la del contenidor enfront el plat (ω, r), on els radis corresponen a la distància del centre del contenidor respecte el centre del plat (R), i al radi interior del contenidor (r). Són paràmetres que ha de tenir en compte en fer un model de transferència energètica (Gaffet, 1990).

2.1.2.6. Agents controladors del procés (PCA).

En alguns processos, sobretot quan els precursors són molt dúctils, hi ha un clar predomini de la soldadura sobre la fractura, conglomerant-se la pols. Per dificultar la soldadura, hom pot disminuir la superfície de contacte neta, amb l'ús d'un agent controlador del procés, també anomenat tensioactiu (Benjamin, 1987). La incorporació d'aquests agents controladors pot comportar canvis en la composició, puressa, grandària i forma de partícula, i en totes les propietats magnètiques, químiques, tèrmiques o estructurals de la pols aliada mecànicament, podent-hi resultar, fins i tot materials amb noves propietats tecnològiques (Radlinski, 1991b). A més, si l'additiu no és inert i entra a formar part de l'aliatge, aleshores el que cal és avaluar aquesta contaminació per tal de conèixer quina és realment la composició nominal de l'aliatge o producte final obtingut. En els processos d'aliat mecànic, s'han utilitzat diferents tipus d'agents controladors del procés:

Compostos orgànics: Són els més emprats habitualment, com el ciclohexà, o olis i productes industrials com el Nopcowax-22DSP. Un dels problemes d'aquests compostos és que, en ser la seva temperatura d'ebullició molt baixa, són molt volàtils, i per a grans temps de mòlta ja s'han evaporat, a més es poden formar compostos volàtils tòxics. Un altre problema és la seva eliminació del producte final quan no s'han volatilitzat, el que cal fer és una dessecació de la mostra, per exemple amb una bomba de buit o amb un tractament tèrmic, intentant sempre no alterar l'aliatge obtingut en la mòlta.

Pols metàl·lica: Aquests materials poden controlar el procés de mòlta si es depositen entre la superfície de les partícules, llavors poden inhibir la soldadura i prevenir la formació de conglomerats. Els resultats obtinguts experimentalment semblen assenyalar que el comportament de mòlta canvia significativament amb els materials més reactius, mentre que no és determinant per a materials inerts amb els elements del prealiatge (Jangg, 1988).

Pols ceràmica: Es pot obtenir un comportament inert, o una acceleració del procés d'amorfització. Per exemple: quan es barreja amb 5-10 % vol. de pols ceràmica Al_2O_3 amb els

prealiatges en forma de lingots de $Fe_{58}Cr_{16}Mo_8C_{18}$ hi ha una acceleració de l'amorfització; en canvi quan es barreja la mateixa pols ceràmica en els sistemes Fe-metal·loide (C,B o P) el seu comportament és inert (Ogasawara, 1991).

No hi ha un mètode establert per a avaluar la quantitat necessària d'agent controlador, alguns autors calculen la quantitat de tensioactiu considerant que l'àrea superficial total de la pols de la barreja final hauria de ser coberta per una capa de l'agent controlador quan aquest, quan és un compost orgànic, té una àrea de grup funcional coneguda (Radlinski, 1991b).

Per obtenir propietats el més homogènies possibles és convenient fer una distribució dels additius durant la mòlta dins la matriu de forma homogènia (Oppenheim, 1983).

2.1.2.7. Extraccions intermèdies

En el referent a les extraccions de mostra, hi ha tres opcions:

a) Extracció de tota la mostra: esmicolant-la si ha quedat compactada a les parets internes dels contenidors; i la pols no utilitzada en l'anàlisi del procés, tornar-la a posar dins del contenidor. El problema inherent a aquesta opció és que les condicions d'extracció són un paràmetre que pot influir en el procés, i el resultat final variar respecte al que hi hauria si la mòlta fos contínua. Altre factor a considerar, és que en les extraccions intermèdies, s'ha de tendir a extreure'n només la mostra necessària per a l'estudi del procés, per tal de variar el menys possible la raó en pes boles-pols. Aquesta és la opció escollida en el present estudi.

b) Extracció només de la mostra necessària per a fer les anàlisi necessàries per a caracteritzar el producte obtingut. El principal problema d'aquesta opció és que la pols va quedant compactada a les boles i a les parets del contenidor induint-se una molt probable inhomogeneïtat en la pols, llavors no s'estaria realitzant un veritable estudi del procés en analitzar la pols extreta. Aquesta inhomogeneïtat en la pols pot constatar-se tant

a zones de diferents composicions nominals, com a zones on l'estructura no és la mateixa perquè el grau d'avenç en el procés no ho és.

c) Realitzar un procés diferent per a cada extracció. És l'opció que comporta un major temps per a tenir la pols a analitzar. Cal assegurar-se que tots els processos d'aliat es realitzin en idèntiques condicions, ja que qualsevol canvi comportaria que l'estudi de l'evolució del procés seria incorrecte.

2.1.3. Equip experimental.

El grup de Física de Materials I de la UAB disposa en l'actualitat de dos micromolins planetaris per a fer la mòlta. El Pulverisette 7 (P7) i el Pulverisette 5 (P5), de la casa comercial Fritsch. L'equip utilitzat en el present estudi és el P7, ja que per les seves dimensions, és el més adient per a la recerca en laboratori; el micromolí P5, més gran, permet obtenir majors quantitats de pols i és més rendible industrialment, un pla de futur seria optimitzar les seves condicions de treball per a obtenir pols amb les mateixes característiques que l'obtinguda amb el P7.

Les principals característiques de l'equip P7 es remarquen a continuació:

Característica	Pulverisette 7
Ω màxima	~650 r.p.m.
Ω/ω	1:1
R	6,85 cm
Volum contenidors	(12-25-45)ml

Les característiques de l'equip emprant en el present estudi són comuns a la generalitat de micromolins planetaris: mòlta ràpida per percussió i abrasió, gran energia de les boles de mòlta, gran finesa de la pols: $< 1\mu\text{m}$ en alguns casos, mòlta sense

pèrdues per la bona fixació contenidors, molta simultània en més d'un contenidor (2 en aquest equip), resultats reproduïbles amb control de temps, etc.

A la figura 2.1.3., corresponent a un esquema de l'equip P7 s'assenyalen les parts principals d'aquest, les quals s'enumeren a continuació:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1. Sujecció contenidor. | 15. Disc de politja. |
| 2. Tapa. | 16. Motor. |
| 3. Màneg obertura. | 17. Control de voltatge. |
| 4. Arc sujecció contenidor. | 18. Ventilador. |
| 5. Suport del plat del contenidor. | 19. Frontissa. |
| 6-25-26. Grampons cilíndrics. | 20. Microinterruptor. |
| 7-13. Coixinets de boles. | 21. Dispositiu seguretat. |
| 8. Eix principal. | 22. Temporitzador. |
| 9. Cenyidor secundari. | 23. Disc de suro. |
| 10. Eix contenidor. | 24. Control temporitzador. |
| 11. Suport contenidor. | 27-28. Coixinets de boles. |
| 12. Coixinet d'agulles. | 29. Rosca hexagonal. |
| 14. Cenyidor. | 30-31. Plat giratori. |
| | 32. Peu de l'aparell. |

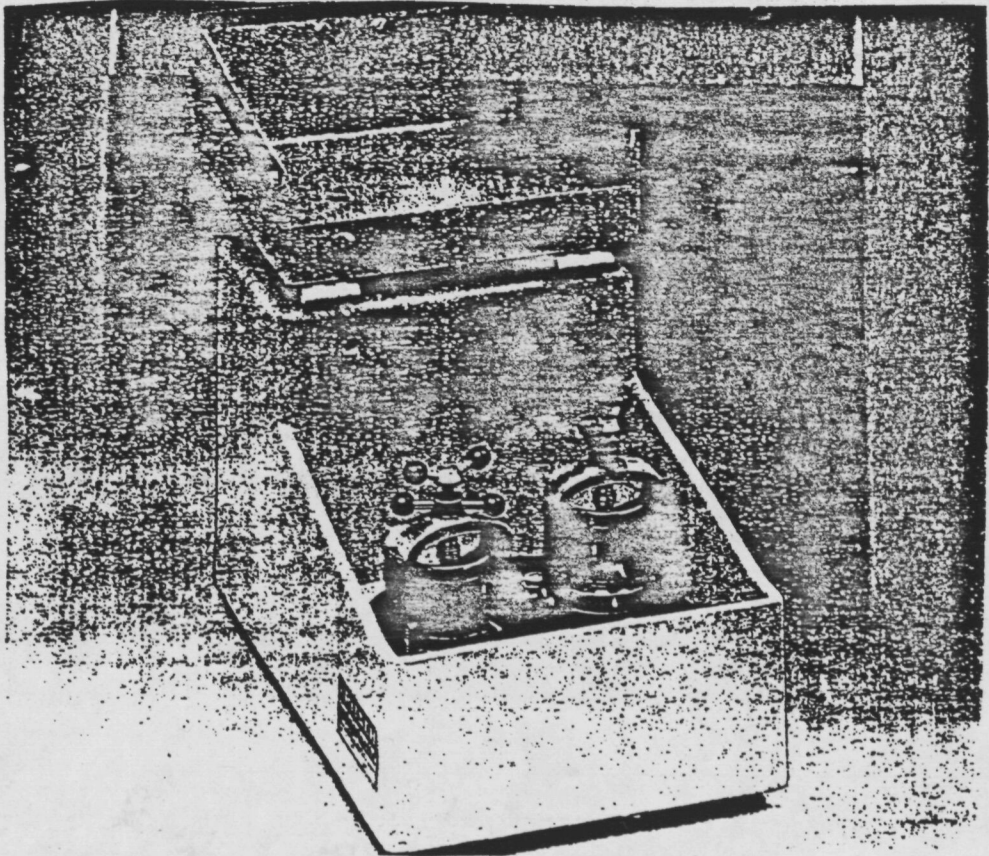
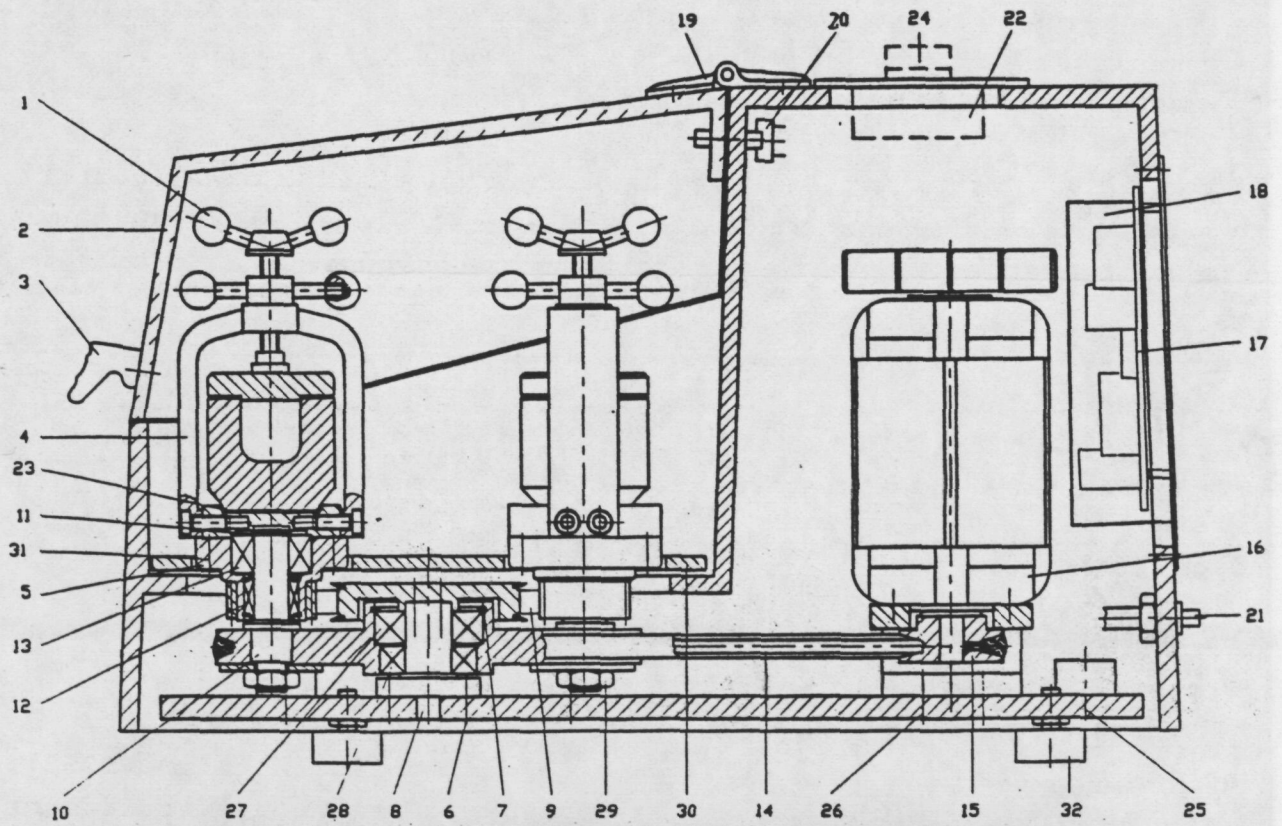


Figura 2.1.3. Esquema i fotografia micromolt P7.

2.2. Solidificació ràpida.

S'anomena solidificació ràpida a un conjunt de tècniques de preparació de diferents tipus d'aliatges basada en el ràpid refredament i solidificació del material prèviament fos per tal que la fase estable a alta temperatura no tingui temps de transformar-se en la fase estable a baixa temperatura, obtenint-se així, una fase metastable a baixa temperatura. Entre les seves característiques tecnològiques destaca que és un potent mecanisme d'amorfització. Les característiques principals de la solidificació ràpida són:

Transformació: de líquid a sòlid.

Factor cinètic: solidificació ultraràpida: 10^4 - 10^{12} K/s.

Interval de composicions d'amorfització: zona eutèctica.

Els primers treballs són de l'any 1952 (Falkenhagen, 1952), quan s'observà un augment en l'interval de solubilitat sòlida en aliatges d'alumini obtinguts per solidificació ràpida a uns 30.000 K/s. L'interès tecnològic començà en 1959, quan Duwez i els seus col·laboradors en el "California Institute of Technology", aconseguiren amorfs per tremp ràpid des del material fos, emprant una nova tècnica, anomenada de pistola (Duwez, 1960). En aquesta tècnica, amb ones de xoc es provoca que petites gotes del material fos siguin expulsades del forn a través d'un petit orifici que aquest té a la seva part inferior. La solidificació ràpida es produeix quan aquesta gota de material xoca contra una superfície d'un metall altament conductor de la calor que es troba a una temperatura molt inferior a la de la gota. El resultat obtingut són làmines fines. Els anys 60 s'obtingueren vidres metàl·lics amb aquesta tecnologia. Les velocitats de refredament assolides eren de l'ordre de 10^6 K/s. Tradicionalment els aliatges metàl·lics amorfs han estat sinteritzats mitjançant tècniques de solidificació ràpida, en les quals l'aliatge fos és refredat ràpidament a una temperatura per sota de la temperatura de cristallització de la fase amorfa.

Cal remarcar que amb les tècniques de solidificació ràpida, a més de materials en estat amorf, també es poden obtenir

materials micro o nanocristal·lins amb la presència de fases metastables que no es poden obtenir amb les tècniques tradicionals de producció, noves fases que poden tenir propietats tecnològiques interessants. Per exemple: Fe-Nd-B amb una anisotropia magnètica que comporta un material molt dur magnèticament (Diego, 1988); aliatges de base Mg amb alta absorció d'hidrogen (Ivanov, 1987), etc.

2.2.1. Tècniques de solidificació ràpida

Tradicionalment les tècniques de solidificació ràpida es poden dividir en les que comporten l'atomització del material, i les que comporten l'obtenció d'aquest en forma de cinta de forma contínua. A continuació hom enuncio algunes de les més significatives:

Solidificació ràpida per atomització: per força centrífuga, per impacte, per flux de gasos, per electrode rotatiu, martell i enclusa, etc. Hom pot compactar la pols obtinguda per extrusió o per premsat en calent.

Solidificació ràpida de forma contínua: roda freda, rodes bessones, extracció del fos, etc.

Una anàlisi més exhaustiva es pot trobar a (Gilman, 1978) (Mehrabian, 1978) (Güntherodt, 1981) (Hargitai, 1981) (Jones, 1982) (Anantharaman, 1984) (Diego, 1993).

Darrerament s'han desenvolupat noves tècniques que permeten la solidificació ràpida de l'aliatge en punts localitzats sobre un substrate. Aquestes tècniques es basen en un intercanvi energètic local, i amb elles és possible recobrir parts d'altres materials amb un metall en estat amorf aprofitant d'aquesta forma les bones propietats que aquests presenten, com ara la resistència a la corrosió. Una d'aquestes tècniques és la deposició de capes, mitjançant alguna reacció química del material amb la superfície del substrate o a partir d'un plasma obtingut per bombardeig del material. Una altra empra un raig làser per a fondre capes superficials molt fines del material cristal·lí, que després, en aturar la irradiació del làser, es

refreden molt ràpidament.

2.2.2. Característiques de la tècnica de la roda freda

En el present estudi la tècnica de solidificació ràpida emprada ha estat la de la roda freda. Aquesta consisteix en la solidificació ràpida del material fos quan aquest es injectat a baixes pressions sobre la superfície exterior d'una roda d'un material altament conductor, usualment coure, que gira a gran velocitat. Hom sol obtenir el material en forma de cinta.

En la tècnica de la roda freda, per a obtenir una cinta continua i uniforme són determinants un flux laminar del material fos i la formació d'una mena de "bassa", material fos en contacte amb la roda, estable. Les característiques més remarcables obtingudes en aquests materials són: (Jones, 1982) (Mehrvanian, 1978) (Mehrvanian, 1980)

a) Canvis microestructurals: finesa de gra i distribució homogènia de partícules corresponents a segones fases. Per exemple: hom pot evitar la nucleació cristal·lina a altes temperatures.

b) Augment dels límits de solubilitat sòlida: superiors als convencionals d'equilibri. Alguns avantatges són: (Russell, 1990) s'evita l'aparició de fases no desitjables, s'assoleixen estructures uniformes, amb un envelliment posterior es pot augmentar la duresa estructural, es milloren algunes propietats mecàniques, etc.

c) Homogeneïtat química i microestructural, amb absència gairebé total de segregació. Evidentment, quant més petita és la velocitat de solidificació, més probable és la difusió d'un dels elements de l'aliatge i, per tant, l'aparició d'inhomogeneïtat en el material.

d) Formació de noves fases metastables cristal·lines i no cristal·lines. Per exemple, les estructures no cristal·lines obtingudes (vidres metàl·lics) solen tenir propietats tecnològicament interessants: alta resistència, alta tenacitat, etc.

L'extracció de calor del material fos es realitza en tres etapes: subrefredament previ a la solidificació, refredament durant la solidificació contínua i refredament posterior a la solidificació.

A continuació hom fa una breu introducció dels paràmetres controladors del procés i de l'equip experimental utilitzat.

2.2.3. Paràmetres controladors del procés

Els paràmetres que controlen el procés de solidificació ràpida són interdependents i determinen la velocitat real de refredament del material a cada etapa en controlar la transferència de calor (Zhang, 1994). També determinen les microestructures finals i la geometria de la cinta (Yaman, 1990). Per exemple: un augment en la velocitat de la roda proporciona cintes de menys gruix. En tot cas, sempre és important que la seva combinació afavoreixi l'estabilitat del procés. Alguns d'aquests paràmetres són descrits a continuació:

Velocitat de la roda

L'estructura dels materials obtinguts per solidificació ràpida depèn dels processos de solidificació, i aquests de la velocitat de refredament. Per tant, controlant aquesta velocitat podem obtenir diferents estructures (Gutierrez, 1989). La velocitat de la roda ens condiciona la velocitat de solidificació, i aquesta ens dóna la velocitat de producció de la cinta, si aquesta és massa baixa o massa alta, l'extracció ràpida de calor a través del gradient de temperatura -inherent al dispositiu- pot no permetre l'obtenció de la fase amorfa en afavorir-se la nucleació.

Pulit de la roda

Per a obtenir l'homogeneïtat en la superfície de la cinta en contacte amb la roda, cal realitzar un bon pulit d'aquesta. Un pulit deficient comporta la presència d'irregularitats i inhomogeneïtats en la cinta. Aquestes irregularitats augmenten amb la velocitat de la roda, podent arribar a ser comparables amb

el gruix de la cinta. En la preparació dels aliatges del present estudi, per a obtenir el pulit adequat a la darrera fase d'aquest, s'ha utilitzat paper abrasiu amb una grandària de partícula de $5\mu\text{m}$.

Pressions: d'injecció i interior

Un increment en la pressió d'injecció, mantenint constant els altres paràmetres, provoca un augment en l'amplada i el gruix de la cinta (Liebermann, 1976), però pot comportar l'obtenció d'una cinta d'inferior qualitat (menys homogènia). Si no és possible controlar la pressió d'injecció, aquesta pot variar gradualment, fet que comportaria la necessitat de produir cintes de longitud limitada.

Un problema associat al moviment de rotació de la roda és que arrastra amb ella una mica del gas que es troba proper a la seva superfície, provocant un flux de gas. Aquest augmenta amb la pressió interior del recinte. Conseqüentment, és possible que durant el procés quedin bombolles de material atrapades entre la superfície de la roda i el material. La formació de les bombolles comporta una disminució en la velocitat de refredament del material en contacte amb elles, i com aquest contacte és parcial i superficial, comporta l'inhomogeneïtat de la cinta obtinguda (Diego, 1993).

Atmosfera

Totes les experiències es realitzen en una atmosfera inert, així s'eviten problemes com ara la possible oxidació de la cinta. Habitualment les experiències es realitzen dins d'una campana de buit, i hi ha un circuit que permet la introducció de l'atmosfera desitjada dins la campana.

Distància entre el tub i la roda

Hi ha dos problemes associats amb la distància entre el tub i la roda, i que n'acoten molt l'interval de valors utilitzables: Per una banda, si aquesta distància és molt petita, la bassa de material en contacte amb la roda pot arribar a l'extrem inferior del tub obtenint-se una cinta de baixa qualitat. Per altra, si

és molt gran, s'afavoreix la presència de turbulències en el flux de líquid, i la consegüent inhomogeneïtat de la cinta.

Temperatura del material fos

La temperatura que assoleix el material fos, T_{mf} , és controlada amb la potència del forn (d'inducció). Un augment en aquesta temperatura provoca canvis en la geometria de les cintes: un augment en l'amplada i una minva en el gruix. Ex: $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ i $Fe_{80.5}B_{15}Si_4C_{0.5}$ (Luborsky, 1981). Aquestes variacions són predites per models de solidificació basats en un gradient tèrmic laminar en entrar en contacte la roda amb el material fos. A mesura que T_{mf} augmenta les tensions residuals a la cinta disminueixen.

Geometria de l'extrem inferior del tub

La forma de l'extrem final del tub i la grandària del forat per on surt el material fos determinen molt la geometria i microestructura de la cinta obtinguda. El més habitual és que el tub sigui gairebé cilíndric, amb un final amb forma cònica o semiesfèrica que facilitin que el flux sigui laminar. El forat ha de ser prou gran com per a permetre la sortida continuada del material fos, però prou petit per a evitar que una gran quantitat de material sobre la roda no permetés la seva ràpida solidificació.

2.2.4. Equip experimental

El grup de Física de Materials I de la UAB disposa en l'actualitat d'un equip de solidificació ràpida basat en la tècnica de la roda freda. Aquest està format bàsicament per: un forn d'inducció, un circuit de refrigeració, el sistema d'injecció, el dispositiu de buit i control d'atmosfera, i la roda amb tots els seus accessoris.

La figura 2.2.4.1. mostra un esquema complet del sistema. A continuació hom fa una breu descripció de les diferents parts de l'equip. Per a un estudi més detallat vegeu: (Diego, 1988) (Diego, 1993).

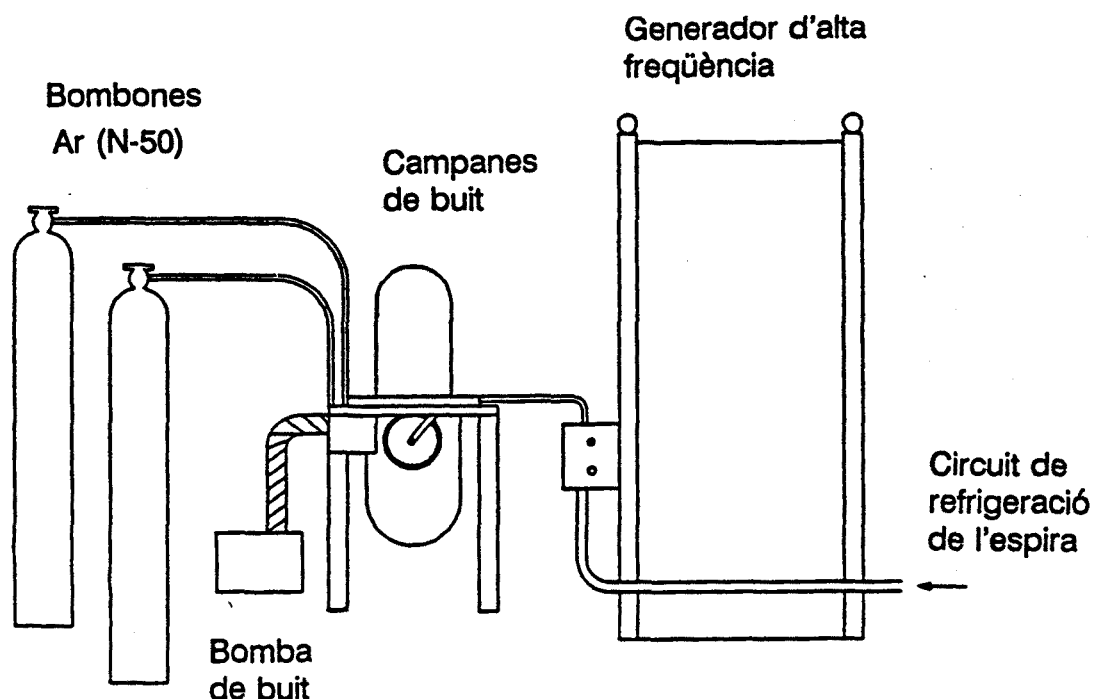


Figura 2.2.4.1. Esquema complet de l'equip de solidificació ràpida. (Diego 1993)

Forn d'inducció

El forn d'inducció consta d'un generador d'alta freqüència, model GI-8kW de la casa comercial AEM (Anònima d'electrònica i maquinària). Amb un potenciòmetre hom pot regular la seva potència de treball (valor màxim 8 kVA), amb una freqüència de sortida de 450 kHz. Entorn el gresol on es situarà la mostra, hi ha una bobina inductora en forma de solenoide cilíndric, de coure, amb vuit voltes.

Circuit de refrigeració

Cal un flux constant d'aigua en el solenoide cilíndric per a refredar-ho. El circuit de refrigeració passa per l'interior d'aquest solenoide, evitant-se la formació de vapor d'aigua dins el sistema de buit.

Sistema d'injecció

Per a l'injecció del material fos sobre la roda s'empra un gas inert (usualment He o Ar) mitjançant una vàlvula accionada per aire. Aquesta vàlvula és controlada amb una electrovàlvula connectada a una presa d'aire a pressió. El sistema presenta gran estabilitat per a pressions de gas baixes. En el sistema d'injecció són determinants la geometria de l'extrem inferior del tub (de quars) on s'introdueix el material a fondre, la grandària del forat del tub, la distància entre el tub i la roda i la inclinació del tub respecte la vertical. En la configuració actual de l'equip és possible actuar sobre la grandària del forat del tub (doncs es fa llimant amb paper abrasiu el seu extrem inferior), i també sobre la distància tub-roda i l'angle d'inclinació (doncs el dispositiu inductor té una certa flexibilitat).

Dispositiu de buit i control d'atmosfera

La roda i el tub es troben dins unes campanes de buit (una superior on es troba el solenoide i el material a fondre, i una altra inferior on es troba la roda). L'equip consta d'una bomba Leibold d'una etapa i d'un circuit que permet la entrada del gas inert. En els equips de roda freda és interessant que la cinta trigui el màxim temps possible abans de xocar amb un element del dispositiu, per a evitar el seu xoc amb les parets de vidre de la campana inferior s'introdueix gas a través d'una peça situada a un costat de la roda, que fa que aquesta es desplaci cap avall retardant la seva col.lisió amb les parets de la campana. Si no es controla acuradament el flux de gas, la cinta podria xocar contra aquesta peça o rebotar contra la roda, llavors s'obté una cinta ondulada. Vegeu figura 2.2.4.2.

Roda i accessoris

La roda i els seus accessoris, és a dir, l'estructura bàsica de l'equip, han estat fabricats a la Universitat de Leeds (Anglaterra). La roda consta d'un cilindre d'alumini recobert exteriorment per una corona de coure, les seves dimensions són 7,5 cm i 3,0 cm de radi i amplada respectivament. En una de les cares de la roda hi ha un gravat que permet impulsar la seva

rotació amb un flux de gas, podent assolir velocitats en la superfície exterior de 47 m/s. Vegeu figura 2.2.4.3.

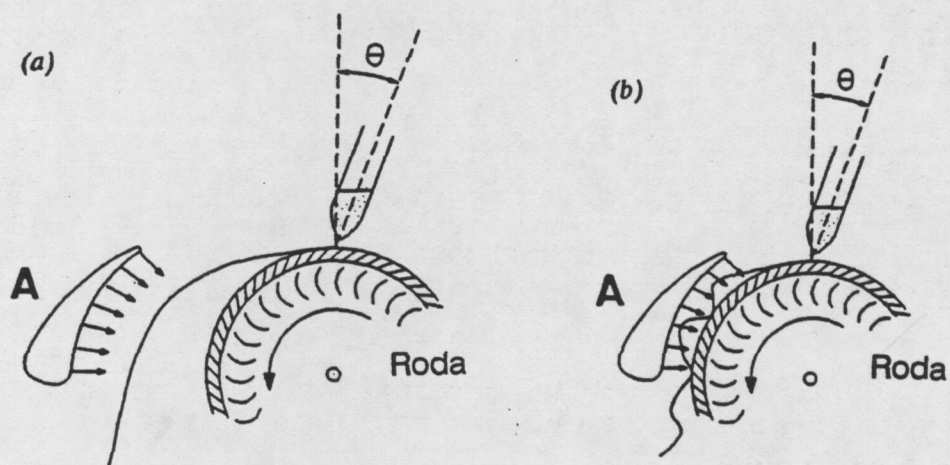


Figura 2.2.4.2. Posició de la peça: a)correcte, b)incorrecte. (Diego, 1993)

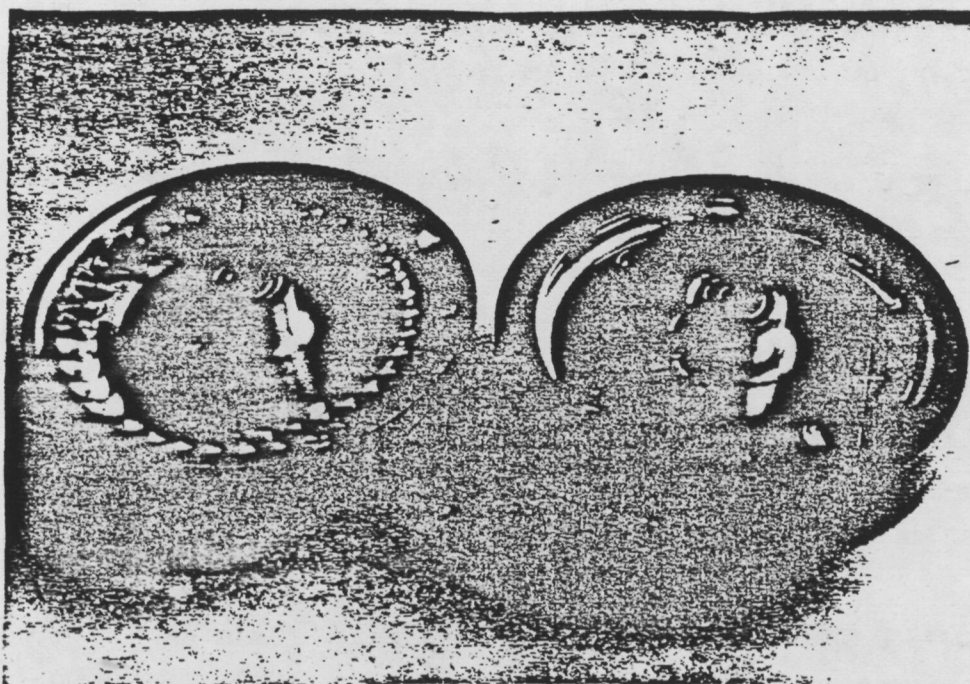


Figura 2.2.4.3. Fotografia de les dues cares de la roda.

2.3. Comparació entre l'aliat mecànic i la solidificació ràpida

Entre els materials obtinguts per aliat mecànic i els obtinguts per solidificació ràpida hi ha una sèrie de diferències.

L'interval de composicions d'amorfització és més ampli quan la mólta s'ha produït per aliat mecànic. Exemple: sistema Zr-(Ni-Fe-Co).

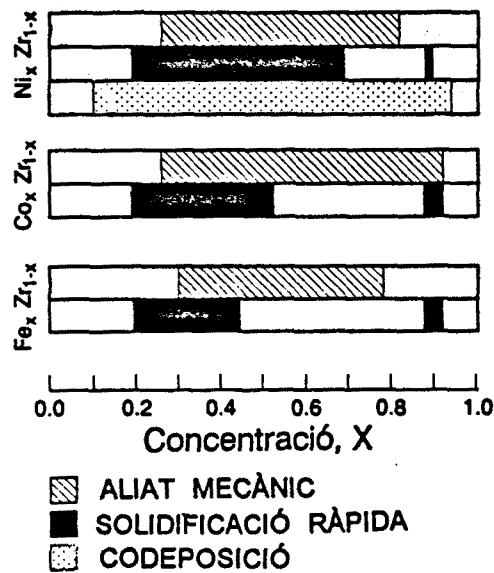


Figura 2.3.1. Intervals d'amorfització per diferents tècniques d'obtenció d'alguns compostos de Zr.

El grau d'amorfització en l'aliatge sol ser més gran, en condicions òptimes, en el material obtingut per solidificació ràpida, doncs la pols aliada mecànicament usualment presenta problemes d'homogeneïtat que dificultan l'obtenció d'un material completament amorf (Miao, 1991).

La temperatura de treball és diferent. En l'aliat mecànic el material no es fon, i usualment tampoc s'arriba a la temperatura de cristallització (Schwarz, 1985). Experimentalment s'ha constatat que les pressions de xoc obtingudes per aliat mecànic són 2 o 3 ordres de magnitud inferiors a les necessàries per a fondre el material localment. La pressió de xoc és directament proporcional a l'energia corresponent, i aquesta és funció monòtona creixent amb la velocitat de la partícula (McQueen, 1970). En l'aliat mecànic les velocitats són de l'ordre

de 1-10 m/s (Burgio, 1991) mentre per a fondre caldrien velocitats de 1 km/s (D.G.Morris, 1981).

El material obtingut per ambdues tècniques pot presentar fases diferents. Si després hom fa un tractament tèrmic, les fases finals obtingudes també poden ser diferents (Segura, 1991).

En analitzar calorimètricament els materials amorfs obtinguts s'observa una major temperatura de cristallització en la cinta, la causa podria ser la fàcil cristallització inhomogènia que resulta de l'alta reactivitat de la superfície de la pols, i a l'existència d'inhomogeneïtats estructurals i composicionals en la fase amorfa. També es constata que els pics són més estrets a la cinta (Suriñach, 1991).

Capítol 3

Obtenció de materials cristal.lins i/o amorfs

En el present tercer capítol es fa una breu descripció dels diferents tipus d'estructures obtenibles en general: cristal.lina, nanocristal.lina i/o amorfa, i després es fa una un breu estudi dels aliatges metall-metal.loide de base Fe-Ni sintetitzats els darrers anys.

3.1. Tipus de materials

Un sòlid es defineix com una substància que té una viscositat superior a 10^{14} Poise. En estat sòlid, el tipus de material estudiat a bastament, ha estat el sòlid cristal.lí. Podem definir un material cristal.lí com aquell sòlid que presenta simetria translacional, i estructuralment ordre a llarg abast. El cristall ideal correspon a una distribució espacial tridimensional periòdica o quasi-periòdica d'àtoms, en un estat de mínima energia lliure a baixa temperatura. Els materials cristal.lins usualment no estan formats per un únic cristall (monocristall), i adopten una estructura policristal.lina en què hi ha diferents grans cristal.lins en el sòlid que estan separats entre si per juntes de gra o interfícies. Les interfícies són les zones de frontera, que limiten dominis completament ordenats dins del material i cristal.logràficament són molt desordenades. Hom sòl considerar que en formen part de les juntes de gra les dues últimes capes atòmiques superficials de l'estructura.

Un material amorf és un sòlid que no presenta simetria translacional, no té la periodicitat tridimensional pròpia d'un cristall a llarg abast (uns pocs Å), en això és igual a un líquid. En canvi, si presenta ordre a curt abast.

La grandària dels grans cristal·lins determina de forma important el tipus de material, i també, les seves propietats físico-químiques. Tot material cristal·lí, no ideal, té dos tipus d'àtoms:

.Cristal·lins: formen part de la xarxa cristal·lina.

.Fronterers: formen part de la interfície, presenten una gran dispersió en l'espaiat interatòmic, i no presenten cap tipus d'ordre a llarg abast.

Els materials microcristal·lins tenen les mateixes característiques estructurals i de simetria que els policristalls, però una grandària més petita, de l'ordre de 1 a 100 μm . En aquest cas, la presència dels àtoms fronterers no comporta una variació ressenyable en les propietats del material, ja que aquests àtoms ocupen un volum molt petit de la mostra (<10%).

Els nanocristalls es caracteritzen perquè en qualsevol dimensió tenen una llargada entre 1nm (= 1Å) i 100nm, tan petita que aproximadament un 50% dels seus àtoms estan situats a la interfície, produint-se generalment una orientació a l'atzar dels nanocristalls. Moltes de les longituds característiques dels sòlids (de dispersió elàstica o inelàstica dels electrons de conducció, d'ona dels fonons i magnons, de correlació de l'intercanvi ferromagnètic, etc) són d'aquest ordre de magnitud, podent-se obtenir materials amb propietats tecnològicament interessants. La natura física dels materials nanocristal·lins pot ser metàl·lica, superconductora, semiconductor, aïllant, ferromagnètica (per separat o combinades). Les fronteres de gra d'un material nanocristal·lí es solen descriure com si fos un gas congelat. L'orientació entre dos cristalls determina l'estructura de la seva interfície (Gleiter, 1982).

L'obtenció de nanocristalls és possible per:

.Síntesi directa: a partir de vapor sobresaturat (Edelstein, 1994) (Ying, 1994), per reaccions químiques de reducció o precipitació, per solidificació ràpida (Anantharaman, 1984), amb les tècniques de sol-gel, de bombardeig iònic, etc. S'han observat estructures nanocristal·lines en sistemes biològics.

També s'han trobat nanocristalls formant part dels pigments del blau maia (Yacamán, 1995).

.Cristal·lització controlada d'un amorf: Es forma una estructura nanocristal·lina constituïda només per un clúster d'àtoms amb unes desenes a dos centenars d'àtoms com a màxim. El control d'aquesta nanocristal·lització és força difícil, doncs en ser obtinguts dins d'una matriu amorfa, arriba un moment en què en comptes de nous nanocristalls s'obté un creixement cristal·lí.

La formació prèvia de clústers, que sol existir en l'aliatge precursor en una escala de 1 a 2 nm, està induïda pel diferent caràcter químic dels constituents. Dins del mateix material es poden estructurar diferents tipus de clúster (Peters, 1992). En sistemes metall-metal·loide, les fluctuacions en els metal·loides combinat amb l'enriquiment localitzat d'additius provoca una fluctuació local en l'energia d'enllaç, formant-se almenys dos tipus de clústers nanocristal·lins que comporten una cristal·lització en dues etapes de l'aliatge primari, augmentant l'interval de temperatures en què té lloc la cristal·lització. La nanocristal·lització d'una part del material pot coexistir amb una fase amorfa estable. Ex.: Fe-Si cristal·lí dins una matriu Fe-B amorfa (Kisdi-Koszó, 1992).

Les propietats dels materials amb clústers depèn de la seva densitat, i també del nombre d'àtoms que en formen part (Parks, 1993).

Les propietats mecàniques dels materials nanocristal·lins depenen de la seva grandària. Les juntes de gra dificulten la transmissió d'una dislocació d'un cristall a un altre, per això, els metalls nanocristal·lins solen ser menys dúctils i més durs que els metalls convencionals, facilitant-ne la processabilitat. L'augment de les distàncies interatòmiques a les juntes de gra pot comportar una disminució en el mòdul de Young del material.

En l'estudi termodinàmic dels nanocristalls, s'ha constatat una disminució en la seva temperatura de fusió respecte la del material cristal·lí (en una raó que aproximadament és inversament proporcional a la grandària del gra) (Buffat, 1976), i una minva similar en la calor latent de fusió (Jackson, 1990). L'explicació

radicaria en què en els nanocristalls els efectes de superfície no es poden negligir enfront dels volúmics. El seu coeficient d'expansió tèrmica és superior a la dels materials cristal·lins (Rupp, 1987). En general, les calors específiques dels nanocristalls són superiors a la dels amorfs, i a la dels cristalls.

La tècnica de l'aliat mecànic permet obtenir materials nanocristal·lins a partir de la cristal·lització mecànica d'aliatges amorfs (Trudeau, 1990) (Trudeau, 1994). A mesura que avança el procés de mòlta d'un material cristal·lí, es pot induir una disminució de la grandària de partícula, afavorint-se la nanocristal·linitat (quan no intervenen altres processos com l'amorfització). Ex.: AlRu (Hellstern, 1989), $Ge_{1-x}Se_x$ (Gaffet, 1992).

Hom pot amorfitzar un material per solidificació ràpida, obtenint la fase metastable amorfa "congelada" a baixa temperatura, o amb d'altres tècniques com l'aliat mecànic.

L'amorfització per trituració, en un micromolí a boles, es pot obtenir a partir dels següents mecanismes:

a) Partint de pols d'elements el procés d'aliatge mecànic pot induir una amorfització directa per interdifusió, procés anàleg al que té lloc en sistemes de capes evaporades. Ex: $Ni_{50}Ti_{50}$, $Co_{50}Ti_{50}$, $Fe_{50}Ti_{50}$ (Dolgin, 1986).

b) Partint de pols d'un aliatge, usualment una fase intermetàl·lica, mitjançant una desestabilització de la fase cristal·lina per introducció de desordre, és a dir: desordenació + amorfització. La deformació pot comportar un desordre químic originat per la creació de defectes i/o dominis d'antifase. Ex: $CuTi_2$ (Seki, 1990).

c) Partint de pols d'elements es pot obtenir una fase intermetàl·lica, que pot amorfitzar-se si hom continua el procés de mòlta. Ex.: $Nb_{75}Ge_{25}$, primer es forma l'estructura Nb_3Ge , que posteriorment es transforma en un aliatge amorf (Koch, 1985).

La figura 3.1.1. mostra una estructura cristal·lina, i una altre d'amorfa. La figura 3.1.2. mostra la barrera energètica entre un material amorf i un altre cristal·lí (més ordenat).

La taula A.1. descriu les principals característiques de les diferents estructures.

Estructura	Ordre	Densitat	Descripció
Cristall	curt i llarg abast	~100%	grandària $\geq 100\text{nm}$
Amorf	curt abast	~95%	líquid congelat
Interior nanocristall	curt i llarg abast	75-90%	grandària $\leq 100\text{nm}$
Interfície nanocristall	curt abast	~50%	

Taula A.1. Comparació entre les diferents estructures.

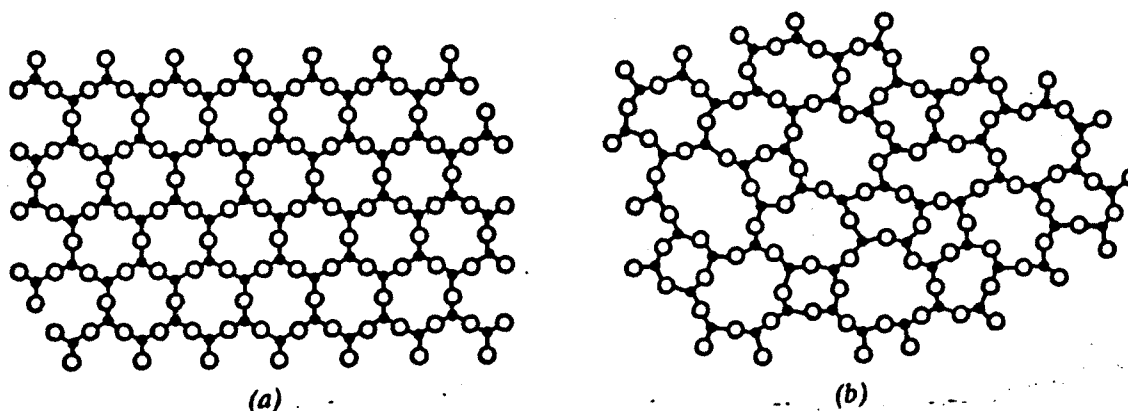


Figura 3.1.1. Estructures (a) cristal·lina i (b) amorfa.

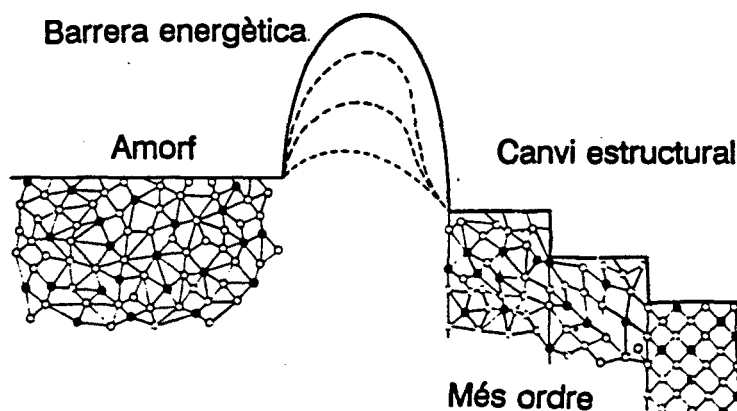


Figura 3.1.2. Barrera energètica amorf-cristall.

No sempre és senzill determinar quina o quines estructures formen part d'un determinat producte. Sovint, un material que en ser analitzat mitjançant unes determinades tècniques apareix com a completament amorf o nanocristal·lí, si es analitza amb d'altre tècnica mostra la presència de l'altre estat. Per exemple (Dong, 1991), un material aparentment nanocristal·lí mitjançant difracció de raigs X pot ser realment parcialment amorf (i constatar-se mitjançant espectroscòpia Mössbauer), i un altre aparentment amorf per difracció de raigs X i d'electrons pot tenir nanocristalls dins la matriu amorfa (detectats mitjançant HTEM).

3.2. Aliatges metall-metal·loide de base Fe i Ni.

Els aliatges de base Fe obtinguts per solidificació ràpida tenen excel·lents propietats magnètiques dolces. Aquests tipus d'aliatges han estat a bastament estudiats a les darreres dues dècades (Güntherodt, 1981) (Frederiksson, 1991). No obstant, no s'ha assolit un alt grau d'aplicabilitat al camp industrial malgrat les seves bones propietats magnètiques. La causa possible és que aquests materials usualment només s'obtenen per solidificació ràpida en forma de cinta.

Als darrers anys, s'ha introduït la tècnica de l'aliat mecànic per a produir aquest tipus d'aliatges. El procés d'aliat

mecànic permet obtenir pols amorfa en quantitats apreciables i en un gran interval de composicions nominals. No obstant, els aliatges amorfs binaris metall-metall han estat a bastament estudiats (Schultz, 1989) (Weeber, 1988). Menor atenció s'ha donat a altres tipus d'aliatges, els dels sistemes metall-metal·loide, especialment els de base Fe o Ni, que són tecnològicament interessants.

Generalment, l'energia lliure de Gibbs d'un aliatge amorf decreix en augmentar el nombre de components de l'aliatge. També augmenta el desordre químic de l'aliatge. Conseqüentment, la seva entropia augmenta respecte a la corresponent a les fases cristal·lines. Aquest fenomen és equivalent al de la disminució del punt de solidificació eutèctic quan es passa d'un aliatge binari a un altre amb més components. Per exemple, la substitució de part del Fe metàl·lic per Ni permet mantenir bones propietats magnètiques i alhora afavorir el procés d'amorfització. En el cas concret d'aliatges binaris a base de Fe, afegir un tercer element afavoreix la formació de l'amorf. Una manera de contrastar aquest fet consisteix en estudiar el comportament del material amorf obtingut en ser tractat tèrmicament, per raons d'estabilitat tèrmica interessa que la seva temperatura d'inici de cristal·lització sigui prou elevada.

Per a formar un aliatge amorf homogeni a partir dels components elementals cal un procés de difusió. Evidentment, aquest procés es veu afavorit durant l'aliat mecànic. No obstant, cal un temps perquè es produeixi la difusió. Si la natura de l'enllaç afavoreix la difusió, com és en el cas Fe-Ni, el temps requerit disminueix. En afegir un element no metàl·lic, com el Si o el B, la natura de l'enllaç hauria d'afavorir la formació de compostos intermetàl·lics. La difusió també podria afavorir-se disminuint el radi atòmic dels components minoritaris en l'aliatge.

3.2.1. Aliatges obtinguts per aliat mecànic

Els aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni no han estat molt estudiats per aliat mecànic. En canvi, a la bibliografia hom troba aquests tipus d'aliatges de base Fe: Fe-B-Si obtenint com a producte final $Fe_3B + \alpha-Fe$ (Pak, 1989); Fe-Si obtenint un

producte aparentment amorf (Martin, 1992) o un producte on coexisteixen diferents fases cristal·lines i amorfes en funció de la composició (Gaffet, 1993); Fe-B obtenint un producte parcial o totalment amorf en funció de la composició (Segura, 1991) o un producte cristal·lí (Lee, 1991) o un de completament amorf (Wittmer, 1990) (Balogh, 1995). De base Ni els materials analitzats han estat del tipus Ni-Al (Malagelada, 1991-92).

Els aliatges de base Fe-Ni estudiats han estat del tipus Fe-Ni-P-B (Miura, 1990) (Suñol, 1993b), Fe-Ni-Si-B (Miura, 1990) (Suñol, 1993a) i Fe-Ni-P-Si (Surifach, 1994) (Clavaguera-Mora, 1995). Totes les mostres obtingudes ho han estat en fase desordenada amorfa, excepte Fe-Ni-Si-B (Suñol, 1993a) on només s'obté una disminució en la grandària dels cristalls sense induir el procés d'amorfització.

En tots els casos, l'anàlisi de les mostres s'ha realitzat mitjançant difracció de raigs X, anàlisi calorimètrica diferencial (i en alguna ocasió per microscòpia electrònica de rastreig, de transmissió o realitzant mesures magnètiques). Per això, quan hom afirmen que el material obtingut és amorf, no és del tot segur que ho sigui totalment.

3.2.2. Aliatges obtinguts per solidificació ràpida

Així com per aliat mecànic, no hi ha gaires estudis d'aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni, per solidificació ràpida si que n'existeixen en gran quantitat i amb gran diversitat en les propietats analitzades, sobretot les de caire magnètic. Gairebé totes les mostres d'aquest tipus obtingudes són de caràcter amorf.

Un dels cuaternaris més estudiat és Fe-Ni-P-B. La composició nominal més habitual és $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ que fou sintetitzada en 1973 i reconeguda en 1974 (Kimura, 1983). També hom ha estudiat aliatges del tipus $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{80}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (Becker, 1977) (Chien, 1978). Per mesures d'espectroscòpia Mössbauer hom constata que en incrementar la concentració de Ni la forma de la distribució del camp magnètic hiperfí es veu poc afectada, però el pic es desplaça vers valors més petits del camp (una de les possibles

causes d'aquesta disminució del camp magnètic hiperfí en augmentar el contingut en Ni és la disminució de la distància interatòmica). També s'ha analitzat la dissolució de Fe en matrius amorfes de composició nominal $Ni_{40}P_{14}B_6$ (Onn, 1978) o $Ni_{79}P_{13}B_6$ (Durand, 1977) s'ha mesurat un camp magnètic hiperfí, i per tant, un moment associat als àtoms de Fe.

També s'han estudiat les propietats de materials del tipus Fe-Ni-B-Si, alguns obtinguts pel mètode de les rodes bessones (Shimanuki, 1984), com ara les elàstiques: per exemple, la relació entre el mòdul de Young i el volum molar en aliatges $(Fe_{1-x}Ni_x)_{77}B_{13}Si_{10}$ (Ishio, 1984). Evidentment, han estat estudiats tèrmicament (Brüning, 1987).

El cuaternari més interessant, en el present estudi, Fe-Ni-P-Si no és freqüent a la bibliografia, essent estudiat calorimètricament analitzant-ne l'estabilitat tèrmica tot comparant amb la pols obtinguda per aliat mecànic (Suñol, 1993a-b).

També s'han realitzat mesures de densitat en aliatges amorfs tipus Fe-Ni-B (O'Handley, 1976), constatant que un augment en el contingut de Ni comporta una major densitat del material (en un percentatge no totalment explicat per la major massa atòmica del Ni). En aquest tipus d'aliatge també s'ha estudiat la velocitat del so en mostres tractades tèrmicament o sense tractar (Van der Beukel, 1984), relacionant-la en algun cas amb el mòdul de Young del material (Mulder, 1984). D'altres estudis mostren la variació d'alguna propietat física en tractar tèrmicament les mostres (Gibbs, 1984) (Yavari, 1988). En aquests aliatges, en augmentar la concentració de Fe, minva la magnetostricció (Hernando, 1988). S'han mesurat propietats mecàniques (Bengus, 1984) (Henning, 1985).

També s'ha estudiat el binari Fe-Ni: $Fe_{55}Ni_{45}$ (Shimanuki, 1984), i s'han introduït diferents materials per a variar algunes de les seves propietats: Al (Birgeneau, 1978) (Rao, 1984) (Kavesh, 1976), Cr (Jagielski, 1985), C (Kavesh, 1976) o Mo (Bonetti, 1987) (Namboodhiri, 1983).

Capítol 4

Tècniques d'anàlisi

En aquest capítol es descriuen breument les diferents tècniques experimentals de caracterització i anàlisi emprades en aquest treball. Les mostres han estat caracteritzades calorimètricament i estructuralment mitjançant l'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC), la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i de transmissió (TEM), espectroscòpia Mössbauer, difracció de raigs X (RX) i amb l'anàlisi de raigs X per separació d'energies (EDX).

4.1. Tècniques d'anàlisi tèrmica.

Les tècniques d'anàlisi tèrmica engloben el conjunt de mètodes d'anàlisi que detecten els canvis d'alguna propietat física i/o química d'una substància i/o del(s) seu(s) producte(s) de reacció, en funció de la temperatura i/o del temps, quan aquesta és sotmesa a un programa de temperatura determinat. Mantenint la mostra a temperatura constant (experiència isoterma), o essent escalfada/refredada a una velocitat prèviament programada per a produir una variació lineal de la temperatura (experiència no isoterma).

Les experiències isoterms solen ser les més precises per a extreure la informació termodinàmica del sistema, ja que no presenten els problemes de gradients tèrmics, histèresi o retards tèrmics, que poden existir a les experiències no isoterms; les isoterms tenen l'inconvenient de necessitar usualment més temps. També pot succeir que els processos induïts en la mostra poden ser diferents dels de les experiències no isoterms.

El segle XIX es produïren els primers avenços en els mètodes d'anàlisi tèrmica. J. Wedgwood introduí el piròmetre. Le Châtelier, (Le Châtelier, 1887a) (Le Châtelier, 1887b), va considerar la rapidesa de canvi de temperatura. Roberts-Austen va introduir el mètode diferencial a la mesura de diferències de

temperatures (Roberts-Austen, 1899a) (Roberts-Austen, 1899b). Des d'aleshores, s'empren aquestes tècniques per a estudis mineralògics i metal·lúrgics. No va ser fins 1945 quan Speil va desenvolupar una teoria amb què poden interpretar-se de forma semiquantitativa els resultats de les experiències realitzades amb l'anàlisi tèrmica diferencial. L'obtenció d'informació calorimètrica directa, en comptes de la informació indirecta de l'anàlisi tèrmica, utilitzant tècniques diferencials de rastreig és de desenvolupament recent (Watson, 1964).

De totes les tècniques calorimètriques emprades en l'estudi de la cristallització i de la relaxació estructural dels materials amorfs, les més habituals són l'anàlisi tèrmica diferencial (DTA) i l'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC). La diferència principal entre ambdues tècniques radica en que el sistema DTA registra la diferència entre la temperatura T_m de la mostra, i la temperatura T_r d'algun material de referència inert, quan tots dos són escalfats per una única font de calor. Mentre que en el sistema DSC es registra la diferència en el canvi entàlpic, i per tant energètic, que té lloc entre la mostra i el material de referència inert. En el present treball s'ha utilitzat la tècnica DSC per a caracteritzar calorimètricament les mostres.

4.1.1. Anàlisi calorimètrica diferencial

L'anàlisi calorimètrica diferencial, o DSC, és una tècnica dinàmica en que el flux de calor (diferencial) que absorbeixen o alliberen la mostra i la referència és mesurat com a funció del temps o de la temperatura. La mesura del flux de calor té lloc mantenint mostra i referència a la mateixa temperatura, contingudes dins de dos càpsules o portamostres (McNaughton, 1975). S'empren calefactors individuals per a cada càpsula i un sistema de control comprova si es produeixen diferències de temperatura entre la mostra i la referència. En detectar qualsevol diferència, els calefactors individuals es corregiran de tal forma que la temperatura es mantindrà igual a les dues càpsules, és a dir, hi ha una compensació de l'energia, això s'aconsegueix modificant la potència d'entrada a l'element calefactor corresponent. Segons el mètode de mesura emprat es poden distingir dos tipus de dispositius DSC. L'anàlisi

calorimètrica diferencial de compensació de potència i l'anàlisi calorimètrica diferencial de flux de calor (DSC de compensació de potència i de flux de calor respectivament). A la figura 4.1.1.1. hom representa un senzill esquema del sistema calefactor i de control de temperatures a la tècnica DSC.

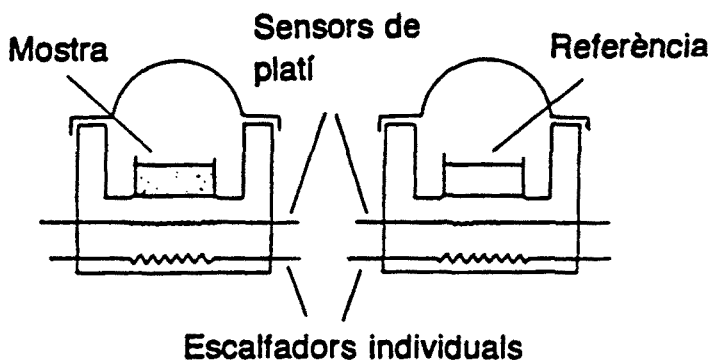


Figura 4.1.1.1: Esquema d'un sistema d'anàlisi calorimètrica diferencial.

Per tal d'obtenir un bon senyal, cal un ajust continu i automàtic en les potències calefactores mitjançant un dispositiu electrònic. A la figura 4.1.1.2. hom representa un esquema electrònic d'un equip DSC de compensació de potència. El dispositiu electrònic de control està format per dos bucles, els quals es descriuen a continuació:

D'elevat guany: S'utilitza per a controlar la diferència entre les potències subministrades a la mostra i a la referència. En un equip DSC, el senyal produït és proporcional a la diferència de calor d'entrada a la mostra i a la referència, dQ/dt , hom registra aquesta diferència i la temperatura del sistema. Cal que la resposta del sistema sigui ràpida per a mantenir ambdues càpsules a la mateixa temperatura, T . S'utilitza un circuit tancat. Amb aquest mètode la massa tèrmica de les càpsules que contenen la mostra i la referència és mínima, i la

resistència tèrmica entre el portamostres i el seu entorn és reduïda al mínim possible.

L'altre bucle controla la temperatura mitjana dels portamostres, l'objectiu és que aquesta varii (o sigui constant) seguint sempre el programa de temperatura prèviament escollit.

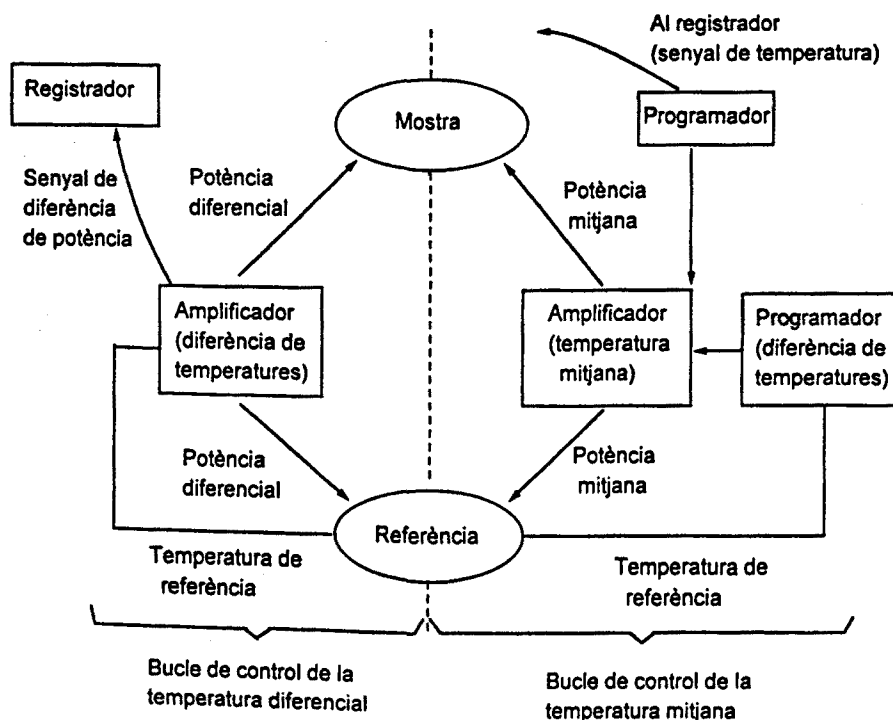


Figura 4.1.1.2: Esquema electrònic d'un equip DSC.

4.1.1.1. Interpretació del senyal

En un equip DSC es registra un senyal que correspon a la potència d'escalfament diferencial en funció de la temperatura o del temps. La terminologia adoptada a ICTA III, (*3rd International Conference on Thermal Analysis*), per a interpretar les corbes DSC es presenta a continuació (MacKenzie, 1972) (Lombardi 1977), posant com a exemple la figura 4.1.1.3.:

Línia de base: correspon a la part o parts de la corba DSC on dQ/dT és aproximadament zero (segments AB i DE).

.Pic: és la part de la corba que, després de desplaçar-se de la línia de base, hi torna (línia BCD). El pic és endotèrmic (exotèrmic) quan la temperatura de la mostra disminueix (augmenta) respecte a la substància patró, aleshores dQ/dt és negativa (positiva), i la mostra absorbeix (desprèn) calor.

.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 (segment CF)

.Amplada del pic: és l'interval de temperatura o temps, en el que la corba DSC es separa de la línia de base (segment B'D').

.Àrea del pic: és l'àrea tancada entre el pic i la interpolació de la línia de base, (contorn BCDB). Aquesta àrea és directament proporcional a l'entalpia de reacció. Cal remarcar que hi ha diferents mètodes d'interpolació de la línia de base.

.Temperatura d'inici de la transformació: és la temperatura corresponent al punt d'intersecció de la tangent dibuixada des del punt de més pendent al començament del pic i la interpolació de la línia de base (punt G).

.Temperatura final de la transformació: és la temperatura corresponent al punt d'intersecció entre la tangent dibuixada des del punt de més pendent al final del pic, i la interpolació de la línia de base (punt H).

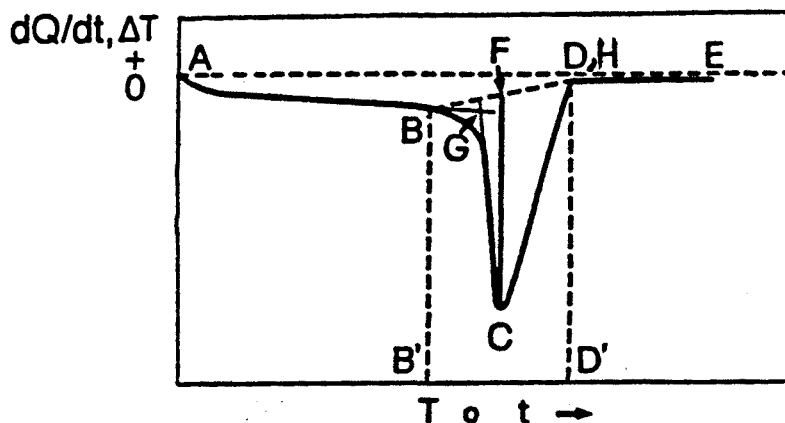


Figura 4.1.1.3: Corba DSC.

4.1.1.2. Descripció de l'equip

Per a la realització d'aquest treball s'ha utilitzat un calorímetre del tipus DSC de compensació de potència, de Perkin-Elmer, el model DSC7. Aquest equip es troba connectat a un microprocesador per a registrar i procesar les dades.

Bàsicament un equip DSC pot ser descrit amb els següents components:

Cel·la calorimètrica o capçal

Consisteix en un bloc cilíndric, usualment d'alumini, amb dos forats separats un de l'altre. A cada forat s'hi troba un portamostres, així com els sistemes calefactor, resistències de platí, i el sensor de temperatures, de platí-iridi, i independents a ambdós forats. En aquesta tècnica cal que la massa tèrmica dels portamostres sigui el més petita possible. Dins els portamostres es col·loquen les substàncies a analitzar. El bloc d'alumini es manté a temperatura constant mitjançant la circulació d'un líquid, alcohol de cremar, mantingut a una temperatura inferior a l'ambient, així s'assoleix un soroll més feble i una millor reproductibilitat.

Sistema de control de temperatures

El sistema de programació està construït segons el principi de calorimetria directa. En el model DSC7, el sistema és programat des de la consola d'un microordinador. Aquest sistema permet un control de temperatures, amb una desviació màxima inferior a un grau, respecte de la temperatura programada, la qual pot ser precisada fins a la dècima de grau, obtenint-se una acurada calibració lineal en temperatures.

Sistema de registre del senyal

En el model DSC7, el registre s'efectua en un microordinador connectat al calorímetre mitjançant una interfase analògicodigital (TAC7) que ve incorporat de sèrie amb l'equip calorimètric. A l'ordinador es programen les experiències i es recullen les dades.

Control d'atmosfera

El control d'atmosfera es realitza mitjançant la purga del capçal amb un flux de 20 cc/min de gas Ar sec d'elevada puresa. Una coberta garanteix el segellat dels portamostres.

Les principals característiques de l'equip DSC7 es presenten tot seguit:

- .Sensibilitat màxima: 0,01 mW
- .Interval dinàmic: de 0,01 a 750 mW
- .Exactitud en entalpies: < 5%
- .Precisió en entalpies: < 0,1%
- .Exactitud en temperatures: < 1 K
- .Precisió en temperatures: < 0,1 K
- .Interval de temperatures: de 250 a 1000 K

4.1.1.3. Aplicacions al present estudi

La gran exactitud i precisió en les mesures calorimètriques que es poden obtenir amb l'anàlisi calorimètrica diferencial fan que aquesta tècnica permeti: (Surifach, 1992) (Mora, 1994)

.La determinació de temperatures característiques de transició o de transformació: de cristal·lització (en el present estudi), però també de (transició vitria, transició ferro-paramagnètica, sublimació, cristal·lització, polimerització, isomerització, descomposició, etc). També mesures de capacitat calorífica aparent.

.L'estudi de la cinètica de recristal·lització dels materials, i també de la seva estabilitat tèrmica.

.Determinar si el procés de cristal·lització dels aliatges amorfs succeeix en dues o més etapes activades a diferents temperatures. En el present estudi, s'ha analitzat la dependència d'aquests processos de cristal·lització amb els precursors utilitzats i amb la composició del material.

Per tal d'aconseguir una gran exactitud a les mesures de DSC, cal tenir en compte una sèrie de precaucions (Barall, 1970) que es detallen a continuació, remarcant les condicions en què s'ha realitzat el present estudi.

.Correcte calibratge de l'aparell: en entalpies emprant l'entalpia de fusió d'In d'alta puresa ($\Delta H = 28,45 \text{ J/g}$), i en temperatures emprant el mateix patró d'In (temperatura fusió: 429,78 K) i un altre patró de Zn d'alta puresa (temperatura fusió: 692,65 K).

.Quantitat adequada de mostra: entre 5 i 10 mg.

.Correcte i acurat encapsulat de la mostra: la majoria de les experiències s'han realitzat amb un gresol d'or sense segellar.

.Velocitat d'escalfament baixa: sempre s'ha treballat entre 5 i 80 K/min.

A continuació hom farà una breu descripció de les aplicacions d'aquesta tècnica a l'estudi de la cinètica de cristal·lització.

4.1.1.4. Descripció experimental de la cinètica de cristal·lització.

Obtenció de la velocitat de transformació, $d\alpha/dt$ i de la fracció transformada α .

Hom pot determinar els paràmetres que intervenen a la cinètica de cristal·lització d'un material mitjançant les dades obtingudes calorimètricament amb la tècnica DSC. Cal recordar que el senyal proporcionat pel calorímetre correspon al dQ/dt subministrat a la mostra en funció del temps (isotermes) o de la temperatura (amb rampa d'escalfament o refredament constants). Conseqüentment, en una transformació l'àrea total tancada sota la corba és proporcional a la seva variació entàlpica, Δh_t . Vegeu figura 4.1.1.4.1.

Per a un procés no isotèrmic realitzat a una velocitat d'escalfament constant, β , l'àrea total del pic de cristal·lització, S , es pot expressar com:

$$S = \int_{t_0}^{t_f} \frac{dQ}{dt} dT = \int_{t_0}^{t_f} \frac{dQ}{dt} \frac{dT}{dt} dt = \beta \int_{t_0}^{t_f} \frac{dQ}{dt} dt = c\beta\Delta h_t$$

i en el cas d'experiències isoterms, com:

$$S = \int_{t_0}^{t_f} \frac{dQ}{dt} dt = c\Delta h_t$$

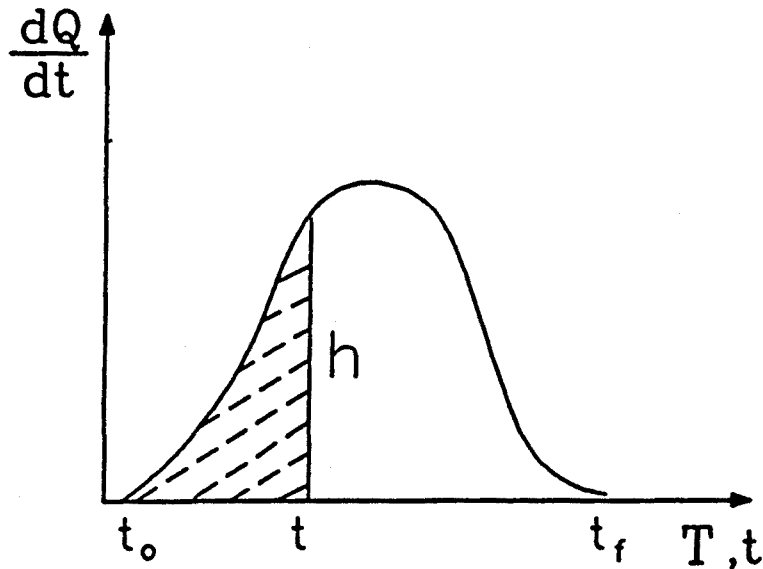


Figura 4.1.1.4.1. Representació esquemàtica d'una transformació amb la tècnica DSC.

La fracció cristal·litzada pot ser avaluada a partir de la raó entre les entalpies parcial, Δh_p , i total, Δh_t . Aquesta raó es pot calcular amb la raó entre l'àrea parcial, S_p , i l'àrea total, S , tancades a la corba, és a dir:

$$\alpha = \frac{\Delta h_p}{\Delta h_t} = \frac{S_p}{S}$$

tant en experiències isoterms com en règim dinàmic.

Anàlogament, hom pot escriure una expressió per a la velocitat de transformació, $d\alpha/dt$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{h}{S}$$

cert també per a experiències isoterms o no isoterms.

Equació cinètica fonamental

L'equació que dóna la relació entre la fracció transformada, α , la velocitat de reacció, $d\alpha/dt$, i la temperatura absoluta, T , anomenada equació fonamental és:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha)$$

on $K(T)$ és la constant de velocitat i $f(\alpha)$ és una funció que ens proporciona informació sobre el mecanisme que regeix la cristal·lització. El model més habitual a la bibliografia mostra una variació de $K(T)$ amb la temperatura seguint una llei tipus Arrhenius (Séstak, 1971).

$$K(T) = K_0 \exp(-E/RT)$$

on K_0 és un factor preexponencial relacionat amb la freqüència de Debye, E és l'energia aparent d'activació del procés de cristal·lització, T és la temperatura i R la constant universal dels gasos.

Determinació de l'energia d'activació.

Per a la determinació de l'energia d'activació dels processos tèrmics activats energèticament s'han emprat diferents mètodes. Tot seguit es fa una breu descripció dels emprats en el present treball:

a) Mètode de Kissinger

Dels diferents mètodes termoanalítics per a determinar l'energia aparent de cristal·lització en experiències no isoterms, el més emprat és el mètode de Kissinger (Kissinger, 1957). El mètode de Kissinger es basa en què en el màxim del pic, la velocitat de reacció, $d\alpha/dt$, és màxima, $(d^2\alpha/dt^2)_{\alpha=\alpha_p} = 0$, i la fracció cristal·litzada no varia apreciablement amb la velocitat d'escalfament ($\alpha \approx \text{constant}$).

Derivant l'equació cinètica fonamental, s'obté:

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2}\right)_{\alpha=\alpha_p} = K(T) \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right)_{\alpha=\alpha_p} + \left(\frac{dK(T)}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_p} f(\alpha_p) = 0$$

on α_p és la fracció transformada en el màxim del pic.
Per altra banda:

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

Si considerem que $K(T)$ segueix una llei de tipus Arrhenius, i derivant:

$$\frac{dK(T)}{dt} = \frac{dK(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \beta$$

$$\frac{dK(T)}{dT} = \frac{K_0 E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \beta$$

substituint a la primera expressió:

$$0 = \left(\frac{d^2\alpha}{dt^2}\right)_{\alpha=\alpha_p} = K(T_p)^2 f'(\alpha_p) f(\alpha_p) + f(\alpha_p) \frac{E}{RT_p^2} \beta K(T_p)$$

dividint per $K(T)$ i $f(\alpha_p)$ queda:

$$0 = K(T_p) f'(\alpha_p) + \frac{\beta E}{RT_p^2}$$

$$\frac{-\beta E}{RT_p^2} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) f'(\alpha_p)$$

Prenent logaritmes i definint la següent constant:

$$C = \frac{RK_0}{E} + f'(\alpha_p)$$

es pot escriure una relació entre la temperatura del pic del procés de cristal·lització, T_p , a diferents velocitats d'escalfament, β , i l'energia aparent d'activació del procés:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \ln(C)$$

Expressió que permet calcular l'energia aparent d'activació, E , doncs si hom representa gràficament $\ln(\beta/T_p^2)$ en funció de $1/T_p$ per a les diferents temperatures de pic, obtingudes a diferents velocitats d'escalfament, el comportament és lineal amb un pendent de valor $(-E/R)$. La ordenada a l'origen correspon aproximadament a $\ln(RK_0/E)$ doncs el terme en $\ln(f'(\alpha_p))$ val aproximadament zero, d'aquesta forma també hom pot determinar el factor preexponencial K_0 .

b) Mètode de Ozawa

Resultats similars, als del mètode de Kissinger, en l'energia aparent d'activació s'obtenen en aplicar el mètode de Ozawa. Aquesta es basa en la següent equació (Ozawa, 1965):

$$\ln(\beta) = -\frac{E}{RT_p} + \ln(ct)$$

Aquesta equació es pot obtenir a partir de la següent integral:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^T K(T) dT \approx \frac{K_0 R}{\beta E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

expressió que aplicada a la fracció transformada en el màxim del pic, α_p , dóna:

$$g(\alpha_p) = \frac{k_0 R T_p^2}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right)$$

llavors, prenent com a gairebé constant el terme

$$C \approx \frac{g(\alpha_p)}{K_0 RT_p^2}$$

i prenent logaritmes s'obté l'equació inicial. En aquest mètode hom representa $\ln(\beta)$ en funció de $1/T_p$, i el pendent val $-E/R$.

c) Llei d'Arrhenius en mesures isoterms

En experiències realitzades mantenint la mostra a una determinada temperatura també es pot determinar la energia aparent d'activació del procés, suposant que es compleix una llei de tipus Arrhenius:

$$\frac{1}{t_p} = \frac{1}{t_0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

on t_p és el temps en que s'assoleix el mínim del pic de cristal·lització. Conseqüentment, representant $\ln(1/t_p)$ com a funció de $1000/T$ s'obté un pendent de valor $-E/R$. Cal remarcar que el factor $1/t_0$ no coincideix amb K_0 .

La relació temperatura-temps en règim isoterm compleix:

$$t_1 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) = t_2 \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right)$$

on t_1 és el temps que cal per a cristal·litzar una determinada fracció de material a la temperatura T_1 , i t_2 és el temps necessari per a cristal·litzar la mateixa fracció de material a la temperatura T_2 .

d) Mètode dels múltiples escombrats

El mètode diferencial dels múltiples escombrats permet la determinació de l'energia aparent d'activació (tant per a experiències isoterms com per a experiències no isoterms) sense el coneixement previ del mecanisme de reacció que regeix la cristal·lització (Carroll, 1972). Donat que l'equació cinètica fonamental es pot escriure de la següent forma:

on la constant de l'equació val $\ln|K_0 f(\alpha)|$.

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E}{RT} + ct.$$

Si suposem que la funció $f(\alpha)$ només depen de la fracció transformada i no en depen de la història tèrmica de l'aliatge, i per tant, de la temperatura, hi haurà un comportament lineal de $\ln(d\alpha/dt)$ respecte $1/T$ per a un valor fix de α . El pendent serà el quocient $-E/R$ i l'ordenada a l'origen $\ln|K_0 f(\alpha)|$.

Determinació del mecanisme de reacció entre els diferents models existents

A l'equació cinètica fonamental, la informació sobre quin és el mecanisme que regeix la reacció es troba expressada a la funció $f(\alpha)$. Si coneixem l'energia d'activació del procés, és possible separar la dependència de $d\alpha/dt$ i de α amb T . N'hi ha prou amb reescriure l'expressió emprada en el mètode dels múltiples escombrats.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E}{RT} = \ln|K_0 f(\alpha)|$$

on tots dos membres només depenen de α .

Conseqüentment, la representació gràfica dels valors experimentals de $\ln|K_0 f(\alpha)|$ en funció d'alguna expressió en α (la funció emprada habitualment és $\ln(1-\alpha)$) permet, tant en experiències isoterms com no isoterms) la determinació del mecanisme de reacció per comparació amb corbes patró dels diferents models existents.

Els diferents models existents a la bibliografia es poden caracteritzar indicant la forma analítica que els regeix tant en forma diferencial, $f(\alpha)$, com en forma integral:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

La figura 4.1.1.4.2. mostra la representació de $\ln(f(\alpha))$ com a funció de $-\ln(1-\alpha)$ per a diferents models. Dels diferents

models, a continuació es remarquen només alguns dels més habituals a la bibliografia:

Models per a les reaccions governades per mecanismes de difusió

Difusió unidimensional (D1): equació de Tamman (Wagner, 1948)

$$g(\alpha) = \alpha^2 \quad f(\alpha) = \alpha^{-1}$$

Difusió bidimensional (D2): equació de Valensi (Valensi, 1935)

$$g(\alpha) = (1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha \quad f(\alpha) = |\ln(1-\alpha)|^{-1}$$

Difusió tridimensional (D3): equació de Ginstling-Brounshstein (Carter, 1961a-b)

$$g(\alpha) = (1-\frac{2}{3}\alpha) - (1-\alpha)^{2/3} \quad f(\alpha) = -((1-\alpha)^{-1/3}|\ln(1-\alpha)|)^{-1}$$

Models per a reaccions governades per mecanismes propagacionals (Séstak, 1971):

Model de Polanyi-Wigner (R1):

$$g(\alpha) = \alpha \quad f(\alpha) = \alpha^0$$

Model de contracció cilíndrica (R2):

$$g(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{-1/2} \quad f(\alpha) = (1-\alpha)^{-1/2}$$

Model de contracció esfèrica (R3):

$$g(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad f(\alpha) = (1-\alpha)^{2/3}$$

Models per a reaccions controlades per nucleació i creixement

Llei exponencial:

$$g(\alpha) = \ln(\alpha^n) \quad f(\alpha) = \alpha$$

Equació de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeév (JMAE) (J_n): (Avrami, 1939-40-41) (Erofeév, 1946) (Johnson, 1939).

on n és l'exponent de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeév.

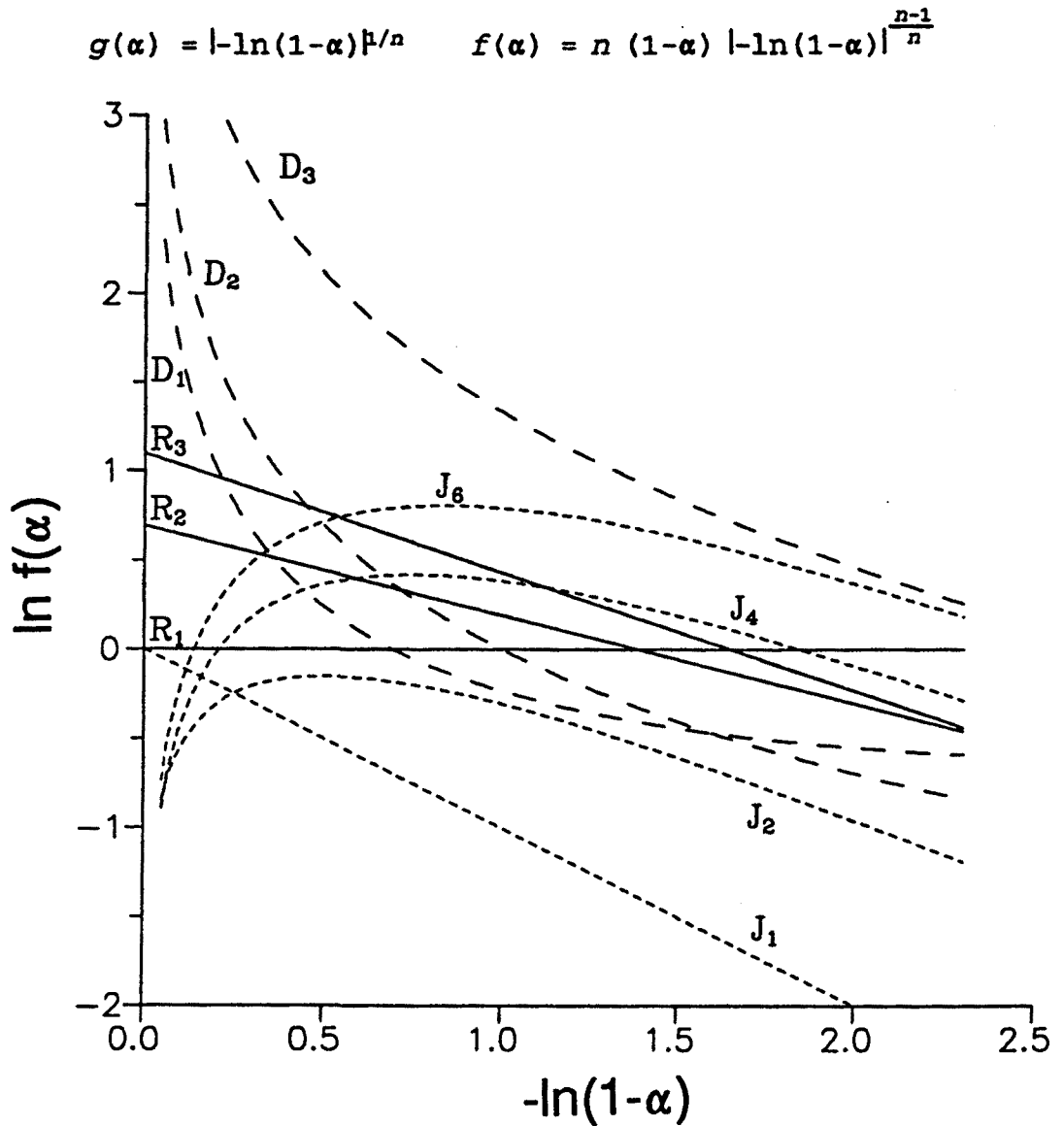


Figura 4.1.1.4.2. Representació de $\ln(f(\alpha))$ versus $-\ln(1-\alpha)$ per a diferents models de $f(\alpha)$.

L'exponent n de JMAE és fàcilment calculable aprofitant els resultats de les experiències isoterms, doncs es compleix la relació:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = n \ln(t) + n \ln(K)$$

llavors, representant $\ln(-\ln(1-\alpha))$ com a funció de $\ln(t)$ hom pot obtenir una recta de pendent n .

Tots aquests models es poden expressar de forma global mitjançant: (Séstak, 1971)

$$f(\alpha) = \alpha^n (1-\alpha)^n |-\ln(1-\alpha)|^p$$

També és possible que en el procés de cristal·lització hi intervinguin simultàniament diferents factors, i que durant aquest es produeixin canvis en els mecanismes de cristal·lització. Aquests casos es poden tractar com una generalització de l'equació de JMAE (Germain, 1979):

$$-\ln(1-\alpha) = \sum_i \lambda_i t^{n_i}$$

on els coeficients λ_i depenen dels paràmetres que caracteritzen els diferents factors que hi intervenen a la cristal·lització. Cada etapa de la cristal·lització vindrà regida pel terme $\lambda_i t^{n_i}$ que predomini sobre els altres.

Corbes TTT (transformació-temperatura-temps) i THRT (transformació-velocitat d'escalfament-temperatura)

Per a estudiar les transformacions cinètiques en els processos de cristal·lització sovint s'utilitza la representació gràfica de corbes TTT i THRT, que proporcionen informació que relaciona el grau de cristal·lització amb la temperatura, el temps i la velocitat d'escalfament, β . Hom pot trobar molta informació sobre aquest tipus de corbes a: (Clavaguera-Mora, 1992) (Otero, 1991) (Calventus, 1994). La figura 4.1.1.4.3. en mostra la forma general d'aquestes corbes:

a) Condicions isoterms

En règim isotèrmic, $K(T)$ és constant, i és possible integrar de forma senzilla l'equació cinètica fonamental:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha)$$

obtenint-se:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t K(T) dt = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t$$

on per a $K(T)$ s'adopta l'expressió de tipus Arrhenius.

b) Condicions d'escalfament continuat

En règim d'escalfament continu, amb $\beta = dT/dt = \text{ct.}$, hom pot reescriure l'equació cinètica fonamental així:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K(T) dt = K(T) \frac{dt}{dT} dT = \frac{1}{\beta} K(T) dT$$

a partir d'aquesta expressió es pot arribar a:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{K_0 R}{\beta E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

c) Obtenció de les corbes TTT i THRT conegut el mecanisme de reacció

És possible determinar les corbes TTT i THRT conegut el model cinètic $f(\alpha)$, o la seva expressió integral $g(\alpha)$, que descriu el mecanisme de cristal·lització de la mostra.

Efectivament, la substitució directa de $g(\alpha)$ dins les equacions abans escrites proporciona per a una fracció cristal·litzada α determinada, una relació entre (α, T, t) o (α, β, T) a cada cas, fet que permet el càlcul d'ambdues corbes.

corbes TTT $g(\alpha) = \text{constant} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t$

corbes THRT $g(\alpha) = \text{constant} = \frac{K_0 R}{\beta E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

d) Corbes TTT i THRT sense coneixement previ del mecanisme de reacció

Sovint, les reaccions que tenen lloc a una mostra són complexes, formant-se i/o descomposant-se diferents fases de forma simultània durant el procés de cristal·lització.

El registre obtingut amb el calorímetre mostra el solapament dels diferents processos que hi intervenen, no sent d'aquesta forma possible deduir quin és el model cinètic que regeix la cristal·lització. Tanmateix, és possible construir les corbes TTT i THRT realitzant numèricament la integral:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{K_0 f(\alpha)}$$

emprant (en el cas de l'escalfament continu) la identitat següent:

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{k_0 f(\alpha)} = \int_0^T \frac{\exp(-E/RT)}{\beta} dT$$

On el membre de la dreta d'aquesta igualtat pot ser completament avaluat. Realitzant numèricament aquesta integral hom pot obtenir les corbes TTT i THRT.

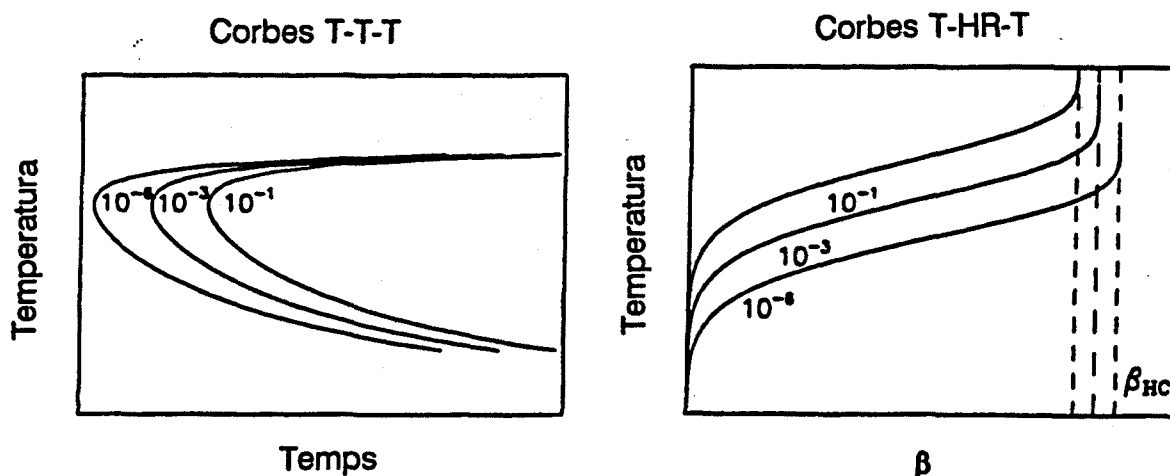


Figura 4.1.1.4.3: Corbes TTT i THRT corresponents a la cristal·lització d'un material. (Clavaguera-Mora, 92).

4.2. Difracció de raigs X.

Les interaccions dels raigs X amb la matèria es poden agrupar en dos tipus de fenòmens: d'absorció i de dispersió. En el present estudi s'empra la difracció de raigs X amb els centres de dispersió atòmics.

Una propietat fonamental de totes les ones és que es difracten en trobar un obstacle, i aquest efecte és més pronunciat quan la grandària de l'obstacle és comparable a la longitud d'ona. Això és cert per a electrons, neutrons i raigs X; i com que tots ells tenen longituds d'ona comparables a les dimensions atòmiques, és possible explorar els diagrames de difracció d'ones que interaccionen amb els àtoms i que tenen una longitud d'ona comparable amb els espaiats atòmics (10^{-10}m). La disposició dels centres de dispersió en el material dóna lloc a fenòmens d'interferència entre feixos de raigs X dispersats pels àtoms, que són la base de la tècnica de raigs X.

Partint de la teoria clàssica de dispersió de Thomson, i considerant una distribució d'àtoms no puntuals ocupant posicions reticulars a una xarxa cristal·lina, (amb una densitat de càrrega electrònica entorn del nucli), s'arriba a la coneguda llei de Bragg. Aquesta llei, que és fàcilment deduïble imposant que:

.La interferència entre els feixos reflexats per un conjunt de plans separats una distància d sigui constructiva.

.Els raigs X han de ser reflexats especularment pels àtoms de cadascun dels plans.

La condició de Bragg relaciona la longitud d'ona dels raigs X incidents, λ , que experimenten una dispersió elàstica amb l'espaiat, d_{hkl} , interplanar corresponent a la família de plans (hkl) , i amb la inclinació d'incidència θ del feix respecte aquesta família de plans.

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

amb n enter.

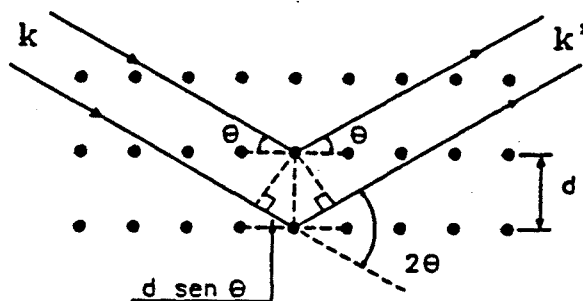


Figura 4.2. Llei de Bragg per a la difracció de raigs X per a un conjunt de plans del cristall.

D'aquesta manera, els màxims d'intensitat difractada es restringeixen a les direccions que satisfan la condició de Bragg.

4.2.1. Difracció de pols

La difracció de pols és una tècnica que permet la detecció dels diferents pics de difracció. En aquesta tècnica es fan incidir els raigs X sobre la mostra en forma de pols. L'efecte és el mateix que s'obtidria variant la direcció de la radiació incident en totes les possibles orientacions.

El formalisme matemàtic de la difracció de pols ve donat per les equacions de Laue, que permeten fer una senzilla construcció geomètrica per a visualitzar els vectors d'ona de la radiació incident. Aquesta construcció s'anomena esfera d'Ewald. Se suposa que el cristall està compost d'objectes idèntics disposats en punts, R , d'una xarxa de Bravais, i actuen com a centres de dispersió de raigs X. Els pics de difracció queden determinats fixant el vector d'ona incident. La figura 4.2.1. mostra la construcció d'Ewald.

4.2.2. Descripció equip

Els raigs X són produïts per la interacció d'electrons amb un blanc metàl·lic. Aquests electrons són emesos per un filament escalfat per efecte Joule i accelerats per un camp elèctric creat mitjançant una diferència de potencial V , entre el càtode (filament) i l'ànode (blanc metàl·lic). De l'energia cinètica dels electrons, només una petita part ($< 1\%$) es transforma en raigs X, la resta es disipa en forma de calor, això implica la necessitat d'un sistema de refrigeració sobre l'ànode. L'espectre característic de l'emissió de raigs X està lligat amb els àtoms del blanc, i les línies d'emissió utilitzades a la difracció de raigs X són: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, i $K\beta$.

Els difractogrames de raigs X mostrats en aquest treball han estat realitzades als serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, pel Sr Xavier Alcobé. L'anàlisi s'ha realitzat amb un difractòmetre vertical amb monocromador i anticàtode de coure. Els raigs X emprats corresponen a la línia d'emissió $K\alpha$ del coure, amb una longitud d'ona de $1,5405 \text{ \AA}$. La detecció de la intensitat difractada s'ha realitzat mitjançant un únic detector semiconductor que escombra els diferents angles.

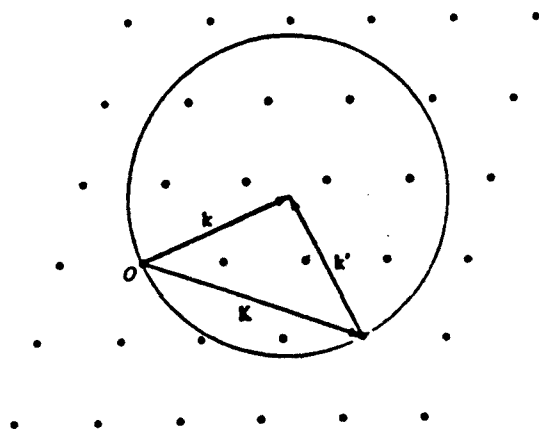


Figura 4.2.1. Construcció d'Ewald.

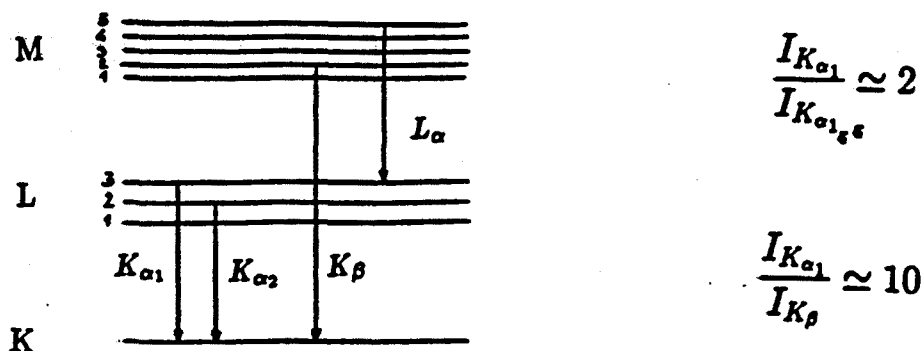


Figura 4.2.2. Esquema de les línies característiques més intenses.

4.2.3. Aplicacions al present estudi

Identificació de fases cristal·lines

A partir de les distàncies interplanars observades es poden identificar les fases cristal·lines presents, és a dir, les diferents ordenacions dels àtoms de la xarxa.

Tot material cristal·lí té un espectre de difracció característic. Per tant, emprant un fitxer o programari podem identificar el material a partir del seu difractograma sense necessitar altre tipus d'anàlisi. Evidentment, un material pot estar format per diverses estructures cristal·lines, les quals poden tenir pics de difracció comuns, fet que pot dificultar la determinació de les fases presents. El fitxer més utilitzat és el JCPDS que conté fitxes de més de quaranta mil estructures cristal·lines.

En el cas d'un material amorf, no hi ha formació de pics clarament definits, en no haver dins el material una estructura ordenada a llarg abast, sino l'aparició únicament d'halos difusos de difracció.

Determinació del domini coherent de difracció

En el procés d'aliat mecànic s'indueix, usualment, una disminució en la grandària dels grans cristal·lins.

Conseqüentment, existiran famílies de plans que formaran angles amb la radiació incident lleugerament diferents a l'angle de Bragg corresponent a una difracció ideal (grandària de gra molt gran). La radiació reflexada per a angles propers a l'ideal no s'anul·la, observant-se un eixamplament i una disminució de l'amplitud del pic de difracció.

Per a la determinació del domini coherent de difracció, D , s'empra l'equació de Scherrer (Guinier, 1964), que relaciona D amb l'amplada a mitja alçada del màxim de difracció, β , la posició angular del màxim de difracció, θ , i la longitud d'ona dels raigs X, λ .

$$D = 0,9\lambda / (\beta \cos\theta)$$

Determinació dels paràmetres de xarxa

La coneixença dels paràmetres de xarxa d'un determinat material és important perquè hi ha magnituds físiques que en depenen. A partir de la posició dels màxims de difracció, i emprant la llei de Bragg es poden determinar les distàncies interplanars i , per tant, els paràmetres de la xarxa fent la mitjana de tots els màxims de difracció emprats en el càlcul.

Determinació del vector d'ona diferència

El vector d'ona diferència, K , entre els vectors d'ona incident, k , i el vector d'ona difractat, k' , es pot calcular emprant la posició del màxim del pic de difracció amb la següent expressió:

$$K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

4.3. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

La microscòpia electrònica de rastreig (Thorton, 1968) (Everhart, 1972) és una tècnica experimental que ens permet la visualització directa de superfícies de mostres rugoses amb un alt poder de resolució i estudiar-ne la seva morfologia i microestructura. És precisament en aquest fet on es troba la diferència fonamental amb el microscopi òptic que té una profunditat de camp limitada per a grans augments que fan impossible l'estudi de superfícies rugoses, també es diferencia del microscopi electrònic de transmissió convencional en que aquest no ens permet treballar directament sobre superfícies sòlides, i a més a més, presenta problemes a l'hora de fabricar rèpliques i d'interpretar les imatges resultants.

En el microscopi electrònic de rastreig es projecta un feix d'electrons sobre la superfície de la mostra a observar, aquests electrons en generen una altra, anomenats electrons secundaris i l'emissió de raigs X a l'excitar electrons profunds dels àtoms del material. Són aquests electrons secundaris els que es recullen en un detector formant-se finalment la imatge de la superfície de la mostra sobre una pantalla de raigs catòdics. Altre forma de construir la imatge és a partir dels electrons rebotats contra la superfície de la mostra (electrons retrodispersats) encara que això no és el més habitual i no és el mètode emprat en el present treball. Evidentment, la mostra es carrega elèctricament, però aquesta càrrega s'elimina per conducció. Els electrons secundaris, els retrodispersats i els raigs X emesos són recollits per sensors diferents proporcionant informació complementària sobre la mostra.

L'anàlisi de la distribució espectral de l'energia dels raigs X dispersats permet determinar la composició local o global de la mostra. La radiació X ve determinada per tres paràmetres: intensitat, energia dels fotons i direcció definida pel vector d'ona. L'energia dels raigs X emesos pels àtoms excitats és característica de cada element atòmic. A més, el nombre de fotons emesos per unitat de temps en un determinat element està relacionada amb la concentració d'aquest en la mostra. Sobre la mostra que s'utilitza per aquest anàlisi es deposita superficialment una fina capa de carboni, ja que en ser un bon

conductor de l'electricitat, permet descarregar elèctricament la mostra. A les figures següents es mostren, esquemàticament, les parts de que consta un microscopi electrònic de rastreig.

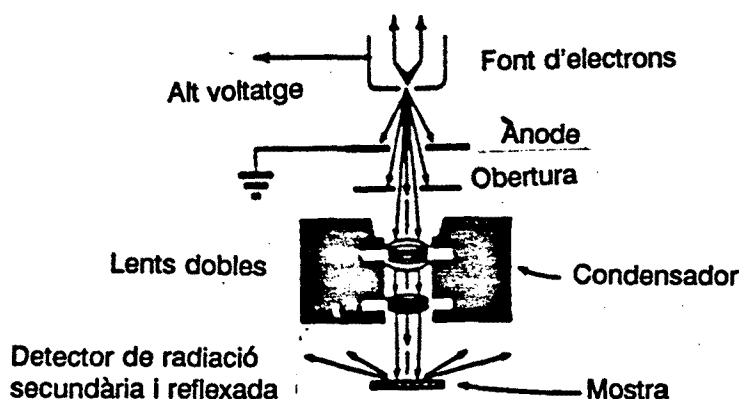


Figura 4.3.1. Parts d'un equip de SEM.

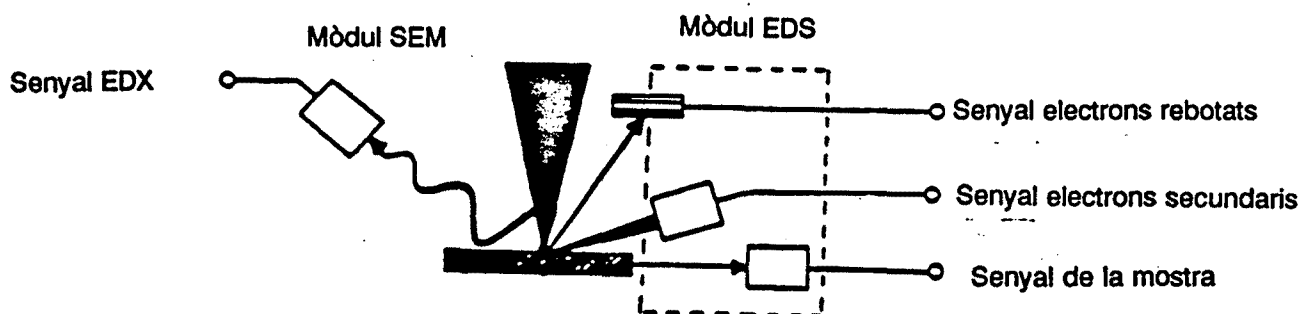


Figura 4.3.2. Detectors dels electrons secundaris i retrodispersats i mòdul de microanàlisi de raigs X.

El feix d'electrons és produït termoiónicament per un filament incandescent, generalment de tungstè, encara que alguns microscopis empen un de L_2B_6 de més poder emisor. Els electrons emesos s'acceleren mitjançant un alt voltatge, generalment entre 1 i 40 KV, cap a l'ànode que disposa d'una obertura per on surt un feix d'electrons d'alta velocitat. Aquest feix es enfocat punt a punt sobre la superfície en observació de la mostra per la part del microscopi anomenada condensador. Aquest, és compost

habitualment per un parell de lents magnètiques variables, que s'ajusten adaptant-se a la distància variable del microscopi a la que es troben les parts de la mostra que es pretén observar.

Un sistema de detectors recull els electrons secundaris generats, formant la imatge de la superfície de la mostra sobre una pantalla de raigs catòdics. Tots els elements del microscopi, inclosa la mostra, es troben a l'interior d'una columna a la que es practica un buit elevat (10^{-6} torr), generalment obtés per una bomba difusora d'oli o una turbomolecular, per a no pertorbar la trajectòria dels electrons en travessar el microscopi.

Tots els microscopis de rastreig ofereixen la possibilitat d'orientar la mostra en observació, fet que permet estudiar millor la seva morfologia.

4.3.1. Equips utilitzats

En les experiències realitzades en el present estudi en electrons secundaris, s'ha utilitzat el microscopi DSM 960A de la casa Zeiss, que pertany al Servei de Microscòpia de la UdG. Les seves principals característiques són:

Potencial d'acceleració: 1-30 kV.

Filament de tungstè

Màxima resolució: 35 Å

Distància de treball: entre 4 i 35mm.

En el nostre cas hem treballat a una distància de 12mm i amb un potencial d'acceleració de 15 KV.

Per a les observacions en electrons retrodispersats i de raigs X emesos (EDX) s'ha utilitzat el mateix microscopi electrònic amb una microsonda de raigs X. Link ISIS L200 B. Les seves principals característiques són:

Ressolució: 135 eV

Detector: Silici

Finestra ultrafina de berilè

Elements químics detectables: de número atòmic igual o superior a 6 (C).

4.4. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

La microscòpia electrònica de transmissió permet l'observació directa, sobre una superfície fluorescent, de la imatge formada pels electrons que travessen una fina capa del material a observar. En el present estudi s'ha utilitzat per a constatar la presència de fases cristal·lines i/o amorfes en les mostres a caracteritzar.

La part superior d'un microscopi electrònic de transmissió és similar a la d'un microscopi electrònic de rastreig. Està formada per la font emisora d'electrons, (filament i voltatge d'acceleració), i pel condensador, encarregat de focalitzar el feix sobre la mostra. La diferència radica en que el potencial de treball del microscopi de transmissió oscil·la entre 25 i 500 KV o més, per a assolir que els electrons travessin la mostra. A la figura 4.4. es mostra un esquema de les diferents parts que componen un microscopi electrònic de transmissió.

Un cop atravesada la mostra, els electrons passen per una sèrie de lents magnètiques encarregades d'ampliar i enfocar la imatge de la mostra sobre una placa fluorescent, sensible als electrons, situada a la base de la columna que constitueix el microscopi. Aquesta part intermèdia, té l'estructura típica d'un microscopi de llum transmesa, és a dir, objectiu i projector. A més, es disposa d'una altra lent magnètica intermèdia, i també de dues obertures variables: una d'objectiu i una de difracció. L'obertura d'objectiu, en detenir part dels electrons que travessen la mostra, augmenta el contrast amb que la imatge es visualitza a la pantalla. Generalment hi ha una sèrie d'obertures per a assolir les condicions de visió idònies per a la mostra en estudi. L'altre obertura, anomenada de difracció, que se situa en un pla focal intermedi de la columna del microscopi, i que permet seleccionar un àrea determinada de la mostra, per a realitzar posteriorment la difracció d'aquesta.

Hi ha dos mètodes per a realitzar l'observació d'una mostra a través d'un microscopi electrònic de transmissió. L'observació directa, en camp clar, i l'observació indirecta, en camp obscur. En l'observació directa, són els electrons menys difractats els que formen la imatge de la mostra, mentre en l'observació en camp

fosc, el feix incideix sobre la mostra amb una determinada inclinació, θ , i només travessen l'obertura de l'objectiu els electrons difractats a angles propers a θ .

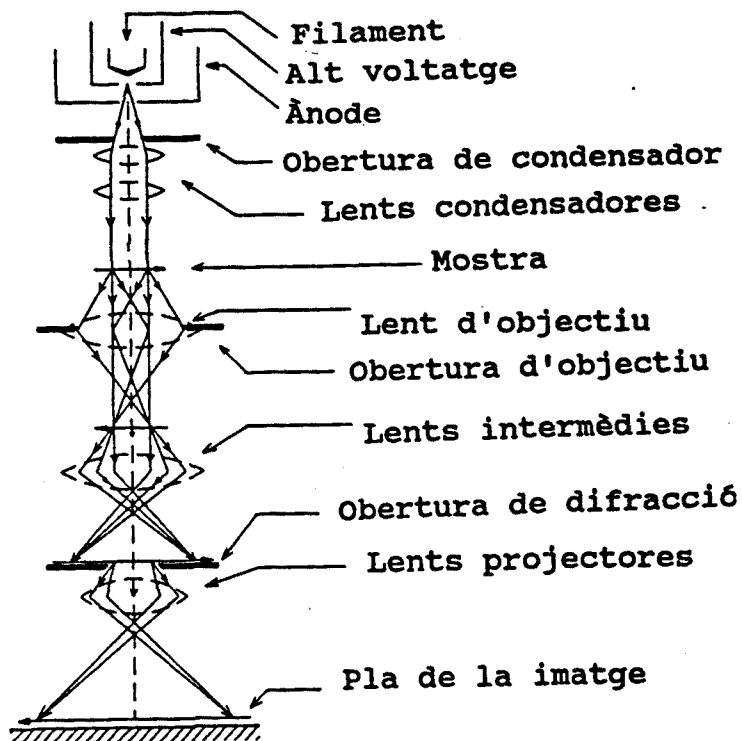


Figura 4.4. Esquema d'un microscopi electrònic de transmissió.

En la realització d'aquest treball s'ha emprat un microscopi electrònic de transmissió Hitachi H-800 dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona. A continuació es detallen algunes de les principals característiques d'aquest equip.

Potencial d'acceleració: de 35 a 200 KeV.

Màxima resolució: 0,204 nm en línia

0,55 nm en punts

Longitud de càmera per a la difracció: entre 0,4 i 2m.

4.5. Espectroscòpia Mössbauer

L'espectroscòpia és una branca de la físico-química que té per objecte l'estudi de les propietats físiques i químiques de la matèria mitjançant l'anàlisi de l'espectre de les radiacions. Hi ha diverses tècniques d'anàlisi espectroscòpic (Raman, infraroig, Mössbauer, etc) basades en l'emissió o absorció ressonant de radiació, fonamentalment electromagnètica, per part de la matèria. En el present estudi s'empra l'anomenada espectroscòpia Mössbauer. Va ser R.L. Mössbauer qui observà l'absorció ressonant sense retrocés en Ir l'any 1957 (Mössbauer, 1958). Aquest efecte, anomenat efecte Mössbauer, ens permet fer algunes mesures de les relativament dèbils interaccions entre els nuclis i els electrons de l'entorn, ja que les freqüències absorbides o emeses són característiques de l'element estudiat.

4.5.1. Absorció ressonant i fluorescència

Un àtom que es troba en un estat electrònic excitat pot tornar a l'estat no excitat emetent un fotó que transporti l'excés d'energia. Aquest fotó pot ser absorbit per un segon àtom del mateix tipus quedant, aquest darrer, en un estat electrònic excitat. La consegüent desexcitació, amb l'emissió d'un nou fotó no té necessàriament la direcció i sentit inicials. En un procés real, en què voldrem identificar un element o un compost, tindrem un nucli que es desexcita donant fotons d'una energia ben definida, i aquests fotons els emprarem per a excitar els nuclis a identificar.

Hi ha un cert paralelisme entre les absorcions ressonants atòmiques i nuclears. El decaïment primari de la majoria dels nucleons radiactius provoca nuclis fills en un estat altament excitat. Aquest nucli fill es desexcita emetent fotons de raigs γ en forma de cascada fins a l'assoliment d'un estat estable. Hi ha una clara analogia amb la desexcitació electrònica, la principal diferència és el valor molt més gran de les energies que intervenen en les transicions nuclears.

En l'anàlisi podem emprar el principi d'incertesa de Heisenberg. La incertesa en el temps de vida de l'estat excitat ve donat per la seva vida mitjana τ , i la incertesa en l'energia

ve donada per l'amplada a mitja alçada, E_m , de la distribució estadística de l'energia.

$$E_m \tau \geq \frac{h}{2\pi}$$

on $h = \hbar/2\pi$ és la constant de Planck.

Les energies tèrmica i de retrocés nuclear poden afectar a la distribució energètica dels raigs γ (Metzger, 1959). Si tenim un nucli de massa m_n en un estat excitat d'energia E que es mou amb una velocitat v_n en la direcció d'emissió dels raigs γ . L'energia de l'estat estable en repòs és:

$$E + \frac{1}{2}m_n v_n^2$$

I si (v_n+v) és la velocitat del nucli després de l'emissió d'un raig γ d'energia E_γ , aplicant la conservació de l'energia obtenim:

$$E + \frac{1}{2}m_n v_n^2 = E_\gamma + \frac{1}{2}m_n (v_n+v)^2$$

és a dir,

$$E_\gamma = E - \frac{1}{2}m_n v^2 - m_n v v_n = E - E_R - E_T$$

on E_R és l'energia cinètica de retrocés i E_T l'energia tèrmica o Doppler.

Per altra banda, el moment també es conserva

$$m_n v_n = m_n (v_n+v) + \frac{E_\gamma}{c}$$

El resultat que s'obté és que la distribució estadística d'energies dels raigs γ emesos està desplaçada de la veritable energia de l'estat excitat un terme $-E_R$ i l'amplada ve donada per una distribució gaussiana d'amplada $2E_T$.

4.5.2. Efecte Mössbauer

L'efecte Mössbauer té la particularitat de permetre no tenir en compte els efectes destructius de les energies tèrmica i de retrocés. L'energia de retrocés és molt més petita que l'energia química de lligam. L'efecte Mössbauer consisteix en l'absorció o emissió ressonant de raigs γ en una matriu sòlida evitant els efectes tèrmics i de retrocés, obtenint-se una distribució energètica fixada pel principi d'incertesa de Heisenberg. Si anomenem f a la fracció de retrocés lliure, podem escriure la següent expressió:

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle A^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right)$$

on $\langle A^2 \rangle$ és l'amplitud quadràtica mitja de les oscil·lacions dels nuclis en la direcció dels raigs γ . La forma exacta de $\langle A^2 \rangle$ depèn de les vibracions de la xarxa. Si emprem com a model d'aquestes vibracions el de Debye podem determinar la dependència de f amb la temperatura (Frauenfelder, 1962), l'expressió que s'obté finalment és:

$$f = \exp\left(\frac{6E_R}{kT_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \int_0^{T_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}\right]\right)$$

on T_D la temperatura de Debye. Per a temperatures baixes, quan $T \ll T_D$,

$$f \approx \exp\left(\frac{-E_R}{kT_D} \left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{T_D^2}\right]\right)$$

4.5.3. Espectre Mössbauer

L'espectre Mössbauer dóna una relació entre la intensitat del feix de raigs γ transmesos i la velocitat de l'efecte Doppler entre la font i l'element absorbent.

Les línies corresponents a l'absorció s'obtenen aplicant el principi d'incertesa a l'energia. La distribució de la radiació de la font sense retrocés la podem expressar com:

$$N(E) dE = f \frac{E_m}{2\pi} \frac{dE}{(E-E_\gamma)^2 + (E_m/2)^2}$$

on $N(E)$ és la probabilitat que l'energia estigui compresa entre E i $E+dE$. Anàlogament introduïm $\sigma(E)$ que és la secció transversal per absorció ressonant.

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(E_m/2)^2}{(E-E_\gamma)^2 + (E_m/2)^2}$$

on σ_0 és una constant nuclear anomenada secció transversal d'absorció, que s'expressa com:

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar/c}{E_\gamma}\right)^2 \frac{2I_1+1}{2I_2+1} \frac{1}{1+\alpha}$$

on I_1 i I_2 són els nombres quàntics d'espín nuclear dels estats excitat i estable, i α és un factor de conversió interna dels raigs X.

4.5.4. Isòtops Mössbauer

Per saber si la ressonància Mössbauer serà fàcilment observable o no cal conèixer si es compleixen els següents requisits: (Gibb, 1975)

- a) L'energia dels raigs γ ha d'estar compresa entre 10 i 150 keV (perquè f i σ_0 decreixin si E_γ augmenta).
- b) La vida mitjana del primer estat excitat ha d'estar compresa entre 1 i 100 ns.
- c) Per a detectar bé els raigs γ , el factor de conversió interna α hauria de ser més petit que 10.
- d) L'isòtop en l'estat estacionari hauria de ser estable i abundant en la natura.
- e) Hauria d'existir un precursor de llarga vida poblant l'estat excitat.

Malgrat aquestes restriccions, s'ha observat la ressonància Mössbauer en 83 isòtops de 44 elements diferents; la major part d'ells pesats, havent-hi almenys 100 ressonàncies diferents, des del ^{40}K fins al ^{243}Am . També hi ha elements amb més d'un isòtop, per exemple: Sm (^{147}Sm , ^{149}Sm , ^{151}Sm , ^{152}Sm , ^{153}Sm , ^{154}Sm); W (^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , ^{186}W).

4.5.5. Interaccions hiperfines

En els nuclis hi és present la interacció forta, però també hi ha interaccions electromagnètiques febles que provoquen corriments energètics en els nuclis detectables per espectroscòpia Mössbauer i que formen l'anomenada estructura hiperfina.

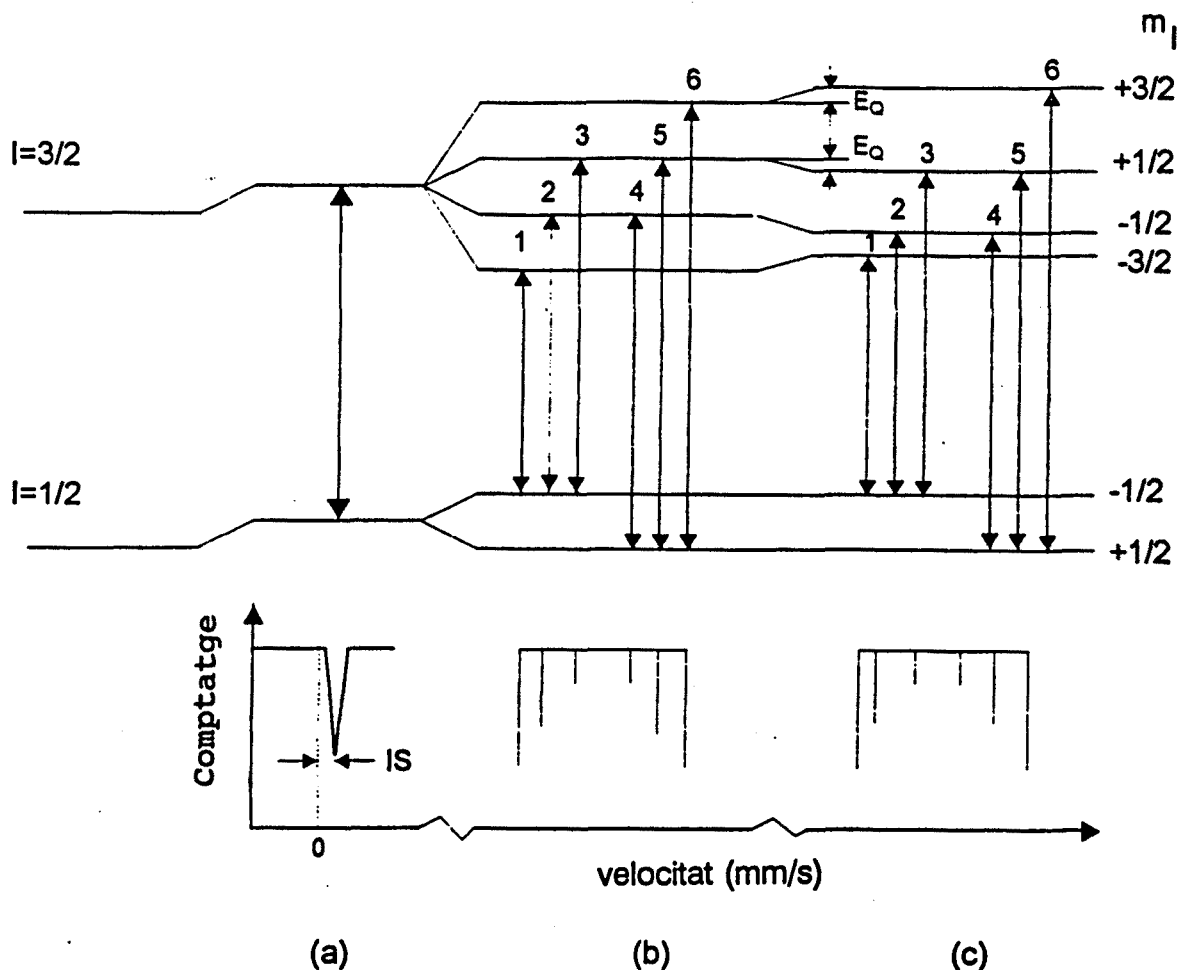


Figura 4.5.5. Efectes sobre els nivells energètics de ^{57}Fe deguts a: (a) corriments isomèrics, (b) camp magnètic i (c) camp magnètic i interaccions quadrupolars

4.5.5.1. Corriment isomèric (químic)

La grandària finita dels nuclis provoca una interacció entre les càrregues del nucli i els electrons. És convenient considerar els nuclis com si fossin partícules puntuals. L'energia de Coulomb integrada per a un electró de càrrega $-e$ que es mou en el camp creat per un nucli puntual de càrrega $+Ze$ ve donada per

$$E_0 = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \psi^2 \frac{dr}{r}$$

on ϵ_0 és la permitivitat del buit, r la distància radial i $-\psi^2$ la densitat de càrrega de l'electró en una unitat de volum.

Un espectre Mössbauer mesura la diferència d'energies entre les transicions nuclears de la font i de l'absorbent. Sovint n'hi ha prou emprant la següent expressió simplificada,

$$\delta = B (|\psi_s(0)_1|^2 - |\psi_s(0)_2|^2)$$

on B és una constant, δ és el corriment isomèric químic, els subíndexs 1 i 2 indiquen diferents entorns químics, i $|\psi_s(0)|^2$ és la densitat de l'electró s en el nucli, i no la densitat de l'electró s en el sentit químic formal.

La freqüència aparent del fotó emès ve donada per la següent expressió de l'efecte Doppler:

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{v}{c} \cos\alpha\right) \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$$

on ν_0 és la freqüència del nucli estacionari. En un moviment oscil·latori $\langle v \rangle = 0$ i només intervé el terme de segon ordre. $\langle v^2 \rangle$ augmenta amb la temperatura, i la ressonància Mössbauer en un absorbent es desplaça vers valors més negatius de la velocitat quan la temperatura augmenta.

Aquest efecte Doppler de segon ordre no es té en compte, habitualment, perquè si no es varia la temperatura la seva aportació als resultats obtinguts és una variació sistemàtica en totes les mesures.

4.5.5.2. Interaccions magnètiques hiperfines

En un experiment Mössbauer hi ha una transició entre un estat estable de nombre quàntic d'espín I_e i moment magnètic μ_e i un estat excitat d'espín I_{ex} i moment magnètic μ_{ex} . Sota l'acció d'un camp magnètic es compliran les següents equacions:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}$$

$$E_m = \frac{-\mu B m_z}{I} = -g\mu_n B m_z$$

on μ_n és el magnetó nuclear.

Hi ha sis línies donades per les transicions $\Delta m_z = 0, \pm 1$. El canvi en el signe del moment magnètic comporta una inversió relativa en els multiplets.

L'espectre Mössbauer resultant conté un cert nombre de línies de ressonància, però sempre tindrà un comportament simètric respecte el centroide.

4.5.5.3. Interaccions quadrupolars elèctriques

La interacció quadrupolar elèctrica en espectroscòpia Mössbauer és molt similar a la que hi ha en espectroscòpia ressonant quadrupolar nuclear.

Només els estats nuclears amb $I > (1/2)$ tenen un moment quadrupolar nuclear i per tant mostren un desdoblament hiperfí quadrupolar. El moment quadrupolar nuclear Q és una mesura de la desviació respecte de la simetria esfèrica de la càrrega nuclear, i s'expressa com:

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1) dv$$

on dv és l'element de volum que es troba a una distància r del centre del nucli formant un angle θ amb l'eix definit per l'espín nuclear.

La interacció entre el moment quadrupolar nuclear i l'entorn

electrònic del nucli ve expressat pel següent hamiltonià.

$$H = -\frac{1}{6} e \vec{Q} \cdot \nabla \vec{E}$$

on $\nabla \vec{E}$ és el gradient del camp elèctric del nucli i és una magnitud tensorial que es pot escriure com

$$\nabla_i E_j = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -V_{ij}$$

i podrem escriure el hamiltonià així

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{zz} I_x^2 + V_{yy} I_y^2 + V_{xx} I_z^2]$$

on I_x , I_y i I_z són operadors quàntics.

Si el tensor gradient del camp magnètic té simetria axial ($\chi=0$), els nivells d'energia venen donats per l'expressió

$$E_0 = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)]$$

Si la simetria és més petita que l'axial ($\chi \neq 0$, només en el cas $I=3/2$ es pot donar una expressió exacta, que és

$$E_0 = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \left[1 + \frac{\chi^2}{3}\right]^{1/2}$$

Mesurant $e^2 qQ$ i χ , les podem relacionar amb l'entorn químic del nucli ressonant.

Les interaccions magnètica i hiperfina quadrupolar també es poden presentar conjuntament, ambdues expressen una interacció direccional entre els nuclis i els seus entorns, no obstant els seus respectius eixos principals no tenen perquè ser necessàriament colineals.

4.5.5.4. Intensitat relativa de les línies

La intensitat d'una transició hiperfina particular entre els subnivells quantitzats és determinada per l'acoblament dels dos

moments angulars nuclears. La intensitat ve donada pel quadrat del coeficient Clebsch-Gordan corresponent.

$$I \propto \langle I_1 J - m_1 m | I_2 m_2 \rangle^2$$

on $m = m_1 - m_2$ i els subíndexs 1 i 2 corresponen a dos estats d'espín diferents.

4.5.6. Espectòmetres.

4.5.6.1. Detectors

La problemàtica experimental de l'espectroscòpia Mössbauer és el disseny i construcció d'un sistema de detecció que permeti la determinació dels corriments energètics. Coneixent el valor del corriment energètic podem avaluar la velocitat que ha de tenir la font radioactiva per tal que els fotons assoleixin aquestes energies. Per exemple, en el cas de fotons de 14,4 keV d'energia, la velocitat que ha de tenir la font radioactiva ha de ser de l'ordre de 1 mm/s.

Un espectòmetre està constituït per un detector de gas, un amplificador primari, un amplificador, una obertura (per a seleccionar l'energia dels fotons), i un dispositiu multicanal sincronitzat amb el moviment de la font radioactiva de tal forma que a cada canal li correspongui un corriment energètic diferent (dispositiu multiescala). La figura 4.5.6.1. és un esquema d'un sistema de detecció.

El moviment de la font radioactiva és periòdic, per tant en una oscil·lació completa obtenim els pics de ressonància dues vegades. Experimentalment, es contenen els fotons detectats d'una determinada energia i els corriments energètics es determinen a partir de l'aparició dels pics d'absorció. Cal que el comptatge sigui elevat per a poder determinar amb precisió l'amplada, la posició i la intensitat dels pics.

El detector usualment és del tipus proporcional de gas, i està constituït per una escorça cilíndrica, connectada a massa, i un fil central al qual s'aplica una diferència de potencial,

per exemple d'uns 1500 V, omplerta amb una barreja gasosa, per exemple He-CH₄. En aquest cas, l'He és ionitzat pels fotons, i com a conseqüència de la diferència de potencial és atret produint-se una descàrrega que es amplificada en dues etapes, mantenint-se en el procés la proporcionalitat entre l'energia del fotó i la de la descàrrega. En el dispositiu multicanal obtenim l'espectre associat a la font radioactiva emprada. Per exemple, en el cas del Fe la font radioactiva emprada habitualment és Co⁵⁷.

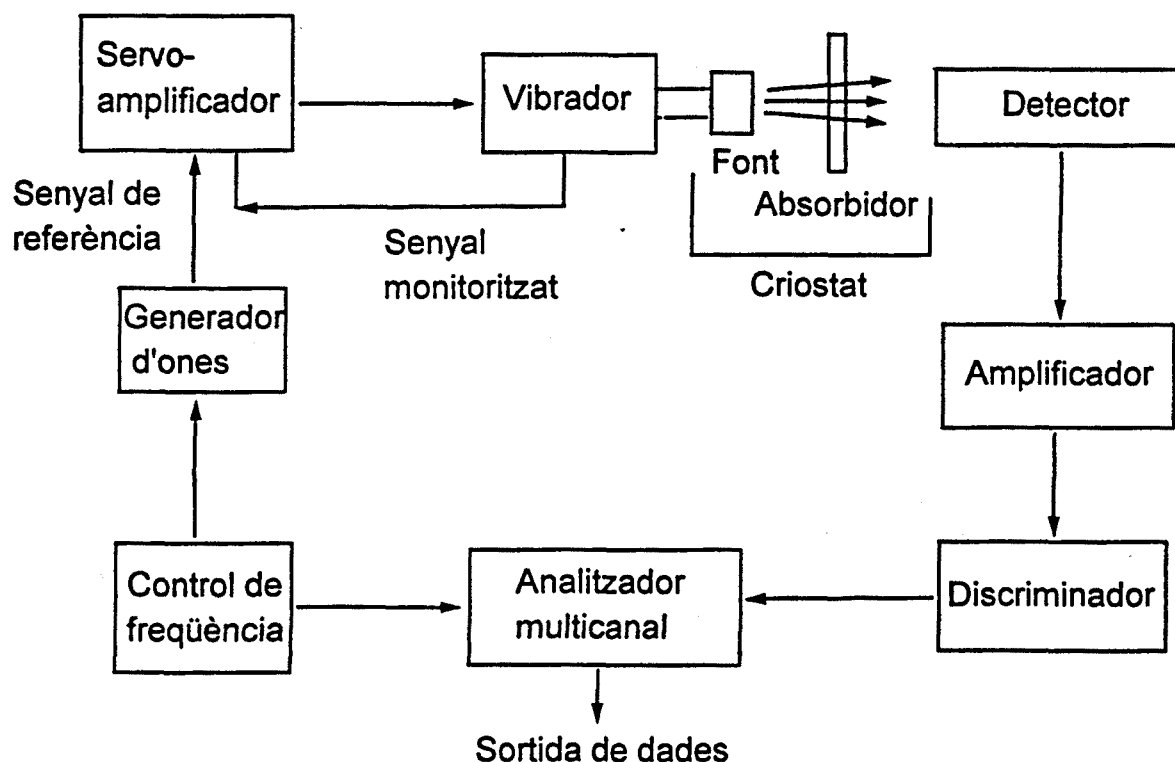


Figura 4.5.6.1.

4.5.6.2. Errors en les mesures

La mesura realitzada queda enregistrada com una funció de $I = I_0 \exp(-x)$, on x és el fons associat a qualsevol mesura de comptatge estadístic. La funció normalitzada és la de transmissió ja que els factors que influeixen en el seu valor són de molt difícil quantificació teòrica i depenen fortament de la geometria

les característiques de l'absorbent. S'observa un eixamplament i canvi de la forma de les línies tant d'emissió (font radioactiva) com d'absorció (absorbent) deguts per una banda a efectes d'estat sòlid com ara els camps interns, imperfeccions i impureses; i per altre a la grandària finita de la font, al gruix de l'absorbent i a la resolució finita de la velocitat de l'aparell.

Per a simplificar, considerarem que la línia natural d'emissió és del tipus lorentzià. Considerant que la font i l'absorbent tenen la mateixa amplada i per a un gruix infinitesimal.

Un altre problema és la impossibilitat de determinar la quantitat de Fe present en termes absoluts; en canvi el que si podem conèixer és en quina proporció estan presents les diferents fases o compostos de ferro.

El resultat és un conjunt de corbes lorentzianes associades corresponents als diferents àtoms de Fe de l'absorbent respecte de la font. Un espectre Mössbauer, en general, està format per un conjunt relativament gran de línies associades a les diferents transicions associades als diferents àtoms de Fe de l'absorbent.

4.5.6.3. Ajust i calibració

El procediment habitual d'ajust és la minimització de les distàncies al quadrat entre els valors experimentals i els valors teòrics calculats per a cada velocitat a partir de la corba teòrica que imposem, d'aquesta forma ajustem els diferents paràmetres per o obtenir la major concordància possible entre un espectre teòric i l'experimental. La funció que s'usa per tal de determinar el final del procés de minimització i que alhora ens proporciona un criteri de bondat de l'ajust és la funció χ^2 . Un bon criteri és la comparació del valor d'aquest paràmetre entre el nostre espectre desconegut i el d'un espectre d'un compost conegut amb una estadística similar. El problema pràctic principal és fer una deconvolució dels espectres superposats que permeti avaluar els paràmetres hiperfins. L'espectroscòpia Mössbauer ha estat realitzada a temperatura ambient emprant una font de 25mCi de ^{57}Co en una matriu de Rh.

L'espectre Mössbauer típic d'un material amorf com els obtinguts en el present estudi presenta línies molt més amples que les naturals del Fe, depenent de la distribució contínua o quasicontínua dels paràmetres hiperfins. Hi ha diferents mètodes per a determinar la funció de distribució $P(H)$ que dóna la probabilitat que tenen els diferents camps magnètics hiperfins. Les dades experimentals s'han ajustat amb els programes NORMOS (Brandt, 1983) (Brandt, 1990). Aquest inclou dos parts: DIST i SITE. El programa DIST és emprat per a ajustar l'espectre dels materials amorfs, i el programa SITE ajusta els subespectres de les mostres cristal·lines.

La molta mecànica produeix una pols amb una estructura heterogènia i composició dispersa durant el procés d'amorfització. Per això, cap de les distribucions de camp magnètic hiperfí habituals, del tipus gaussiana o pseudolorentziana, permeten reproduir l'espectre d'aquesta fase heterogènia. S'ha emprat un ajust mitjançant una distribució d'histogrames emprant el mètode de Huse-Rübarsch, introduint una correlació lineal entre el camp magnètic hiperfí i el corriment isomèric. Aquesta correlació permet, almenys parcialment, tenir en compte les possibles asimetries de la distribució (Le Caer, 1981).

