

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

Capítol 5

Estudi d'aliatges obtinguts per aliat mecànic

5.1. Obtenció d'aliatges per aliat mecànic

5.1.1. Aliatges estudiats

En el present treball hem escollit set aliatges per a ser analitzats. A la taula 5.1.1.1 s'indica el nom donat a cada aliatge, i la seva composició global repartida entre els components (elements o compostos) emprats com a precursors. Tots els aliatges es caracteritzen per tenir una composició en percentatge molar donada per: (80% metall - 20% metal·loide).

Els tres primers aliatges estudiats (A-B-C) corresponen a composicions nominals $Fe_{40}Ni_{40}P_{14-x}Si_x$ amb $x = 0, 4$ i 8 respectivament. El que hom pretén trobar és quina és la influència dels metal·loides (P-Si) en el procés d'amorfització. En els aliatges (D-E-F) part del Fe i del P han estat substituïts per l'aliatge Fe_3P . En la mostra G, s'ha incrementat el percentatge de Fe (del 40 al 60%) minvant la quantitat de Ni (del 40 al 20%), però utilitzant també Fe_3P com a precursor.

Aliatge	Composició nominal (%àt.)	Fe %mol	Fe ₃ P %mol	Ni %mol	P %mol	Si %mol
A	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ Si ₆	40	-	40	14	6
B	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₀ Si ₁₀	40	-	40	10	10
C	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₆ Si ₁₄	40	-	40	6	14
D	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ Si ₆	-	22,2	66,7	1,1	10
E	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₀ Si ₁₀	14,3	14,3	57,1	-	14,3
F	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₆ Si ₁₄	26,8	7,3	48,8	-	17,1
G	Fe ₆₀ Ni ₂₀ P ₁₄ Si ₆	31,0	24,1	34,5	-	10,3

Taula 5.1.1.1. Composició nominal (en percentatge atòmic) i percentatge molar de cada aliatge.

Els precursors han estat partícules de pols dels elements: Fe, Ni, P i Si; i del compost Fe₃P, totes elles de grandària petita (<25µm). Els precursors emprats són cristal·lins, excepte el P que és amorf. En la següent taula es donen les característiques de la pols inicial.

Precursor	Puressa (%pes)	Grandària (µm)
Fe	99,9	~ 5
Ni	99	~ 3
P	99	~ 5
Si	99	< 25
Fe ₃ P	99	< 25

Taula 5.1.1.2. Característiques dels precursors.

5.1.2. Paràmetres emprats

Per a obtenir les composicions desitjades en percentatge atòmic s'han realitzat les pesades adients per a obtenir 10 grams de cada composició en una balança de precisió Metler AE 240, i s'ha realitzat una barreja manual de la pols per tal d'homogenitzar-la abans de l'inici del procés. El treball s'ha realitzat amb el micromolí planetari altament energètic (Frisch, Pulverisette P7), i les condicions de mòlta han estat les següents.

.Raó en pes boles-pols: 5 a 1 (excepte en un aliatge: 2,8 a 1).

.Intensitat 7 del selector: corresponent a un valor de la freqüència de rotació entre 565 i 585 r.p.m., mesurada la freqüència amb un estroboscopi connectat amb un oscil·loscopi (Telequipment D63).

.Atmosfera de treball: inert. Primer hom fa el buit que es desitja $(2-4)10^{-1}$ torr, i després es tanquen els contenidors sota pressió en una atmosfera d'Ar. Aquest procés es repeteix després de cada extracció.

.Temps de treball: s'empra un temporitzador, de tal forma que el micromolí està 30 minuts connectat i 5 minuts desconnectat, evitant-se així un excessiu escalfament, fet que podria induir una cristal·lització parcial de l'aliatge.

.Contenidors i boles: acer inoxidable al CrNi (18%Cr+8%Ni), els contenidors són de 25ml de volum total i les boles són de 12mm de diàmetre, (generalment s'empren 7). Els contenidors només s'obren al final de cada procés quan el temps de mòlta s'ha completat.

.Control temporal del procés: 0h-4h-16h-32h (i ocasionalment 64 o 100h). Excepte en algun cas on s'han estudiat els estadis inicials del procés: 15'-30'-1h-2h-4h. L'elecció d'una progressió gairebé geomètrica es deu a que, usualment, en MA l'evolució és més ràpida en les primeres hores, i després el procés gairebé es satura (Oehring, 1991) (Trudeau, 1991) (Calka, 1991b).

5.2. Evolució temporal inicial del procés

Per tal d'analitzar l'evolució temporal inicial del procés d'amorfització, s'han estudiat els canvis induïts per a dos valors de BPR (5:1, i 2,8:1 que correspon al fet de treballar amb 10 grams de pols més 7 o 4 boles respectivament) en funció del temps de mòlta ($t=15$ min, 30 min, 1h, 2h, 4h). Aquest estudi s'ha realitzat només per a l'aliatge A.

Les figures 5.2.1-2. mostren els difractogrames corresponents a l'evolució des de 0h fins a 4h. Els pics de difracció del Fe, Ni i Si són presents en l'espectre inicial. A mesura que augmenta el temps de mòlta s'observa que la intensitat de tots els pics disminueix i que aquests es van eixamplant, aquests canvis ja es fan evidents als 15 minuts, i són més pronunciats per a la mostra amb un valor de BPR més alt. Suposarem que aquest eixamplament és produït per un decreixement en la grandària cristal·lina. Conseqüentment, podem concloure que un increment en el valor de BPR comporta una reducció més ràpida de la grandària dels cristalls en els estadis inicials.

A totes dues sèries s'observa l'aparició d'una fase cristal·lina no present inicialment, probablement hcp Ni_2P . La formació d'aquest compost es constata als difractogrames de les mostres mòltes 1h (2h) quan BPR és 5 a 1 (2,8 a 1) respectivament. En incrementar el temps de mòlta, la nova fase es fa més evident.

També s'ha mesurat la variació del domini coherent de difracció en funció del temps de mòlta. El domini coherent de difracció (DCD) és calculat utilitzant l'equació de Scherrer, que dóna valors raonables per a cristalls compressos entre 1 i 500nm. La taula 5.2. en mostra els resultats. Aquests indiquen una minva en el domini coherent de difracció més significativa, en augmentar el temps de mòlta, quan BPR és 5:1 que quan és 2,8:1, és a dir, quan hi ha un nombre major de boles dins del contenidor. Aquesta diferència entre ambdós processos es fa evident per a temps superiors a l'hora de mòlta. L'error en les mesures es pot estimar en un 5 per cent. No s'observa una variació significativa del paràmetre de xarxa de les diferents fases cristal·lines inicials en augmentar el temps de mòlta.

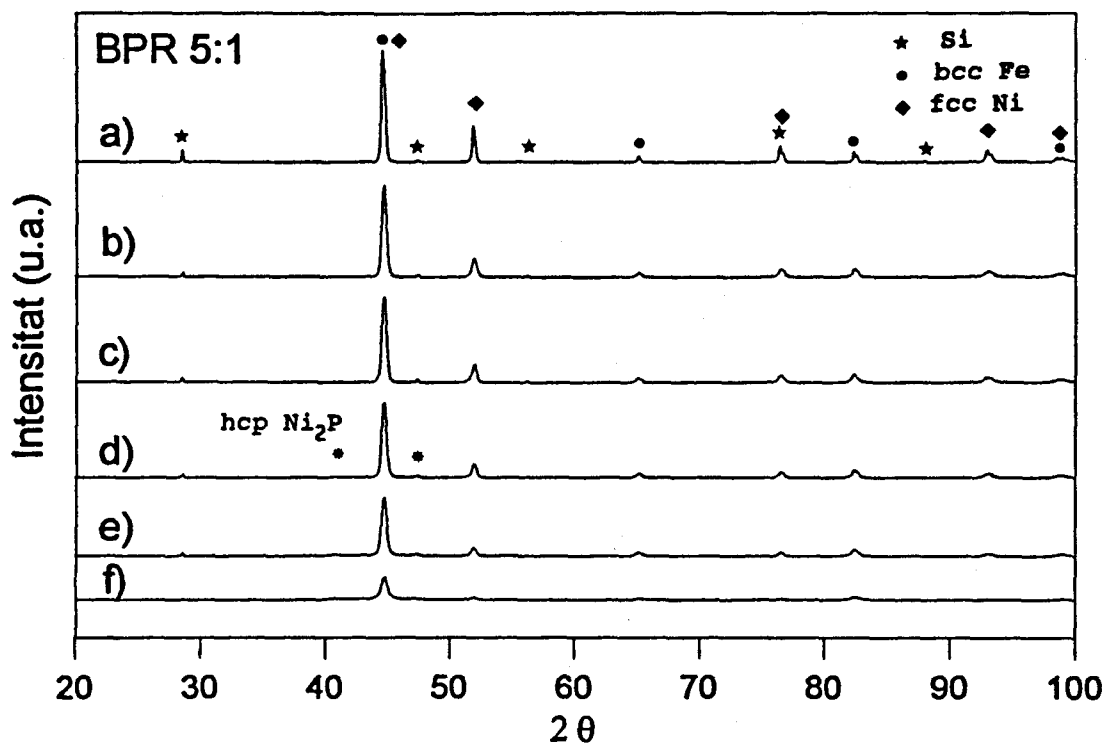


Fig 5.2.1. Diffractogrames de $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}Si_6$ després de diferents períodes de molla (BPR 5:1): a) 0h; b) 15 min; c) 30 min; d) 1h; e) 2h; i f) 4h.

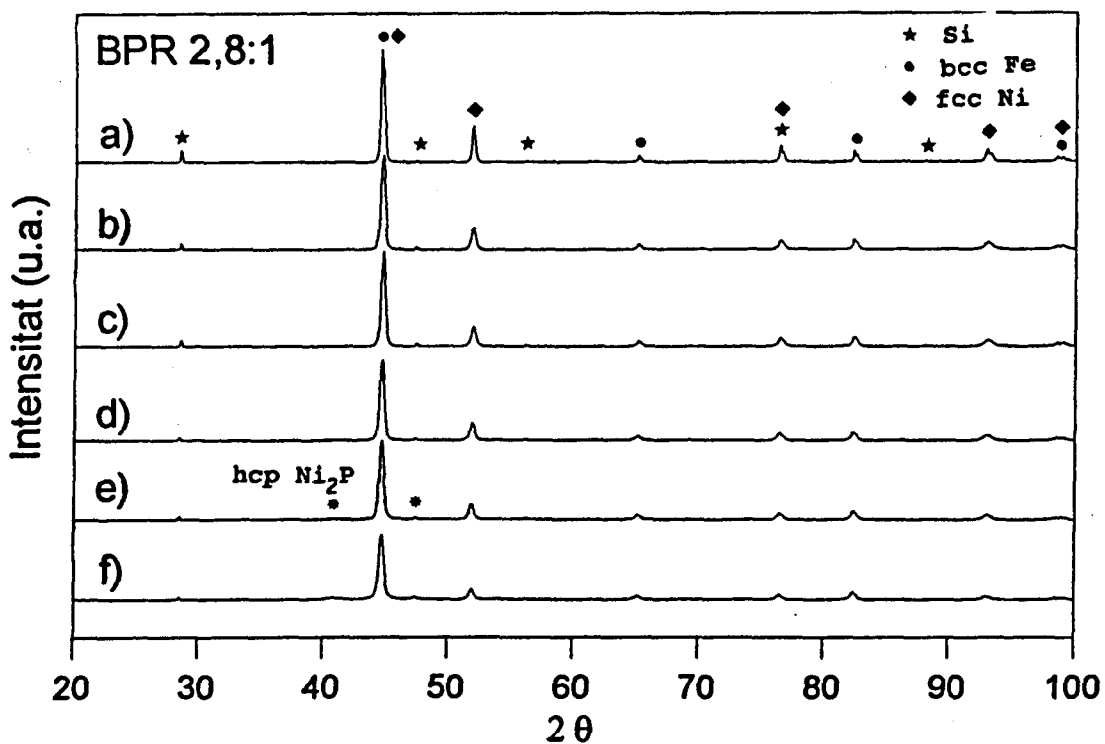


Fig 5.2.2. Diffractogrames de $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}Si_6$ després de diferents períodes de molla (BPR 2,8:1): a) 0h; b) 15 min; c) 30 min; d) 1h; e) 2h; i f) 4h.

Temps de mòlta	DCD (BPR 5:1) (nm)	DCD (BPR 2,8:1) (nm)
15'	41	41
30'	43	44
1h	42	43
2h	38	40
4h	31	37

Taula 5.2. Domini coherent de difracció en funció del temps de mòlta (error 5%).

També s'han realitzat les corbes DSC de les mostres corresponents a 4h de procés, observant-se una major cristal·lització durant el primer escalfament de la mostra amb BPR 5:1, indicant-ne una major amorfització d'aquesta. Aquest resultat és concordant amb l'obtingut mitjançant difracció de raigs X. La figura 5.2.3. en mostra els resultats.

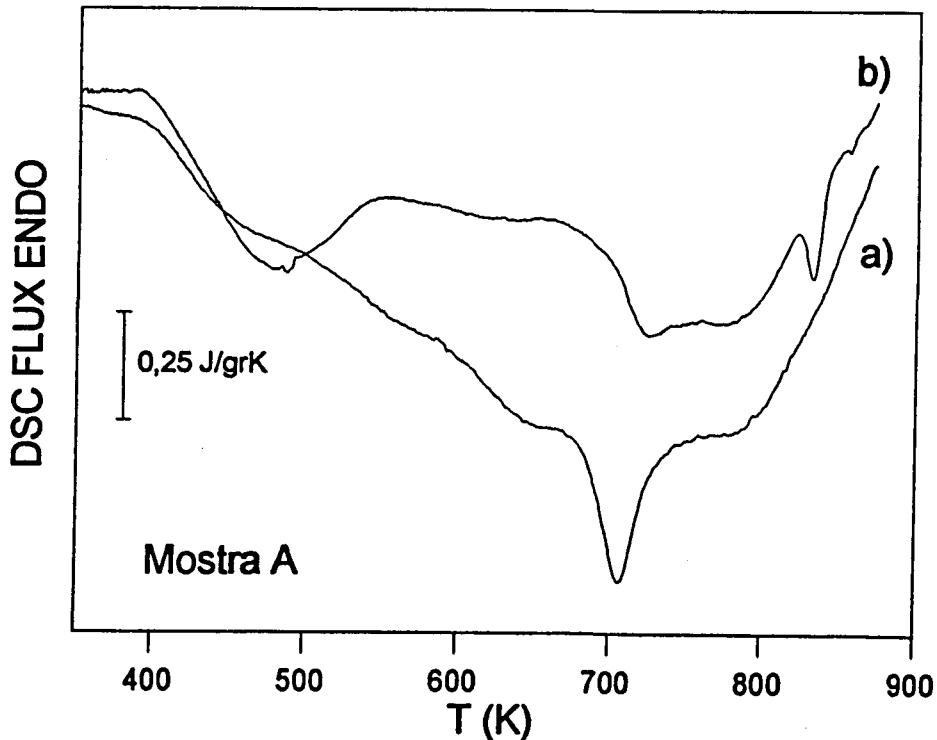


Figura 5.2.3. Corbes DSC de les mostres corresponents a 4h de mòlta. Amb BPR: a) 5:1, b) 2,8:1.

Per a obtenir un alt grau d'amorfització del material, cal augmentar el temps de mòlta i processar aquest en les condicions que afavoreixin l'avenç del procés. Per això, totes les sèries posteriors s'han realitzat per a processos més llargs i amb BPR 5 a 1.

5.3. Estudi aliatges de base Fe-Ni. Precursors: Fe, Ni, P, Si.

Per a estudiar el procés d'amorfització per a temps de mòlta més llargs s'han realitzat experiències per a varies composicions en condicions estàndard per a 4, 16 i 32h de mòlta. A continuació s'analitzen aquests resultats per a les mostres A, B i C.

5.3.1. Anàlisi morfològica i microestructural

Microscopia electrònica de rastreig (SEM)

Per a l'observació per SEM, les mostres han estat preparades espargint les partícules sobre un suport amb un material adhesiu, i a continuació introduint una capa de C. Les observacions s'han realitzat en un microscopi Zeiss DSM 960A treballant a 15kV. La distància de treball ha variat entre 9 i 12 mm.

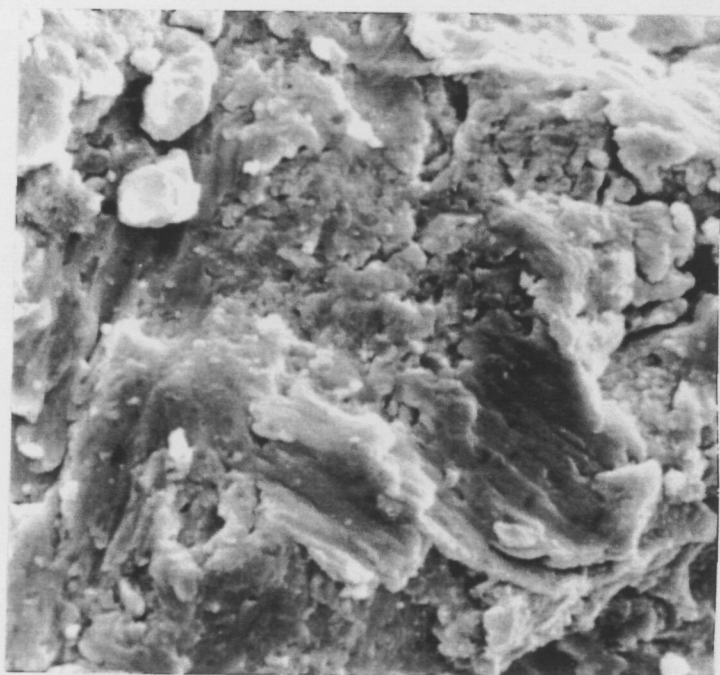
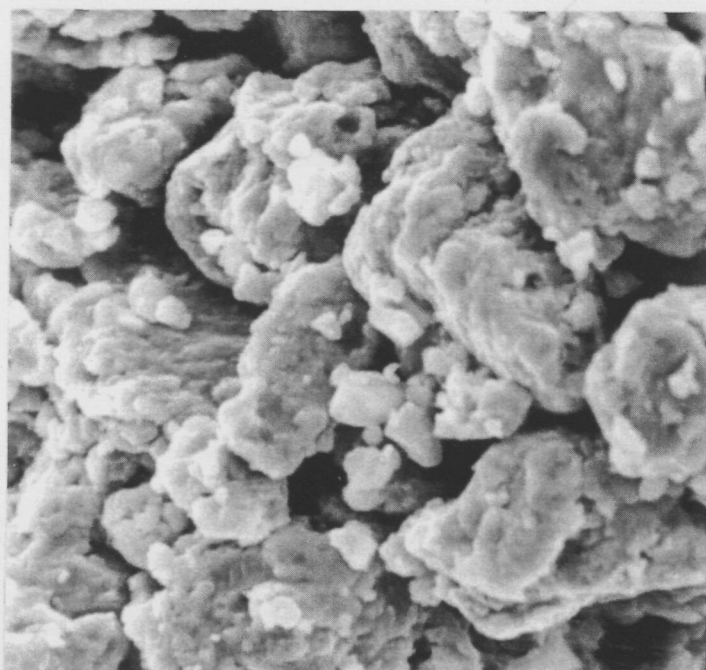
La morfologia de la pols s'ha estudiat comparant les micrografies obtingudes per a diferents temps de mòlta. La sèrie 5.3.1.1.(4h)-5.3.1.2.(16h)-5.3.1.3.(32h) correspon a la mostra menys rica en P (mostra C). Després de 4h de mòlta coexisteixen partícules de grandària petita amb algunes molt grans característiques dels processos de mòlta com a conseqüència del seu massissat; comparant amb les micrografies dels precursors, no s'observa predomini ni dels processos de fractura ni dels de soldadura, essent angulosos els contorns de les partícules. Després de 16h de mòlta s'observa un augment en la grandària mitjana de les partícules, i alhora una suavització dels seus contorns i l'aparició de zones amb una semblança més fibrosa. Això es fa més evident a les 32h de mòlta; malgrat que encara hi són presents partícules petites (hom pot constatar l'evolució a les micrografies 5.3.1.4 i 5.3.1.5.), hi ha un evident domini dels processos de soldadura sobre els de fractura, resultat característic de l'aliat mecànic de materials dúctils on és

difícil de mantenir un equilibri entre ambdós tipus de processos.

La suavitat dels contorns podria estar relacionada amb el fet, constatat per altres tècniques, que un augment en el temps de mòlta comporta un major grau d'amorfització en el producte aliat. En les mostres A i B s'observa la mateixa evolució en la morfologia i microestructura de les partícules amb el temps de mòlta.

Micrografia 5.3.1.1. Correspon a la mostra C. (4h de mòlta). (5000 augments)

20nm

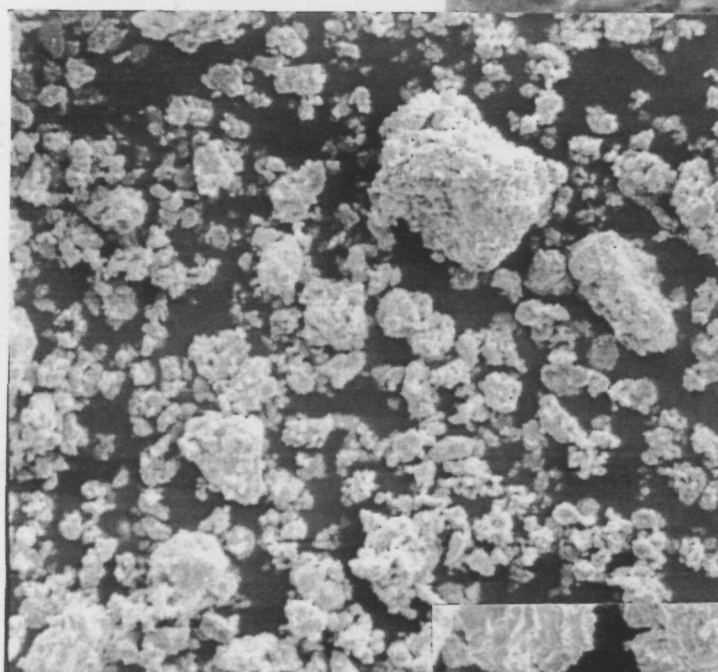
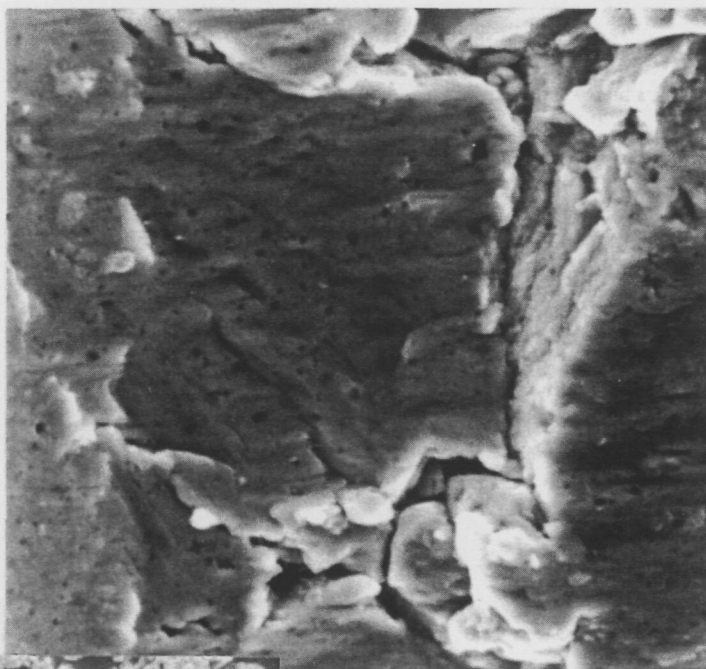


Micrografia 5.3.1.2. Correspon a la mostra C (16h de mòlta). (5000 augments)

20nm

Micrografia 5.3.1.3. Correspon a la mostra C (32h de mòlta). (5000 augments)

20nm

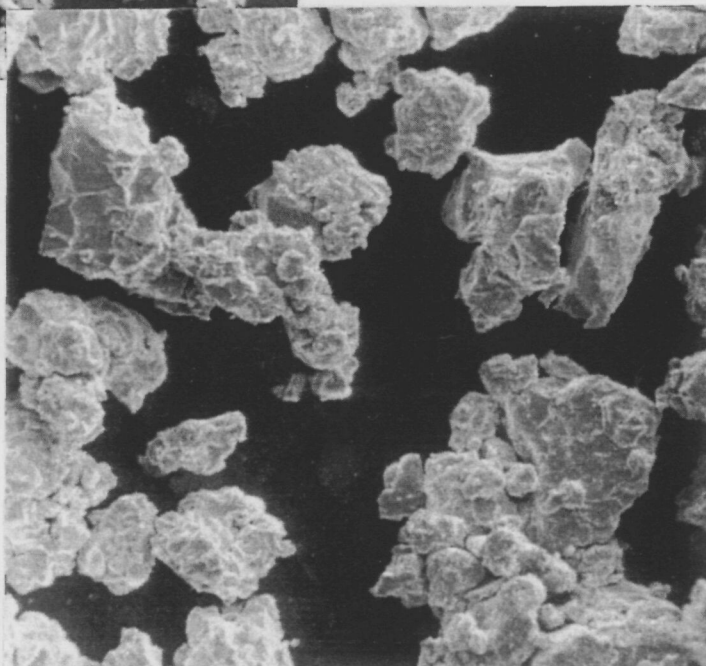


Micrografia 5.3.1.4. Correspon a la mostra C (4h de mòlta). (500 augments)

200nm

Micrografia 5.3.1.5. Correspon a la mostra C (32h de mòlta). (500 augments)

200nm



En analitzar les mostres amb SEM, també s'ha utilitzat l'anàlisi de raigs X per separació d'energies (EDX). Les mesures han estat realitzades en les mostres mòltes 32h, escollint una àrea el més petita possible per a evitar problemes en l'exactitud de les mesures deguts a la configuració de la pols. Tots els espectres obtinguts mostren només la presència dels quatre elements precursors, i a més, generalment amb una dispersió en la composició calculada no superior en un 5% respecte a la nominal del material. Aquest fet indica que no hi ha un alt grau d'inhomogeneïtat composicional a les mostres, és a dir, que l'aliat mecànic s'ha produït. En tot cas, quan això no es compleix es constata una presència de Fe major de l'esperada. Aquest fet concorda amb d'altres resultats (Devant, 1993), i molt probablement, es degut a que en el procés de mòlta el contingut de Fe en la pols augmenta com a conseqüència d'una contaminació deguda al medi de mòlta (Fe provinent de les boles i dels contenidors). En canvi, no s'observa en els espectres la presència de cap altre element contaminant. Les figures 5.3.1.2 i 5.3.1.3. mostren dos espectres corresponents a dues mostres mòltes 32h (A i C respectivament).

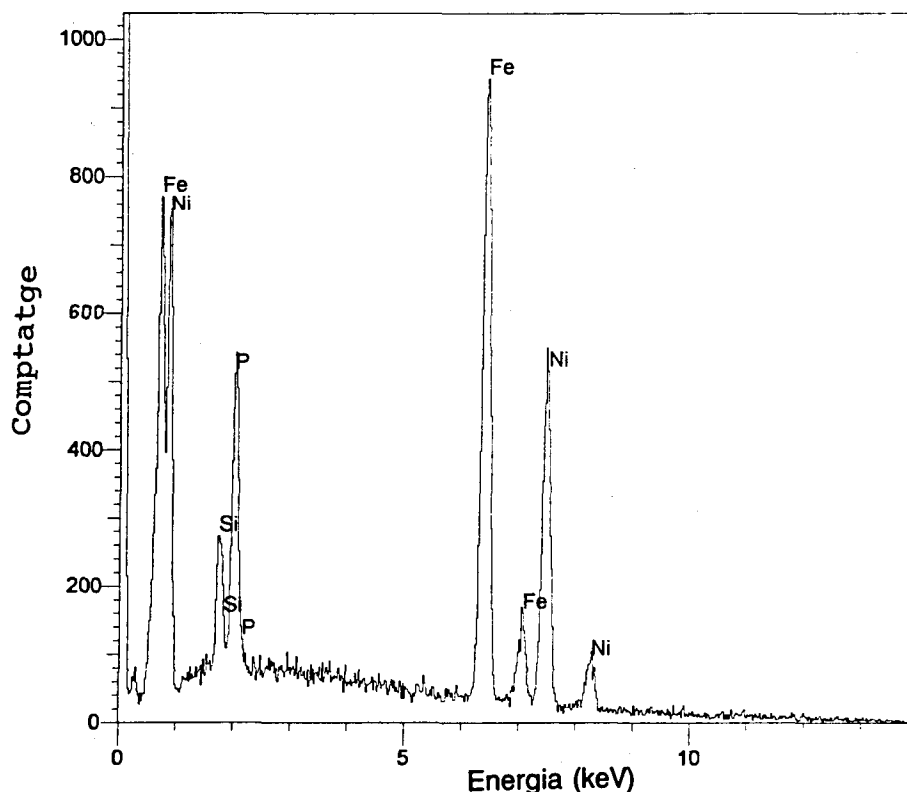


Figura 5.3.1.1. Espectre EDX mostra A (32h mòlta).

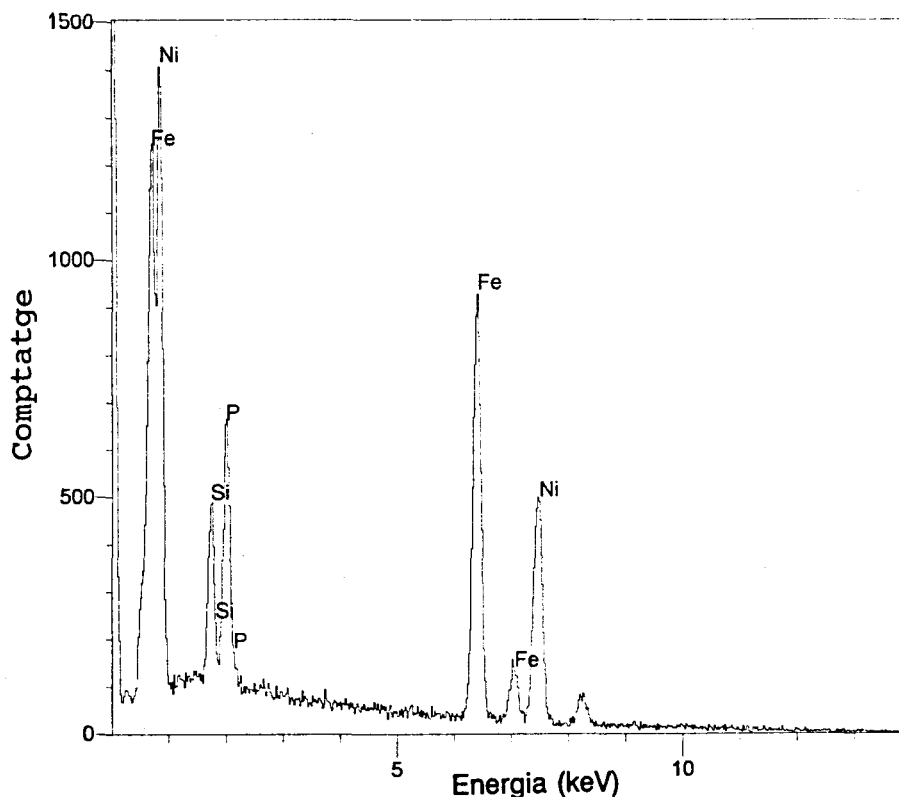


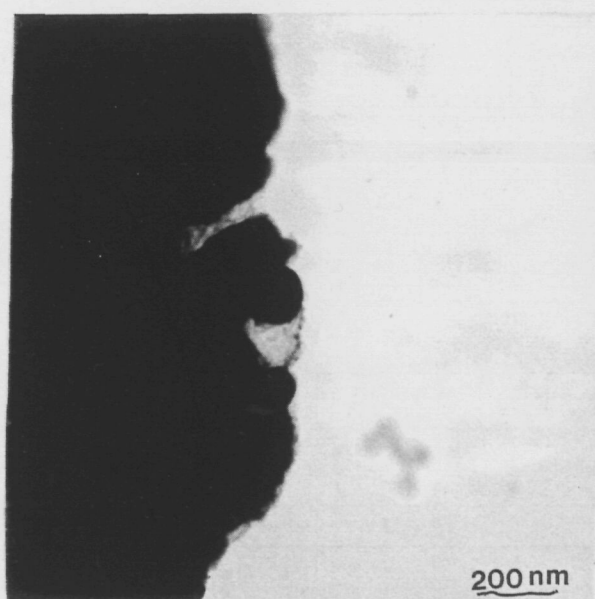
Figura 5.3.1.2. Espectre EDX mostra C (32h mòlta).

Microscòpia electrònica de transmissió. (TEM)

Per a l'observació per TEM, les mostres foren preparades mitjançant suspensió i depositades sobre una reixeta amb membrana de carboni, essent posteriorment recobertes també amb una capa prima de C. Les observacions s'han realitzat en un microscopi Hitachi H-800 NA treballant a 200 kV. Les imatges de microscòpia convencional han estat obtingudes en condicions de camp clar (BF) i la caracterització dels monocristalls s'ha realitzat mitjançant nanodifracció per difracció electrònica de feix convergent (CBED) emprant un feix d'electrons de 2nm de diàmetre i una obertura de condensador de $30\mu\text{m}$ o $10\mu\text{m}$. La forma i la grandària de la pols obtinguda en el procés d'aliat dificulten la seva observació mitjançant aquesta tècnica i només s'obtenen alguns espectres electrònics de difracció en els contorns més prims de les partícules. Les micrografies exposades mostren aparellades la figura de difracció i la partícula de pols on ha estat observada, i corresponen a: (5.3.1.6.A-B.) la mostra A (amb un 14% de P) a les 4h de mòlta (que pot correspondre a la estructura bcc amb

$h_1k_1l_1$ (2 2 -2) i $h_2k_2l_2$ (5 -3 0) amb (u v w) (-3 -5 -8); (5.3.1.7.A-B.) la mostra B (amb un 10% de P) a les 16h de mòlta (que pot correspondre a l'estructura bcc amb (u v w) (0 -3 -4) o a l'estructura hcp amb (u v w) (5 -5 -7) i; (5.3.1.8.A-B.) a la mostra C (amb un 6% de P) a les 32h de mòlta on l'espectre de difracció mostra anells difusos de la fase amorfa superposats amb un espectre de difracció cristal·lí.

L'observació per TEM i difracció electrònica posa en evidència que el producte obtingut en transcòrrer 4 i 16h de mòlta exhibeix una estructura nano o microcristal·lina (generalment apareixen difractogrames d'estructures bcc i fcc que corresponen a aliatges rics en Fe (bcc) i en Ni (fcc) respectivament, algun difractograma també podria correspondre a l'estructura hcp del Ni_2P). Després de 32h de mòlta el material està constituït per pols que conté una fase amorfa i cristalls remanents d'estructures bcc i fcc. Aquests resultats complementen els obtinguts per difracció de raigs X. L'amorfització del material és parcial, i no s'ha aconseguit visualitzar cap espectre de difracció només amb els halos difusos de la fase amorfa, molt probablement, degut a que els contorns amorfs de les partícules són arrodonits, fet que impedeix que siguin prou prims per a donar lloc a transmissió d'electrons.

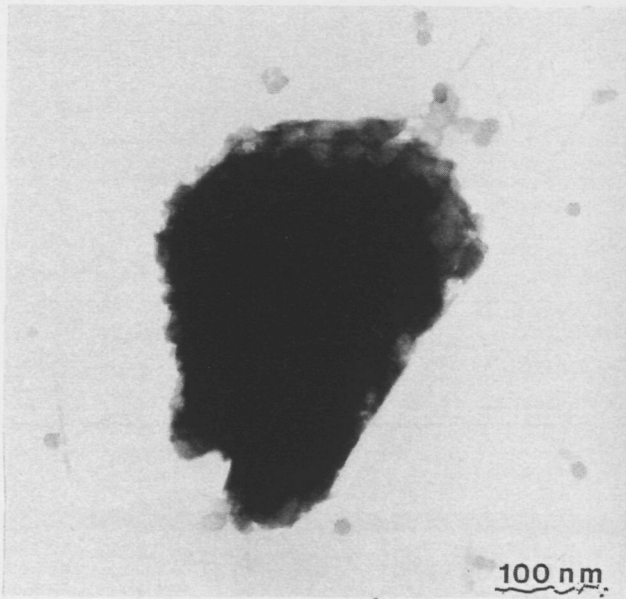


A



B

Micrografies 5.3.1.6.A i 5.3.1.6.B. Mostra A (4h de mòlta).

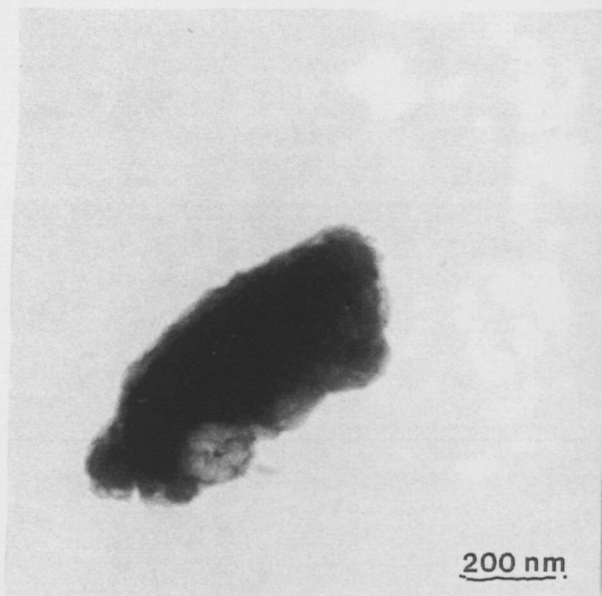


A

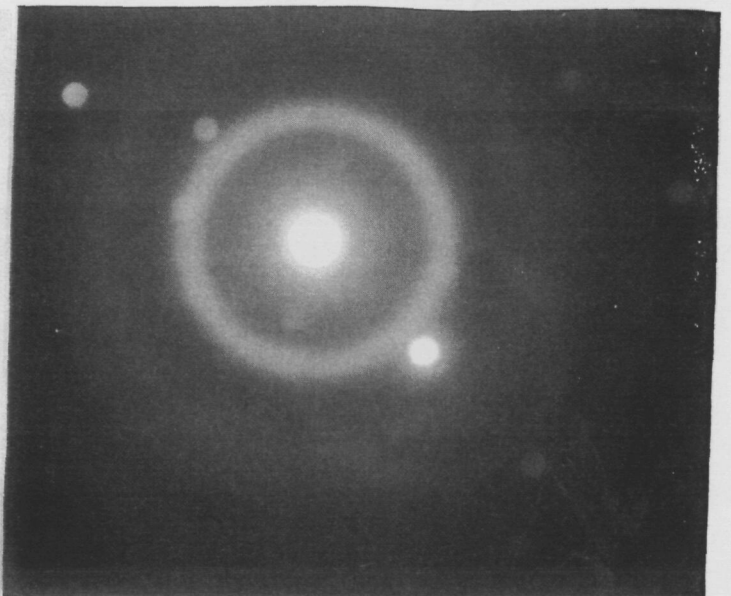


B

Micrografies 5.3.1.7.A i 5.3.1.7.B. Mostra B (16h de mòlta).



A



B

Micrografies 5.3.1.8.A i 5.3.1.8.B. Mostra C (32h de mòlta).

Difracció de raigs X

S'han analitzat les mostres corresponents a diferents temps de mòlta de totes les composicions estudiades (vegeu figures 5.3.1.3, 5.3.1.4 i 5.3.1.5). L'anàlisi per difracció de raigs X mostra una reducció progressiva de la intensitat dels pics de Bragg i simultàniament un eixamplament d'aquests, en augmentar el temps de mòlta. La corresponent minva en el domini coherent de difracció amb el temps de mòlta s'evidencia a la taula 5.3.1. Dels resultats exposats es conclou que, sigui quina sigui la mostra analitzada, el DCD presenta el mateix comportament: un decreixement ralentit en augmentar el temps de mòlta. La figura 5.3.1.6. permet comparar la similitud dels difractogrames corresponents a 32 de mòlta. La figura 5.3.1.7. mostra el domini coherent de difracció en funció del temps de mòlta.

Mostra	temps (h)	DCD (nm)	temps (h)	DCD (nm)	temps (h)	DCD (nm)
A	4	35	16	16	32	5
B		38		17		6
C		35		20		7

Taula 5.3.1. Temps de mòlta i DCD (error 5%) de les mostres A, B i C per a diferents temps de mòlta.

Cal remarcar el fet què per a la mostra A, el valor obtingut pel DCD a les 4h de mòlta (35nm) és superior al mesurat pel mateix temps en el procés anàleg on s'estudiaren els estadis inicials del procés d'amorfització (31nm). Essent tots els paràmetres iguals en ambdós processos, aquesta diferència segurament radica en què en l'estudi dels estadis inicials s'han fet una sèrie d'extraccions intermèdies (15'-30'-1h-2h) abans de les 4h amb la corresponent pulverització de la pols compactada a les parets dels contenidors, i produint després de cada extracció una renovació de l'atmosfera inert dins del contenidor. No obstant, les diferències entre ambdós valors és gairebé dins de l'error experimental de mesura.

Aquests fets: treballar gairebé sempre amb pols no compactada i amb atmosfera inert renovada podrien afavorir el procés d'amorfització per aquest tipus d'aliatges.

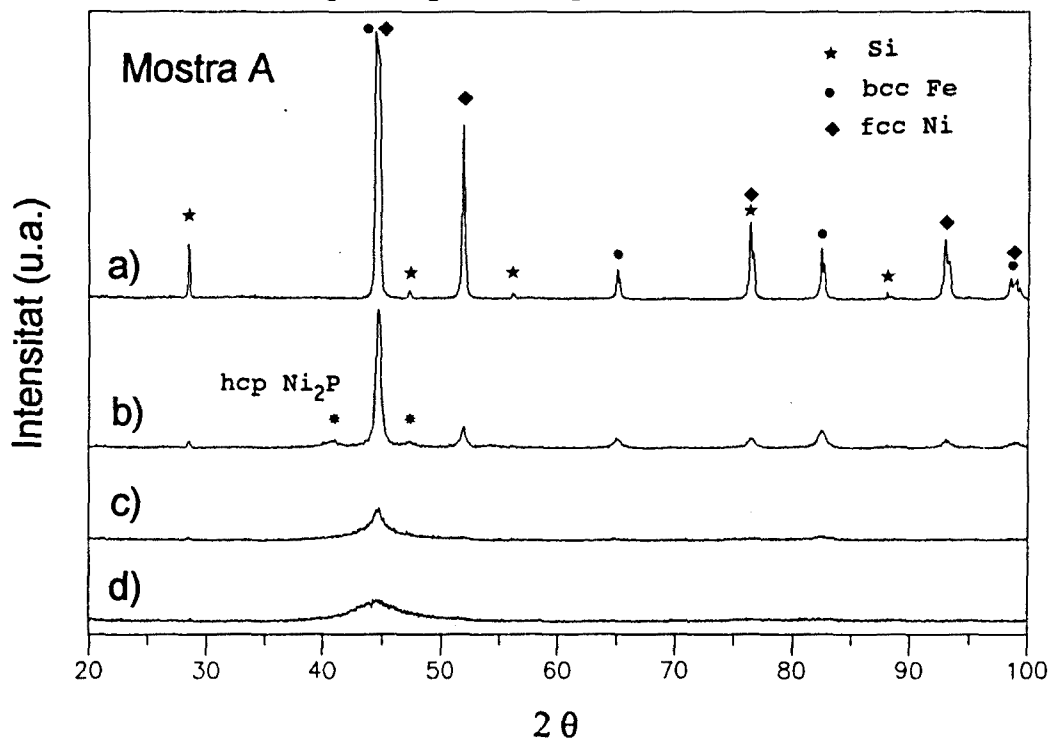


Figura 5.3.1.3. Diffractogrames mostra A: a) sense moldre, b) 4h mòlta, c) 16h mòlta, d) 32h mòlta.

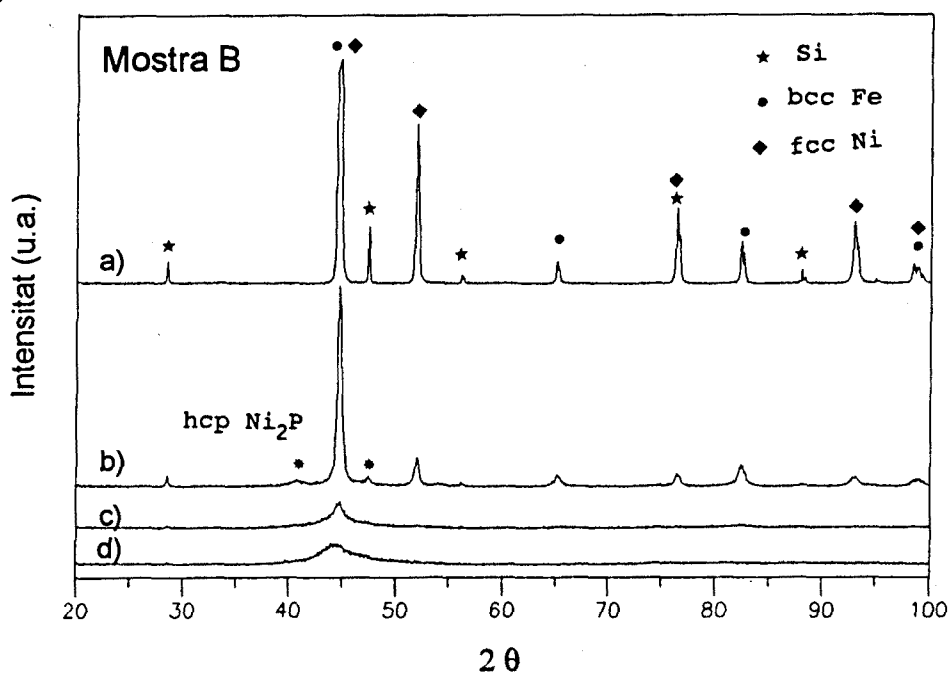


Figura 5.3.1.4. Diffractogrames mostra B: a) sense moldre, b) 4h mòlta, c) 16h mòlta, d) 32h mòlta.

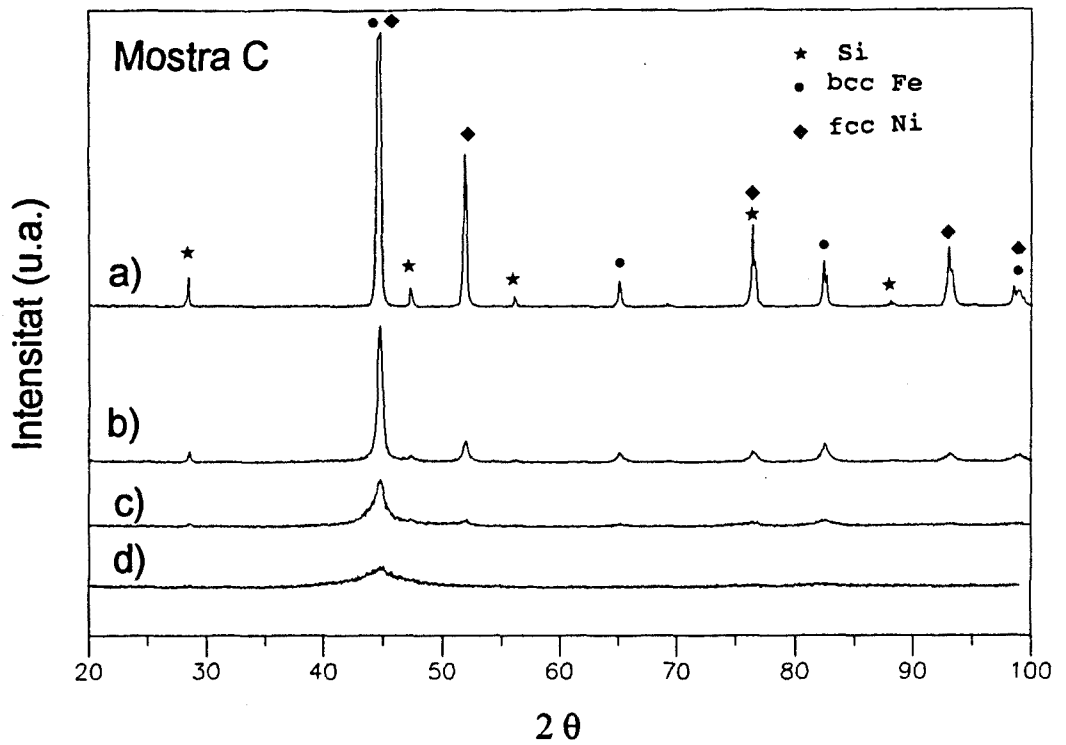


Figura 5.3.1.5. Difractogrames mostra C: a) sense moldre, b) 4h mòlta, c) 16h mòlta, d) 32h mòlta.

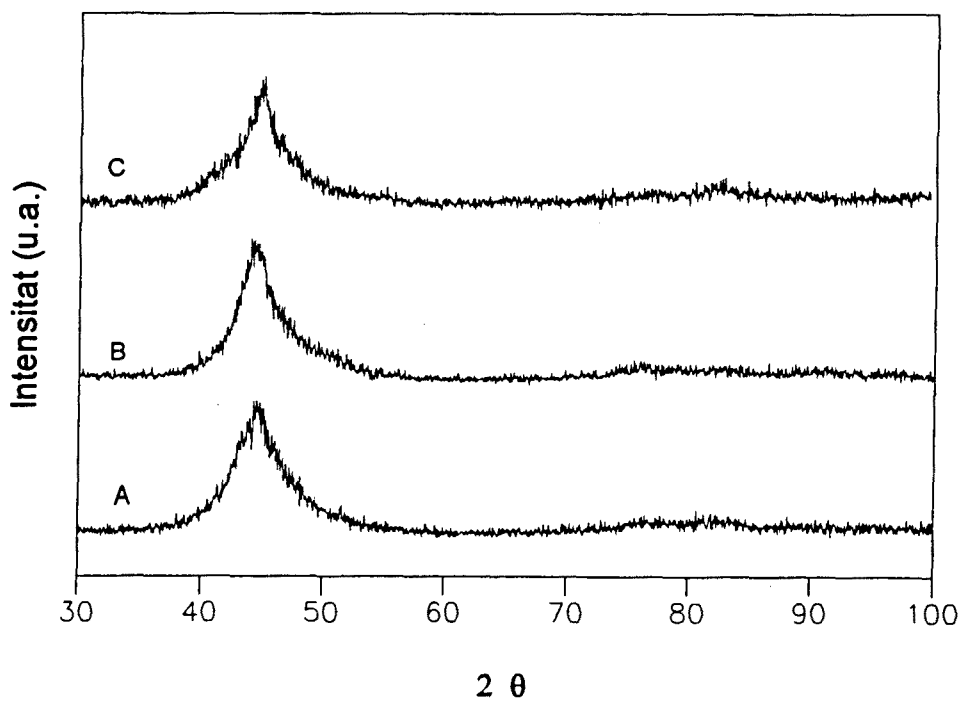


Figura 5.3.1.6. Difractogrames corresponents a les 32h de mòlta de les mostres A, B i C.

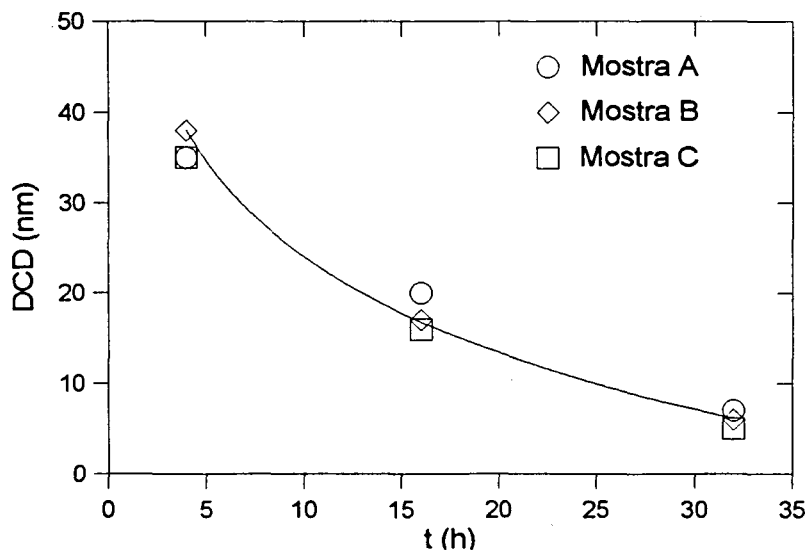


Figura 5.3.1.7. Domini coherent de difracció en funció del temps de mòlta.

També s'ha mesurat el mòdul del vector d'ona diferència, K , de les diferents mostres en funció del temps de mòlta emprant la posició angular del màxim de l'halo que roman en tots els difractogrames. Els valors mesurats es detallen a la taula 5.3.2. Tenint en compte l'error, aquests només suggereixen una disminució en el seu valor per a 32h de mòlta.

temps de mòlta (h)	K (\AA^{-1}) Mostra A	K (\AA^{-1}) Mostra B	K (\AA^{-1}) Mostra C
4	3,10	3,10	3,10
16	3,10	3,10	3,10
32	3,07	3,06	3,06
64	-	3,05	-

Taula 5.3.2. Mòdul del vector d'ona diferència de les diferents mostres en funció del temps de mòlta (error: 5%).

Una anàlisi detallada dels espectres de difracció mostra que després de 4h de mòlta apareix en les mostres més riques en P (sobretot mostra A) una nova fase cristal·lina, que sembla ser hcp Ni_2P , mentre en la menys rica en P (mostra C) aquesta nova fase no s'observa. Aquesta fase i les altres van desapareixent en els difractogrames corresponents a temps de mòlta més grans,

com mostra la figura 5.3.1.8. on s'estudia l'evolució temporal en la mostra B del pic de Ni corresponent a la posició hkl (2 0 0). Aquests difractogrames han estat obtinguts disminuint l'interval angular de l'anàlisi i per tant augmentant el temps d'exposició en un interval escollit prèviament, observant-se que a les 32h de mòlta sembla que potser encara hi és present un remanent de fase fcc rica en Ni.

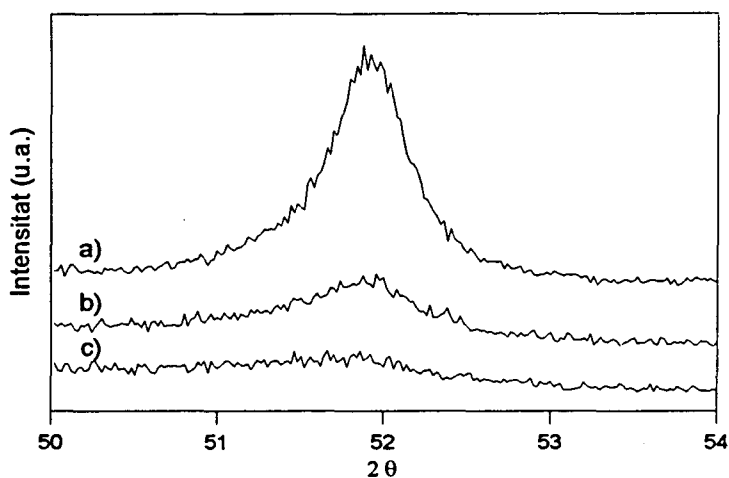


Figura 5.3.1.8. Diffractogrames de la mostra B entorn la posició hkl (2 0 0) de Ni per a temps de mòlta de: a) 4h, b) 16h i c) 32h.

5.3.2. Anàlisi calorimètrica.

Aquesta anàlisi ha estat feta realitzant diferents experiències en règim dinàmic i en règimen isoterm, intentant obtenir prou informació sobre els diferents processos observats com per a poder modelitzar-ne el seu comportament.

Règim dinàmic

L'anàlisi calorimètrica mostra que per a 4h de mòlta, a totes les mostres hi ha un pic exotèrmic més accentuat en la pols menys rica en P (C), a causa probablement d'un procés de cristal·lització, que s'inicia entorn als 400 K, que pot correspondre a la formació d'un compost intermetàl·lic, com Ni_2P ; (vegeu figures 5.3.2.1 - 5.3.2.2. - 5.3.2.3.). Aquest resultat és concordant amb l'obtingut mitjançant difracció de raigs X. Hom pot deduir que sempre es forma una fase hcp Ni_2P , o bé durant la mòlta (essent detectada per difracció de raigs X) o bé durant l'escalfament posterior (en aquest cas es detecta per DSC).

Quan el temps de mòlta s'incrementa fins a 16h, el pic exotèrmic atribuït a la formació de Ni_2P desapareix i en canvi es consolida la presència d'una sèrie d'accidents exotèrmics en un interval molt ample en temperatures que s'inicia al voltant de 400 K i es solapa amb un fenomen exotèrmic més ben definit que presenta un màxim a la temperatura d'aproximadament 670 K. Posteriors mesures per espectroscòpia Mössbauer mostren que la pols obtinguda al cap de 16h de mòlta amb el molí planetari, té un percentatge de Fe en fases cristal·lines del 40%, la resta està distribuït en fases amorfes. Per tant, els fenòmens exotèrmics observats en aquestes mostres per anàlisi calorimètrica diferencial poden correspondre a la difusió, amb la consegüent millora de la homogeneïtat de l'aliatge amorf, i/o també a la cristal·lització de la (les) fase (fases) amorfes.

Si considerem les corbes DSC obtingudes al cap de 32h de mòlta, es poden veure globalment diversos fenòmens. El primer s'inicia al voltant de 400 K i pot estar provocat pel creixement cristal·lí de nuclis preexistents o per una relaxació estructural de la mostra tensionada mecànicament mitjançant difusió amb la consegüent reordenació i homogenització de l'amorf. Mesures

posteriors amb difracció de raigs X i especialment amb espectroscòpia Mössbauer semblen confirmar que es produeix una reordenació de l'amorf que correspon a una homogenització d'aquest, resultat anàleg a l'obtingut en aliatges de FeB (Balogh, 1995).

El segon fenomen (procés 2) és un pic, que és molt més acusat que a les 16h i més estret en temperatures, conseqüència probablement d'una homogenització més efectiva, i també d'un aliatge inicial més homogeni. Aquest procés exotèrmic també ha estat detectat, i de forma més accentuada, en aliatges del tipus Fe-Ni-P-B (Suñol, 1993a). El tercer fenomen (procés 3), que anomenem principal s'eixampla en disminuir el contingut en P. També, tot just es detecta un altre fenomen exotèrmic. L'anàlisi cinètica mostra que el segon procés exotèrmic es deu al creixement cristal·lí de partícules subnanomètriques, mentre el procés de cristal·lització principal es deu a la cristal·lització de partícules amorfes.

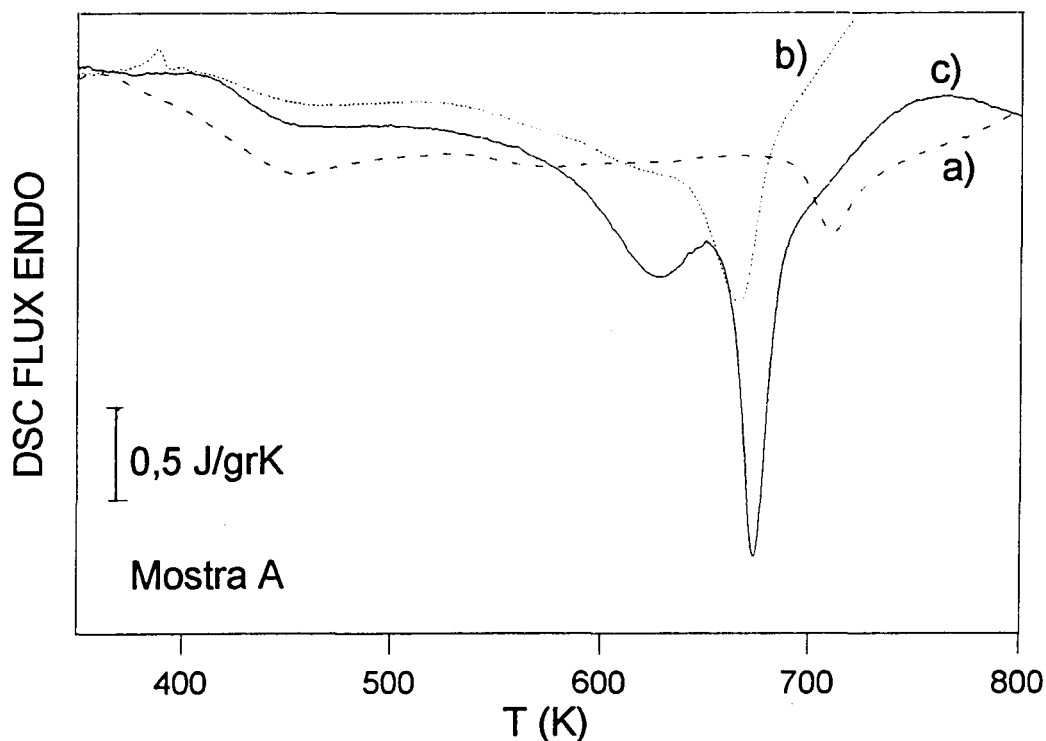


Figura 5.3.2.1. Mostra A, corbes DSC obtingudes escalfant a 40k/min: a) 4h mòlta, b) 16h mòlta, c) 32h mòlta.

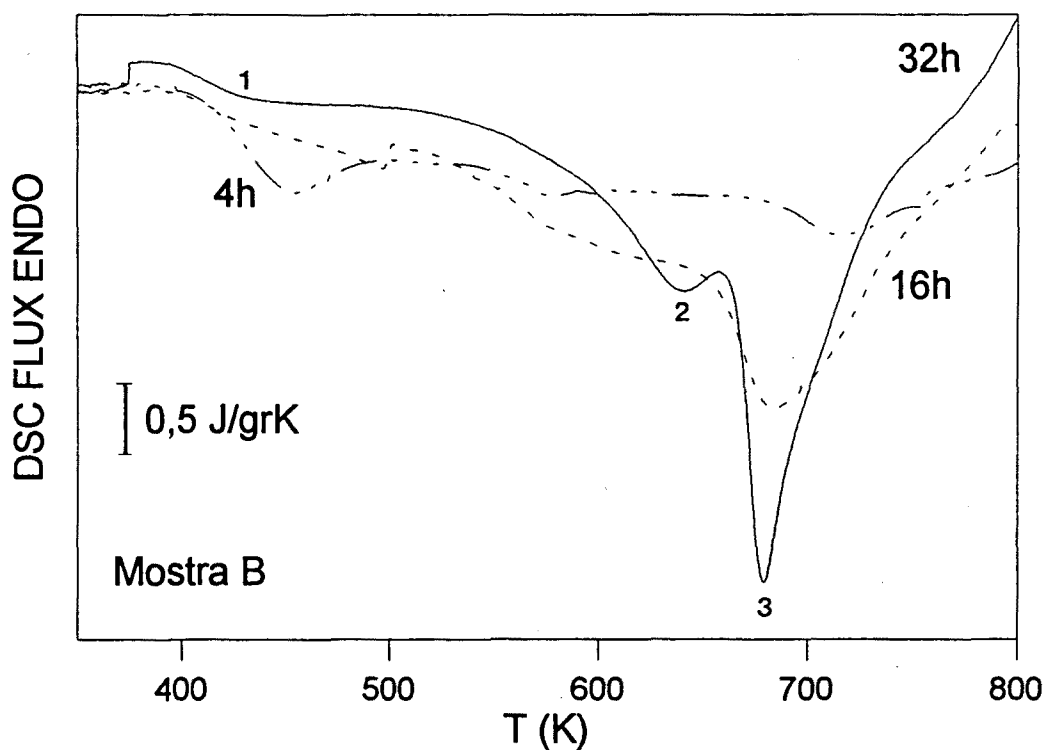


Figura 5.3.2.2. Mostra B, corbes DSC obtingudes escalfant a 40k/min: a) 4h mòlta, b) 16h mòlta, c) 32h mòlta.

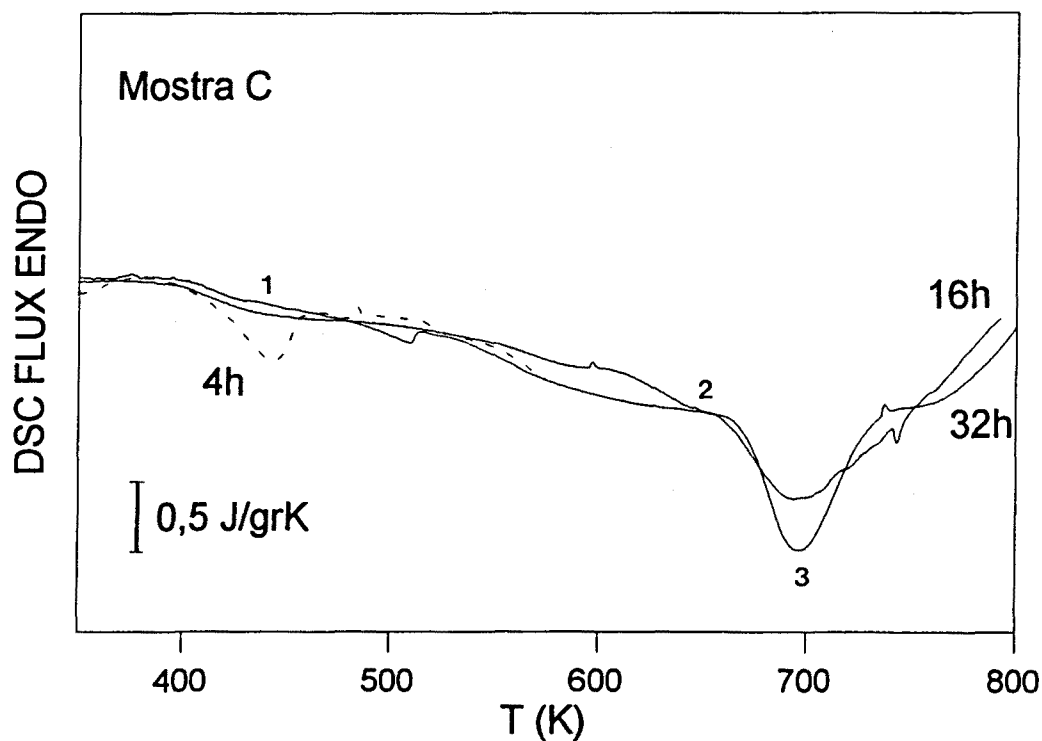


Figura 5.3.2.3. Mostra C, corbes DSC obtingudes escalfant a 40k/min: a) 4h mòlta, b) 16h mòlta, c) 32h mòlta.

S'han realitzat diferents experiències en règim dinàmic, escalfant la mostra a diferents velocitats (5K/min - 10K/min - 20K/min - 40K/min i 80K/min).

Si hom representa dH/dT en funció de la temperatura (vegeu figura 5.3.2.4.) de la mateixa mostra tractada tèrmicament escalfant la mostra a diferents velocitats, s'observa el desplaçament vers temperatures superiors dels pics a mesura que la velocitat augmenta, però que l'àrea tancada dins les diferents corbes és similar, fet que indica que la densitat calorífica aparent és gairebé la mateixa, resultat ja esperat doncs els tractaments tèrmics han estat realitzats sobre la mateixa mostra.

S'aplica els mètodes de Kissinger i d'Ozawa per a determinar, a partir de la temperatura de pic i de la velocitat d'escalfament l'energia aparent d'activació i el logaritme del factor preexponencial k_0 d'alguns dels processos de cristal·lització detectats calorimètricament. La figura 5.3.2.5. i la taula 5.3.3. mostren els resultats obtinguts.

El fet de que els processos presents estiguin solapats comporta que la temperatura de pic mesurada per a un procés no ho sigui realment degut a les contribucions a la mateixa temperatura dels altres processos de cristal·lització, no obstant en tenir tots ells energies d'activació del mateix ordre de magnitud i el fet que el solapament no sigui total fa que l'error introduït en aplicar ambdós mètodes es situï entorn el 10%. En els valors de la taula es constata que, per als diferents processos) els valors més alts de l'energia d'activació es corresponen amb els més alts en el logaritme del factor preexponencial, aquesta relació entre ambdós paràmetres, malgrat no ser perfectament lineal, pot correspondre a un efecte de compensació cinètic (Galwey, 1977) (Bordas, 1990).

Aliatge i procés	E_{act} Ozawa (eV/àtom)	E_{act} Kiss. (eV/àtom)	$\log(k_0/s)$
A 32h (procés 2)	3,4	3,3	21
A 32h (procés 3)	3,9	3,8	23
B 32h (procés 2)	2,4	2,3	15
B 32h (procés 3)	3,1	3,0	20
B 64h (procés 2)	1,9	1,8	10
B 64h (procés 3)	4,6	4,4	27
C 32h (procés 3)	2,6	2,5	12

Taula 5.3.3. Energia aparent d'activació i logaritme del factor preexponencial k_0 d'alguns dels processos de cristallització observats ($E_{act} \pm 0,3$ eV/àtom) ($\log(k_0/s) \pm 2$).

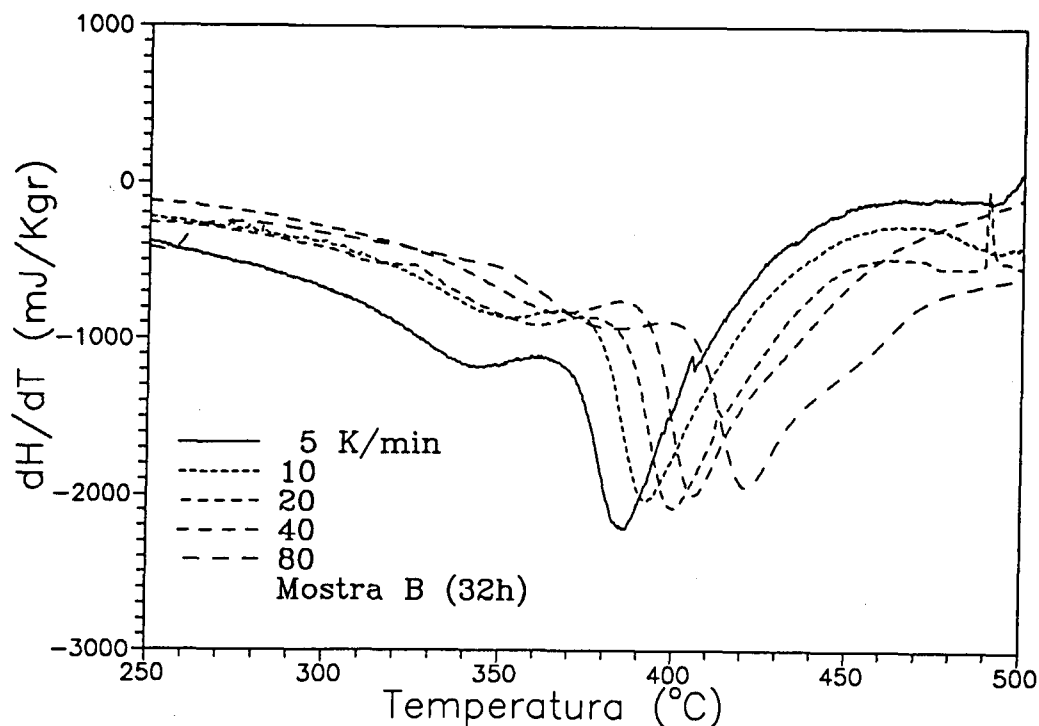


Figura 5.3.2.4. Mostra B (32h mòlta). dH/dT en funció de la temperatura per a corbes de DSC obtingudes a diferents velocitats d'escalfament.

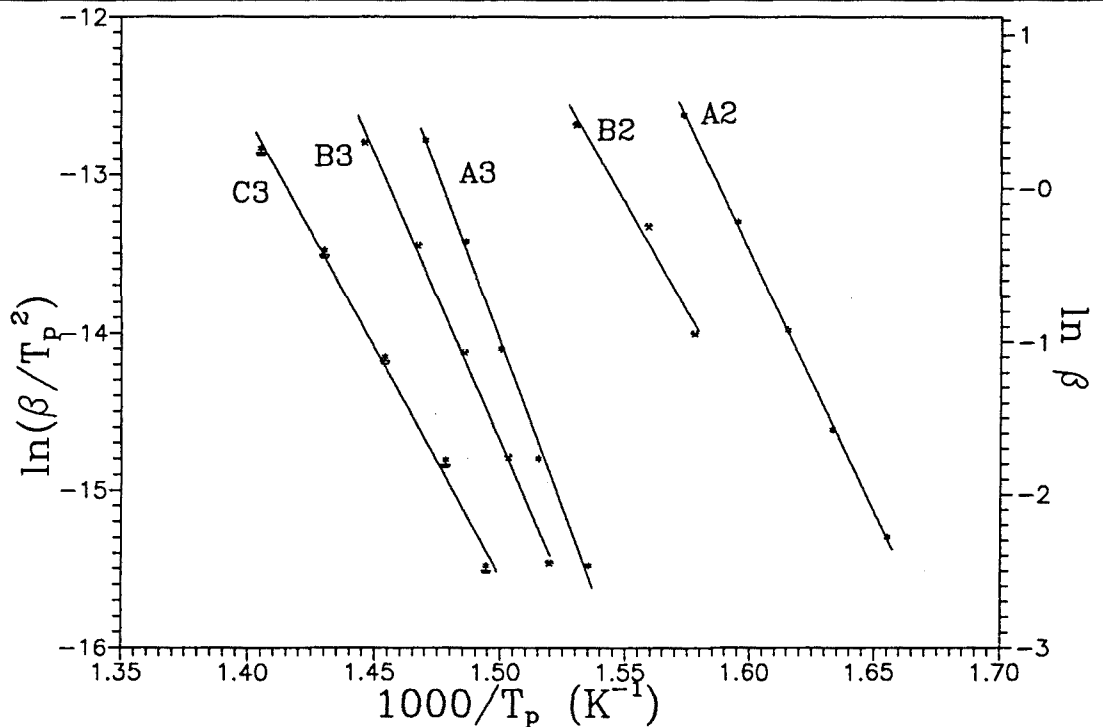


Figura 5.3.2.5. Resultats en les mostres A, B i C moltes 32h en aplicar els mètodes de Kissinger i d'Ozawa (emprant β en K/s).

Règim isoterm

Per a modelitzar la nucleació i creixement cristal·lins, així com per a detectar les fases presents que es formen en escalfar la mostra, s'han realitzat una sèrie d'experiències isoterms en les diferents mostres. Aquestes han consistit en escalfar la mostra fins a una temperatura baixa (180°C - 200°C - 250°C - 300°C) i mantenir-la en un procés isotèrmic durant 30 minuts a aquesta temperatura. A continuació es realitzen un o dos escalfaments de la mostra fins a completar la cristal·lització (usualment a 40 k/min, però per la mostra B també a 10 k/min). Finalment es realitza una segona isoterma a la mateixa temperatura de la primera, també durant 30 minuts per a tenir una línia de base de la isoterma.

Els resultats de totes les experiències isoterms mostren un decreixement exponencial que pot correspondre a l'homogeneïtzació per difusió de l'aliatge amorf. Quan hom fa les isoterms a temperatures més baixes generalment només s'observa aquest fenomen, el que indicaria que la mostra inicialment no era

completament homogènia. Resultats similars han estat obtinguts en cintes de Finemet obtingudes per solidificació ràpida (Zhu, 1995).

Les mostres A i C mostren en les isoterms a qualsevol de les temperatures de recuit emprades el decreixement exponencial del senyal calorimètric exotèrmic, no essent apreciable l'inici de cap procés de cristallització en les experiències a temperatura més baixa (180-200°C). A temperatures de recuit més altes (250-300°C) s'observa, a més a més, un feble procés exotèrmic associable a una primera cristallització del material. La mostra B presenta aquest procés més nítida, aquest fet podria estar associat a una major amorfització d'aquesta mostra. Centrarem l'estudi en règim isoterm a la mostra B.

A la mostra B si incrementem la temperatura d'isoterma (per sobre 200°C) s'arriba a observar una superposició de dos processos, per una banda l'omnipresent decreixement exponencial, i un o varis processos (en forma de petits pics) superposats al decreixement, fet que dificulta l'anàlisi per separat. Aquests resultats es repeteixen en totes les mostres, però s'ha constatat una feble tendència a reproduir-se en aquests si hom repeteix la mateixa experiència amb una altre pols de la mateixa mostra, fet que comporta l'aseveració que la pols obtinguda per aliat mecànic no és totalment homogènia.

La figura 5.3.2.6. mostra les corbes DSC de la mostra B en règim isoterm a les temperatures de 180, 200, 250 i 300°C. Aquestes corbes isotèrmiques mostren que durant el tractament tèrmic la pols experimenta una transformació exotèrmica. Quan la temperatura de recuit és de 180°C, la transformació s'inicia en assolir el règim isoterm. Es tracta d'una transformació molt ben definida, però el seu inici no es pot determinar acuradament, perquè la resposta aleatòria del calorímetre té un abast de 12 a 15s. No obstant, el decaïment del flux calorífic s'estén durant un període de temps d'aproximadament 8 minuts.

Quan la temperatura de recuit és de 200°C, la transformació també s'inicia immediàtament després d'assolir el règim isoterm. La transformació continua estant molt ben definida (excepte en el seu inici) i l'àrea total del pic exotèrmic de transformació

és més gran que el corresponent a la isoterma a 180°C , indicant-ne una major entalpia de transformació. En conseqüència, la transformació de la pols inicial durant el tractament tèrmic és activada en augmentar la temperatura. Aquest resultat queda confirmat amb els recuits a 250 i 300°C . En el recuit a 200°C , anàlogament al que succeïa a 180°C , el decaïment del flux calorífic s'estén durant un ampli període de temps fins anular-se. És a dir, encara que es perllongui la durada del recuit no es produeix un increment en el grau de transformació del material.

En canvi quan el recuit s'efectua a 250 i a 300°C , el senyal calorimètric correspon a la superposició de dos processos: un primer procés que es deu iniciar abans d'asolir el règim isoterm anàleg al que es produeix a temperatures de recuit més baixes, i un segon procés que es visualitza com un pic exotèrmic superposat a la part de la corba de decaïment del primer procés. Aquest segon procés s'inicia en transcórrer aproximadament 1 minut quan el recuit és a 250°C , mentre que la seva aparició es retarda fins aproximadament 12 minuts quan el recuit s'efectua a 300°C . Aquest darrer resultat s'aprecia a la figura 5.3.2.7.

La velocitat de reacció (proporcional al senyal calorimètric) observada al primer procés és coherent amb el concepte de procés activat tèrmicament. És a dir, la temperatura del tractament tèrmic és molt més important que el temps durant el qual es realitza aquest. Així, la reacció ja s'ha iniciat abans del recuit, ja que per a realitzar aquests recuits cal escalfar prèviament el material fins aquesta temperatura, i durant l'escalfament s'activa la reacció.

En canvi, el segon procés no està regit per una activació tèrmica, doncs es demora temporalment en augmentar la temperatura. Després hom analitzarà aquest resultat.

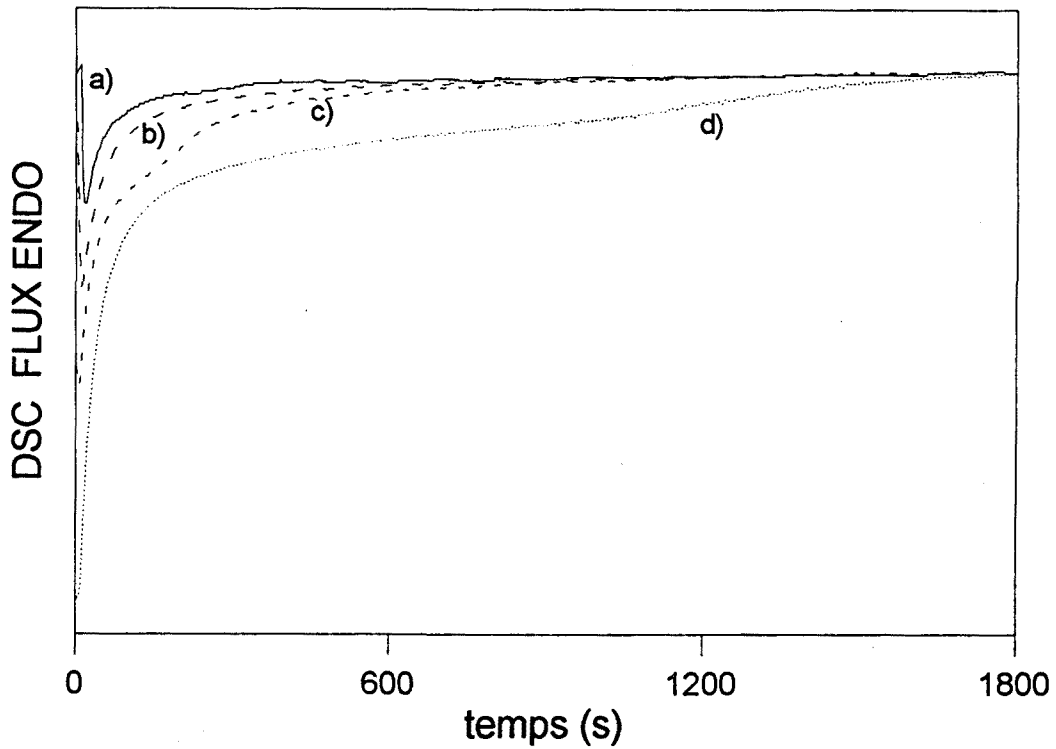


Figura 5.3.2.6. Isotermes mostra B (32h de mòlta) a diferents temperatures: a) 180°C , b) 200°C , c) 250°C i d) 300°C .

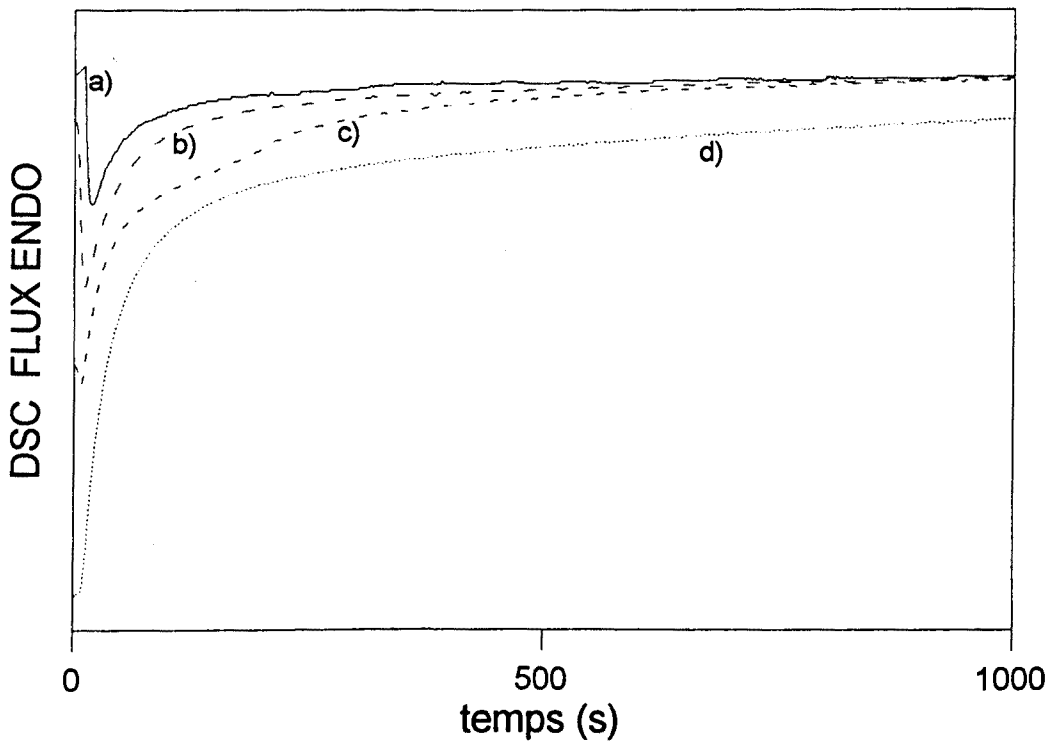


Figura 5.3.2.7. Detall figura 5.3.2.6.

Les figures 5.3.2.8-11 mostren els resultats dels escalfaments posteriors a la primera isoterma de la pols mòlta durant 32h. Si hom els analitza, s'observen varis pics exotèrmics que corresponen a la cristal·lització del material activada durant l'escalfament de la pols (ja tractada tèrmicament). En els escalfaments de les mostres A i C només s'observa la desaparició de part del primer procés, corresponent a l'homogenització, per això només s'observa un salt més gran a la corba DSC en augmentar la temperatura de recuit. Aquest fet concorda amb l'observat en règim isoterm.

En canvi, la mostra B mostra un comportament diferent. En augmentar la temperatura de recuit s'indueix també l'inici de la cristal·lització principal, fent-se evident la seva menor estabilitat tèrmica (respecte A i C). Si es perllonga el temps de mòlta de la mostra B, fins a les 64h, s'obté una seqüència de caràcter anàleg a les de les mostres A i C a 32h. Consegüentment, la mostra B necessita més temps de mòlta, que A i C, per a obtenir el mateix grau d'estabilitat tèrmica en el procés de cristal·lització principal.

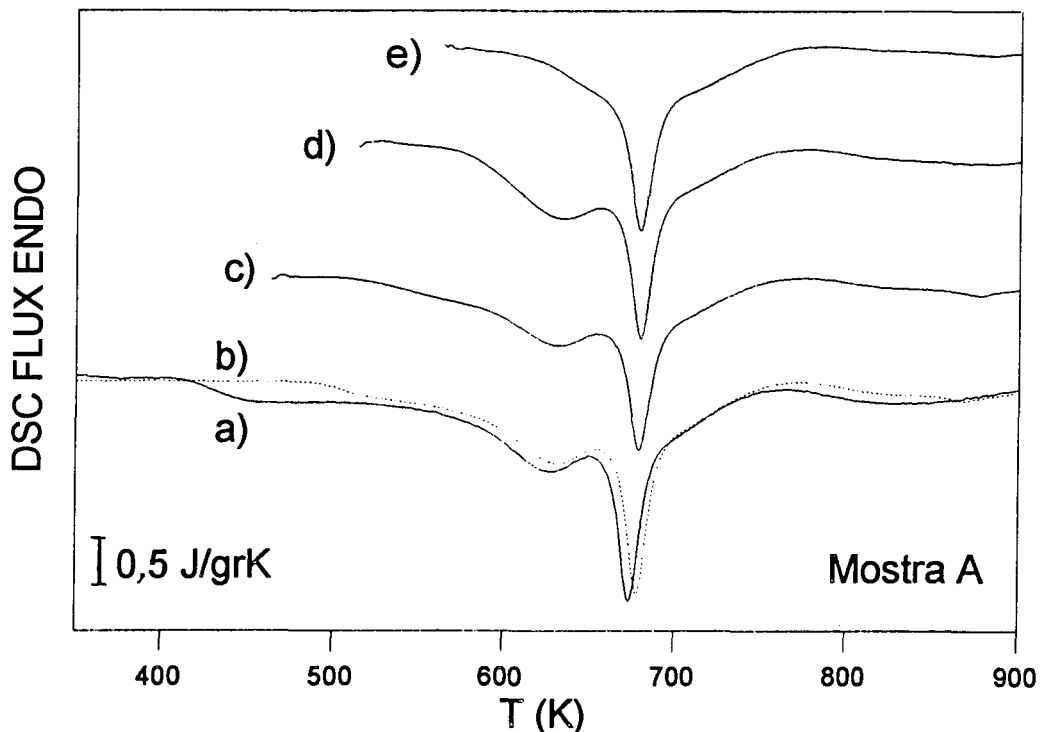


Figura 5.3.2.8. Mostra A (32h) mòlta. Escalfaments a 40K/min postisotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

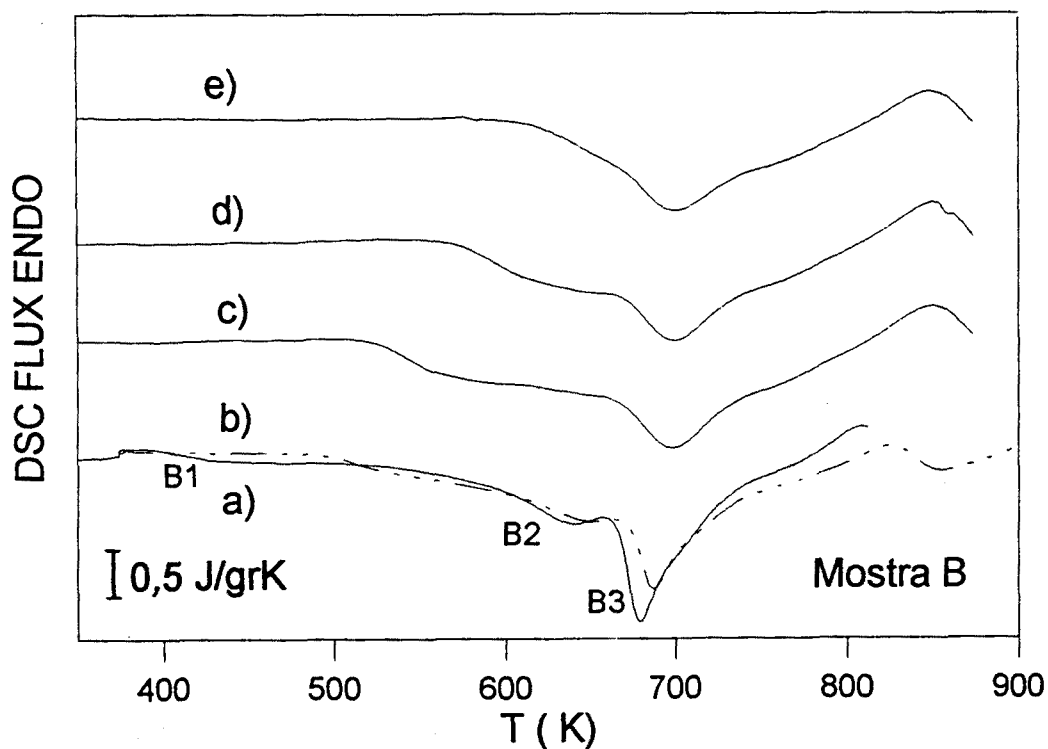


Figura 5.3.2.9. Mostra B (32h) melta. Escalfaments a 40K/min postisotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

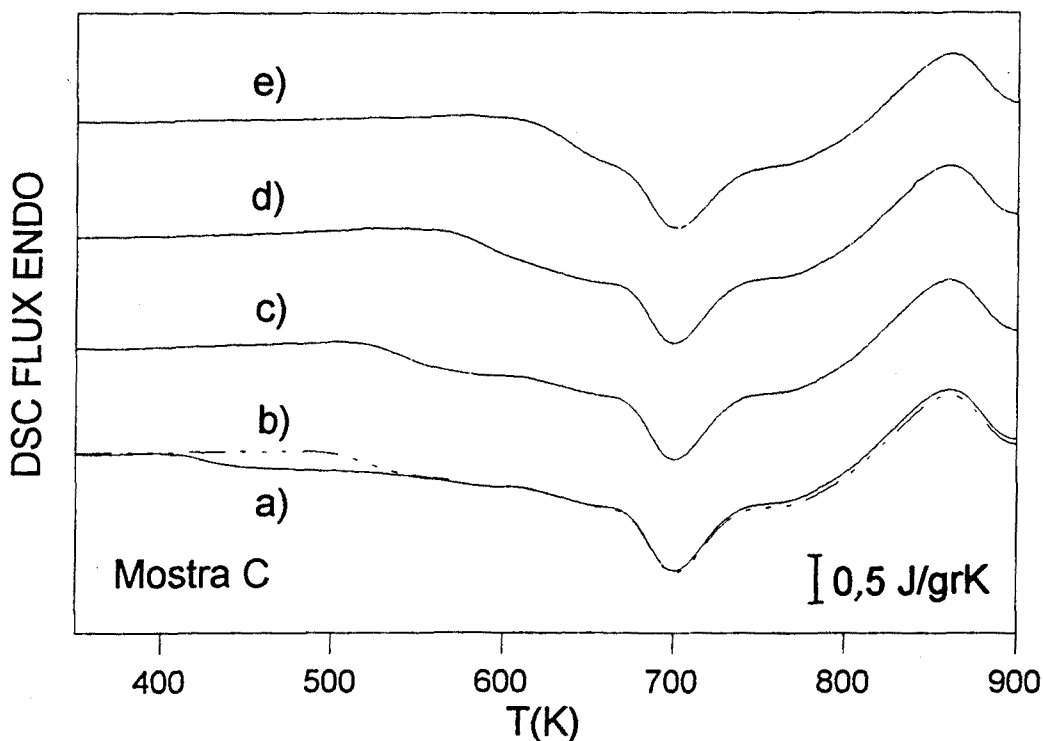


Figura 5.3.2.10. Mostra C (32h) melta. Escalfaments a 40K/min postisotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

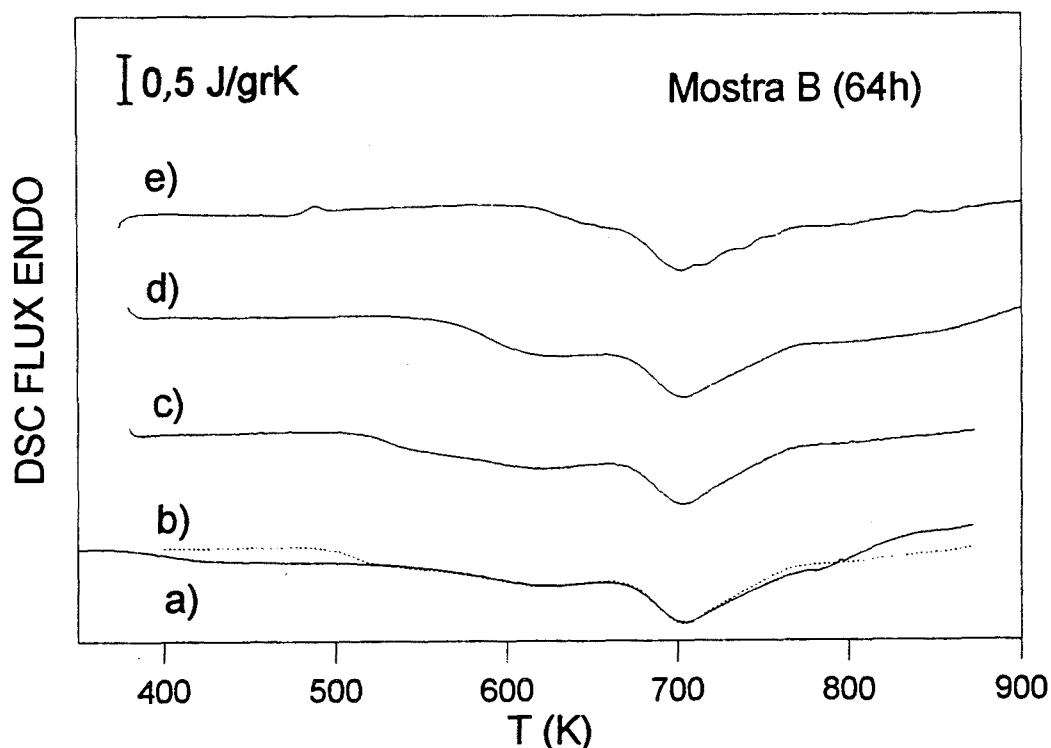


Figura 5.3.2.11. Mostra B (64h) mòlta. Escalfaments a 40K/min postisotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

En l'anàlisi, en centrarem a la mostra B mòlta 32h. Per a explicitar els diferents processos exotèrmics emprarem la nomenclatura: B1, B2, B3 i B4. Si es compara l'àrea total dels pics exotèrmics d'aquestes figures amb les àrees corresponents als tractaments tèrmics, hom pot deduir que l'entalpia total de cristal·lització quan la temperatura assoleix uns 500°C és major que l'obtinguda quan el material és recuit a temperatures entre 180 i 300°C. En conseqüència, el grau de cristal·lització activat durant el recuit és relativament petit comparat amb el corresponent a la cristal·lització total del material.

a) El recuit a 180°C de la pols aliada mecànicament produeix una relaxació estructural de la mostra, procés que es visualitza a les corbes d'escalfament de la pols inicial amb un pic molt suau (B1) que s'inicia a temperatures per sobre els 180°C quan s'utilitza una velocitat d'escalfament de 10 K/min, però que es correspon amb un pic molt abrupte quan la pols es sotmesa a un recuit isotèrmic.

b) El recuit a 200°C activa també el procés de relaxació i homogenització de l'amorf en major grau que en el recuit a 180°C . Conseqüentment, les corbes d'escalfament de la pols recuita a aquesta temperatura presenten un pic molt suau que s'inicia per sobre la temperatura de recuit (200°C) quan s'utilitza una velocitat d'escalfament de 10 K/min.

c) El recuit a 250°C activa el procés de relaxació estructural, però també activa una recristal·lització del material que es visualitza a les corbes d'escalfament de la pols inicial mitjançant un pic (B2) que s'inicia a temperatures per sobre 200°C quan s'utilitza una velocitat d'escalfament de 10 K/min, però que es correspon amb un pic molt abrupte quan la pols es sotmesa a un tractament isotèrmic.

d) El recuit a 300°C activa el procés de relaxació estructural i la primera cristal·lització del material, i a més gairebé els completa, doncs aquests processos B1 i B2 a penes es visualitzen en el posterior escalfament del material. Queda només el procés principal de cristal·lització B3, que tot just s'ha iniciat, i un petit darrer procés de cristal·lització.

En tots els escalfaments posteriors a la primera isoterma també s'observa un augment en el "salt" degut als estadis inicials dels processos de nucleació i creixement. Es pot mesurar la temperatura d'inici del primer procés en aquestes experiències i s'observa que si representem aquesta temperatura d'inici en funció del logaritme natural de la temperatura a la que s'ha realitzat l'experiència isoterma, es constata una relació lineal. La figura 5.3.2.12. mostra els resultats obtinguts en la mostra B. Aquest fenomen s'ha observat en les tres mostres fent els escalfaments posteriors a 40 k/min, i en la mostra B a més també s'han realitzat escalfaments posteriors a 10 k/min, mesurant-hi el mateix valor pel pendent, això sembla comportar una independència de la velocitat. Aquest resultat és d'esperar doncs el que tenim són diferents processos que tenen una energia d'activació del mateix ordre de magnitud.

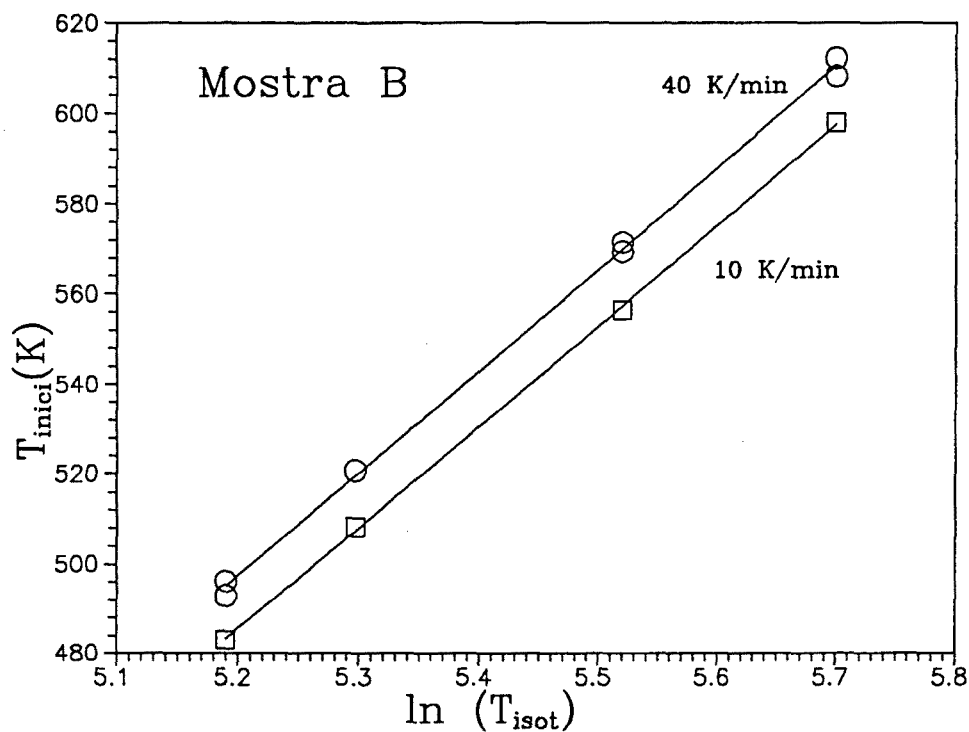


Figura 5.3.2.12. Mostra B (32h mòlta). Temperatura inci primer procés postisoterma.

En algunes mostres també s'han realitzat escalfaments posteriors a experiències isoterms a temperatures superiors als 300°C (320, 330, 340, 360, 480°C) observant-se generalment, només el procés principal de cristal·lització (que minva en augmentar T_{iso}).

Si hom analitza per raigs X la mostra B (32h mòlta) tractada isotèrmicament s'observa que la mostra tractada 30 minuts a 200°C és pràcticament idèntica a l'obtinguda per a la mateixa mostra sense tractar (vegeu figura 5.3.2.13). En conseqüència, el procés de reordenació de l'amorf detectat per calorimetria no seria detectat en els difractogrames de raigs X, en canvi un creixement cristal·lí significatiu de cristalls preexistents si seria detectat per difracció de raigs X.

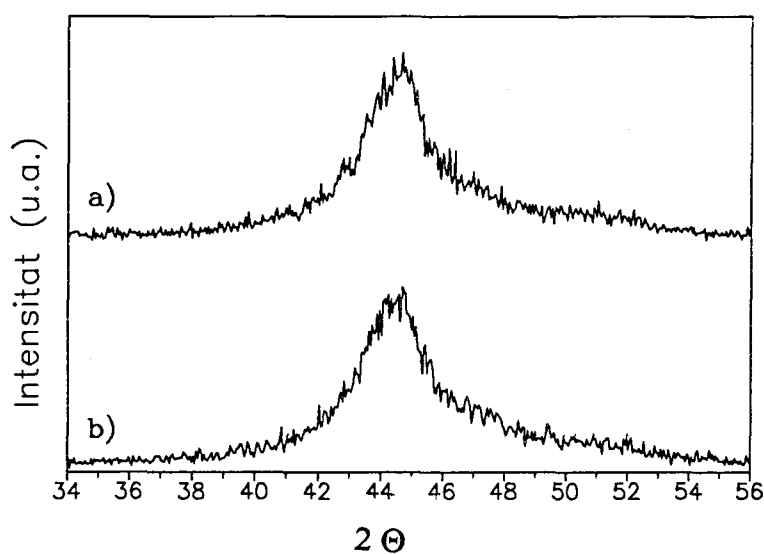


Figura 5.3.2.13. Mostra B (32h mòlta). a) sense tractar, b) 30' a 200°C .

Analitzant la mostra que ha estat 30 minuts a 300°C s'observa un diffractograma on ja es constaten els fenòmens de nucleació i creixement cristal·lins (vegeu figura 5.3.2.14). S'observa nítidament la cristal·lització d'una fase bcc (Fe,Ni) i l'inici de la cristal·lització de la fase fcc (Ni,Fe) i de fases (Ni-Si). Aquestes dues darreres fases, incipients encara, corresponen a l'inici de la cristal·lització principal. El valor del paràmetre de xarxa (0,286 nm) de la fase bcc (Fe-Ni) suggereix la presència de Si dins d'aquesta estructura, fet que indicaria l'existència d'una fase amorfa tipus (Fe,Ni)Si a la pols mòlta abans de ser tractada tèrmicament. Els paràmetres de xarxa calculats només són indicatius sobre les composicions atòmiques presents a cada fase, doncs en treballar en un cuaternari i amb estructures deformades mecànicament, en realitat el que sempre tenim, tanmateix en petites quantitats, és una presència dels diferents precursors.

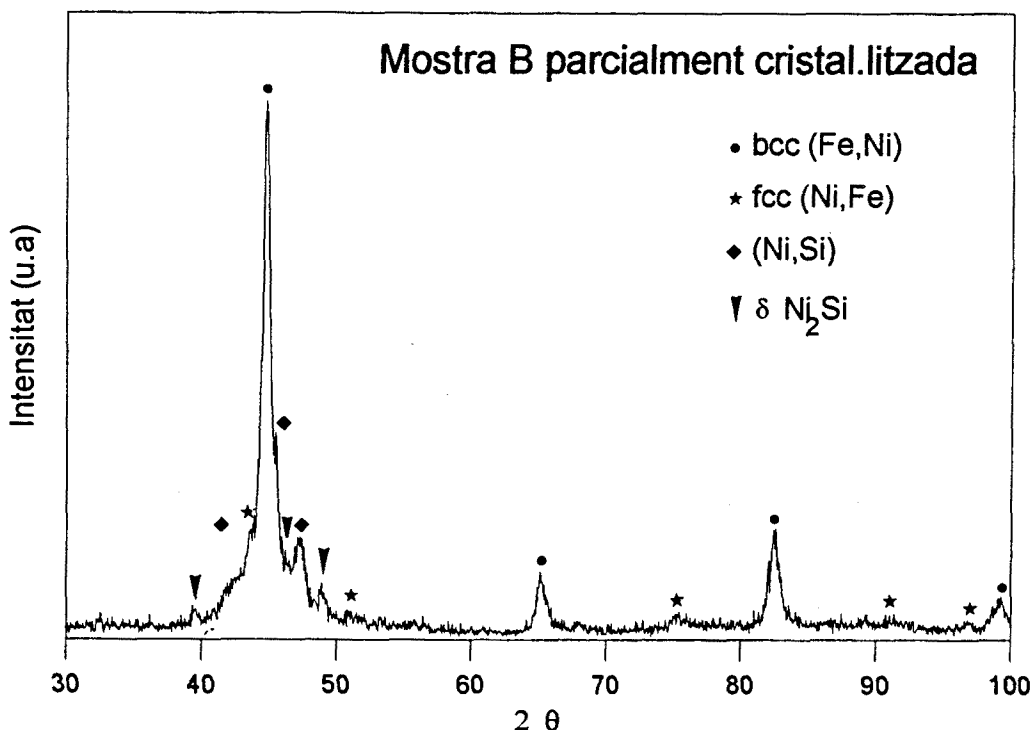


Figura 5.3.2.14. Mostra B (32h mòlta). 30' a 300°C.

També s'han analitzat les mostres A, B i C cristal.litzades a 520°C durant 20 minuts (vegeu taula 5.3.2.). Hom contata la concordància entre les fases presents a les mostres A i C, essent en ambdues la fase amb major presència fcc (Fe,Ni), havent-t'hi fases tipus (Fe,Ni)₃P i (Fe,Ni)₂P, NiSi (segurament la fase Ni₃₁Si₁₂, hexagonal i estable tèrmicament); tanmateix no hi és present la fase bcc (Fe,Ni). En canvi a la mostra B s'observa un predomini de la fase bcc (Fe,Ni), però si que hi és present la fase fcc (Fe,Ni). A la mostra B també hi són presents la fase (Fe,Ni)₃P i la fase bcc Fe (vegeu figures 5.3.2.15-17).

La taula 5.3.4 mostra els valors dels paràmetres de xarxa de les diferents fases. Per l'error associat, aquests valors només ens permeten de suggerir la presència relativa d'alguns elements a cada fase. A la mostra A mostren una fase fcc (Fe,Ni) rica en Fe, i una fase (Fe,Ni)₃P amb percentatges similars de Fe i Ni. Els valors a la mostra B indicant que la fase fcc (Fe,Ni) també és rica en Fe, i a la fase bcc Fe hi és present Si. Els valors a la mostra C corresponen a una fase (Fe,Ni) rica en Fe

(però menys que A i B), i a una fase $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ amb percentatges similars de Fe i Ni (com a la mostra A).

Fase	Mostra A Paràmetres de xarxa (nm)	Mostra B Paràmetres xarxa (nm)	Mostra C Paràmetres xarxa (nm)
fcc (Ni,Fe)	a = 0,358	a = 0,358	a = 0,357
bcc (Fe,Ni)	-	a = 0,286	-
$(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$	a = 0,903 c = 0,442	-	a = 0,903 c = 0,442

Taula 5.3.4. Valors dels paràmetres de xarxa de les diferents mostres móltes 32h i tractades tèrmicament 20 minuts a 520°C (error ~3%).

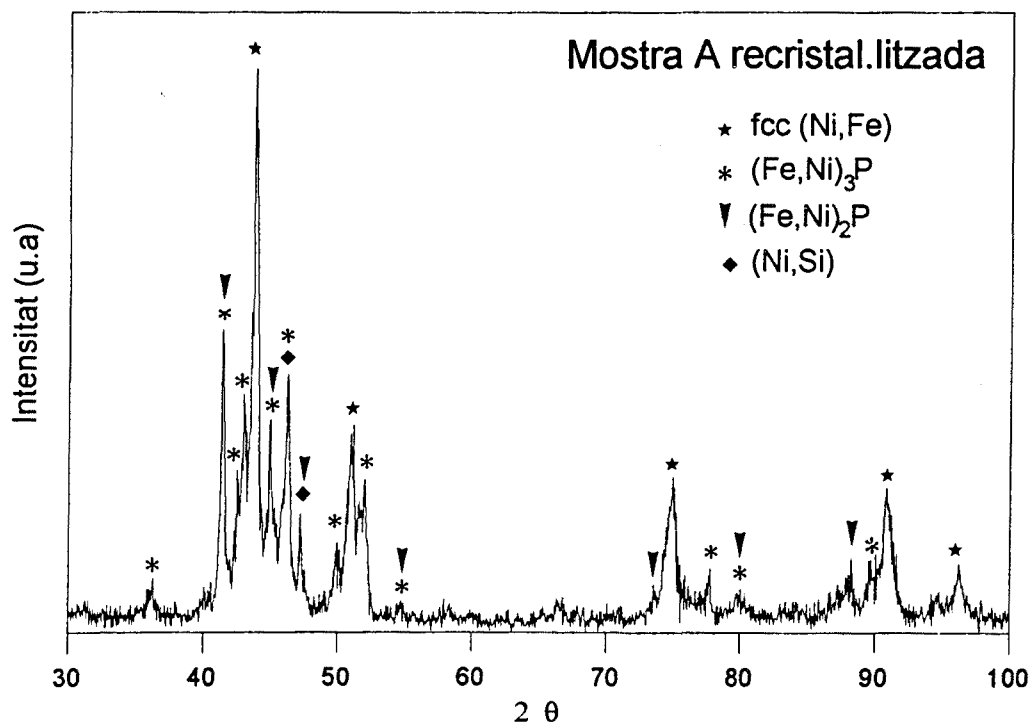


Figura 5.3.2.15. Mostra A (32h mólta). 20' a 520°C .

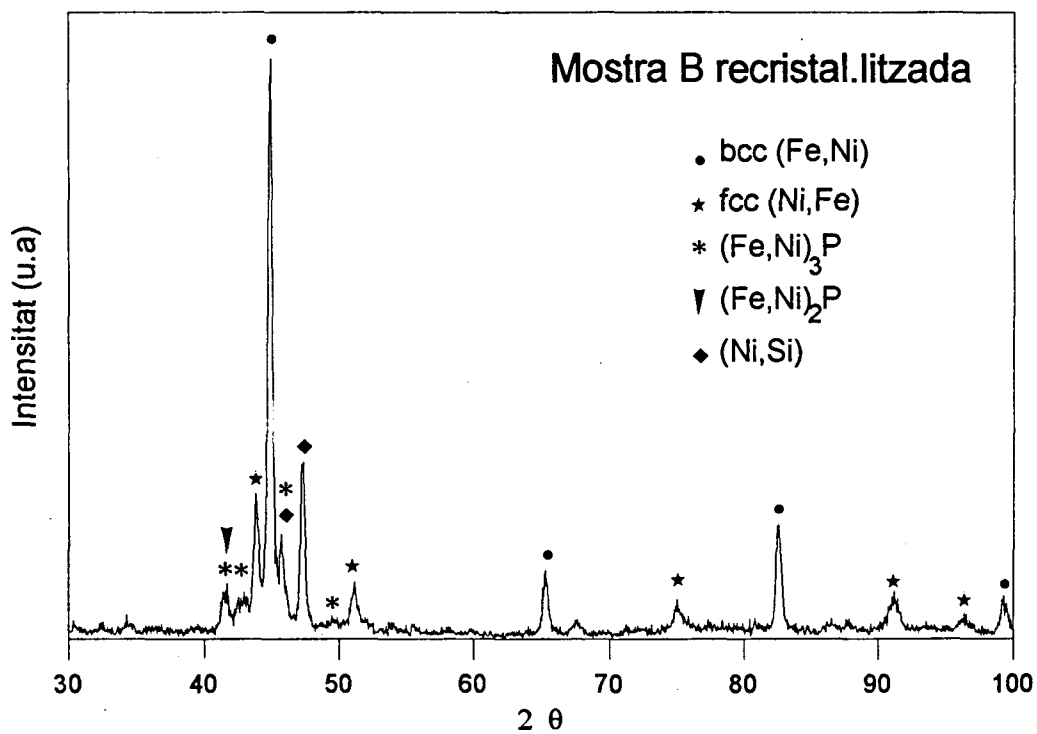


Figura 5.3.2.16. Mostra B (32h mòlta). 20' a 520°C.

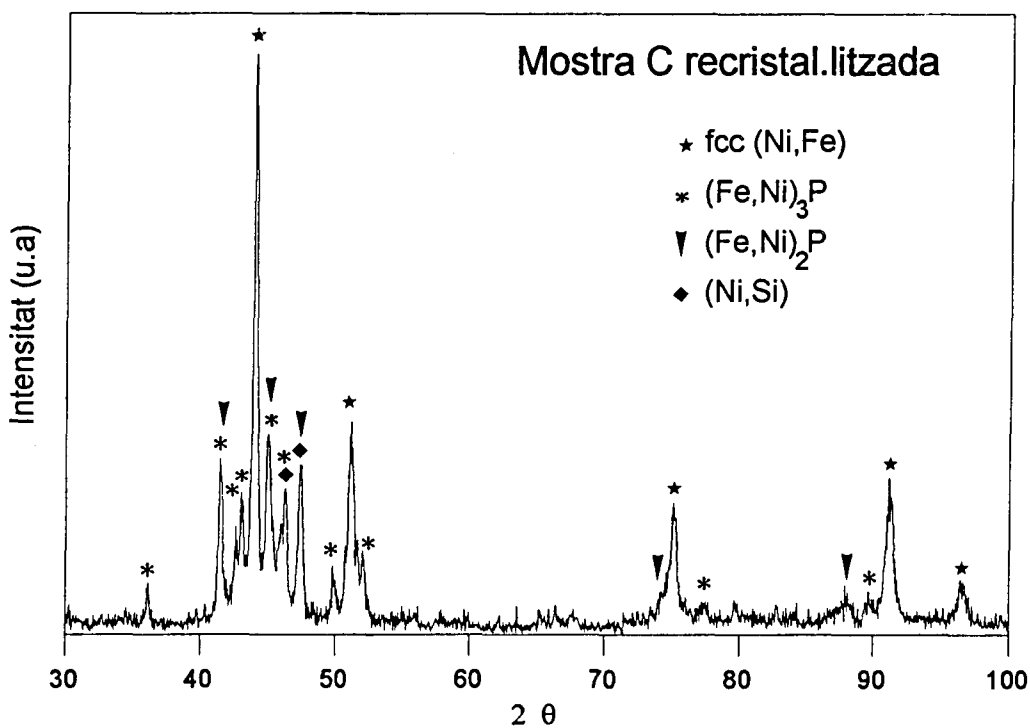


Figura 5.3.2.17. Mostra C (32h mòlta). 20' a 520°C.

5.3.3. Espectroscòpia Mössbauer.

Un cop analitzades les diferents mostres en forma de pols amb mesures calorimètriques i estructurals, hom ha procedit al seu estudi mitjançant espectroscòpia Mössbauer. Hom emprà aquesta tècnica perquè l'estudi i caracterització de la microestructura de la pols amorfa presenta grans dificultats. La difracció de raigs X només dóna informació sobre les fases cristal·lines, i les tècniques microscòpiques (de rastreig o de transmissió) presenten grans limitacions. En canvi, l'espectroscòpia Mössbauer és capaç de proporcionar informació tant les fases cristal·lines presents com de les amorfes. Tanmateix, l'espectroscòpia Mössbauer s'està convertint en una de les tècniques més emprades per a obtenir informació sobre la microestructura i per a estudiar la cinètica per una banda de l'amorfització induïda mecànicament de la pols inicialment cristal·lina, i per altre la cristal·lització de les mostres amorfes (o parcialment amorfes). El principal problema és que només detecta l'entorn d'un element en funció de la font utilitzada; per tant només obtindrem informació directa sobre el Fe, la informació corresponent als altres elements s'obté en funció de la seva interacció amb els àtoms de Fe. Els espectres obtinguts corresponen, per una banda a l'estudi de la sèrie de la mostra B (la mateixa que hom a estudiat a bastament calorimètricament), i de la seva recristal·lització, i per altra banda a les diferents mostres (A-B-C) moltes 32h.

La característica més remarcable de les fases amorfes de base Fe-B i Fe-P és l'asimetria de les línies Mössbauer deguda a la presència de correlacions entre els paràmetres hiperfins, com ara les correlacions entre el camp magnètic hiperfí i el corriment isomèric, i entre el mateix camp i el corriment quadrupolar. Per a corregir totes les correlacions cal conèixer la composició i estructura de l'amorf format, per la qual cosa normalment, en estudis en què hom no coneix això, s'utilitza una distribució d'histogrames de camp magnètic hiperfí que no és simètrica, per tal de donar compte, almenys parcialment, de les asimetries de l'espectre. La distribució del camp magnètic hiperfí té dos pics, un màxim principal i un màxim secundari a un camp aproximadament la meitat del camp corresponent al màxim principal.

S'ha obtat per utilitzar una distribució d'histogrames a la qual li hem introduït una correlació lineal entre el corrent isomèric i el camp magnètic hiperfí. D'aquesta forma, s'obtenen resultats comparables entre si i hom pot estudiar la distribució de camp, i associar els camps obtinguts a les diferents fases. La tècnica d'aliat mecànic produeix una pols de característiques relativament heterogènies, especialment durant el procés d'amorfització, com es veurà tot seguit. Per tant, aquesta opció en el mètode d'ajust sembla la més adient per a estudiar l'aparició i desaparició de fases, així com per a reproduir la variació quasi contínua de la composició de les fases que es van formant en el procés d'amorfització. L'ajust mitjançant una distribució d'histogrames, presenta la mancança que els paràmetres obtinguts corresponen a mitjanes sobre la distribució, i per tant, de gaudir d'un sentit físic (i per tant d'una relació directa amb la composició i ordenació dels elements dins la fase amorfa) només en el moment en què aquesta fase sigui més o menys homogènia.

També cal remarcar que el paràmetre corresponent a la intensitat relativa de les línies 2 i 3 (A23) indica el grau d'orientació de les fases respecte a la superfície en que s'ha depositat la pols. Donat que tenim una fase en forma de pols, és d'esperar que sigui isotròpic, la qual cosa vol dir que $A_{23} = 2$. En general, s'obtenen valors propers a 2 a totes les fases amorfes ajustades en les mostres de pols. D'altre banda, cal remarcar que la fase ferromagnètica, presenta un valor $A_{23} = 3$, la qual cosa indica bé una granulometria relativament gran, bé la facilitat d'acoblament magnètic entre els grans.

Primer hom ha analitzat l'evolució temporal de molta del procés B. La figura 5.3.3.1. mostra els espectres Mössbauer convenientment ajustats. La única fase cristal·lina inicialment present a la pols inicial i mesurable mitjançant espectroscòpia Mössbauer és bcc Fe (ferromagnètica). No obstant, per difracció de raigs X sabem que també hi són presents les fases fcc Ni i Si. A mesura que l'amorfització progressi, es detectaran nous compostos que continguin Fe, i com es pot veure a la figura la fase ferromagnètica (llavors formada per Fe amb unes poques impureses de Ni i Si a la seva estructura) desapareix progressivament a mesura que apareix una ample fase amorfa.

La figura 5.3.3.2. mostra les distribucions de camps magnètics hiperfins de la fase amorfa per als diferents temps de mòlta. Després de 4h de mòlta, només entorn un 25% del Fe es transforma i apareix una fase paramagnètica (camp entre 0 i 5 T) que conté entorn un 15% del Fe. Aquesta fase la podem considerar formada per àtoms de Fe dins de l'estructura del Ni metàl·lic. També hi són presents un segon camp entorn 10 T que conté només un 3% del Fe i tres camps magnètics de 17, 21 i 27 T respectivament, amb aproximadament un 7% del Fe. Tots aquests camps poden correspondre a fosfurs de Fe-Ni (Kuzmann, 1990), com ara $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ i $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$, tal com s'observà en els difractogrames de raigs X de la mateixa mostra. És a dir, després de 4h de mòlta sembla que només reaccionen el Fe i el Ni entre ells i amb el P.

Després de 16h de mòlta, la forma de la distribució dels camps magnètics hiperfins de la fase amorfa és completament diferent i conté entorn el 60% del Fe total a la mostra. La presència de la fase paramagnètica es veu reduïda fins al 8% i la distribució presenta quatre camps magnètics significatius entorn 10, 20, 25 i 30 T. Els camps magnètics de 25 i 30 T corresponen a veïnatges rics en Fe, mentre que els camps més febles (10 i 20 T) corresponen a fases pobres en Fe del tipus Fe-Ni-P-Si. Estudis anteriors amb cintes (Bauer, 1986) mostren que els camps magnètics hiperfins de les fases amorfes $(\text{Fe,Ni})\text{B}$ prenen valors entorn 27 T. Recentment, s'ha constatat (Stergioudis, 1993) que substituint P per B s'obté un increment en el HF d'entre un 20 i un 30%. Per tant, la difusió de Si en veïnatges rics en Fe i en Ni pot comportar l'aparició d'una fase amorfa inicialment heterogènia. Aquest resultat concorda amb el fet que la pols recristal·litzada (en ser analitzada per difracció de raigs X) mostra la formació de fases fcc $(\text{Fe,Ni})\text{Si}$ rica en Ni i bcc $(\text{Fe,Ni})\text{Si}$ rica en Fe.

Després de 32h de mòlta, el 90% del Fe s'ha transformat. La distribució magnètica hiperfina té un màxim entorn 24,5 T, i un segon pic entorn 12 T, característic dels aliatges amorfs de base P, i relacionat amb veïnatges rics en P dins l'estructura amorfa. La mitjana en el valor del camp magnètic hiperfí és d'unes 22,2 T i la desviació estàndard és de 6,4 T, major que la de 5 T mesurada en cintes amorfes (Bauer, 1986) (Stergioudis, 1993).

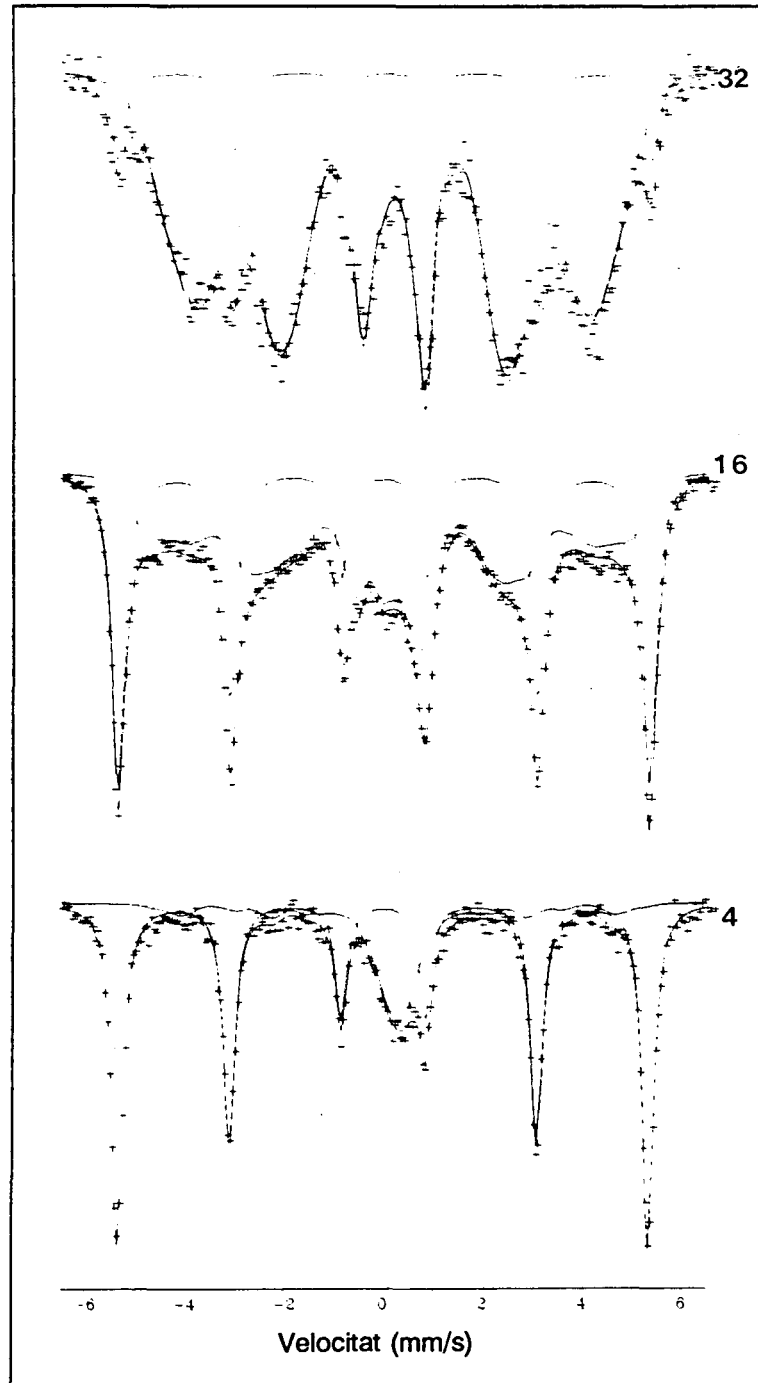


Figura 5.3.3.1. Ajust dels espectres Mössbauer de la mostra B corresponents a 4h, 16h, 32h i 64h de mòlta.

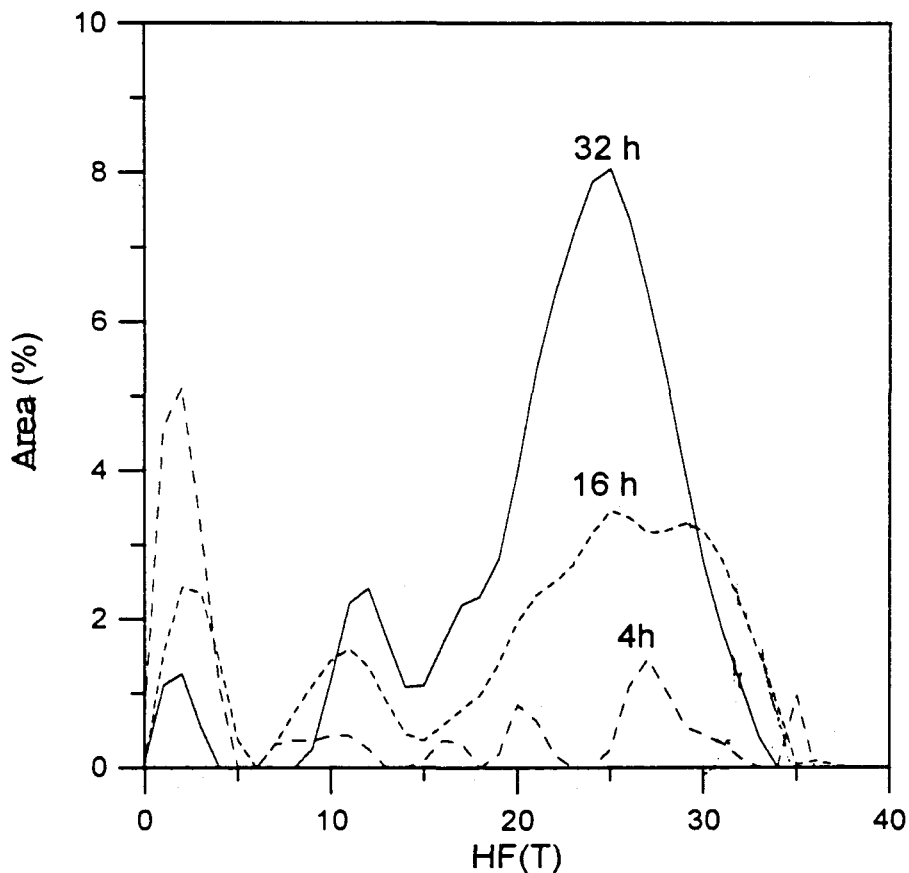


Figura 5.3.3.2. Distribució de camps magnètics hiperfins corresponents a la fase amorfa per als diferents temps de mòlta.

La figura 5.3.3.3. mostra l'evolució de la quantitat de Fe existent en la fase cristal·lina bcc-Fe, constatant-se l'avenç en el grau d'amorfització a mesura que augmenta el temps de mòlta. Al cap de 32h de mòlta només roman un 6% de Fe en aquesta fase cristal·lina.

Si estudiem l'evolució de l'àrea total del pic d'entre 0 i 5 T de l'espectre Mössbauer (vegeu figura 5.3.3.4.) podem veure que a les 4h, aquest pic correspon a una fase que conté fins a un 15% del Fe total a la mostra, i a les 32h passa a contenir tan sols un 2%. Donat que aquesta fase es deguda al Fe que s'introdueix en baixes quantitats s'introdueix dins l'estructura del fcc-Ni metàl·lic, d'alguna manera ens dóna idea de l'evolució del Ni al llarg del temps. La figura 5.3.3.5. representa l'evolució del camp magnètic mitjà (AHF) i la desviació estàndard (stg) de la distribució. En augmentar el temps de mòlta, els camps més baixos desapareixen i la distribució es concentra, com ja es constata a la figura 5.3.3.2.

Hom pot concloure que la incorporació de Si dins l'aliatge de base Fe-Ni afavoreix la formació d'una fase amorfa. El P actua com a agent estabilitzador d'aquesta estructura amorfa, però ell per si mateix no produeix la desitjada amorfització i reacciona amb el Fe i el Ni per a produir fosfurs. L'ús d'un aliatge de base Fe-Ni amb els elements molt purs redueix l'energia de formació de la fase amorfa i el temps necessari per a obtenir-la.

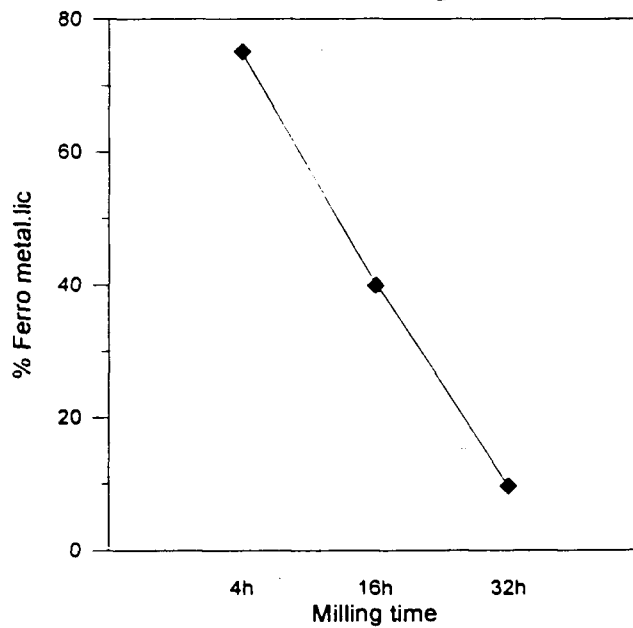


Figura 5.3.3. Evolució de la fase cristal·lina en funció del temps de mòlta.

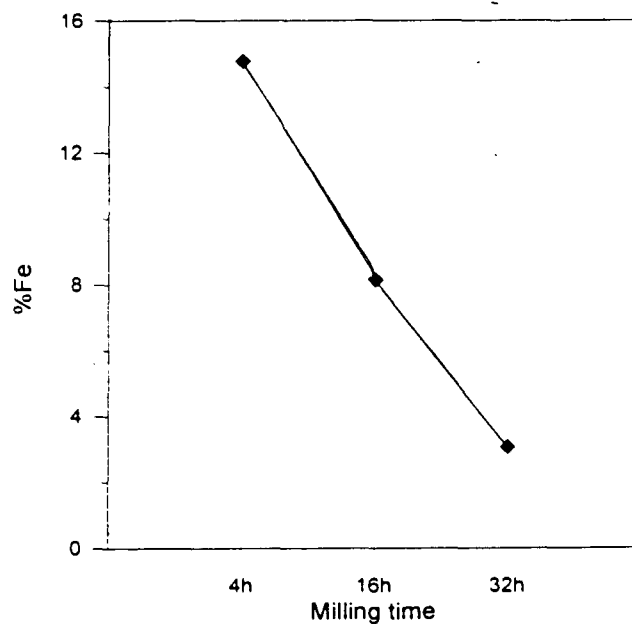


Figura 5.3.3.4. Evolució de l'àrea total del pic d'entre 0 i 5 T en funció del temps de mòlta.

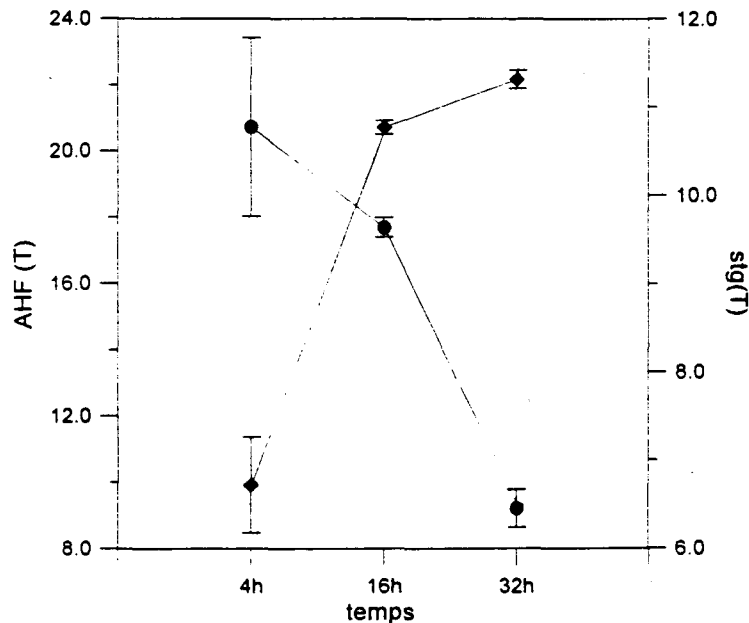


Figura 5.3.3.5. Evolució del camp magnètic hiperfí i de la desviació estàndard de la distribució en funció del temps de mōlta.

També s'ha estudiat l'evolució del procés d'amorfització en modificar la composició relativa de P i Si als aliatges tipus $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20-x}\text{Si}_x$. L'estudi comparatiu entre els diferents aliatges s'ha realitzat per al temps de mōlta de 32h en el qual pràcticament la totalitat de la mostra és amorfa. La figura 5.3.3.6. en mostra el resultat de l'ajust. Podem observar que en augmentar tant el contingut de Si com de P a l'aliatge el procés d'amorfització és més complet. Tanmateix, com s'observa a la figura 5.3.3.7. on es mostra l'evolució de la fase bcc Fe en funció de la composició de Si, és més eficient el Si que no pas el P, donat que per continguts equivalents d'un 4% extra de P el contingut de Fe metàl·lic disminueix en un 50%, mentre que un 4% extra de Si ho fa en un 90%.

La figura 5.3.3.8. mostra l'evolució de la distribució de camp magnètic hiperfí per als diferents aliatges. Donat que la distribució està molt avançada pràcticament tenim una única distribució amb el doble pic característic de 12 T i 25 T, i la presència d'una fase paramagnètica de Ni metàl·lic amb un cert contingut de Fe, i la fase cristal·lina bcc Fe. Podem observar,

que a més d'un progrés en l'amorfització en augmentar el contingut en Si, també hi ha una variació dels paràmetres que en determinen la distribució, com ara el camp magnètic hiperfí corresponent al màxim del pic principal, així com del percentatge de Fe respecte al total de la mostra d'aquest màxim. Aquestes evolucions es mostren a les figures 5.3.3.9-10.

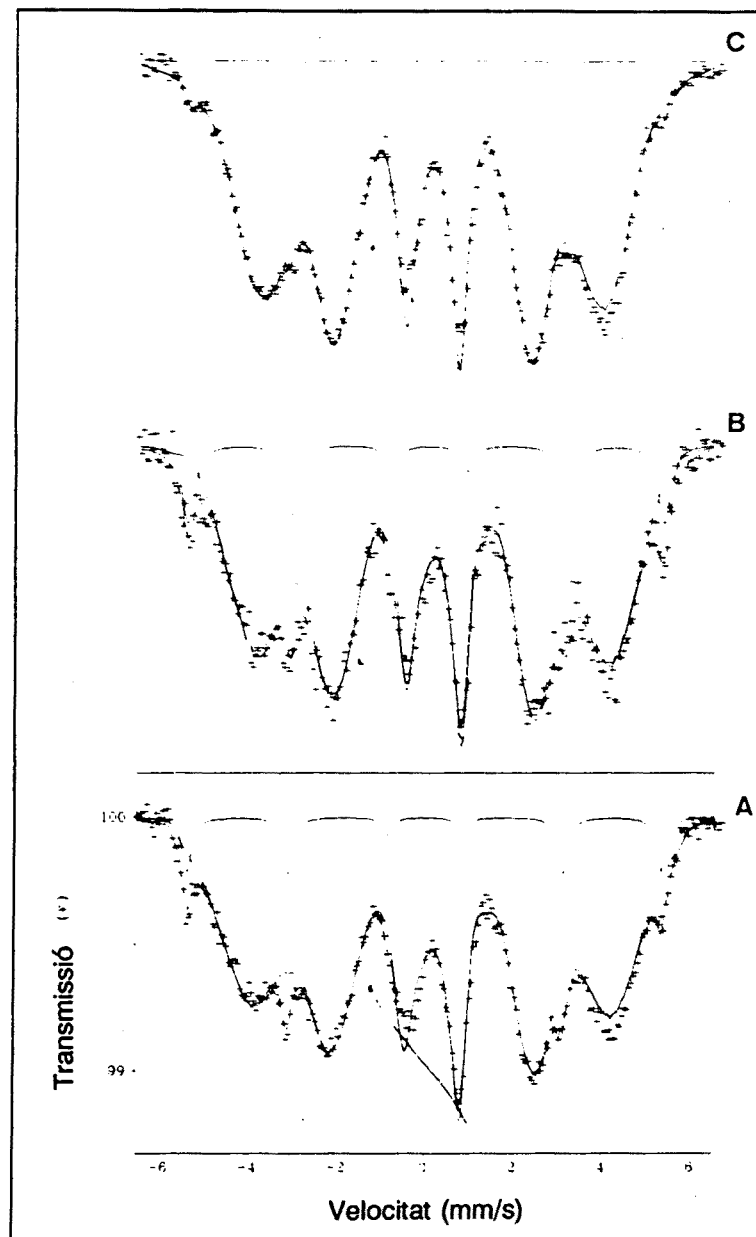


Figura 5.3.3.6. Ajust espectres Mössbauer mostres A, B i C corresponents a 32h de mòlta.

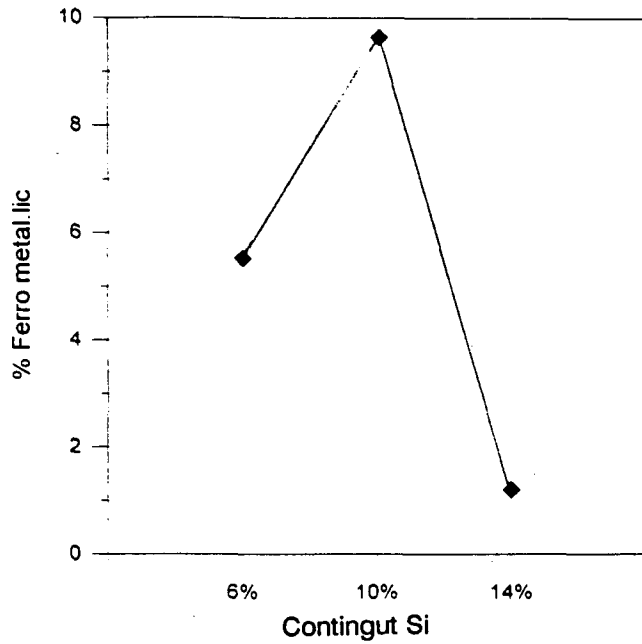


Figura 5.3.3.7. Evolució de la fase bcc Fe en funció de la composició de Si.

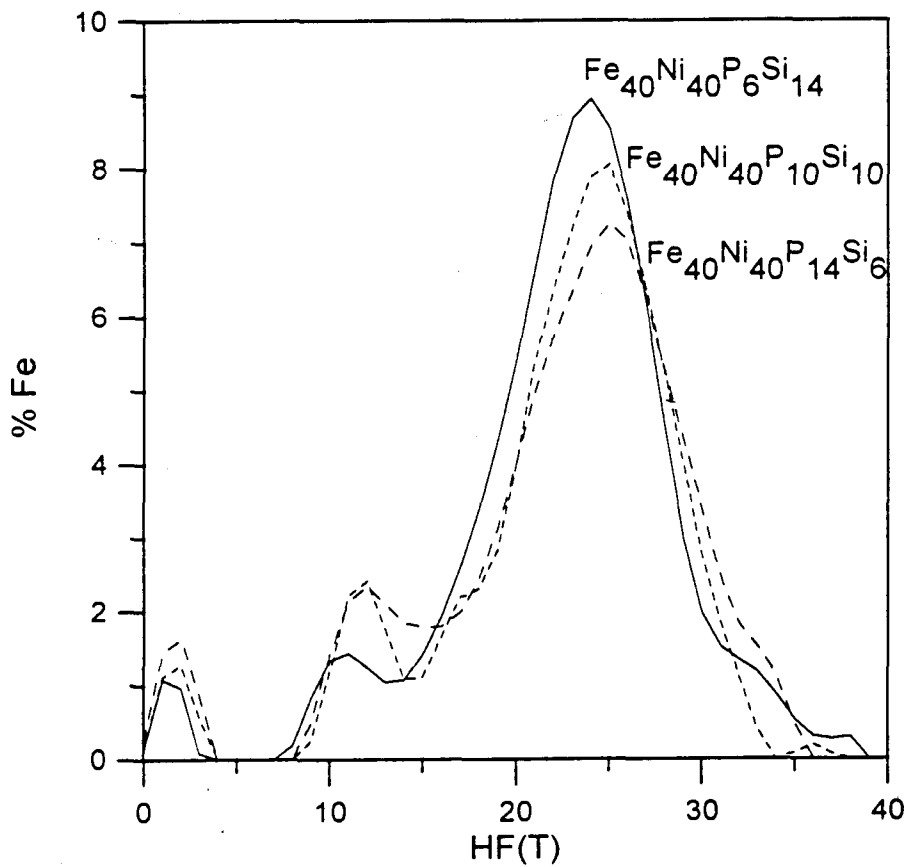


Figura 5.3.3.8. Evolució de la distribució de camp magnètic hiperfí per als diferents aliatges.

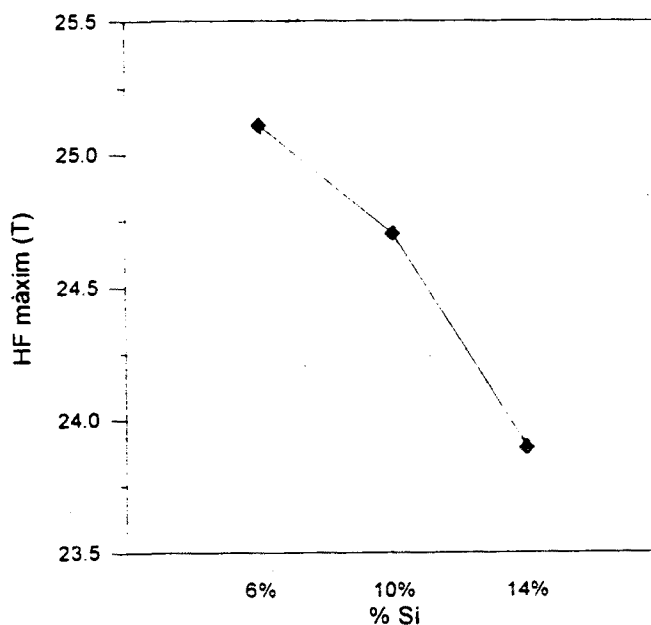


Figura 5.3.3.9. Camp magnètic hiperfí màxim en funció del contingut de Si.

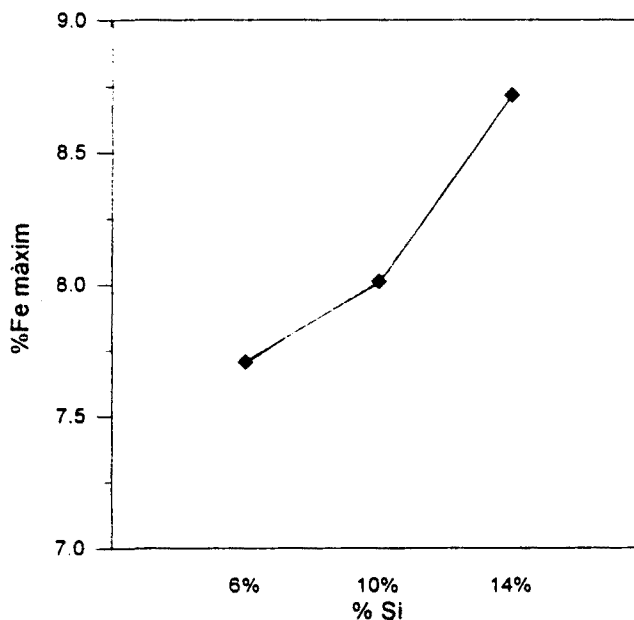


Figura 5.3.3.10. Percentatge de Fe respecte al total del camp magnètic hiperfí màxim en funció del contingut de Si

En augmentar el contingut de Si el valor del camp magnètic màxim disminueix, mentre el percentatge de Fe del màxim augmenta. Ans al contrari, l'evolució del camp magnètic mig de la distribució (vegeu figura 5.3.3.11.) mostra un lleuger augment en augmentar el contingut de Si. La desviació estàndard mostra una clara disminució, indicant un grau d'amorfització més avançat com més alt és el contingut en Si de l'amorf.

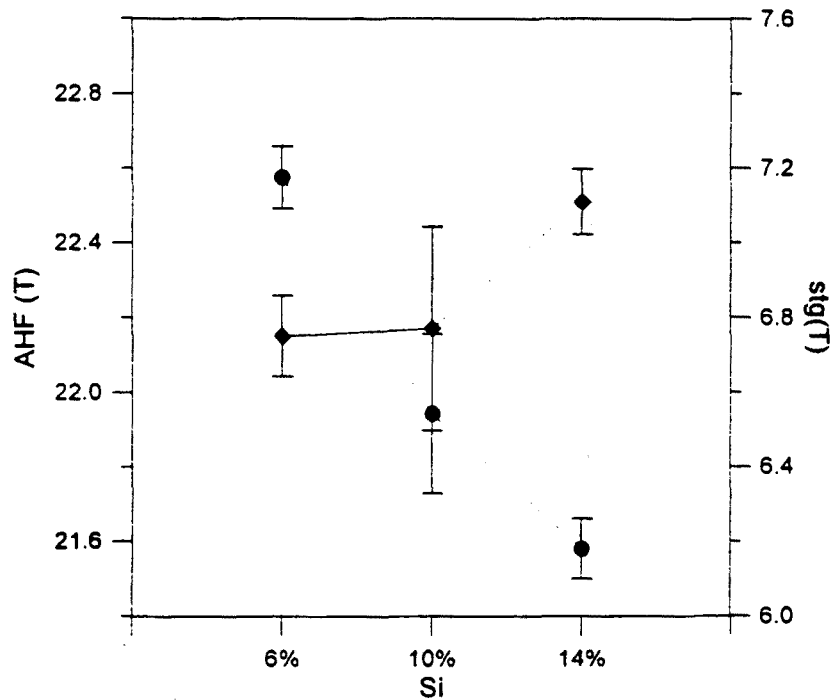


Figura 5.3.3.11. Evolució del camp magnètic hiperfí i de la desviació estàndard de la distribució en funció del contingut de Si de les mostres moltes 32h.

També s'ha estudiat la recristal·lització de la mostra B mólta 32h. S'han estudiat les mostres tractades isotèrmicament: 30 minuts a 200°C, 30 minuts a 300°C i 20 minuts a 520°C.

Podem observar que la mostra recuita a 200°C (figura 5.3.3.12) presenta la mateixa estructura amorfa que la inicial, amb un percentatge equivalent de Fe metàl·lic, i només apareix una disminució en l'error de les determinacions del camp magnètic i de la desviació estàndard de la distribució que indiquen una relaxació de la fase amorfa (vegeu figura 5.3.3.13.)

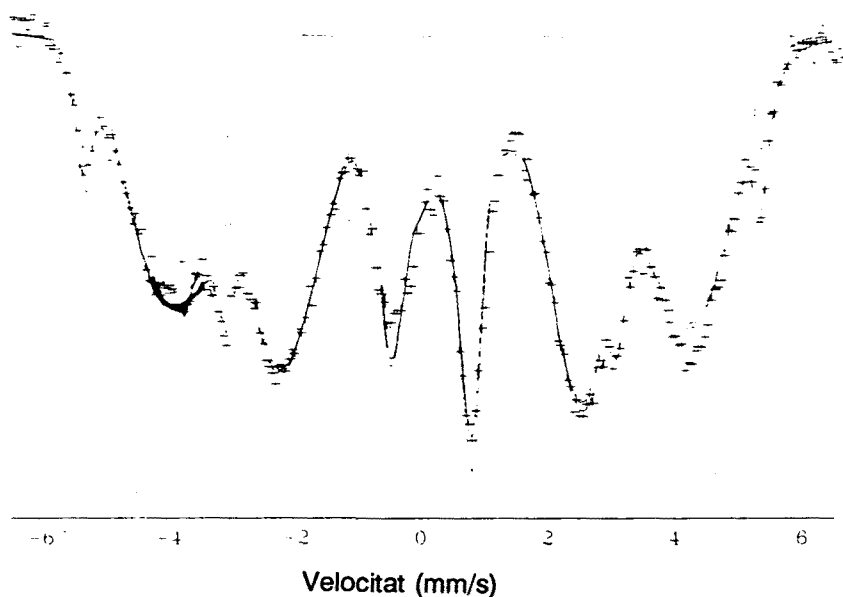


Figura 5.3.3.12. Ajust espectre Mössbauer mostra B mòlta 32h tractada tèrmicament 30 minuts a 200°C.

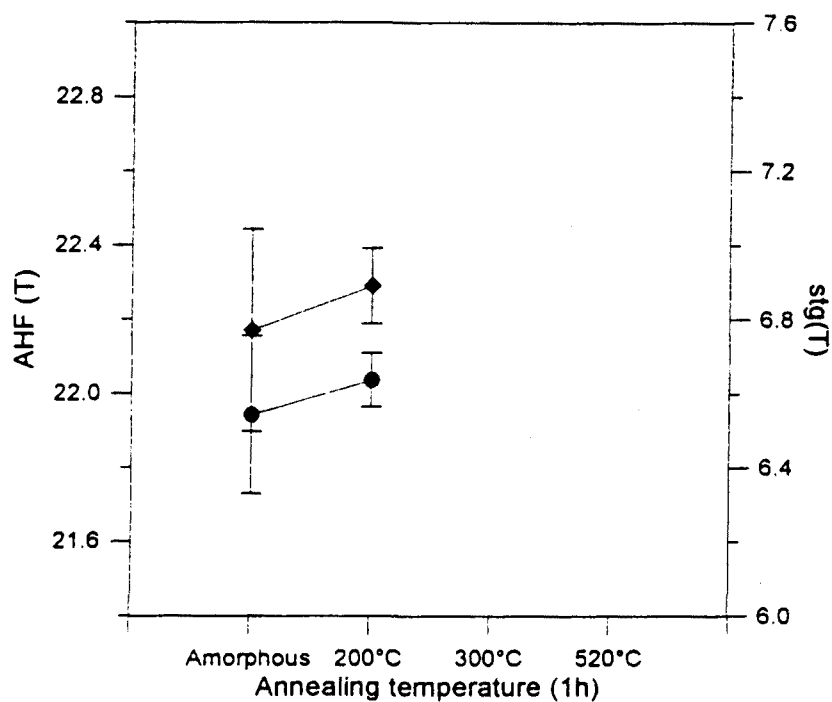


Figura 5.3.3.13. Evolució del camp magnètic hiperfí i de la desviació estàndard de la distribució de la mostra B mòlta 32h en funció de la temperatura d'isoterma.

5.4. Estudi aliatges de base FeNi. Precursors: Fe, Fe₃P, Ni, Si.

De tots els precursors, l'únic que és amorf inicialment és el P. Per a analitzar la seva influència en el procés d'amorfització, aquest precursor ha estat substituït a la sèrie D-E-F per Fe₃P cristal·lí. Essent d'aquesta manera cristal·lins tots els precursors inicials. La mostra G, en canvi, correspon al desig d'intentar analitzar quin paper juguen el Fe i el Ni en l'amorfització.

5.4.1. Anàlisi morfològica i microestructural.

Microscòpia electrònica de rastreig

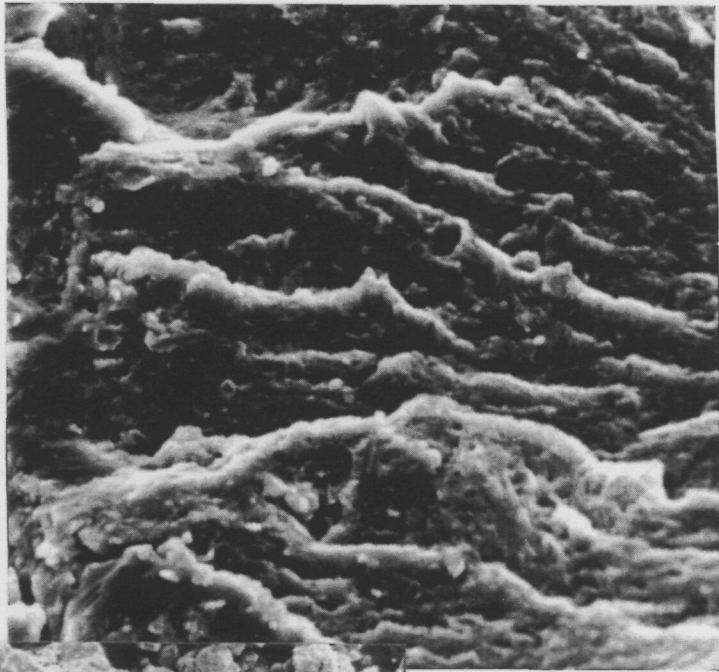
L'anàlisi morfològica ha estat realitzada mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (amb microsonda EDX incorporada) en les mateixes condicions que en les sèries A, B i C.

Si hom estudia la morfologia de la pols comparant les micrografies obtingudes per a diferents temps de mòlta, s'observa que les sèries que s'obtenen són similars a les de les mostres A-B-C. Després de 4h de mòlta coexisteixen partícules de diverses grandàries. A mesura que avança el procés, la mitjana en el tamany de les partícules va augmentant o disminuint segons el procés, però continua havent-hi dispersió en la seva grandària. La mostra G (que és l'única que conté menys Ni que les altres) és la que presenta partícules més grans.

A 32h de mòlta es constata una major suavització dels contorns entre les partícules i l'aparició de zones amb una aparença més fibrosa, aquestes zones podrien correspondre a zones amorfes del material però s'observen, tal vegada, amb major dificultat que a la sèrie A-B-C, pot ser pel fet, constatat posteriorment, d'una menor amorfització d'aquestes. Les micrografies 5.4.1-5.4.2-5.4.3. corresponen respectivament a: la mostra D amb 32h de mòlta (5.4.1), la mostra E amb 32h de mòlta (5.4.2.) i a la mostra G amb 32h de mòlta (5.4.3.).

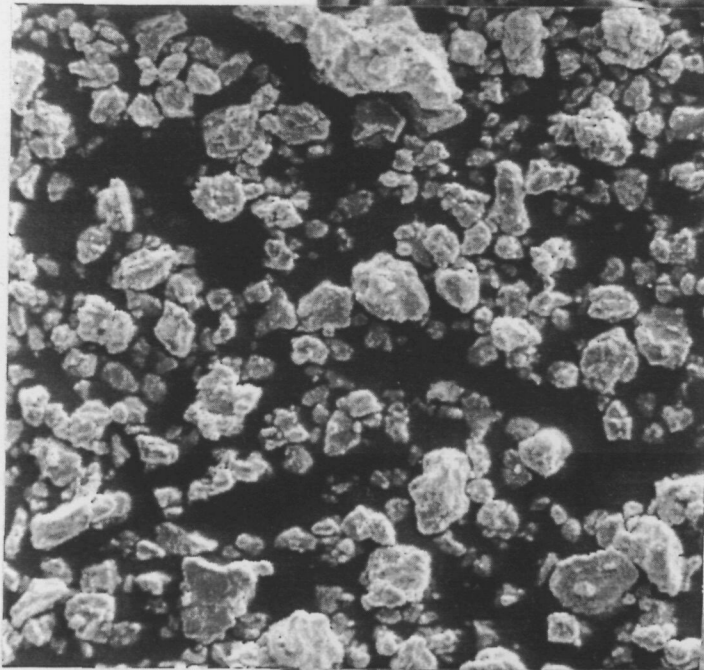
*Micrografia 5.4.1.
Mostra D (32h mōlta)
(5000 augments)*

—
20nm



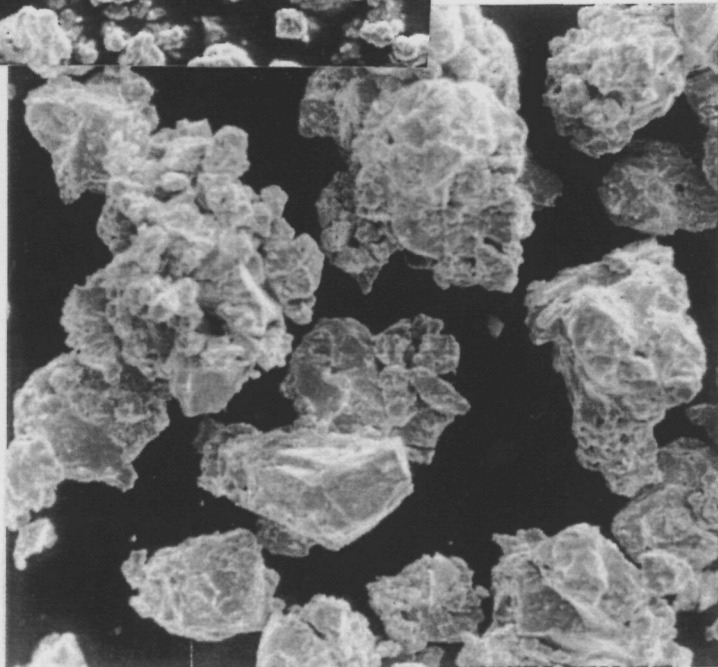
*Micrografia 5.4.2. Mostra E
(32h mōlta) (500 augments)*

—
200nm



*Micrografia 5.4.3.
Mostra G (32h mōlta)
(500 augments)*

—
200 nm



En l'anàlisi per EDX no s'observa grans diferències composicionals segons la zona punjada (la diferència entre la composició mesurada i la nominal inicial usualment no supera el 5%). Quan això no es compleix, es deu a la presència d'una major quantitat de Fe (probablement degut a la contaminació del medi). En cap cas, es constata la presència d'elements diferents dels precursors inicials. La gràfica següent correspon a la mostra G mòlta 32h amb una composició nominal propera a l'inicial (figura 5.4.1.1.).

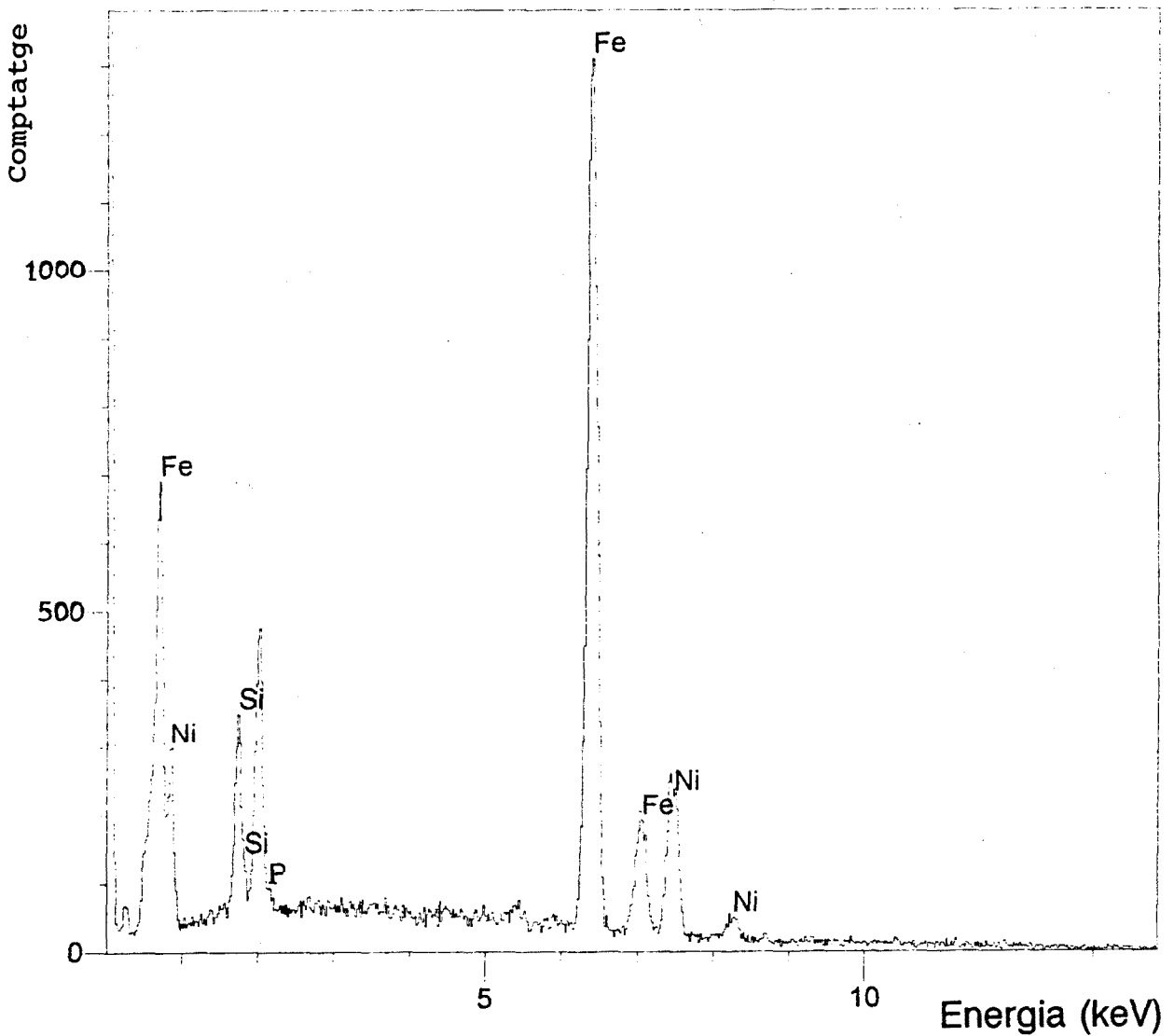


Figura 5.4.1.1. Espectre de la mostra G (32h)

Difracció de raigs X

L'anàlisi per difracció de raigs X de les diferents mostres en forma de pols, mostra altra vegada, una reducció en la intensitat dels pics i un eixamplament d'aquests en augmentar el temps de mòlta.

Cal remarcar, que a diferència de les sèries A-B-C, aquestes mostres presenten restes evidents de l'estructura cristal·lina a les 32h de mòlta. Aquest fet comporta un menor grau d'amorfització. per això en dues d'elles (mostres D i G) s'ha continuat el procés de mòlta fins a les 100h.

Una mesura estimativa del domini coherent de difracció permet constatar el fet que la mostra D inicialment és la que presenta un major DCD a les 4h de mòlta, però en canvi és la mostra que a 16 i 32h presenta un valor del DCD menor (però sempre major que l'obtingut per a les mostres A, B i C en el mateix temps). Aquesta mostra (a diferència de E, F i G) no té Fe cristal·lí com a precursor (ja que tot el Fe necessari per a obtenir la seva composició nominal es troba formant part del compost cristal·lí Fe_3P). Les mostres E, F i G, que tenen els mateixos precursors mostren un comportament similar entre elles. Si hom continua el procés de mòlta fins les 100h es constata una clara minva en el DCD, confirmant-se així que per aquests aliatges 32h de mòlta no és temps suficient per a assolir un alt grau d'amorfització. Les figures 5.4.1.2-6. en mostren els resultats.

Temps	D DCD (nm)	E DCD (nm)	F DCD (nm)	G DCD (nm)
4h	94	76	64	66
16h	23	30	29	28
32h	8	16	16	13
100h	4	-	-	6

Taula 5.4.1. Domini coherent de difracció en funció del temps de mòlta.

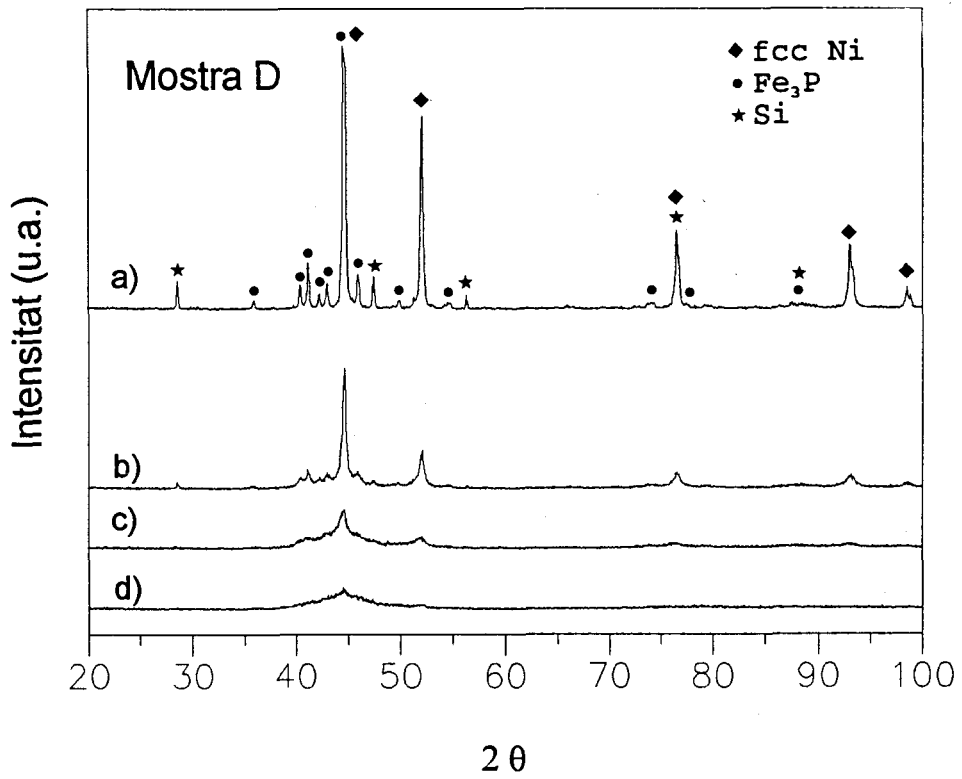


Figura 5.4.1.2. Diffractogrames mostra D: a) sense moldre, b) 4h mòlta, c) 16h mòlta, d) 32h mòlta.

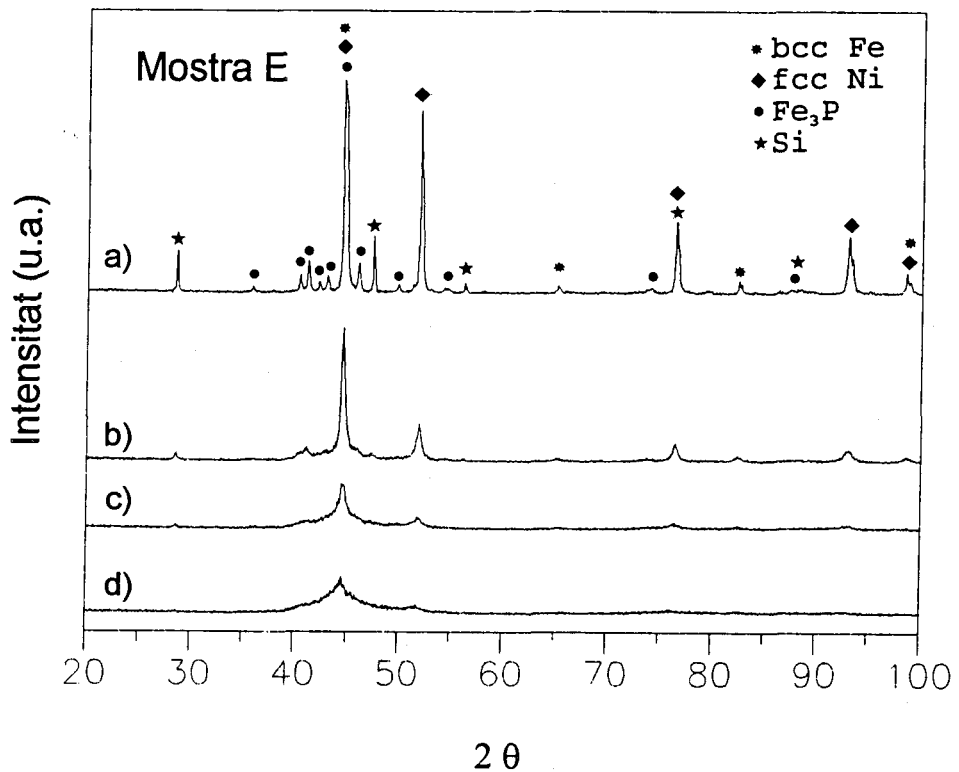


Figura 5.4.1.3. Diffractogrames mostra E: a) sense moldre, b) 4h mòlta, c) 16h mòlta, d) 32h mòlta.

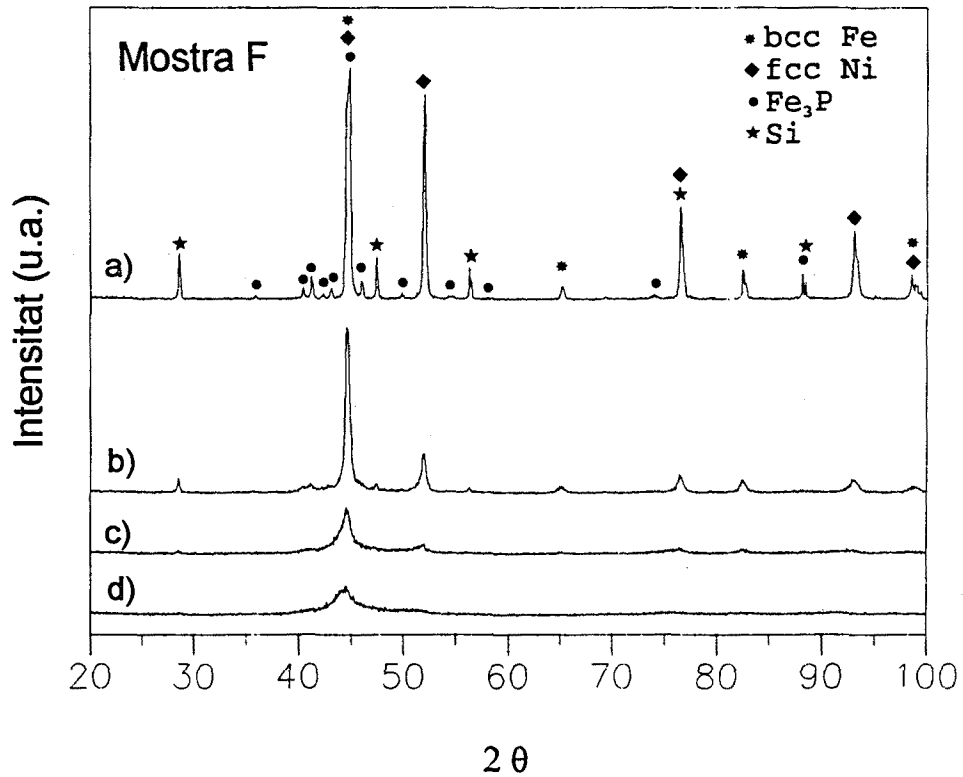


Figura 5.4.1.4. Diffractogrames mostra F: a) sense moldre, b) 4h mòlta, c) 16h mòlta, d) 32h mòlta.

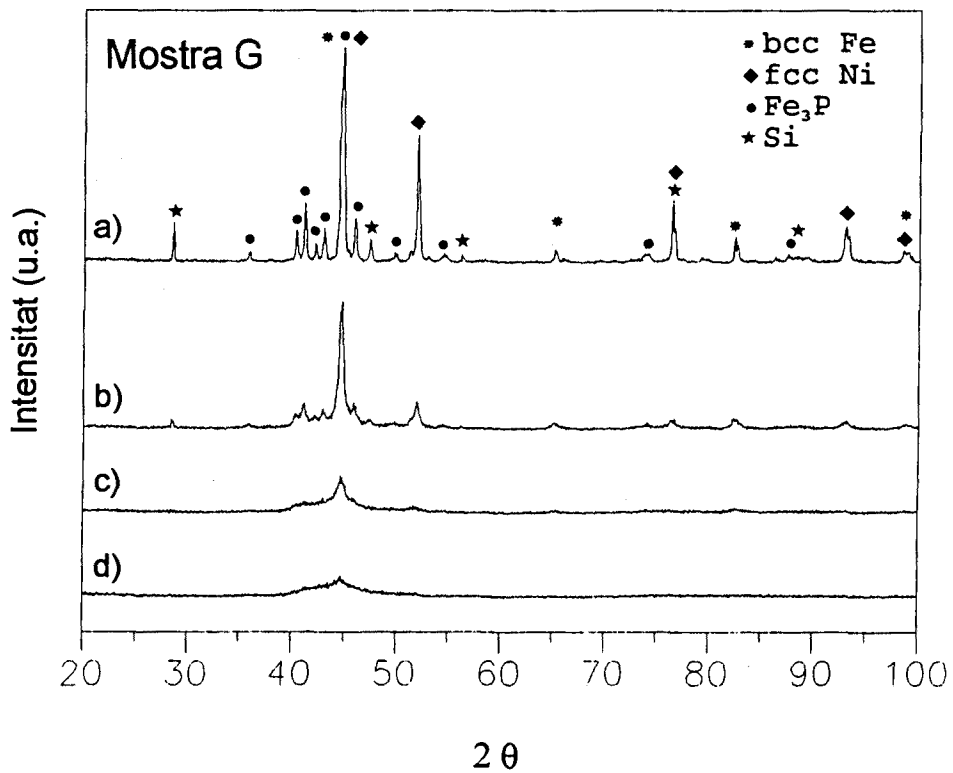


Figura 5.4.1.5. Diffractogrames mostra G: a) sense moldre, b) 4h mòlta, c) 16h mòlta, d) 32h mòlta.

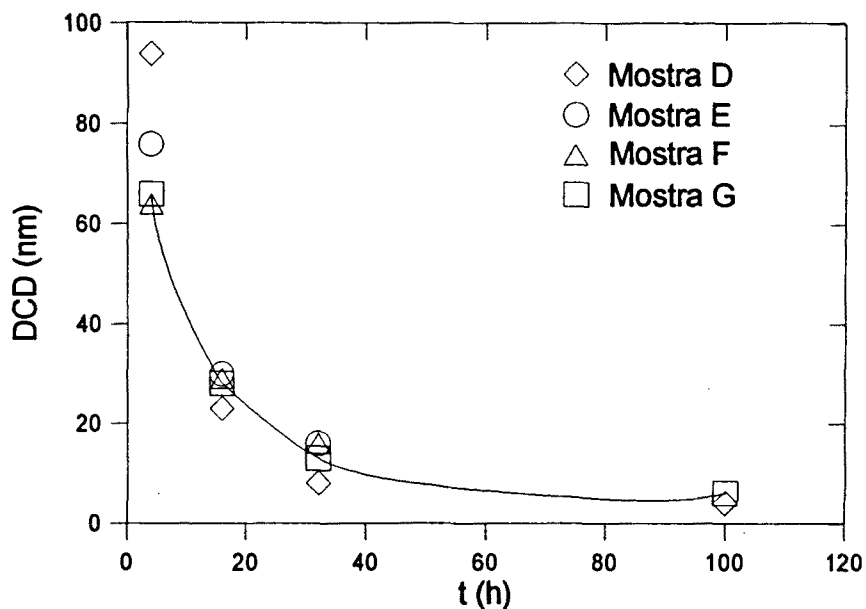


Figura 5.4.1.6. Domini coherent de difracció com a funció del temps de mòlta.

També s'ha mesurat el mòdul del vector d'ona diferència, K , de les diferents mostres en funció del temps de mòlta emprant la posició angular del màxim de l'halo que roman en tots els difractogrames. Els valors mesurats es detallen a la taula 5.4.2. Es constata, en general, una variació aparentment aleatòria del seu valor en augmentar el temps de mòlta.

temps de mòlta (h)	Mostra D K (\AA^{-1})	Mostra E K (\AA^{-1})	Mostra F K (\AA^{-1})	Mostra G K (\AA^{-1})
4	3,09	3,09	3,09	3,10
16	3,09	3,09	3,09	3,09
32	3,09	3,08	3,06	3,10
100	3,07	-	-	3,11

Taula 5.4.2. Mòdul del vector d'ona diferència de les diferents mostres en funció del temps de mòlta (error: 5%).

5.4.2. Anàlisi calorimètrica

L'anàlisi calorimètrica ha estat realitzada de forma anàloga a com s'ha procedit amb les sèries A-B-C, realitzant experiències en règim dinàmic i en règim no dinàmic.

Règim dinàmic

L'anàlisi calorimètrica dinàmica inicialment s'ha realitzat escalfant les diferents mostres a una velocitat de 40 K/min. (vegeu figures 5.4.2.1-4). L'anàlisi mostra que per a 4h de mòlta, a totes les mostres, hi són presents processos exotèrmics que segurament corresponen a una relaxació estructural del material tensionat mecànicament. Aquests s'inicien entorn els 400K. Les mostres D i E només presenten aquest tipus de processos, en canvi a les mostres F i G a temperatures per sobre els 500 K s'inicien altres processos exotèrmics, en forma de pics petits i amples, probablement associats a una cristal·lització parcial. De fet, les mostres F i G són les que a les 4h presenten un valor del DCD més baix, això podria estar relacionat amb una amorfització parcial inicial més ràpida per F i G que per D i E. En cap cas, s'observa la formació d'un compost intermetàl·lic a baixa temperatura com per A, B i C. Quan el temps de mòlta s'incrementa fins a 16h es consolida la presència d'un o varis processos exotèrmics molt amples en temperatura, que continuen iniciant-se entorn els 400 K. A totes les sèries ja s'observa a temperatures més altes pics associats a la cristal·lització del material. Es constata la presència de dos processos exotèrmics molt amples en temperatura que s'inicien entre els 500 i els 600 K, i que es solapen amb un pic més ben definit que presenta un màxim entorn els 700 K. La mostra G és la que presenta una major diferència, a aquest procés s'hi afegeix un de força solapat a més alta temperatura.

Analitzant les corbes DSC obtingudes al cap de 32h de mòlta, es poden observar globalment diferents fenòmens. El primer torna a començar entorn els 400 K a totes les mostres i pot ser produït per la relaxació estructural de la mostra tensionada mecànicament. Anàlogament a com succeïa a A, B i C, mesures posteriors amb difracció de raigs X semblen confirmar que es produeix una reordenació de l'amorf homogenitzant-se. A les

diferents mostres, a temperatures més altes s'observen una sèrie de processos solapats.

La mostra D mòlta 32h presenta dos pics exotèrmics, estrets i punxeguts que es solapen. El primer comença entorn els 620 K, i els màxims es troben entorn els 660 K i els 680 K respectivament. A la mostra E mòlta 32h s'observa un ample procés exotèrmic que s'inicia entorn els 500 K, el procés principal associat a la cristal·lització s'inicia entorn els 640 K i presenta el seu màxim entorn els 680 K. També s'observa com a mínim un procés que es solapa amb el principal. A la mostra F mòlta 32h també es detecta un procés entorn els 500 K, però s'hi afegixen alguns de febles entorn els 600 K. El pic principal de cristal·lització comença entorn els 650 K i té el seu màxim a 705 K. A les sèries D-E-F (a mesura que augmenta el contingut en Si) el principal pic de cristal·lització es desplaça vers temperatures més altes, fet associat a una major estabilitat tèrmica d'aquest procés. La mostra G és la que té un comportament més diferenciat (com era d'esperar, ja que hi ha una gran diferència composicional amb més Fe i menys Ni). En aquesta mostra s'observen dos pics de cristal·lització força clars, el primer s'inicia entorn els 580 K. A temperatures superiors a 700 K s'observa un darrer i feble procés.

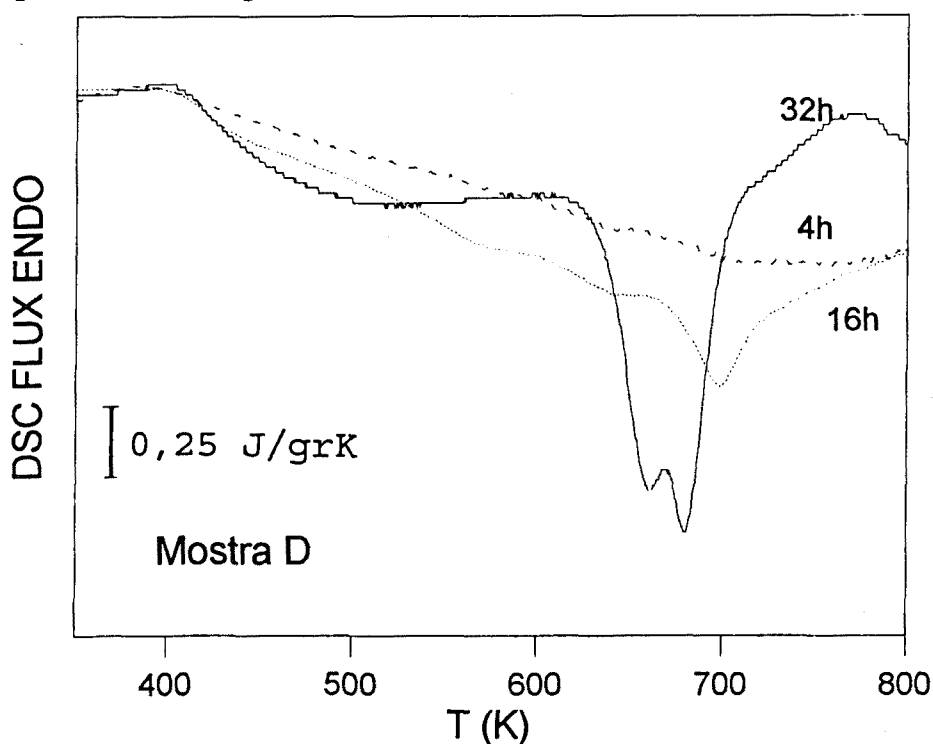


Figura 5.4.2.1. Mostra D mòlta: a) 4h, b) 16h i c) 32h.

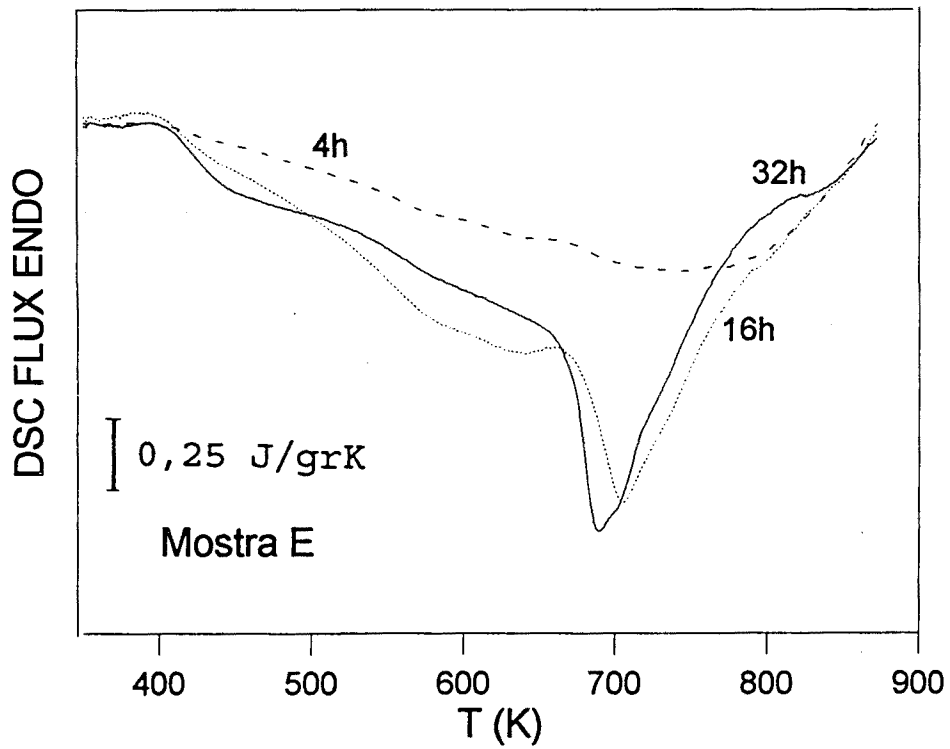


Figura 5.4.2.2. Mostra E mòlta: a) 4h, b) 16h i c) 32h.

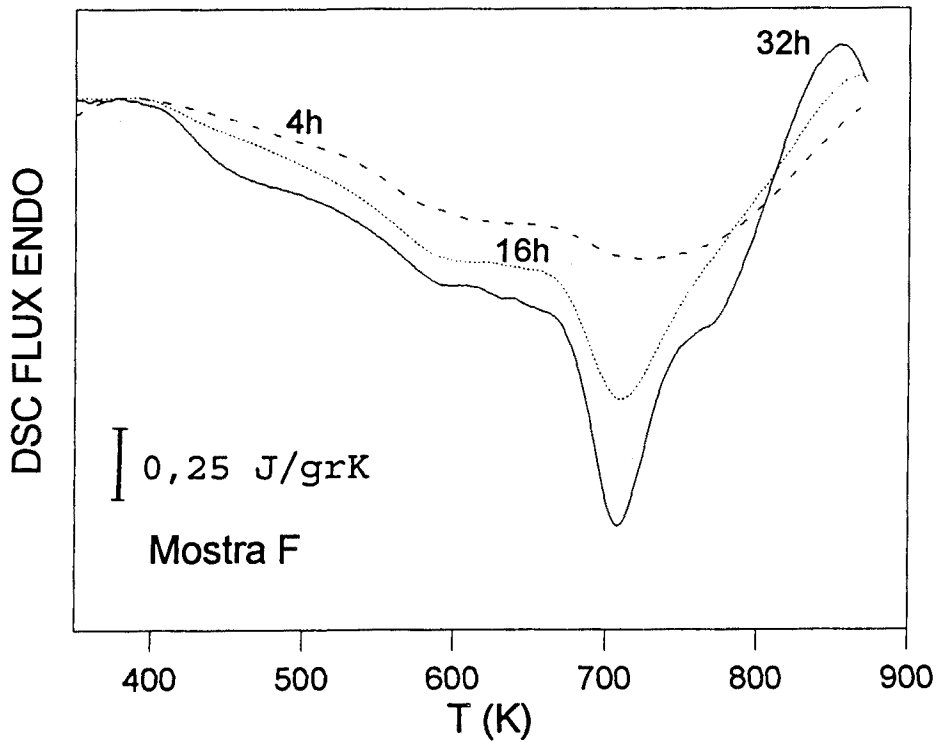


Figura 5.4.2.3. Mostra F mòlta: a) 4h, b) 16h i c) 32h.

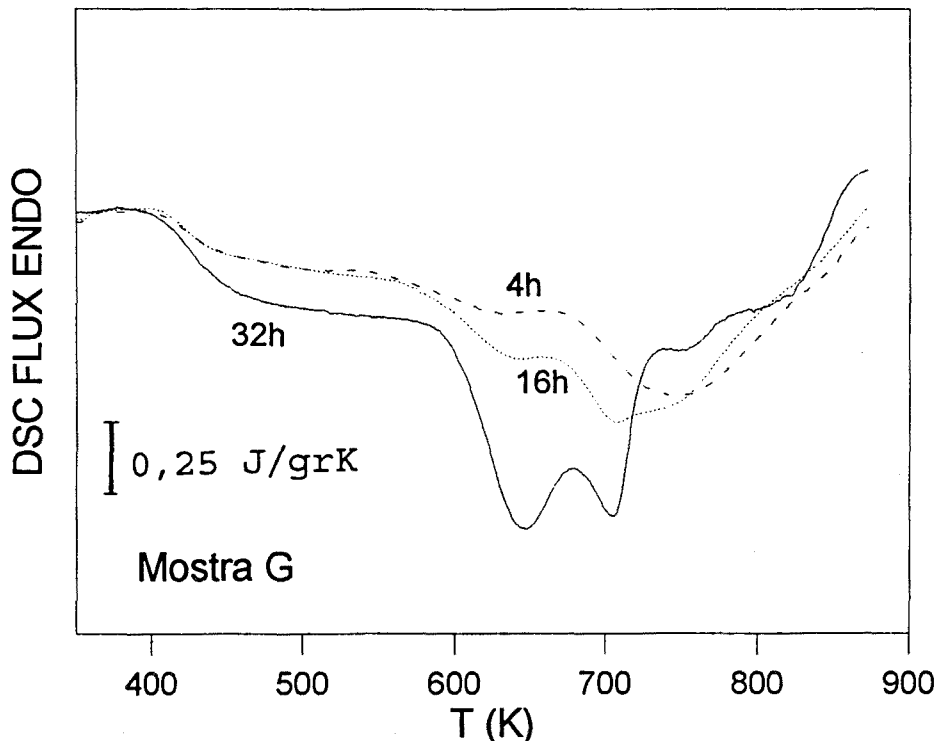


Figura 5.4.2.4. Mostra G mòlta: a) 4h, b) 16h i c) 32h.

Cal remarcar que a les sèries D-E-F-G les mostres mòltes 32h presenten uns processos de cristal·lització més febles que a les sèries A-B-C (entorn un 50%), fet associat a una menor amorfització del material (ja que el procés principal es deu a la cristal·lització de partícules amorfes) doncs aquest encara és parcialment cristal·lí com es detecta per difracció de raigs X.

De forma anàloga a les sèries A-B-C, s'han realitzat experiències dinàmiques escalfant tota mostra mòlta 32h a diferents velocitats, i aplicant els mètodes de Kissinger i d'Ozawa. La sistemàtica utilitzada i els errors en els resultats finals són del mateix ordre que en aquell cas.

La figura 5.4.2.5. i la taula 5.4.3. en mostren els resultats. Els processos presents es troben força solapats. Les energies d'activació calculades corresponen sempre al procés principal de cristal·lització (quan hi ha dues dades l'ordre ve donat per l'augment a la temperatura de pic). Es torna a constatar (com a A-B-C), un augment del valor del factor pre-

exponencial a mesura que augmenta l'energia aparent d'activació.

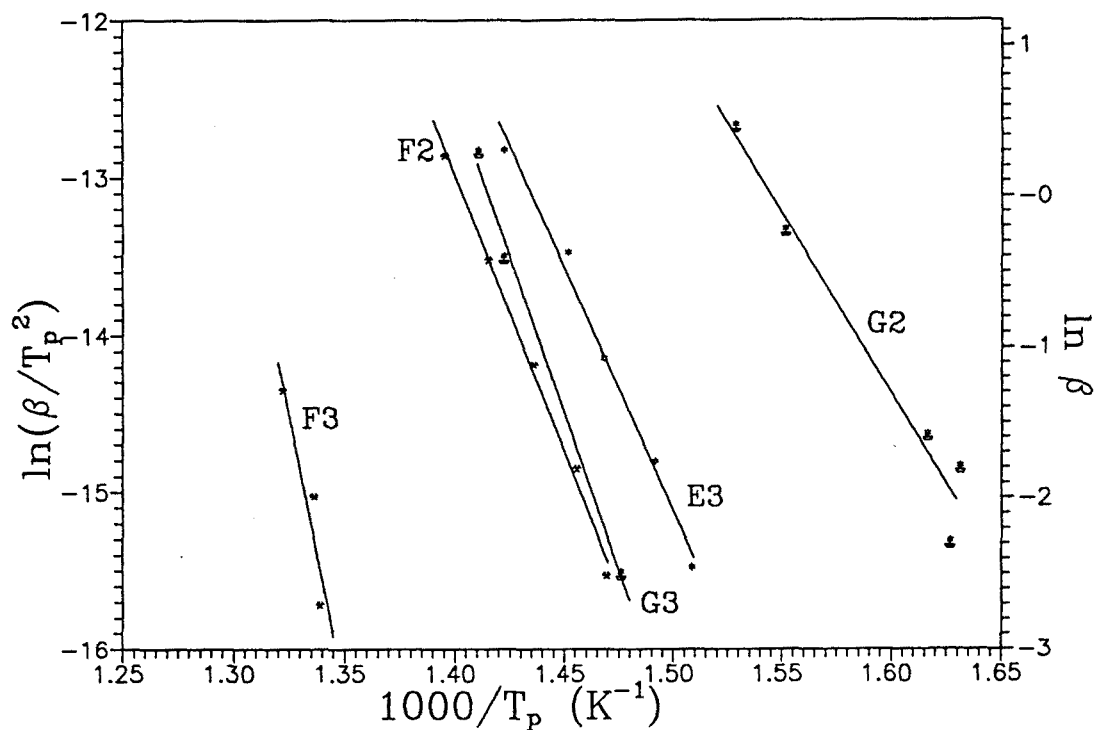


Figura 5.4.2.5. Resultats en les mostres D, E, F i G en aplicar els mètodes de Kissinger i d'Ozawa, (emprant B en K/s).

Aliatge i procés	E_{act} Ozawa (eV/àtom)	E_{act} Kiss. (eV/àtom)	$\log(k_0/s)$
D 32h (pr. 3)	3,0	2,9	14
E 32h (pr. 3)	2,7	2,6	12
F 32h (pr. 2)	3,2	3,1	14
F 32h (pr. 3)	6,3	6,1	31
G 32h (pr. 2)	2,1	2,0	9
G 32h (pr. 3)	3,6	3,5	17

Taula 5.4.3. Energia aparent d'activació i $\log(k_0)$ d'alguns dels processos de cristal·lització ($E_{act} \pm 0.3$ eV/àtom) ($\log(k_0/s) \pm 2$).

Règim no dinàmic

La sistemàtica utilitzada en l'estudi en règim no dinàmic de les sèries D-E-F-G ha estat el mateix que a les sèries A-B-C. Les isoterms han estat realitzades en condicions idèntiques (30 minuts a 180°C-200°C-250°C-300°C). Les figures 5.4.2.6-9. en mostren els resultats.

En general, les experiències isoterms mostren un decreixement exponencial del senyal calorimètric que pot considerar-se corresponent a l'homogenització exotèrmica de l'aliatge amorf. A mesura que s'incrementa la temperatura d'isoterma apareixen processos relacionats amb la cristal·lització del material.

També han estat realitzades les experiències corresponents als escalfaments posteriors a la primera isoterma de la pols mòlta durant 32h. Si hom ho analitza s'observen varis pics endotèrmics que corresponen a la homogenització de l'amorf i a la cristal·lització del material.

A totes les mostres s'observa, com hom esperava, un desplaçament en l'inici del primer procés, això provoca en totes que aquest inici en forma de salt sigui més clar, anàlogament a com succeïa a les mostres A-B-C.

A la mostra D s'observa que els dos processos de cristal·lització ja es veuen afectats per la isoterma a més baixa temperatura (180°C). Aquest fet podria estar relacionat amb una doble contribució a aquests pics (relaxació estructural + cristal·lització).

En canvi, a les mostres E i F els principals processos de cristal·lització no es veuen gaire afectats pels tractaments isotèrmics (inclús quan la temperatura d'isoterma és de 300°C), fet associat a una gran estabilitat tèrmica d'aquests processos. A la mostra G, els dos processos principals de cristal·lització es veuen afectats pels recuits (el primer a temperatures d'isoterma més baixes, i el segon a les més altes).

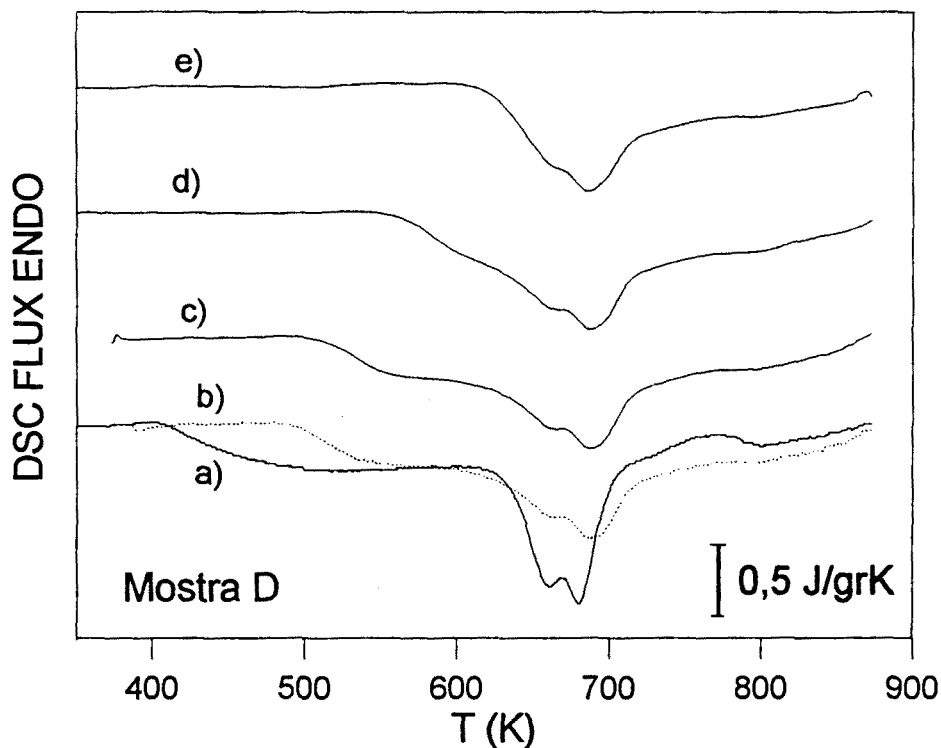


Figura 5.4.2.6. Mostra D (32h mólta). Escalfaments a 40 K/min post-isotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

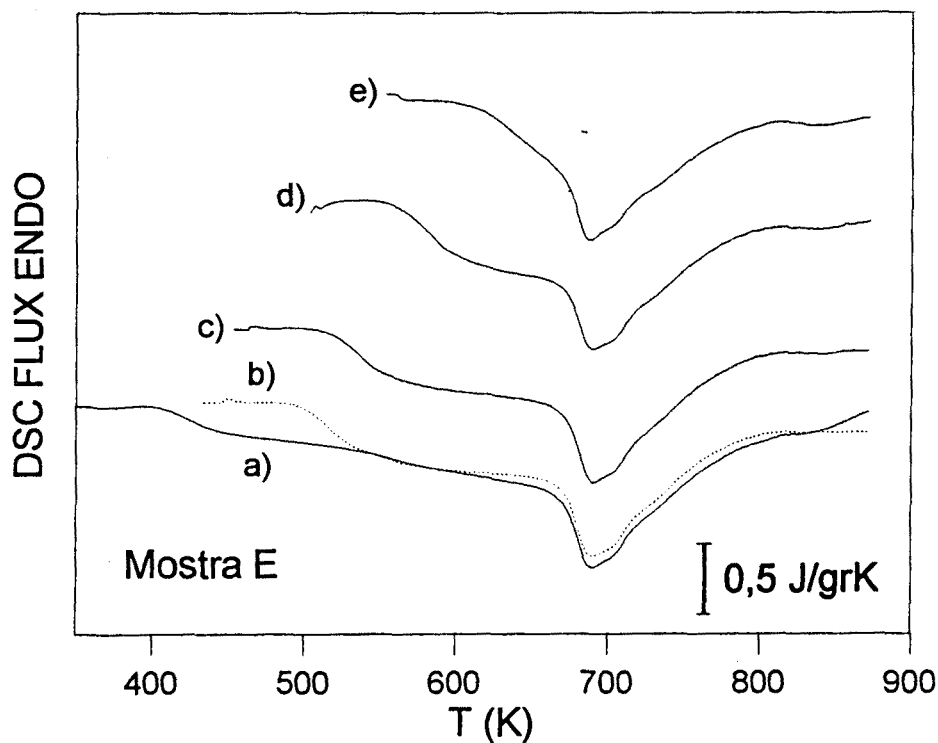


Figura 5.4.2.7. Mostra E (32h mólta). Escalfaments a 40 K/min post-isotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

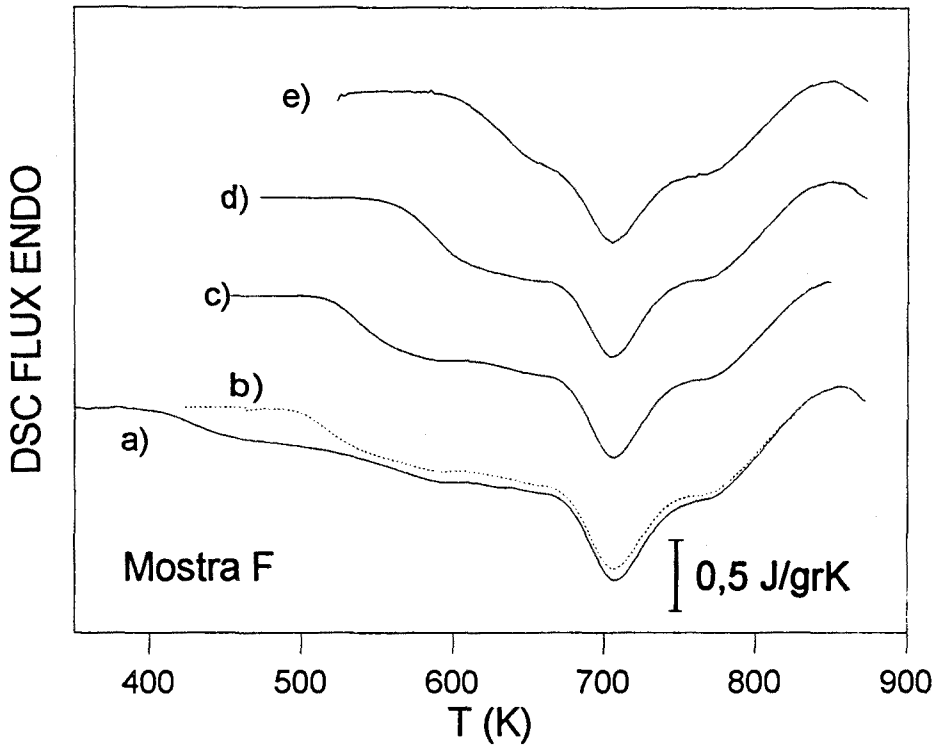


Figura 5.4.2.8. Mostra F (32h mólta). Escalfaments a 40 K/min post-isotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

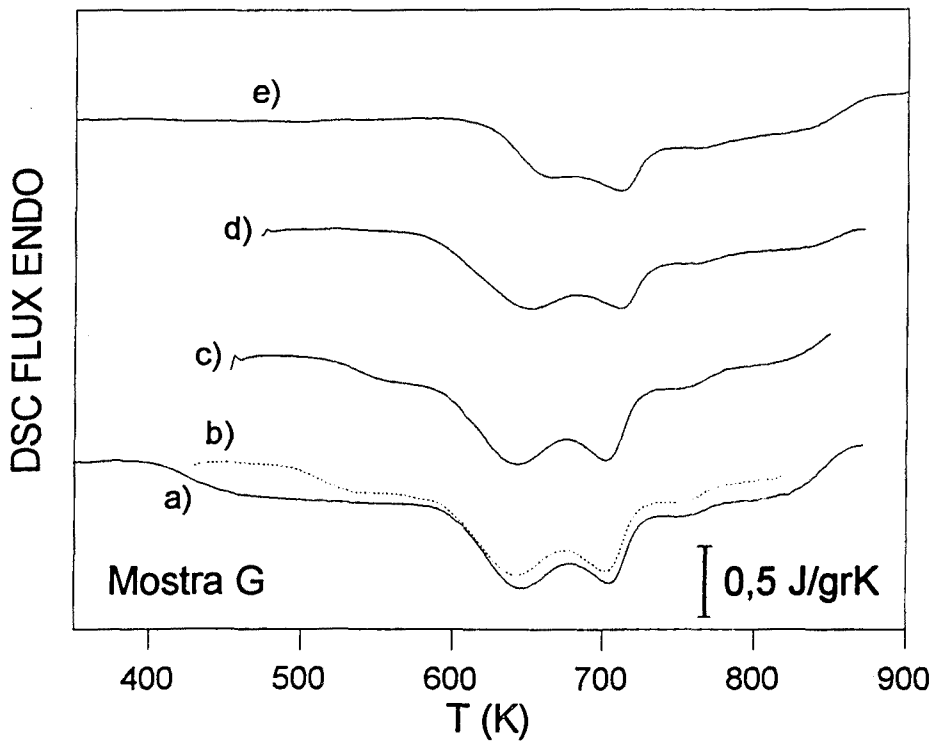


Figura 5.4.2.9. Mostra G (32h mólta). Escalfaments a 40 K/min post-isotèrmics. a) sense tractar, b) 30' a 180°C, c) 30' a 200°C, d) 30' a 250°C i e) 30' a 300°C.

A continuació, hom ha procedit a fer l'estudi de la recristal·lització de la pols tractada tèrmicament mitjançant difracció de raigs X.

Anàlisi cristal·lització

Si hom compara els difractogrames de raigs X de la mostra D (32h mòlta) sense tractar i tractada tèrmicament 30 minuts a 200°C es constata que són molt semblants (vegeu figura 5.4.2.10). És a dir, no es detecta un creixement cristal·lí de nuclis preexistents o la cristal·lització d'una nova fase (resultat anàleg a l'obtingut amb la mostra B). En canvi, a les corbes DSC es constata una minva en l'àrea entàlpica dels pics associats a la cristal·lització quan la mostra és tractada tèrmicament, això podria confirmar que aquests pics tenen una component de cristal·lització i altre de relaxació estructural.

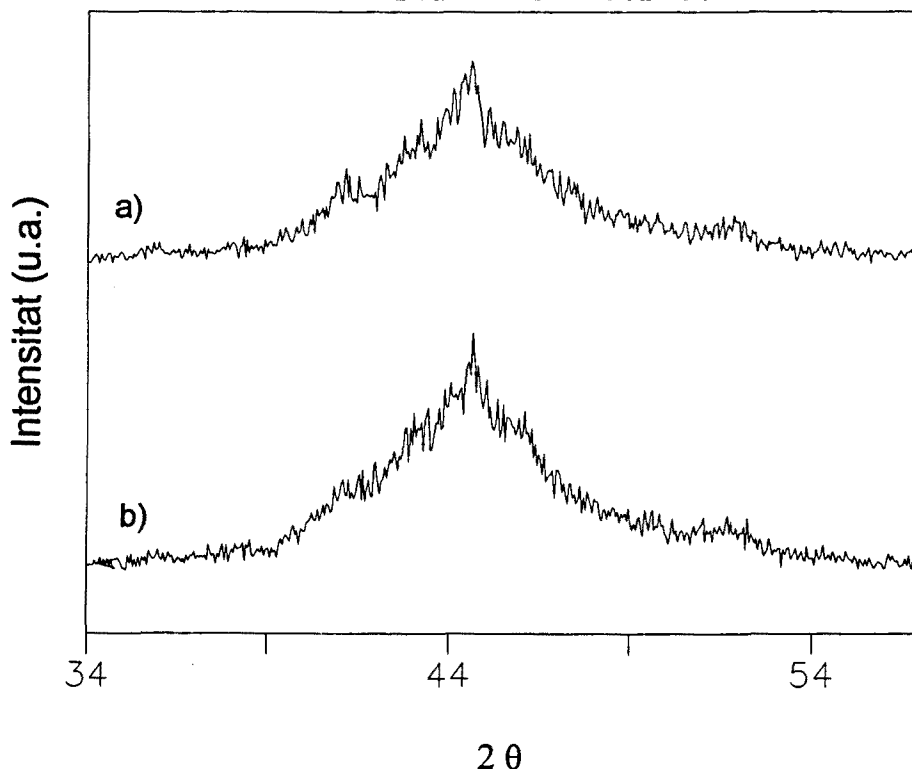


Figura 5.4.2.10. Mostra D (32h mòlta). a) 30' 200°C, b) sense tractar.

També s'han analitzat les mostres D-E-F-G cristal·litzades a 500°C durant 30 minuts (vegeu figures 5.4.2.11-14.). Hom constata una gran concordància entre les fases presents a la mostres D i E. La fase predominant en ambdós casos és fcc

(Fe,Ni). A les dues mostres hi és present la fase tetragonal (Fe,Ni)₃P, la fase (Fe,Ni)₂P de forma incipient, i fases Ni-Si. En aquestes mostres la fase bcc (Fe,Ni) es mostra feblement.

En canvi, a les mostres F i G, la principal fase present és la bcc (Fe,Ni). en ambdós difractogrames també s'on presents les fases (Fe,Ni)₃P i fcc (Fe,Ni), i també del tipus Ni-Si. A la mostra G s'observa alguna posició corresponent a la fase (Fe,Ni)₂P.

La taula 5.4.4. mostra els valors dels paràmetres de xarxa calculats per a les diferents mostres es constata que per D-E-F a mesura que augmenta el contingut de Si a la composició nominal inicial disminueix el contingut de Fe a la fase fcc (Fe,Ni), i s'afavoreix la presència de la fase bcc (Fe,Ni). Aquesta fase bcc té un paràmetre de xarxa que indicaria la presència de Si.

Fase	Mostra D Paràmetre xarxa (nm)	Mostra E Paràmetre xarxa (nm)	Mostra F Paràmetre xarxa (nm)	Mostra G Paràmetre xarxa (nm)
fcc (Fe,Ni)	a = 0,357	a = 0,357	a = 0,357	a = 0,358
bcc (Fe,Ni)	-	-	a = 0,285	a = 0,286
(Fe,Ni) ₃ P	a = 0,903 c = 0,442	a = 0,441 c = 0,900	a = 0,902 c = 0,441	a = 0,906 c = 0,443

Taula 5.4.4. Valors dels paràmetres de xarxa de les diferents mostres moltes 32h i tractades tèrmicament 30 minuts a 500°C (error ~5%).

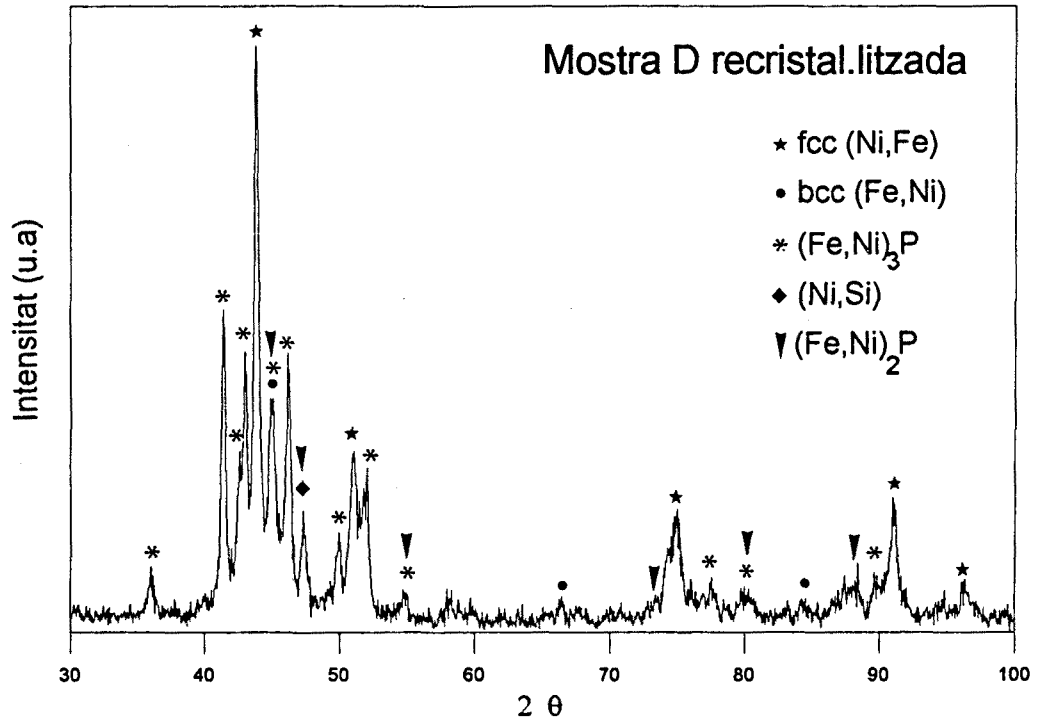


Figura 5.4.2.11. Mostra D (32h mòlta). 30' a 500°C.

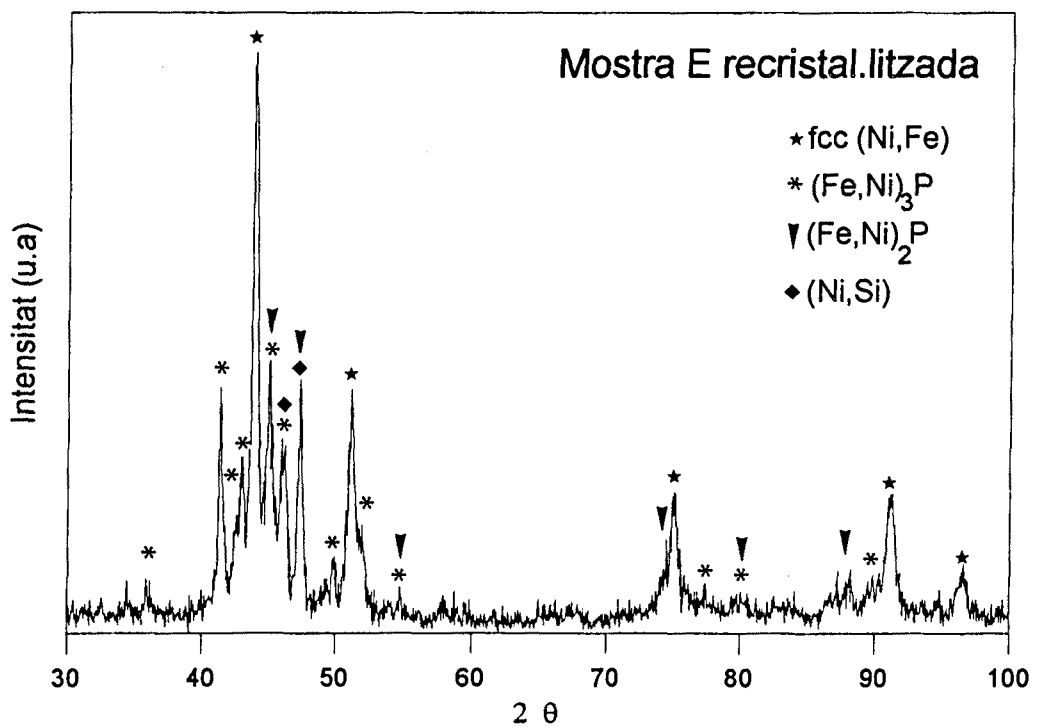


Figura 5.4.2.12. Mostra E (32h mòlta). 30' a 500°C.

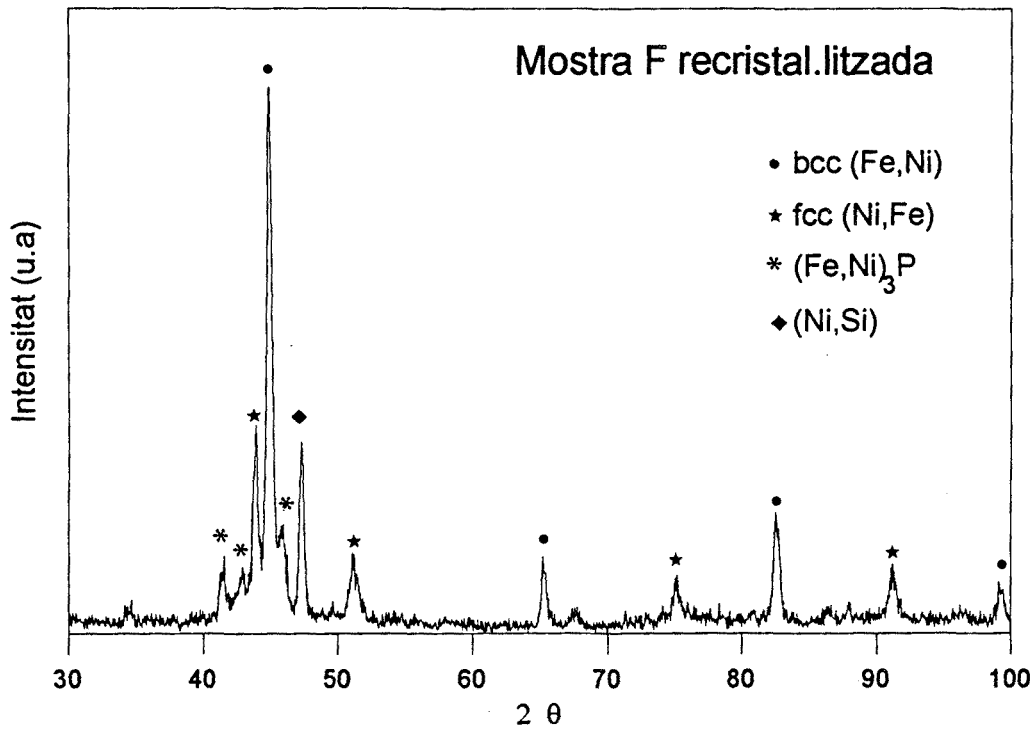


Figura 5.4.2.13. Mostra F (32h mòlta). 30' a 500°C.

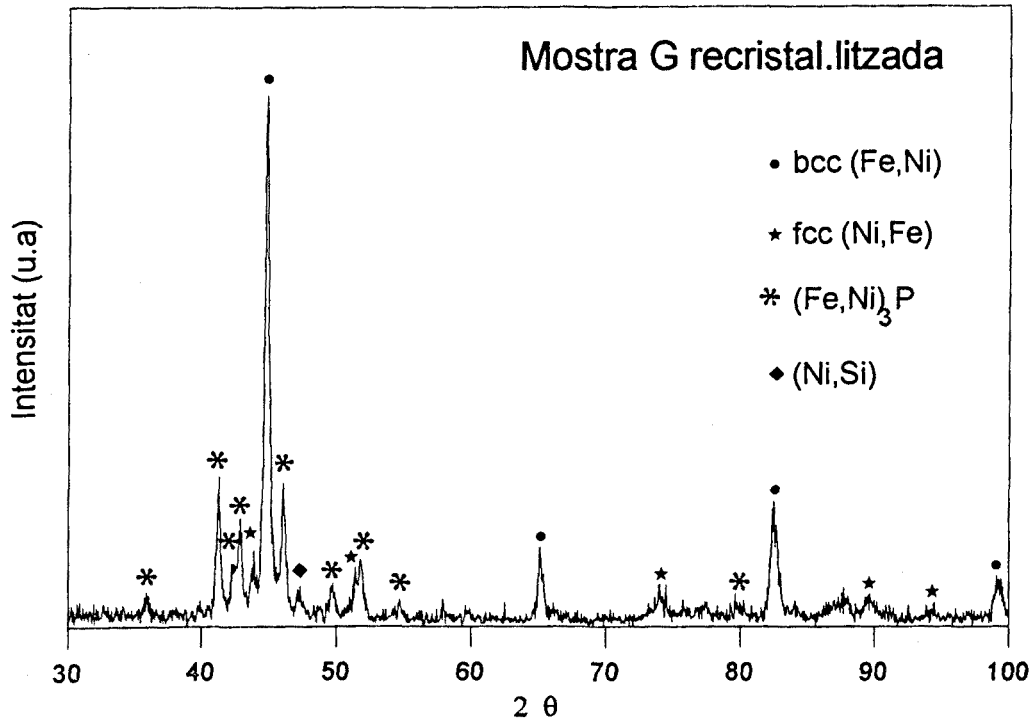


Figura 5.4.2.14. Mostra G (32h mòlta). 30' a 500°C.

