

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 6

Aliatges obtinguts per solidificació ràpida

6.1. Obtenció d'aliatges per solidificació ràpida

En aquest capítol es recopila la part experimental d'aquest treball relacionada amb l'estudi de cintes amorfes metall de transició-metal·loide de base Fe-Ni obtingudes per solidificació ràpida. La tècnica de solidificació emprada ha estat la de la roda freda.

6.1.1. Aliatges estudiats

Els precursors utilitzats per fer l'aliatge mare han estat els mateixos que pels materials produïts per aliat mecànic (exceptuant el P), és a dir Fe, Ni, Si i Fe_3P , tots ells d'elevada puressa i amb un tamany de partícula inferior als 25 μm (vegeu taula 5.1.1.2.). Hom ha escalfat la pols, prèviament compactada, dins el forn d'inducció de l'equip de solidificació ràpida per a obtenir l'aliatge mare en estat fos. El motiu de no emprar P com a precursor és la seva sublimació a baixa temperatura.

S'han produït tres aliatges de composició diferent (anomenats AD-BE-CF per analogia composicional amb la pols corresponent). Un dels objectius és comparar els resultats pertanyents als productes amorfs obtinguts per solidificació ràpida, i els corresponents als obtinguts per aliat mecànic. La taula 6.1.1. indica el nom donat a cada aliatge, i la seva composició global, així com els components elementals emprats com a precursors de l'aliatge mare.

Aliatge	Composició nominal (%àt.)	Fe %mol.	Fe ₃ P %mol.	Ni %mol.	Si %mol.
AD	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ Si ₆	-	22,2	66,7	11,1
BE	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₀ Si ₁₀	14,3	14,3	57,1	14,3
CF	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₆ Si ₁₄	26,8	7,3	48,8	17,1

Taula 6.1.1. Composició nominal dels aliatges (en percentatge atòmic) i percentatge molar de cada precursor.

6.1.2. Paràmetres emprats

Per a obtenir les composicions desitjades en percentatge atòmic s'ha procedit com en el cas de l'aliat mecànic. Les condicions de treball del dispositiu de la roda freda s'han escollit de forma que permetin una completa amorfització del material prèviament fos. Per això, s'han desestimat les cintes que presentaven una cristallització parcial o fenòmens d'oxidació com a conseqüència d'una deficient injecció o d'unes condicions de treball no òptimes. Un paràmetre que no ha estat possible avaluar és la temperatura del material fos a l'instant en què s'injectava el material, no obstant s'ha intentat que a totes les experiències aquesta es produís tot seguit el material quedés completament fos sense esperar que assolís temperatures molt elevades. Les condicions en les quals s'han obtingut les cintes han estat les següents:

.Roda: superfície de Cu, pulida a 5 µm.

.Velocitat de la roda: 64-68 revolucions per segon (aproximadament 30 m/s de velocitat lineal).

.Tub: SiO₂.

Diàmetre interior: 15 mm

Diàmetre exterior: 18 mm

Diàmetre orifici de sortida del fos: 0,4-0,5 mm

.Potència generador: 70% (entorn 5,6 kVA).

.Distància entre l'extrem inferior del tub i la roda: entorn 0,3-0,4 mm.

.Atmosfera: Ar (N-50)

Sobrepessió d'injecció: ~ 0,6 bar

.Aliatge: ~ 4 gr.

Pols compactada a 200 Kg/cm²

6.2. Anàlisi morfològica i microestructural

Microscopia electrònica de rastreig (SEM)

Per a l'observació per SEM, les cintes han estat preparades depositant-les sobre un suport emprant laca d'argent com a adherent. Tot seguit s'ha depositat una capa de C. Anàlogament a la pols, la distància de treball ha variat entre 9 i 12 mm i s'ha treballat a 15 kV.

La observació de les cintes sense tractament mostra dos tipus de textura força diferenciats, en funció de si hom observa la superfície de la cinta que ha estat en contacte amb la roda o la superfície que no ho ha estat.

Una de les textures, la corresponent a la superfície que no entrà en contacte amb la roda mostra un fons molt llis, amb una alta presència d'incrustacions superficials (vegeu micrografies 6.2.1 i 6.2.2. corresponents a una visió general de la mostra CF i a la visió d'una incrustació a la mostra AD respectivament), segurament originades en els estadis finals de la solidificació, degudes possiblement a inhomogeneïtats a la bassa de material fos o a les condicions d'obtenció d'aquest.

L'altre textura, corresponent a la superfície que va estar en contacte amb la roda mostra una morfologia més irregular, sense un fons llis, amb menys incrustacions que en el cas anterior, però amb una textura més rugosa, plena de contorns, alguns d'ells indicant alguna direcció localment preferencial (vegeu micrografia 6.2.3. corresponent a la mostra CF, força diferent a la micrografia 6.2.1. de la mateixa mostra).

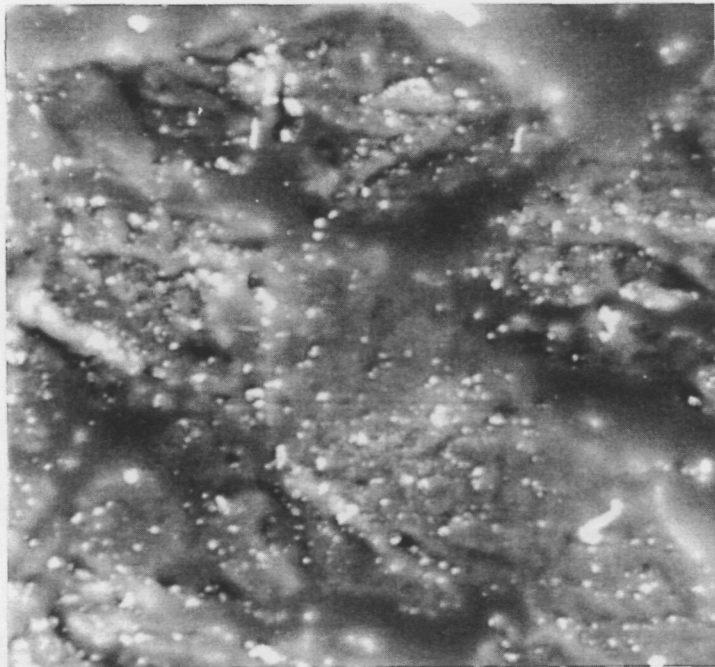
Representa una rèplica del pulit de la roda de coure.



Micrografia 6.2.1. Cinta CF (sense tractar). Cara que no entrà en contacte amb la roda (200 augments).



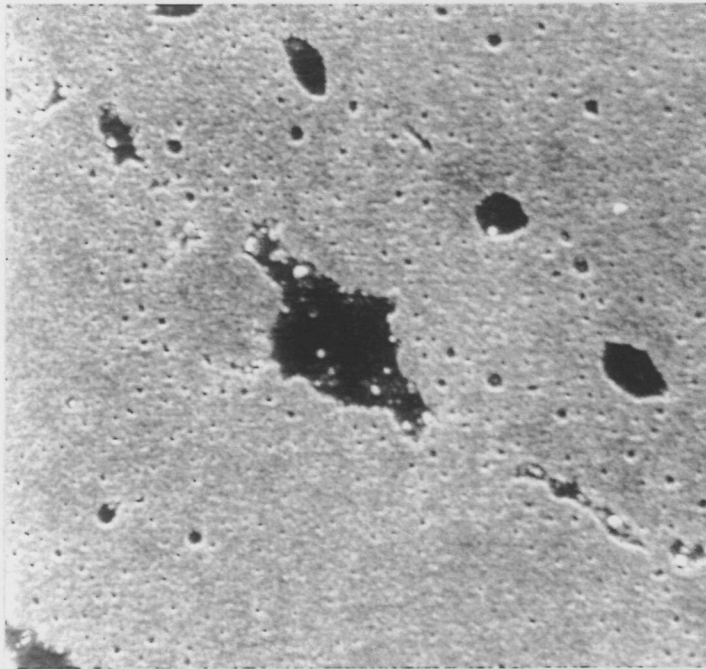
Micrografia 6.2.2. Cinta AD (sense tractar). Cara que no entrà en contacte amb la roda (5000 augments).



Micrografia 6.2.3. Cinta CF (sense tractar). Cara en contacte amb la roda (5000 augments).

Els tractaments tèrmics de totes les mostres en forma de cinta provoquen l'oxidació parcial de gran part de la seva superfície, fins i tot a temperatures per sota les de cristallització de les cintes. Per això, el que s'observa són dues zones de morfologia ben diferenciada, presents a ambdues cares de les cintes, i la seva presència és independent de ser el tractament tèrmic a una temperatura inferior o superior a la de cristallització malgrat estar realitzat aquest en una atmosfera inicialment inert: Ar.

En la micrografia 6.2.4. es veu una zona de la cara de la cinta que entrà en contacte amb la roda de la mostra CF després de ser tractada tèrmicament 30 minuts a 448°C . En aquesta zona, de geometria irregular, la cinta conserva una textura similar a la anterior al tractament, i mostra un entorn de caire granulós corresponent a les zones oxidades. Aquestes zones són més predominants a la cara que no ha estat en contacte amb la roda. Vegeu també micrografia 6.2.5. corresponent a la superfície de la mostra BE, que entrà en contacte amb la roda, tractada tèrmicament 30 minuts a 550°C .



Micrografia 6.2.4. Cinta CF. Tractada 30' a 448°C. Cara en contacte amb la roda (5000 augments).

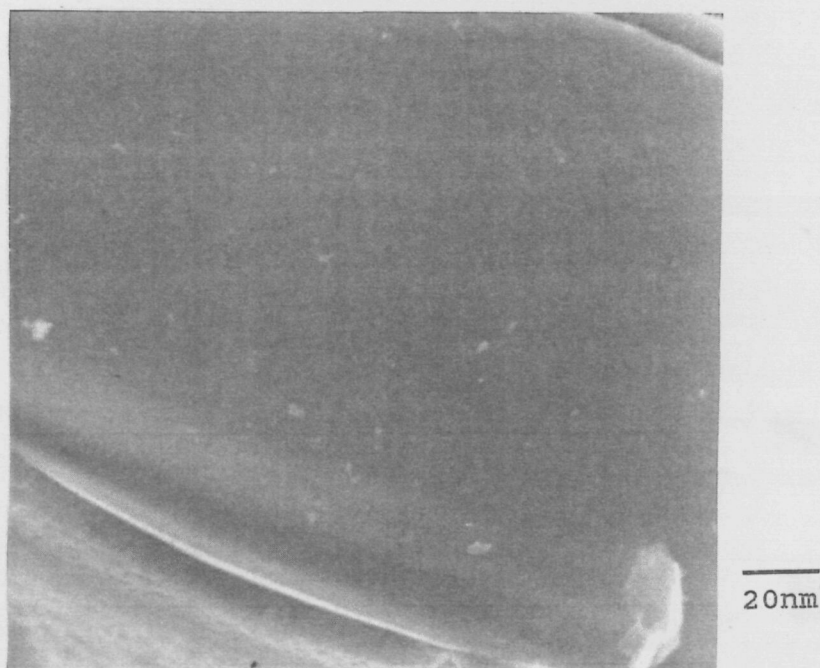


Micrografia 6.2.5. Cinta BE. Tractada 30' a 550°C. Cara en contacte amb la roda (5000 augments).

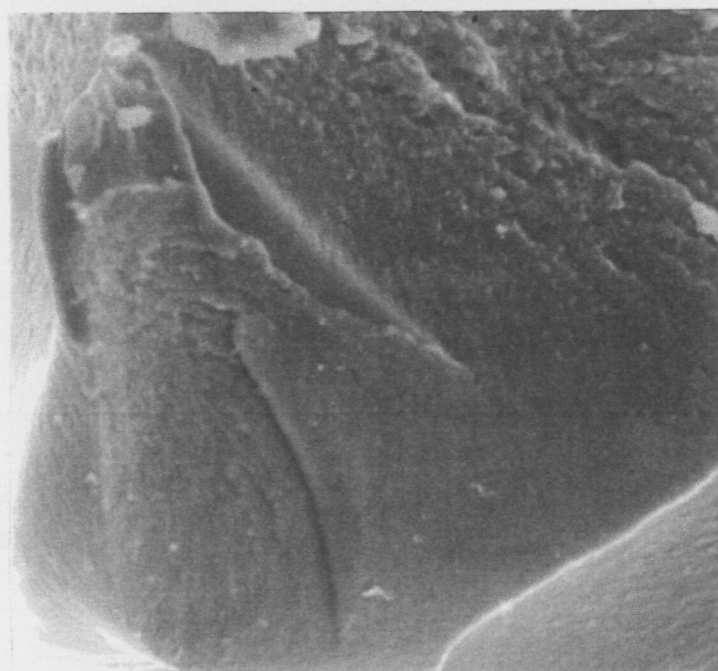
Les cintes han estat fracturades per a observar el seu interior. Totes les tractades tèrmicament (per sobre o per sota de les temperatures de cristallització) s'han fracturat fàcilment mostrant una gran fragilitat. En canvi, les cintes sense tractar mostren una gran resistència a fractura, inclús en ser congelades sota nitrogen líquid. Aquesta diferència es correspon amb l'observada en altres composicions de cintes metàl·liques amorfes.

Les fractures de les mostres tractades tèrmicament per sota de les corresponents temperatures de transformació mostren un tall net, amb una superfície molt llisa, on només hi són presents algunes incrustacions (vegeu micrografia 6.2.6. de la mostra AD tractada 30 minuts a 420°C).

En canvi, les fractures de les mostres tractades tèrmicament per sobre de les temperatures de cristallització mostren una superfície fracturada amb coexistència de zones de morfologia irregular i zones llises (vegeu micrografia 6.2.7. de la mostra AD tractada tèrmicament 30 minuts a 510°C).



Micrografia 6.2.6. Cinta AD. Tractada 30' a 420°C (5000 augments).



20nm

Micrografia 6.2.7. Cinta AD. Tractada 30' a 510°C (5000 augments).

En analitzar les mostres per SEM també s'ha utilitzat l'anàlisi de raigs X per separació d'energies (EDX). A totes les cintes sense tractar tèrmicament es constata la presència dels quatre elements precursors amb independència de la zona analitzada, i de si la superfície ha estat en contacte amb la roda o no. Inclús les inclusions presents a la superfície mostren una gran homogeneïtat composicional amb el seu entorn, fet que indica que provenen del fos inicial.

Un espectre EDX típic es mostra a la figura 6.2.1. corresponent a la cinta AD. Les composicions nominals obtingudes en diferents zones de la cinta no varien entre si més d'un 5% respecte les esperades en funció de la composició nominal inicial, aquesta gran homogeneïtat confirma una bona elecció dels paràmetres d'obtenció del material.

A les cintes tractades tèrmicament, els resultats de l'anàlisi de la superfície de la cinta depenen de la zona analitzada. Hi ha zones on és evident la presència d'oxigen, provinent dels diferents òxids que s'han format (per exemple l'oxigen sempre apareix acompanyat de Fe, i a vegades d'Al

provinent dels gresols en què s'han encapsulat les cintes per a ser tractades). La formació d'òxids d'alumini es fa més evident en algun dels contorns de les cintes. En canvi, les zones adjacents a les oxidades presenten una composició similar a l'original, probablement degut o bé a que encara no han cristal·litzat o a que el tamany de gra és prou petit. Cal remarcar que en algunes mostres s'observen altres elements contaminants, per exemple Cl (vegeu figura 6.2.2. on hi són presents O, Al i Cl a més dels elements precursors). Evidentment, hi ha una gran inhomogeneïtat composicional en les zones on hi són presents els elements contaminants.

També s'han analitzat les cintes fracturades, aquestes presenten unes zones llises on només hi són presents els elements precursors, també hi ha algun conglomerat corresponent a òxids d'alumini. La presència de tota mena d'òxids es fa més evident en els contorns de les mostres tractades tèrmicament. A les mostres recristal·litzades no es constata la presència de zones cristal·lines ben diferenciades atribuïbles a la presència de les diferents fases cristal·lines, confirmant que el tamany de gra és prou petit.

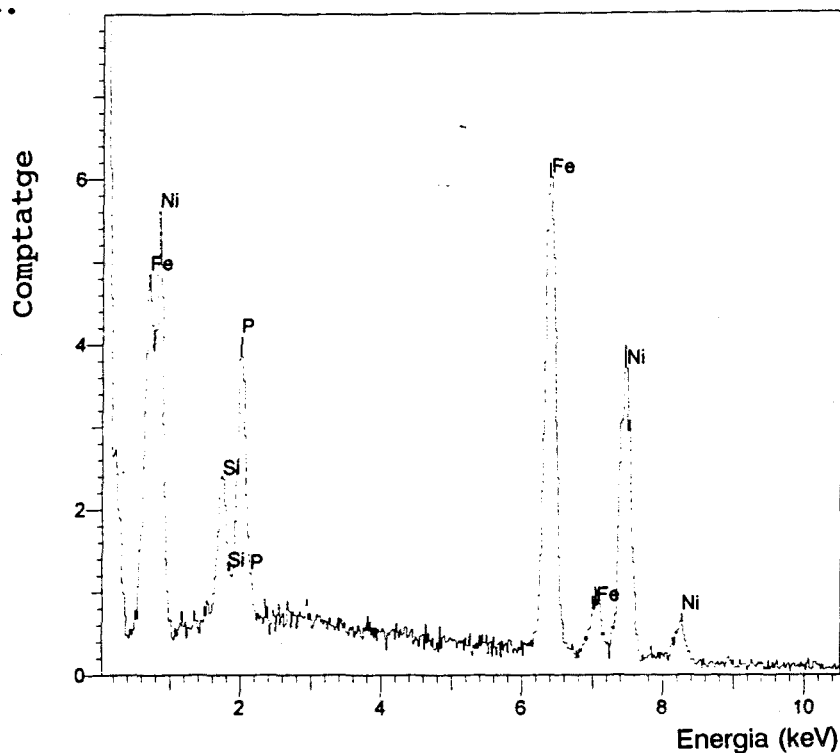


Figura 6.2.1. Espectre EDX de la cinta AD sense tractar corresponent a un conglomerat present a la superfície que no entrà en contacte amb la roda.

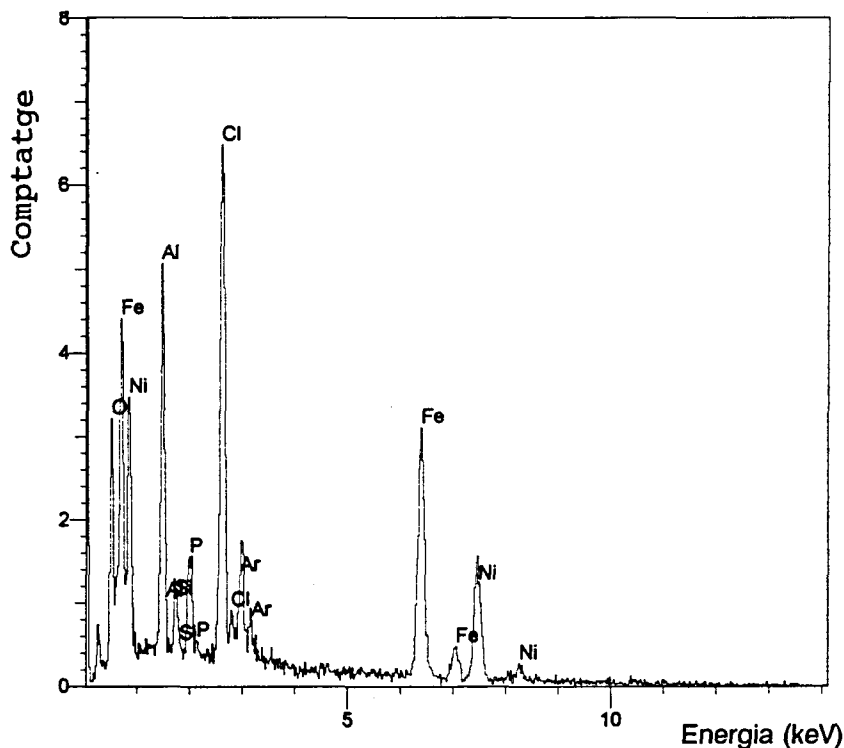
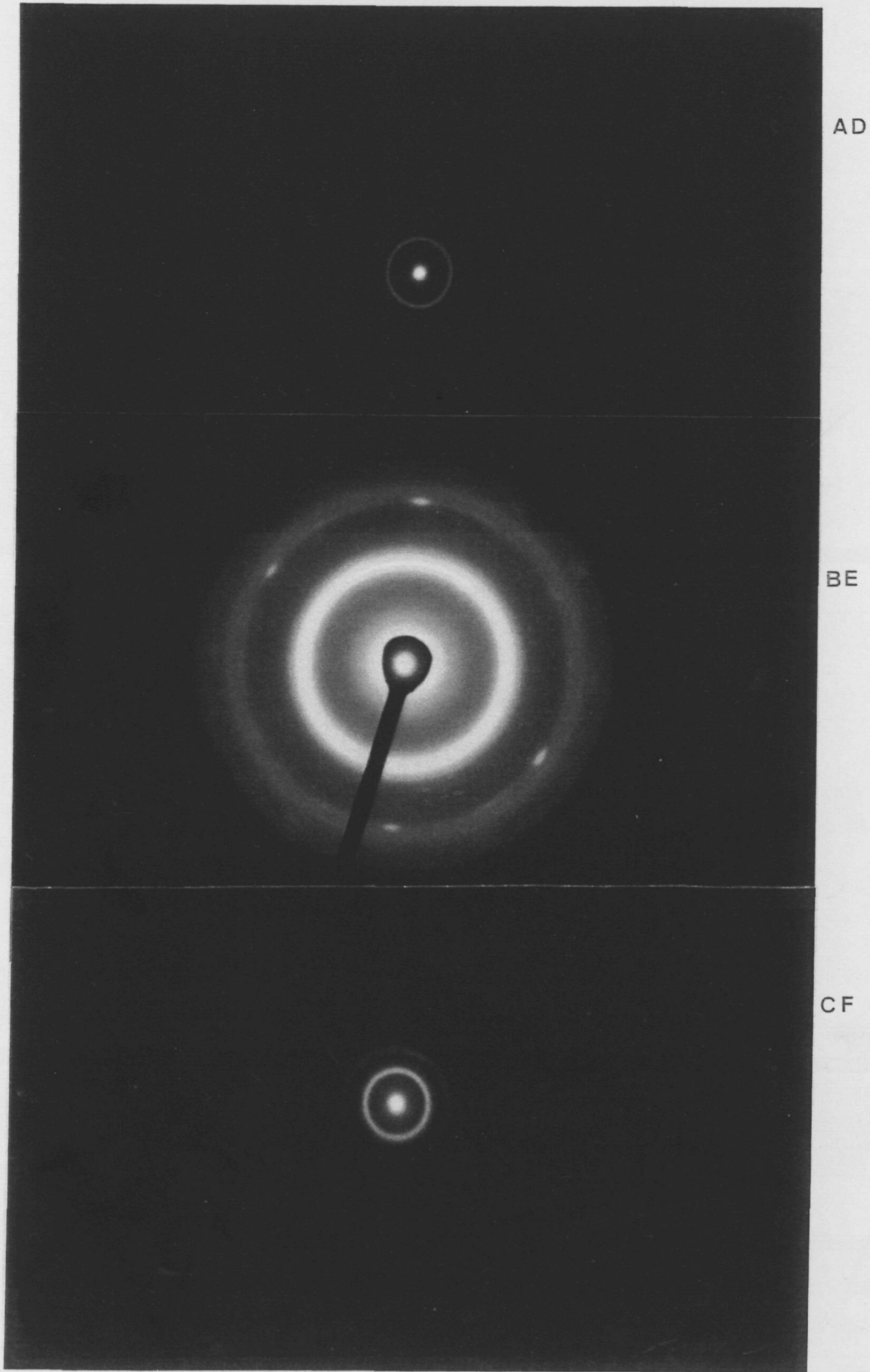


Figura 6.2.2. Espectre EDX de la cinta AD tractada tèrmicament 30 minuts a 415°C corresponent a la part oxidada de la superfície que no entrà en contacte amb la roda.

Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

Per a l'observació per TEM, només s'han estudiat les cintes obtingudes inicialment sense tractar-les tèrmicament. Les mostres foren aprimades mitjançant un bombardeig iònic amb Ar^+ emprant un voltatge d'acceleració de 5 kV i una intensitat total de 1 mA, amb un angle d'incidència de 15° respecte a la superfície de la mostra. Les observacions en TEM s'han realitzat en condicions de camp clar, treballant a 200 kV. A més, s'han realitzat experiències de nanodifracció de feix convergent (CBED) sobre els cristalls, emprant un feix d'electrons de 2 nm de diàmetre.

S'ha constatat la gran amorfització de les cintes, només a una d'elles s'observa la presència d'algun cristall de forma aïllada. Es confirma doncs, que les tècniques de solidificació ràpida permeten una amorfització més completa dels materials objecte d'aquest estudi que l'aliat mecànic. Les micrografies 6.2.8.-6.2.9.-6.2.10 mostren algun dels espectres de difracció electrònica observats a les cintes AD, BE i CF respectivament.



Micrografies 6.2.8. Cinta AD, 6.2.9. Cinta BE (amb un factor d'augment x3 respecte les altres dues per a constatar millor la cristal·linitat) i 6.2.10 Cinta CF.

Difracció de raigs X

Inicialment, s'han analitzat les mostres corresponents a les cintes directament obtingudes. L'anàlisi per difracció de raigs X permet constatar la presència d'halos amples deguts a que les cintes han estat obtingudes en estat amorf. Els tres difractogrames mostren una gran similitud, com era d'esperar doncs les composicions nominals dels aliatges són similars i hom ha intentat reproduir les condicions d'obtenció a totes les experiències. La figura 6.2.3. en mostra els difractogrames. A la taula 6.2.1. es mostren els resultats d'avaluar un DCD a cada mostra aplicant l'equació d'Scherrer, els valors obtinguts són gairebé idèntics.

Mostra	AD	BE	CF
DCD (nm)	3,5	3,0	3,5

Taula 6.2.1. Domini coherent de difracció de les cintes amorfes (~5% error).

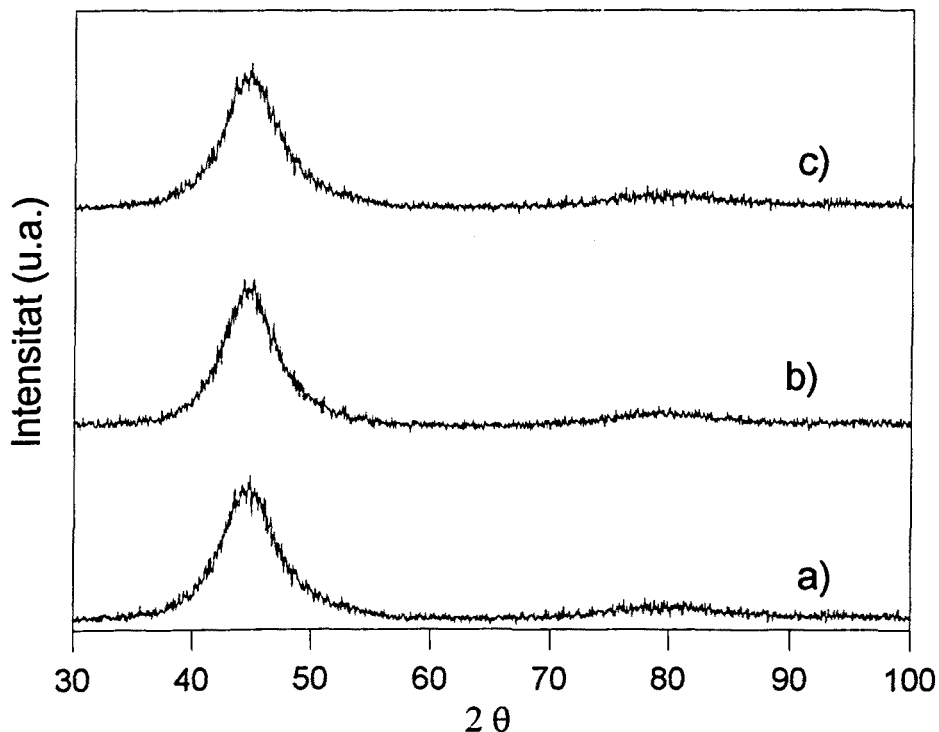


Figura 6.2.3. Difractogrames de les cintes: a) AD, b) BE i c) CF obtingudes per solidificació ràpida.

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'ample halo amorf. Els valors es detallen a la taula 6.2.2.

Mostra	Cinta AD	Cinta BE	Cinta CF
$K \text{ (Å}^{-1}\text{)}$	3,097	3,095	3,110

Taula 6.2.2. Mòdul del vector d'ona diferència de les diferents mostres en funció del temps de mòlta (~3% d'error).

6.3. Anàlisi calorimètrica

Per a estudiar els processos de cristal·lització de les cintes, aquestes han estat sotmeses a tractament tèrmic en règim isoterm i en règim dinàmic.

Règim dinàmic

Inicialment, hom ha procedit a escalfar cada cinta a una velocitat de 20 K/min per a determinar els processos presents. Hi ha una gran similitud entre les corbes DSC obtingudes pels diferents aliatges (vegeu figura 6.2.4.). A totes les cintes s'observa un desplaçament respecte la línia de base a temperatures inferiors a les de la primera cristal·lització, aquest procés exotèrmic és provocat per relaxacions estructurals de les cintes ràpidament solidificades. Un simple escalfament fins a temperatura inferior a la de cristal·lització indueix els processos de relaxació i provoca canvis en les propietats físiques de les cintes (per exemple, es tornen fràgils). Aquests processos semblen més energètics a la mostra AD.

El principal procés de cristal·lització, de caràcter exotèrmic, a les tres cintes és el primer (el de més baixa temperatura). Aquest procés és el que té una major entalpia de transformació (amb valors entre 65 i 85 J/gr) i es presenta a temperatures per sobre els 670 K. Les corbes DSC mostren, a més, que a les cintes AD i CF aquest procés principal va acompanyat almenys d'altre procés exotèrmic, fet que comportaria la cristal·lització de més d'una fase en aquest interval de temperatures. La cinta BE és la més estable tèrmicament, doncs la temperatura d'inici de cristal·lització és la més alta.

A totes les cintes, a temperatures per sobre 750 K apareix un segon procés exotèrmic, molt més feble entàlpicament (entre 3 i 5 J/gr), corresponent a una nova cristal·lització, doncs les cintes no han cristal·litzat completament en el procés principal. La cinta F presenta un tercer pic de cristal·lització. La taula 6.2.2. en mostra els valors de les entalpies de transformació, ΔH , i de les temperatures d'inici, T_0 , i de pic, T_p , dels diferents processos de cristal·lització a les corbes obtingudes a 20 K/min.

Procés	T_o (K)	T_p (K)	ΔH (J/gr)
AD1	693,1	705,5	85,8
AD2	757,8	765,7	5,1
BE1	707,9	720,2	66,7
BE2	781,2	801,1	3,5
CF1	683,2	699,1	72,7
CF2	779,3	795,8	2,8
CF3	813,4	832,5	8,4

Taula 6.2.2. Principals temperatures de transformació, T_o i T_p i entalpia associada a la transformació.

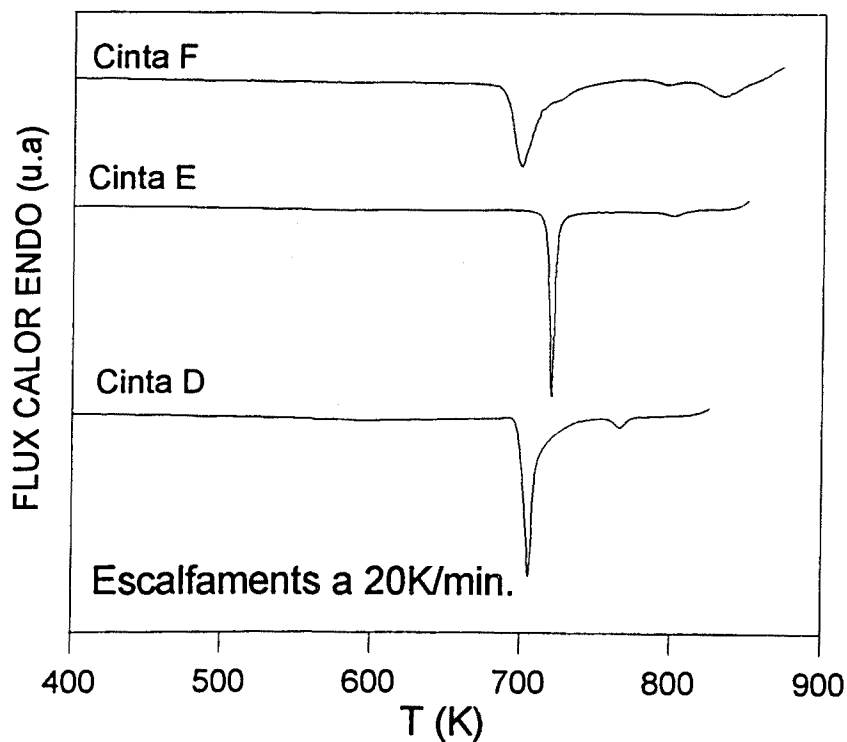


Figura 6.2.4. Corbes DSC de les cintes AD, BE i CF en ser escalfades a 20 K/min.

De forma anàloga a les mostres en forma de pols, s'han realitzat experiències dinàmiques escalfant cada cinta a diferents velocitats, i aplicant els mètodes de Kissinger i d'Ozawa per a determinar l'energia aparent d'activació dels diferents processos de cristal·lització.

La figura 6.2.5. i la taula 6.2.3 en mostren els resultats.

Aliatge i procés	E_{act} (Ozawa) (eV/àtom)	E_{act} (Kiss.) (eV/àtom)	$\log(K_0/s)$
AD1	6,9	6,7	44
AD2	4,9	4,7	27
BE1	4,8	4,6	28
BE2	4,3	4,1	22
CF1	3,1	3,0	17
CF2	1,8	1,7	6
CF3	6,3	6,1	33

Taula 6.2.3. Energia aparent d'activació i $\log(k_0)$ dels principals processos de cristal·lització de les cintes (error ~5%).

A diferència de les mostres en forma de pols, les cintes no presenten grans variacions a la línia de base corresponents als processos de relaxació a l'interval de temperatures on es produeixen les diferents cristal·litzacions. Per tant, és possible fer un estudi de la cinètica de cristal·lització d'aquestes cintes, i contruir els corresponents diagrames TTT i THRT.

No obstant, cal tenir en compte que en alguns dels processos analitzats, a més del pic principal, es constata la presència d'algun procés exotèrmic solapat (usualment quan està finalitzant el procés principal) que molt probablement altera els resultats obtinguts, sobretot per a fraccions transformades altes. Malgrat això, hom ha realitzat la corresponent avaluació.

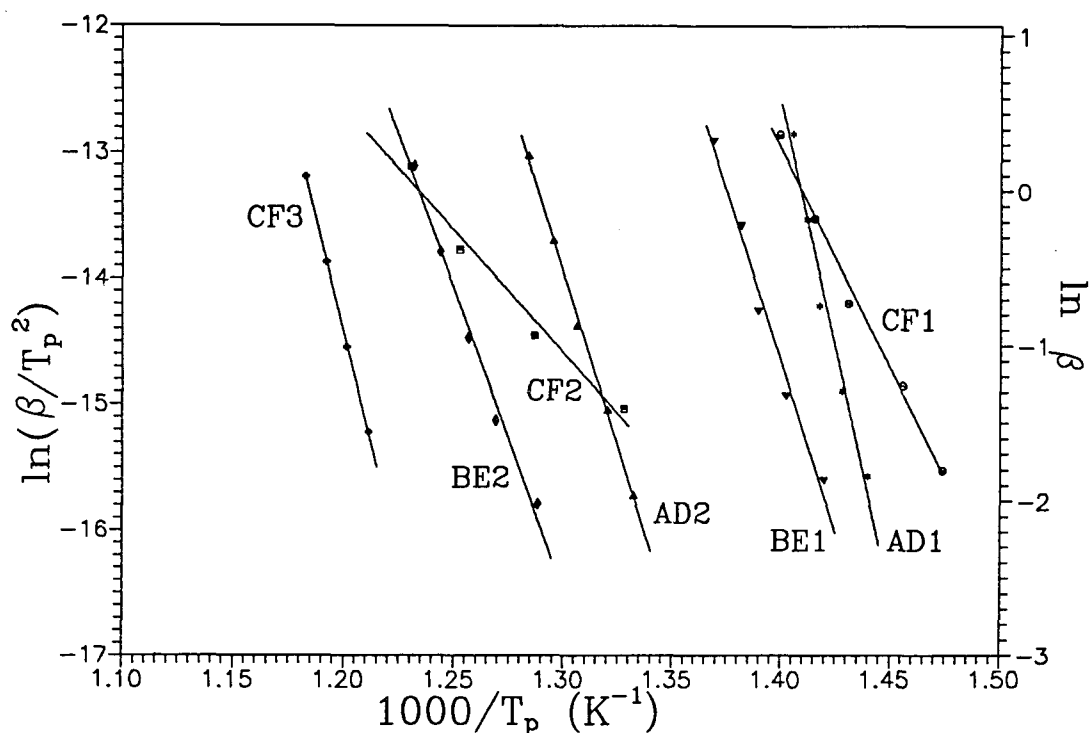


Figura 6.2.5. Resultats a les cintes AD, BE i CF en aplicar els mètodes de Kissinger i d'Ozawa.

Règim no dinàmic

La sistemàtica utilitzada en l'estudi en règim no dinàmic ha consistit en realitzar diferents experiències isoterms a temperatures inferiors a les dels pics principals de cristal·lització (AD1, BE1 i CF1). A aquestes isoterms es constata la presència d'un decreixement corresponent als diferents processos de relaxació presents a la mostra, la principal diferència amb les isoterms realitzades a les cintes radica en què en aquestes les isoterms presenten uns pics exotèrmics de cristal·lització ben definits, i clarament diferenciables. Per tant, hom pot mesurar quin és el temps de pic (mínim de l'isoterma durant la cristal·lització). Conseqüentment, es pot avaluar quina és l'energia aparent d'activació dels processos estudiats en isoterms. La taula 6.2.4. i la figura 6.2.6 en mostren els resultats. Els valors són similars als obtinguts en aplicar Kissinger i Ozawa, excepte en el procés AD1, fet que podria indicar que durant les experiències isoterms i

dinàmiques s'activen processos de cristal·lització diferenciats.

Cinta i procés	AD1	BE1	CF1
E_{act} (eV/àtom)	4,6	4,1	3,4
$\log(1/t_0)$ (s)	32	27,5	23,5

Taula 6.2.4. Energies aparents d'activació i $\log(1/t_0)$ dels processos AD1, BE1 i CF1 obtinguts a partir d'experiències isotermes (error ~5%).

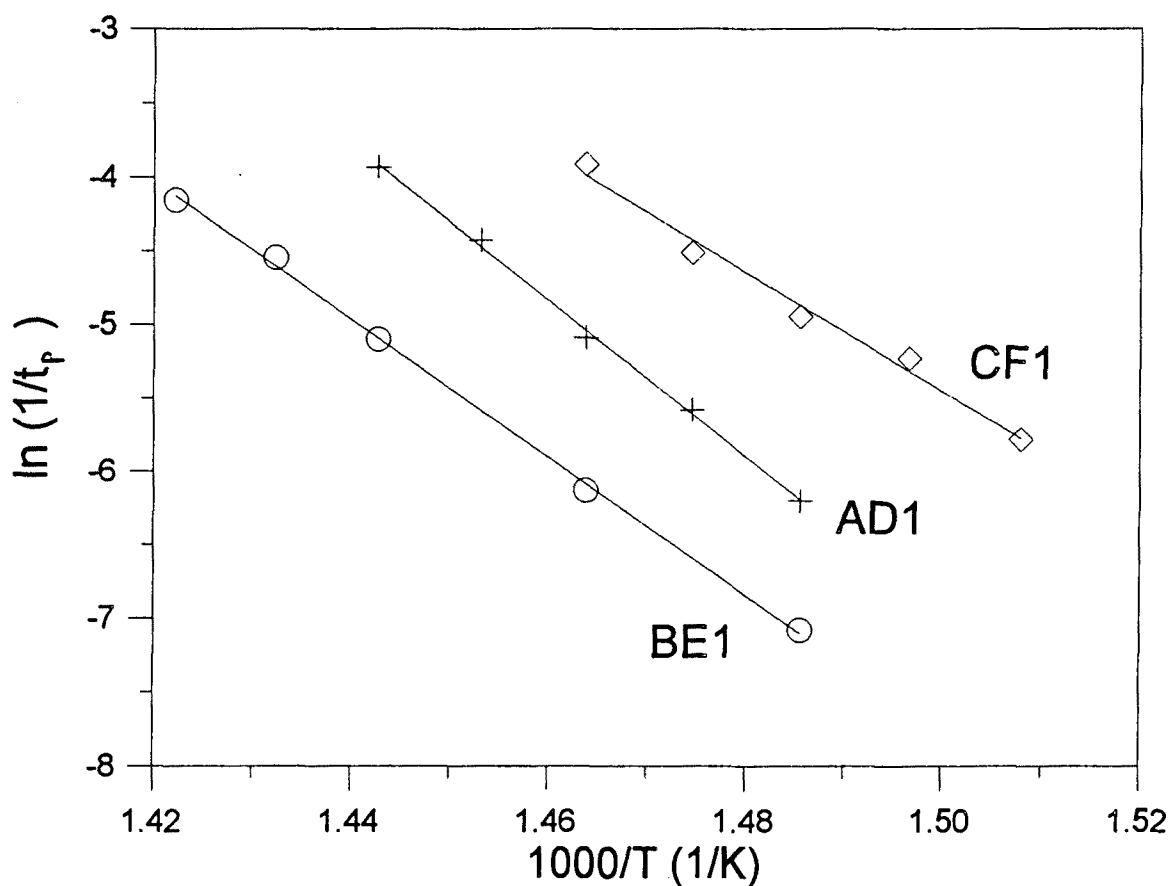
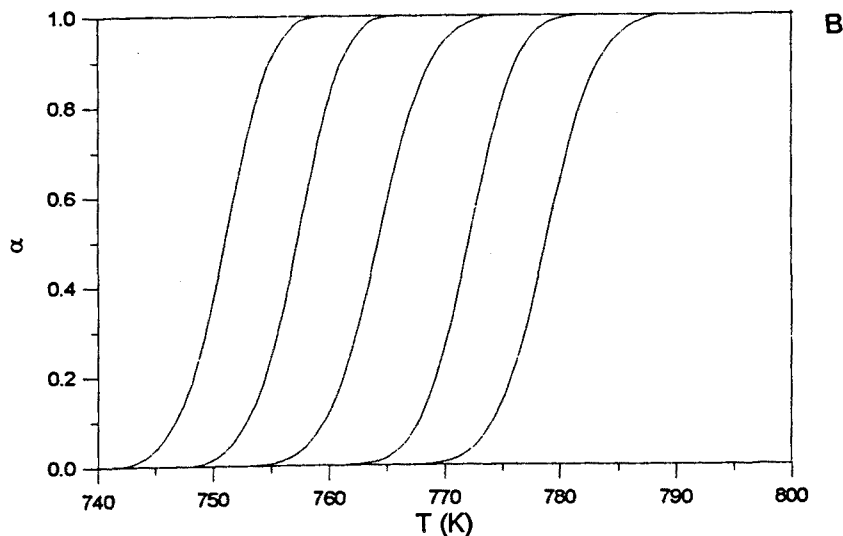
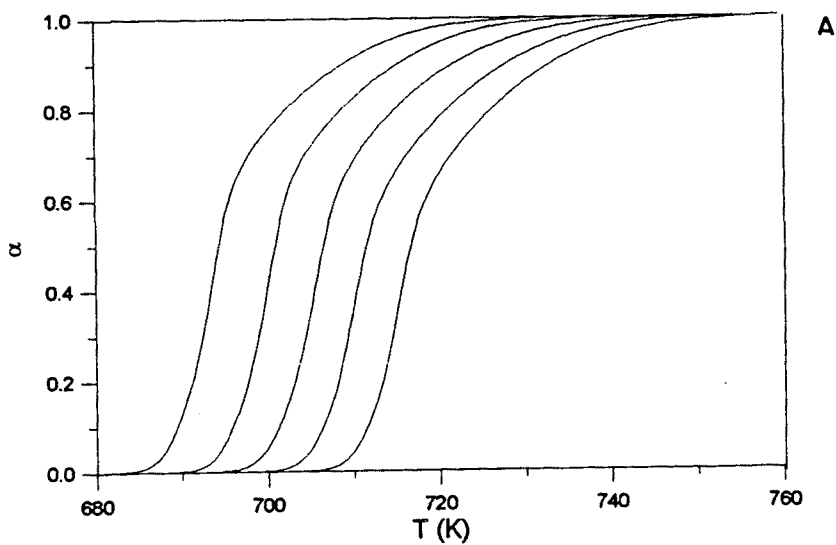


Figura 6.2.6. Resultats a les cintes AD, BE i CF en calcular E_{act} a partir de mesures isotermes.

A més, és possible avaluar la fracció cristal·litzada, α , a cada instant de temps, i serà possible comparar els resultats de la cinètica de cristal·lització en isotermes amb els obtinguts en règim dinàmic, i constatar-ne les diferències.

Estudi cinètica de cristal·lització

Aplicant el programa CINETICA del GFMUABI, es pot procedir a l'estudi de la cinètica de cristal·lització. El programa ha estat aplicat a les corbes DSC obtingudes en règim dinàmic per a determinar quina és la fracció transformada a cada temperatura. Les figures 6.2.7.A i 6.2.7.B. en mostren els resultats corresponents als processos AD1 i AD2.



Figures 6.2.7.A i B. Fracció transformada, α , en funció de la temperatura dels processos AD1 i AD2 per a diferents velocitats d'escalfament (5-10-20-40-80 K/min d'esquerra a dreta).

Per a avaluar si el tipus de cristal·lització, induït durant les diferents experiències en règim dinàmic o isoterm, és el mateix o varia usualment s'utilitza la representació gràfica de $\ln(K_0 f(\alpha))$ com a funció de $\ln(1-\alpha)$ (vegeu figures 6.2.8.A-B-C), on s'indiquen els valors del paràmetre n que millor s'ajusten a les corbes experimentals. Si el mecanisme de recristal·lització és el mateix, les corbes seran gairebé idèntiques i aquest pot ser avaluat. La variable $\ln(K_0 f(\alpha))$ es calcula experimentalment a partir de la velocitat de transformació, $d\alpha/dt$, l'energia d'activació i la temperatura emprant l'expressió:

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

El principal error a $\ln(K_0 f(\alpha))$ es troba a la velocitat de transformació (Fontana, 1995).

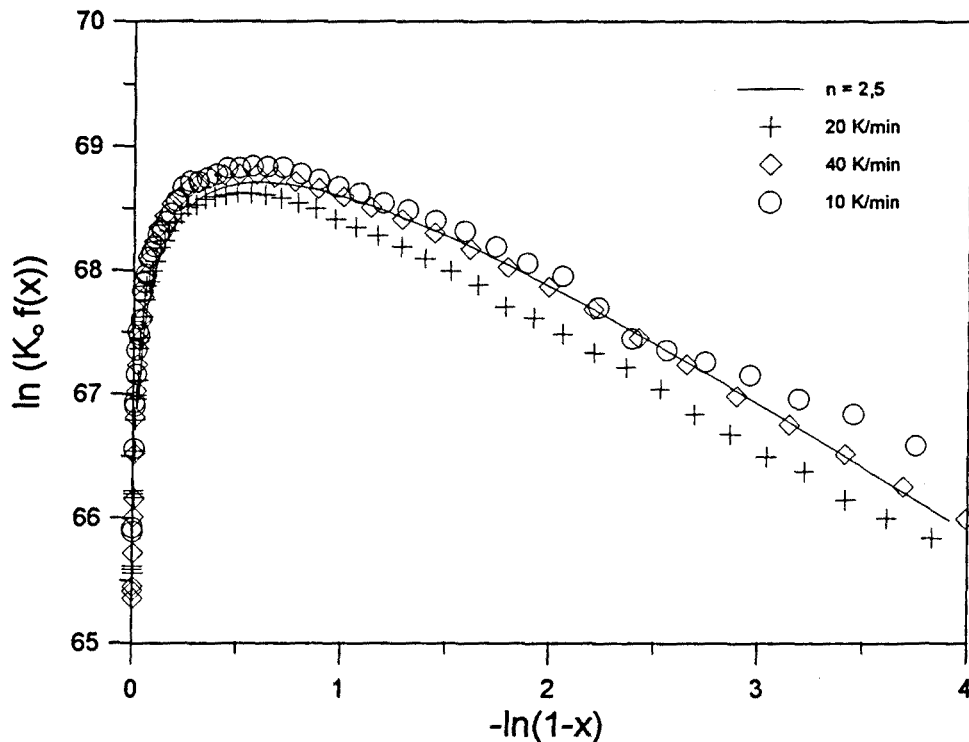


Figura 6.2.8.A. $\ln(K_0 f(\alpha))$ com a funció de $-\ln(1-\alpha)$ per a la transformació AD2.

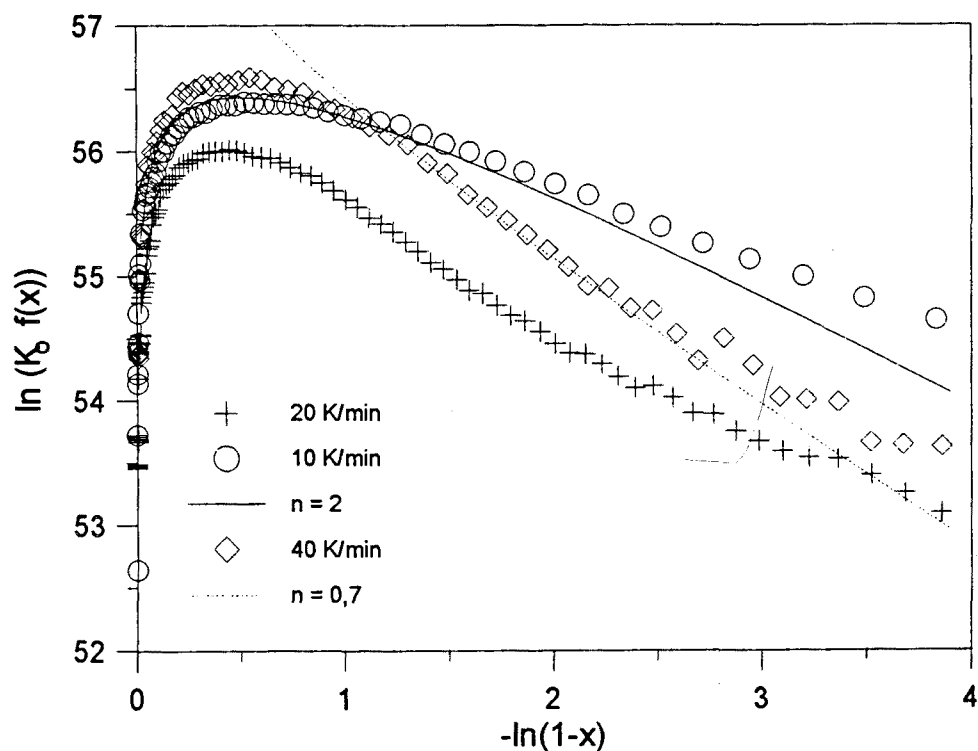


Figura 6.2.8.B. $\ln(K_0 f(\alpha))$ com a funció de $-\ln(1-\alpha)$ per a la transformació BE2.

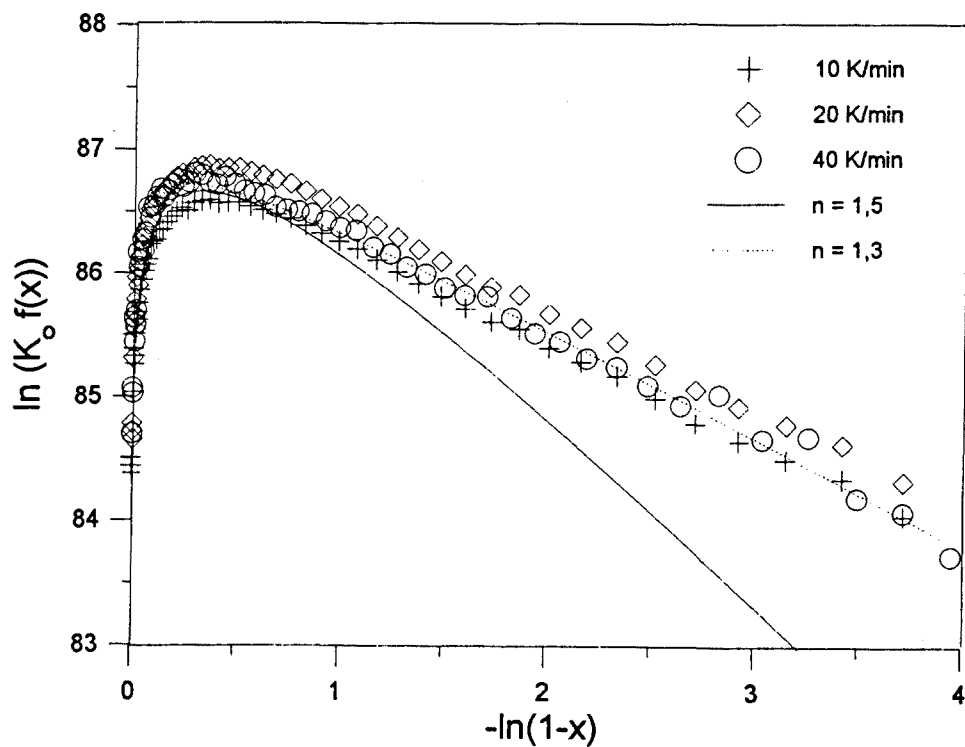


Figura 6.2.8.C. $\ln(K_0 f(\alpha))$ com a funció de $-\ln(1-\alpha)$ per a la transformació CF2.

La taula 6.2.5. mostra els valors de l'exponent n en diferents condicions (Christian, 1970).

	Controlada per interfase	Controlada per difusió
.Freqüència de nucleació constant		
3 dimensions	4	5/2
2 dimensions	3	2
1 dimensió	2	3/2
.Freqüència de nucleació nul.la		
3 dimensions	3	3/2
2 dimensions	2	1
1 dimensió	1	1/2

Taula 6.2.5. Valors de l'exponent n en diferents règims de cristal.lització.

La representació gràfica de $\ln(d\alpha/dt)$ com a funció de $1/T$ permet avaluar l'energia aparent de cristal.lització per a una fracció transformada fixada (mètode dels múltiples escombrats). Les figures 6.2.9. i 6.2.10 mostren les corbes obtingudes en els processos AD1 i AD2 respectivament. En el procés D1, es suggereix la presència de dues cristal.litzacions. La taula 6.2.6 en mostra els resultats obtinguts en tots els casos:

Cinta i procés	E_{act} (eV/àt.) $\alpha = 0,1$	E_{act} (eV/àt.) $\alpha = 0,3$	E_{act} (eV/àt.) $\alpha = 0,5$	E_{act} (eV/àt.) $\alpha = 0,7$	E_{act} (eV/àt.) $\alpha = 0,9$
AD1	6,4	6,7	5,0	5,2	5,2
AD2	4,9	4,9	4,7	4,8	4,8
BE1	4,4	5,2	4,8	4,8	5,4
BE2	4,4	4,5	4,3	2,7	2,2
CF1	3,4	3,5	3,1	3,2	2,6
CF3	6,0	5,7	5,7	5,8	6,1

Taula 6.2.6. Energia aparent d'activació emprant el mètode dels múltiples escombrats (error ~5%).

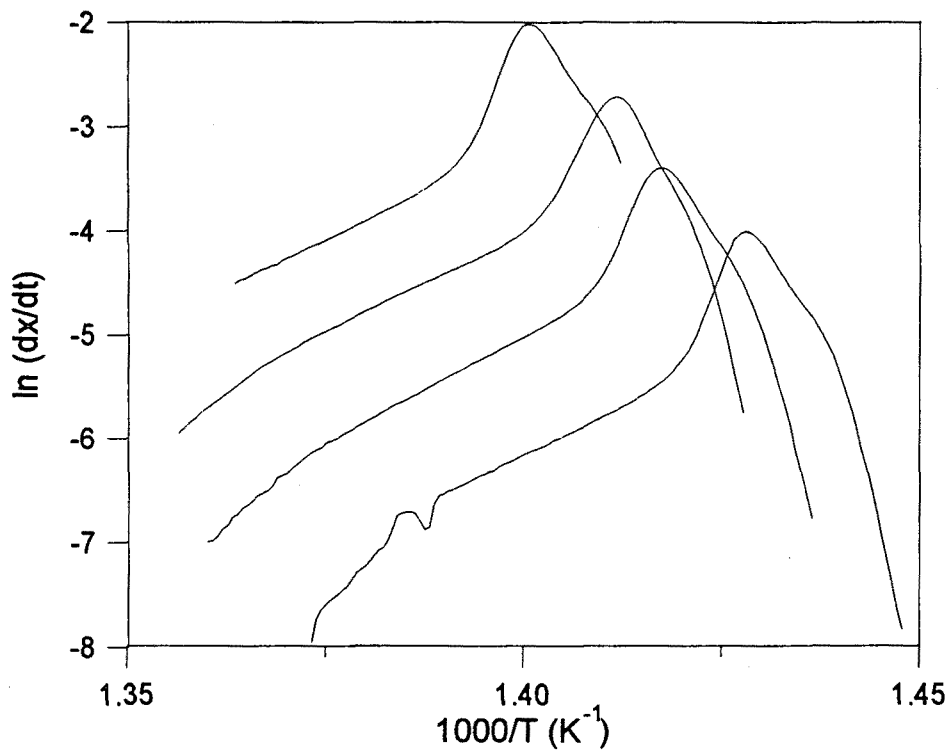


Figura 6.2.9. $\ln(dx/dt)$ com a funció de $1000/T$ per al procés AD1.

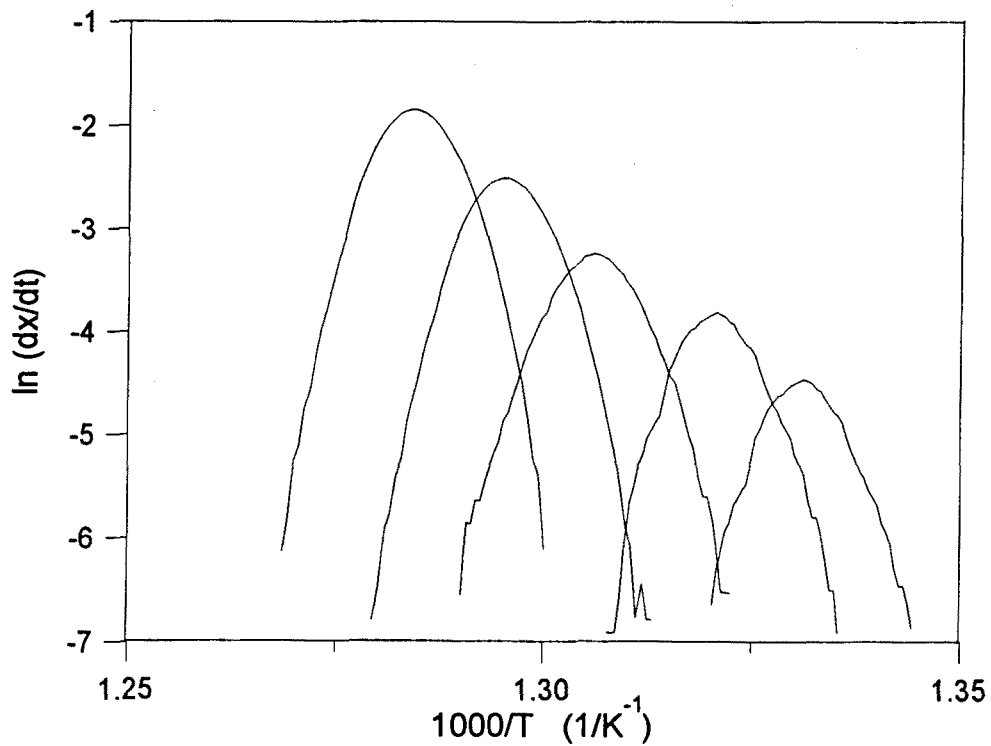
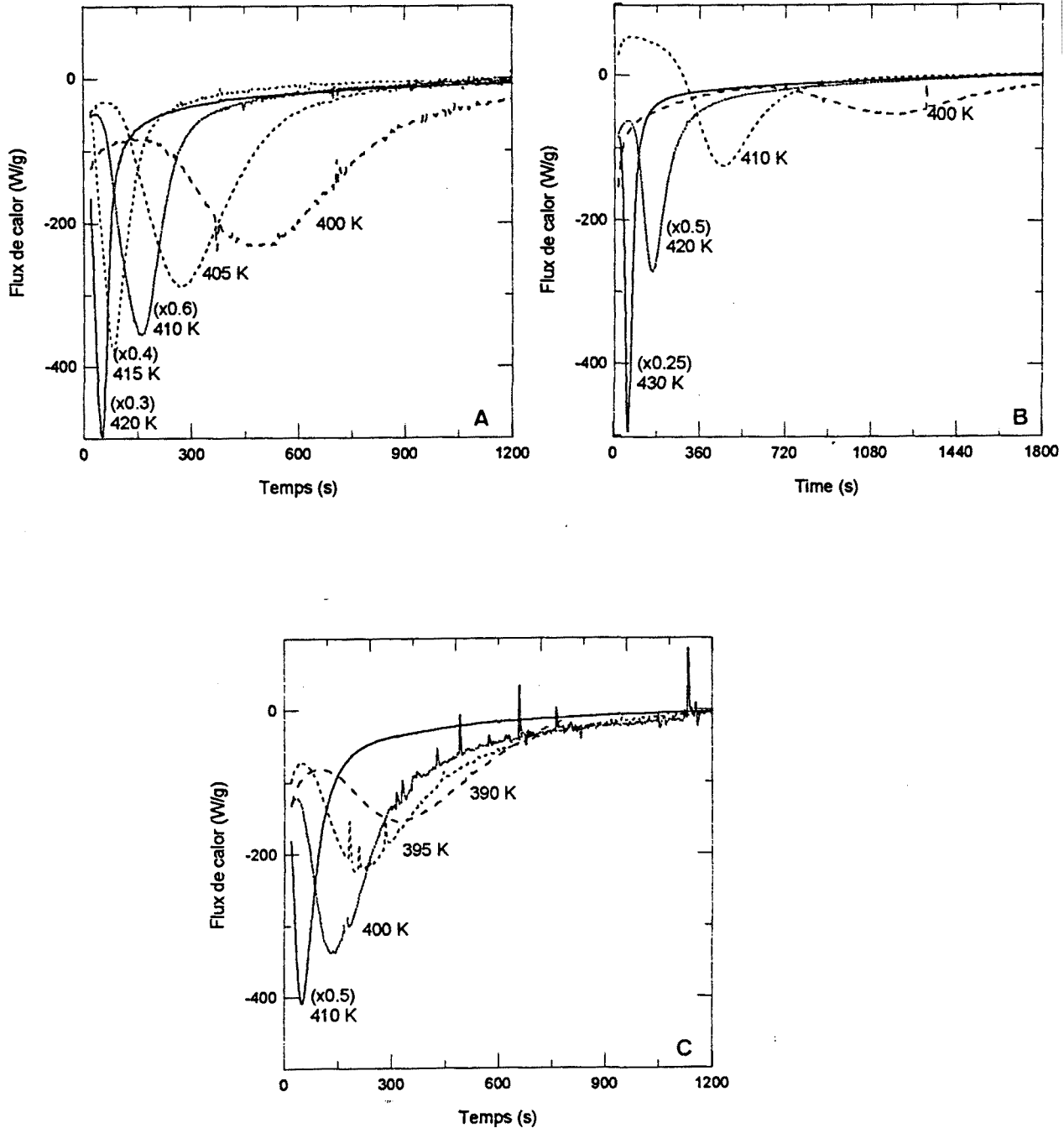


Figura 6.2.10. $\ln(dx/dt)$ com a funció de $1000/T$ per al procés AD2.

Algunes de les experiències isotermes realitzades es mostren a les figures 6.2.11.A-B-C corresponents als processos AD1, BE1 i CF1 respectivament.



Figures 6.2.11.A-B-C. Experiències isotermes a les cintes corresponents als processos AD1, BE1 i CF1 respectivament.

També hom pot avaluar les fraccions transformades a les diferents experiències isoterms en funció del temps per a diferents temperatures d'isoterma (vegeu figura 6.2.12 corresponent al procés CF1). S'han utilitzat les corbes corresponents a temperatures d'isoterma més baixes, evitant aquelles experiències en què el procés de cristal·lització pot iniciar-se abans de l'estabilització de la línia de base de l'isoterma.

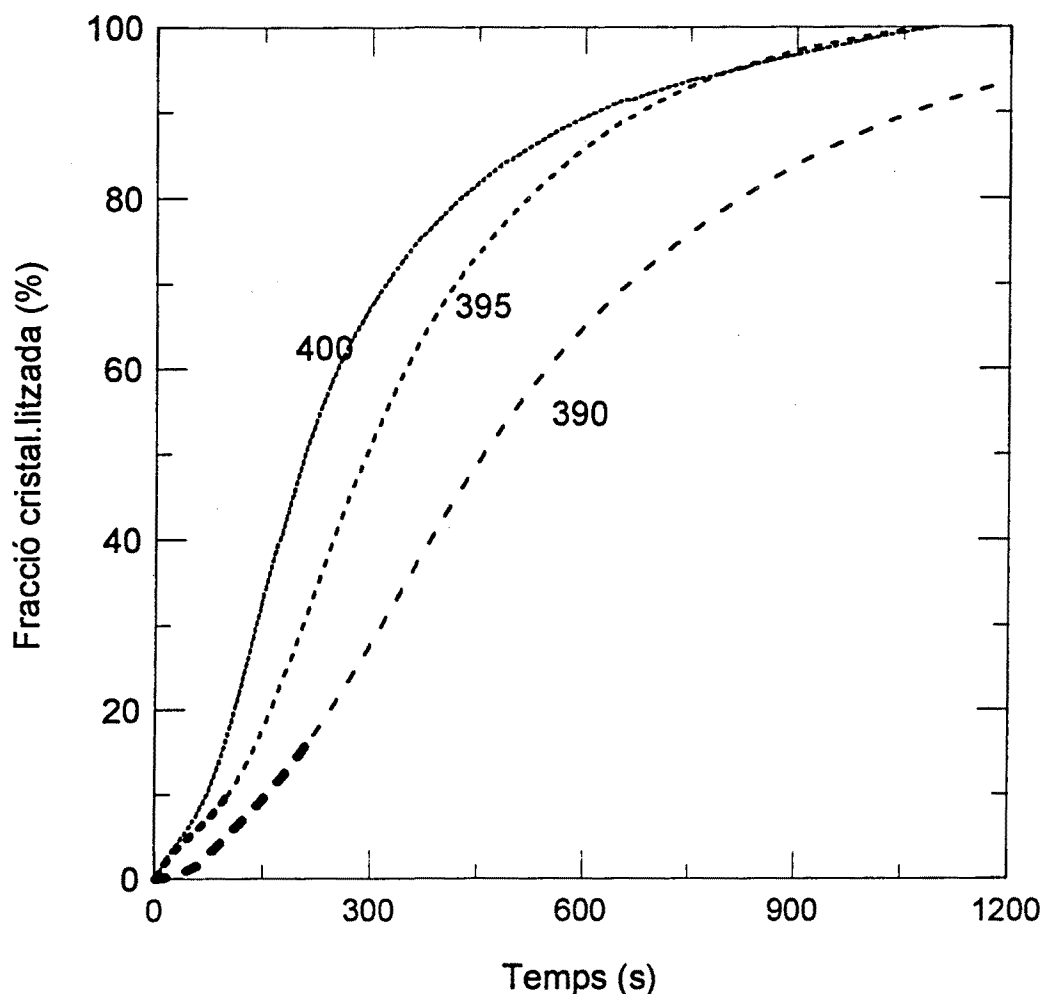


Figura 6.2.12. Fracció transformada com a funció del temps a diferents temperatures d'isoterma del procés CF1.

També es poden processar les mesures isoterms per a poder determinar el valor de l'exponent n linealitzant la següent equació:

$$\alpha = 1 - \exp(-K t^n)$$

on en representar gràficament $\ln(-\ln(1-\alpha))$ com a funció de $\ln(t)$, el pendent val n (vegeu figura 6.2.13. corresponent al procés CF1). S'observa un pendent que varia amb el temps, indicant-ne una variació del mecanisme de cristal·lització, malgrat això, la similitud de les corbes indica que aquest comportament és reproductible amb independència de la temperatura d'isoterma.

La taula 6.2.7. en mostra alguns dels valors obtinguts, linealitzant les corbes a la zona amb valors centrals d' α , on la corba s'aproxima a una recta. Els valors obtinguts per a n varien entre 1,5 i 3,5.

Cinta i procés	T_{isot} (°C)	n
AD1	420	2,6
	415	2,6
	400	2,5
BE1	430	3,3
	420	3,3
	410	3,2
	400	3,2
CF1	400	1,9
	395	1,7
	390	1,8

Taula 6.2.7. Exponent n per a diferents experiències isoterms de cristal·lització dels processos AD1, BE1 i CF1 (error: ~5%).

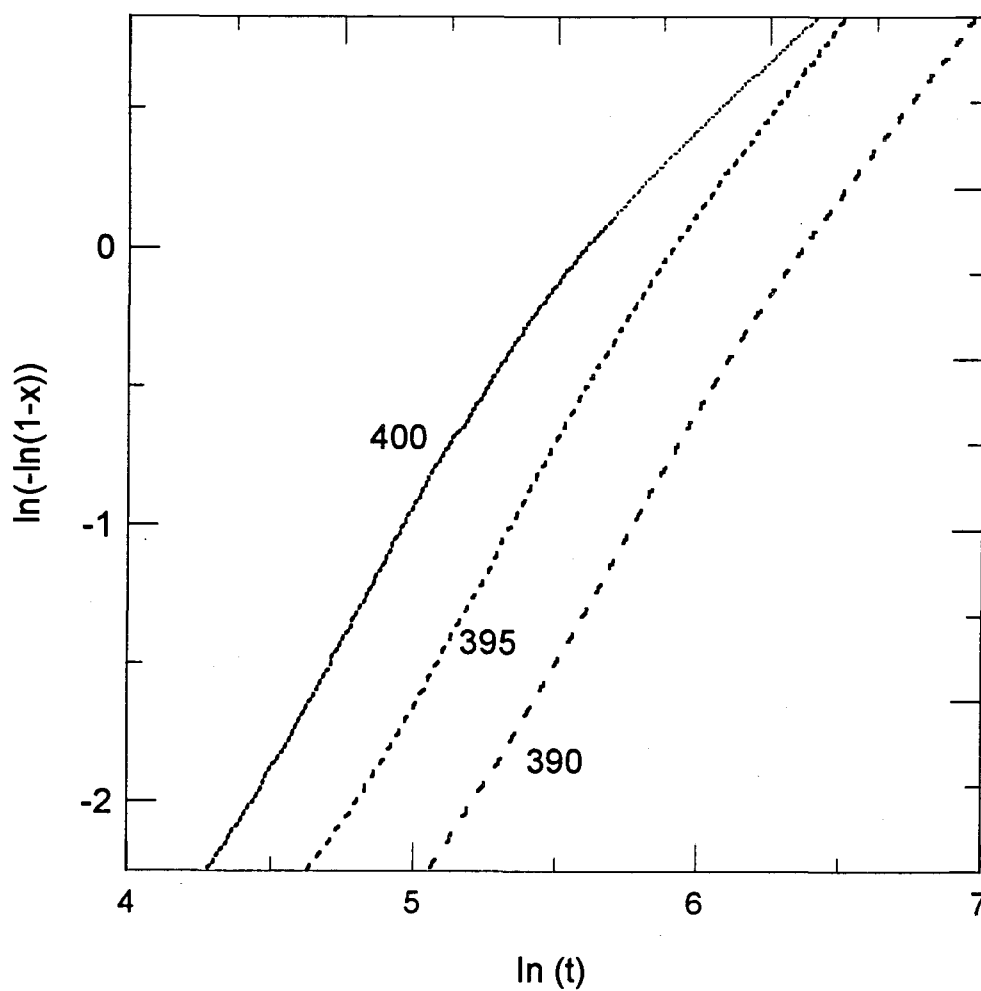


Figura 6.2.13. Gràfica de $\ln(-\ln(1-x))$ com a funció de $\ln(t)$ per a diferents experiències isotermes corresponents al procés CFI.

Càlcul de diagrames TTT i THRT

Els diagrames de transformació velocitat d'escalfament-temperatura (THRT) i temperatura-temps (TTT) corresponents als diferents pics de cristallització de les cintes han estat calculats emprant dues expressions, essent la primera:

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

per als diagrames THRT, on $f(\alpha)$ és una funció que depèn del model cinètic, i essent la segona equació:

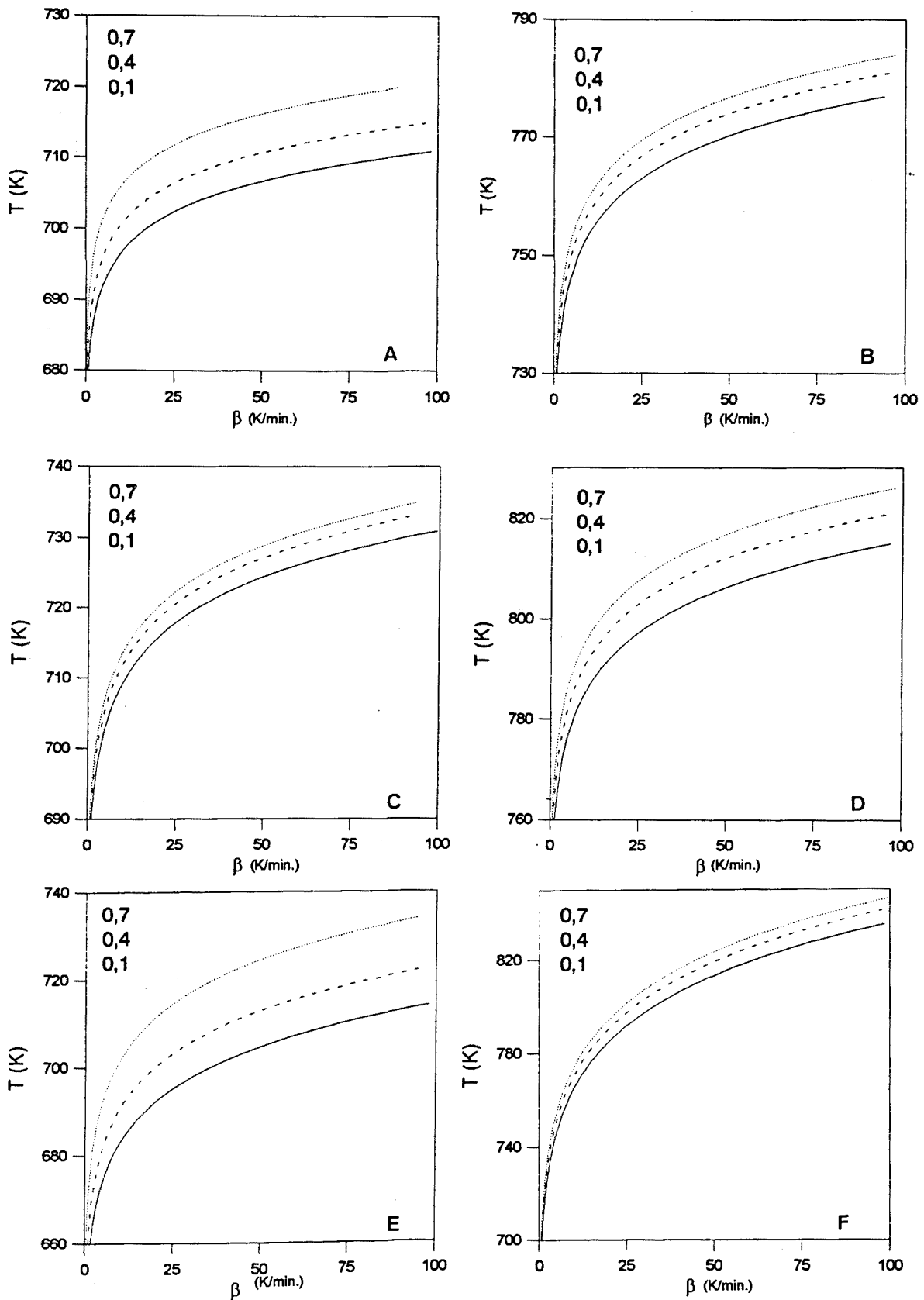
$$t = \exp(-E/RT) \left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{K_0 f(\alpha)} \right]$$

per als diagrames TTT.

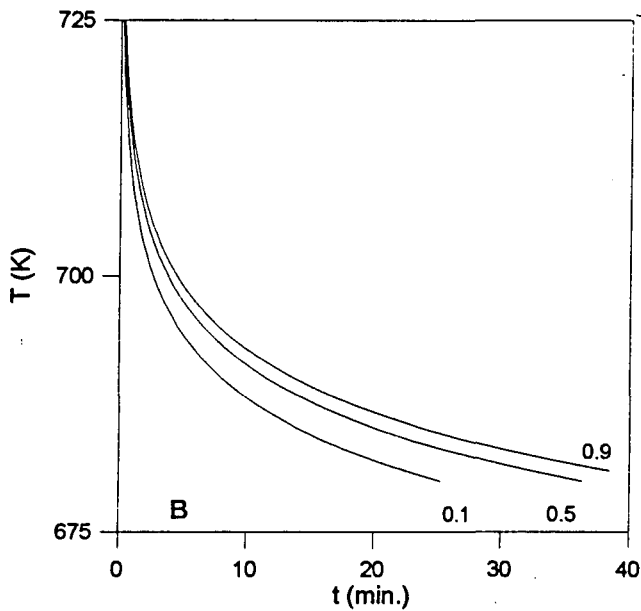
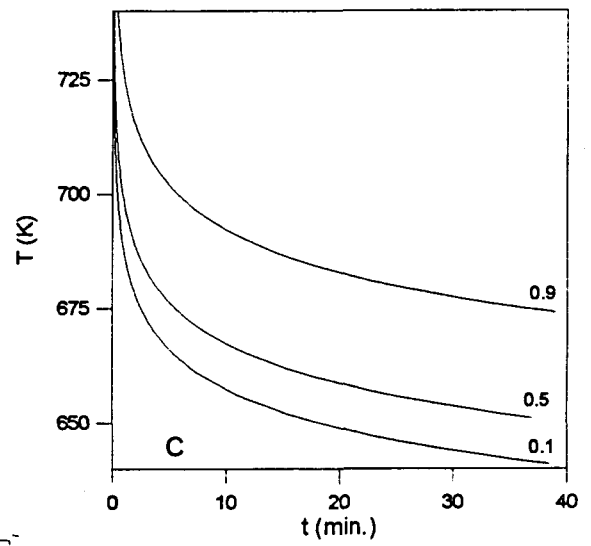
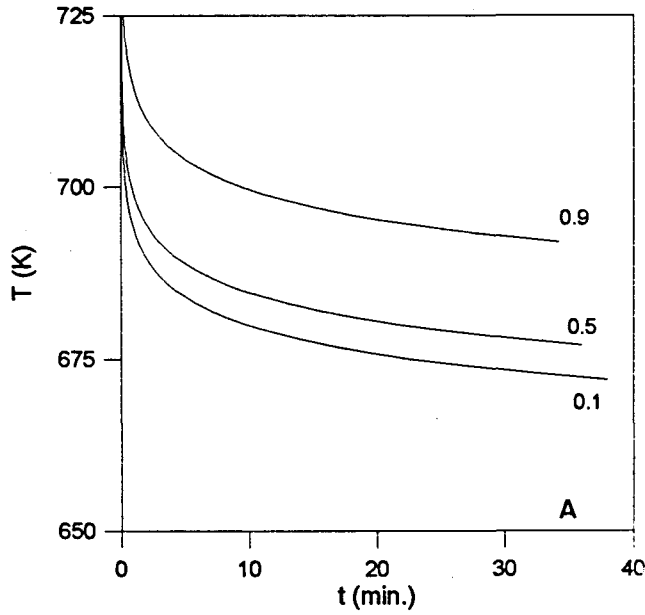
Per a calcular la integral de les expressions anteriors s'ha utilitzat la identitat següent:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{K_0 f(\alpha)} = \int_0^T \frac{\exp(-E/RT)}{\beta} dT$$

coneixent l'energia aparent d'activació del procés i una sèrie de dades experimentals (α, T) de la transformació per a una velocitat d'escalfament determinada, es pot calcular numèricament la integral del costat dret de l'equació emprant el programa Cinètica del GFMUABI. Les figures 6.2.14.A-B-C-D-E-F i 6.2.15.A-B-C mostren respectivament els diagrames THRT i TTT calculats amb dades experimentals corresponents a les experiències realitzades escalfant les mostres a 20 K/min, aquests resultats han estat comparats amb els obtinguts experimentalment en mesures isotermes (TTT) o en règim dinàmic (THRT).



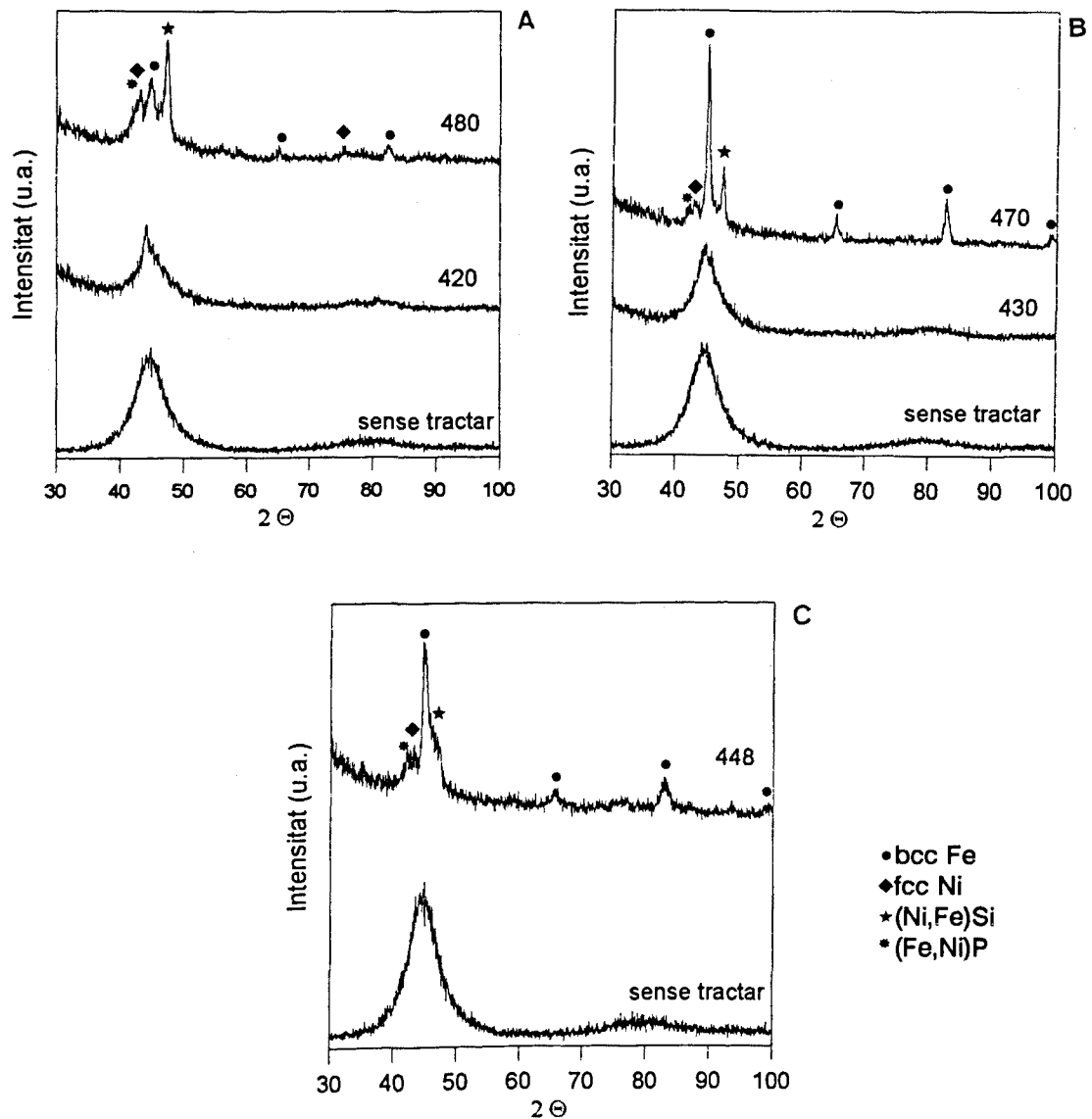
Figures 6.2.14.A-B-C-D-E-F. Corbes THRT per a diferents fraccions transformades corresponents respectivament als processos AD1, AD2, BE1, BE2, CF1 i CF2.



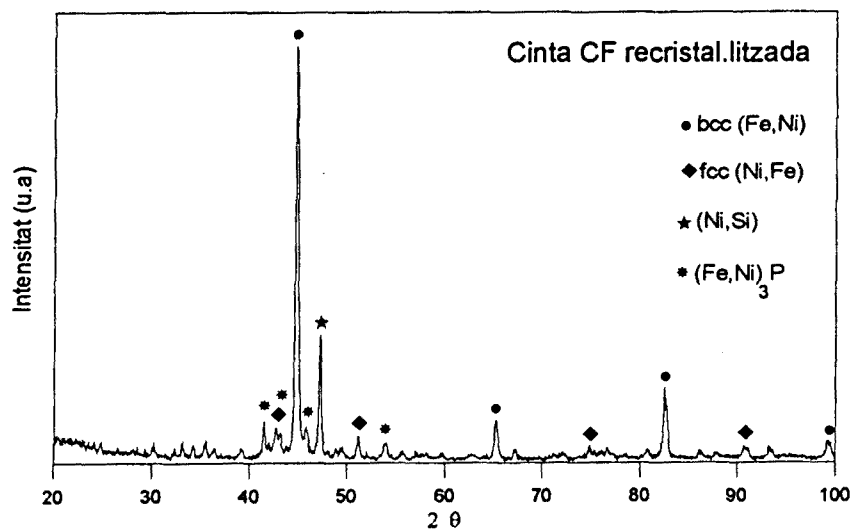
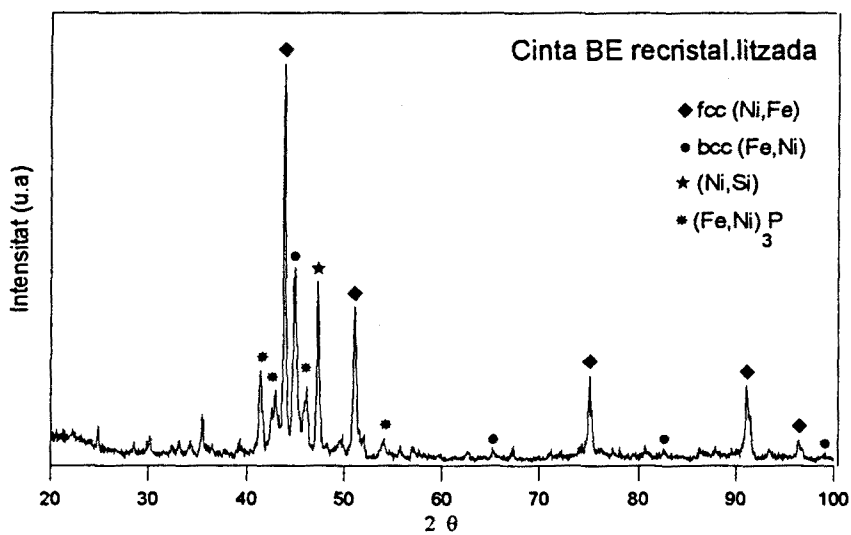
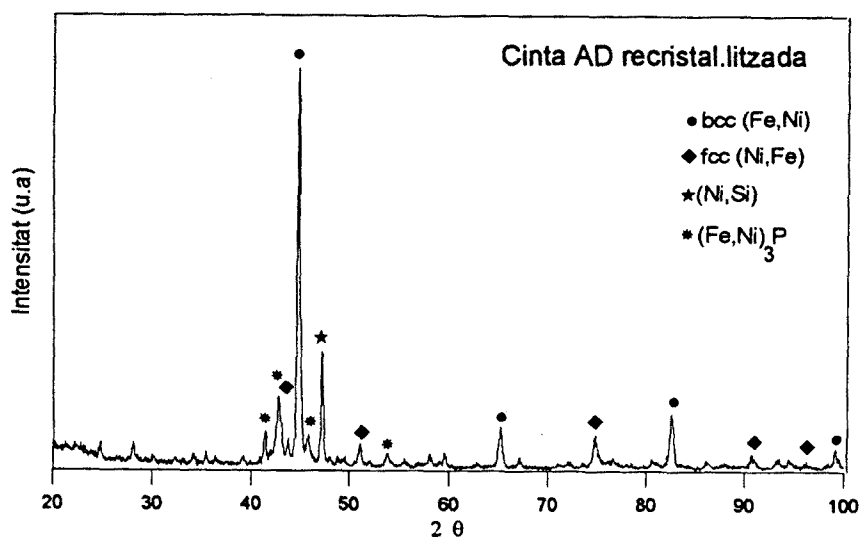
Figures 6.2.15.A-B-C. Corbes TTT per a diferents fraccions transformades corresponents respectivament als processos AD1, BE1, i CF1.

6.3. Fases presents

Per a la determinació de les fases que es formen en els processos de cristal·lització s'han realitzat els difractograms de raigs X de les cintes obtingudes sense tractar, i de les tractades tèrmicament a determinades temperatures durant 20 minuts (vegeu figures 6.3.A-B-C-D-E-F.). Les tres darreres gràfiques corresponen a les cintes completament cristal·litzades. La taula 6.2.8. en mostra les principals fases presents a cada difractograma.



Figures 6.3.A-B-C corresponents respectivament a les cintes AD, BE i CF sense tractar i tractades tèrmicament en isoterma a diferents temperatures.



Figures 6.3.D-E-F. Diffractogrames corresponents respectivament a les cintes AD, BE i CF completament recristal.litzades.

Cinta	T _{isot} (°C)	Fases presents
AD	sense tractar	amorf
	420	creixement cristal·lí
	480	<u>(Ni,Fe)Si</u> , bcc Fe, fcc Ni, (Fe,Ni) ₃ P
	510	<u>bcc Fe</u> , fcc Ni, (Ni,Fe)Si, (Fe,Ni) ₃ P
BE	sense tractar	amorf
	430	creixement cristal·lí
	470	<u>bcc Fe</u> , (Ni,Fe)Si, fcc Ni
	550	<u>fcc Ni</u> , bcc Fe, (Ni,Fe)Si, (Fe,Ni) ₃ P
CF	sense tractar	amorf
	448	<u>bcc Fe</u> , fcc Ni, (Fe,Ni) ₃ P, (Ni,Fe)Si
	540	<u>bcc Fe</u> , fcc Ni, (Ni,Fe)Si, (Fe,Ni) ₃ P

Taula 6.2.8. Principals fases presents en els diferents difractogrames de les cintes.

A la taula hom ha subratllat la principal fase present a cada cas, constatant-se que a les cintes AD i BE la fase principal després de la completa cristal·lització no coincideix amb la fase que es forma principalment en el primer procés de cristal·lització.

La taula 6.2.9. mostra els valors dels paràmetres de xarxa de les diferents fases presents a les cintes amorfes en ser cristal·litzades.

Fase	Cinta AD	Cinta BE	Cinta CF
bcc (Fe,Ni)	a = 0,286	a = 0,286	a = 0,286
fcc (Ni,Fe)	a = 0,357	a = 0,358	a = 0,357
(Fe,Ni) ₃ P	a = 0,902	a = 0,903	a = 0,901
	c = 0,442	c = 0,442	c = 0,441

Taula 6.2.8. Valors dels paràmetres de xarxa de les diferents cintes en ser tractades isotèrmicament 20 minuts per a produir la seva completa cristal·lització (error: ~5%).

Conclusions

Les conclusions del present treball sobre l'estudi morfològic, estructural i calorimètric d'aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni, obtinguts per aliat mecànic i per solidificació ràpida, es poden resumir en els següents punts:

Aliat mecànic

.Ha estat possible amb la tècnica de l'aliat mecànic, produir aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni, a partir de les composicions nominals $Fe_{40}Ni_{40}P_{14-x}Si_x$ (amb $x = 0, 4$ o 8) i $Fe_{60}Ni_{20}P_{14}Si_6$ en forma de fase desordenada amorfa.

.S'ha observat la influència dels precursors en el procés. L'obtenció de la fase desordenada amorfa és més efectiva quan els únics precursors són els elements (sèries A-B-C).

.L'estudi dels estadis inicials del procés mostra que a una raó en pes bola-pols major comporta una reducció més ràpida del tamany dels cristalls en els estadis inicials.

.L'anàlisi estructural confirma la presència de fases cristal·lines a totes les mostres, incloses les de 32h de mòlta. Cal concloure que l'amorfització només és parcial. Mesures espectroscòpiques ho confirmen.

.Mesures amb espectroscòpia Mössbauer mostren que pel procés d'amorfització és més eficient el Si que el P. En augmentar el contingut de Si el valor del camp magnètic del màxim disminueix, mentre el percentatge en Fe del màxim augmenta.

.L'anàlisi mitjançant EDX mostra l'homogeneïtat de les mostres a les 32h de mòlta. L'única possible contaminació detectada és la de α -Fe provinent del medi de mòlta.

.Durant la mòlta amb l'equip P7, la fracció de pols amorfa en els aliatges preparats tenint com a precursors només els elements, augmenta amb el temps de mòlta, fins a assolir un màxim a les 32h de mòlta. Un temps de mòlta major sembla comportar una homogenització de l'amorf. La fase $(\text{Ni,Fe})_2\text{P}$ apareix a les mostres A i B mòltes 4h.

.La difracció de raigs X ha estat emprada per a avaluar el domini coherent de difracció, mesurant-ne després de 32h de mòlta un domini coherent entorn 5 nm quan els únics precursors són els elements (A-B-C), i superior (entre 8 i 16 nm) quan entre els precursors es troba el compost Fe_3P (D-E-F-G).

.L'anàlisi calorimètrica, en règim dinàmic i isoterm permet constatar la presència de diferents processos de relaxació i de cristal·lització. Les energies aparents d'activació d'aquests darrers, calculades emprant els mètodes de Kissinger i d'Ozawa, varien, generalment, entre 2 i 4 eV/àtom.

.L'anàlisi de les fases cristal·lines obtingudes en tractar tèrmicament les mostres permet constatar la presència de $\text{bcc}(\text{Fe,Ni})$, $\text{fcc}(\text{Ni,Fe})$, $\text{hcp}(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$, $\text{t}(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ i de diferents fases de tipus $(\text{Ni,Fe})\text{Si}$. La fase $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ apareix sempre quan el Fe_3P ha estat un dels precursors. L'anàlisi dels paràmetres de xarxa sembla confirmar la presència a gairebé totes les fases dels diferents precursors en proporcions diverses.

Solidificació ràpida

.Ha estat possible amb la tècnica de la roda freda produir aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni, emprant les composicions nominals $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14-x}\text{Si}_x$ (amb $x = 0, 4$ o 8) en forma de fase desordenada amorfa.

.L'anàlisi estructural confirma un alt grau d'amorfització a totes les cintes. Tractaments tèrmics posteriors indueixen processos d'oxidació detectats mitjançant EDX. A més, es tornen

fràgils.

.El valor del domini coherent de difracció, obtingut per difracció de raigs X, a les cintes amorfes és d'uns 3 nm.

.L'anàlisi calorimètrica, en règim dinàmic i isoterm permet constatar la presència de diferents processos de cristal·lització. Les energies aparents d'activació d'aquests darrers, calculades emprant diferents mètodes, varien, generalment, entre 2 i 7 eV/àtom. Els valors obtinguts, podrien indicar, que en algun cas, durant les experiències isoterms i dinàmiques s'activen processos de cristal·lització diferenciats.

.Ha estat possible l'obtenció de corbes TTT i THRT que prediuen el grau de cristal·lització de les cintes en funció del tractament tèrmic aplicat.

.L'anàlisi de les fases cristal·lines obtingudes en tractar tèrmicament les mostres permet constatar la presència de bcc(Fe,Ni), fcc(Ni,Fe), hcp (Fe,Ni)₂P, t (Fe,Ni)₃P i de diferents fases de tipus (Ni,Fe)Si. L'anàlisi dels paràmetres de xarxa sembla confirmar la presència a gairebé totes les fases dels diferents precursors en proporcions diverses.

Comparació

.Estructuralment, les cintes mostren un major grau d'amorfització. Per exemple, el seu domini coherent de difracció té un valor més petit que el de qualsevol pols.

.Les cintes són tèrmicament més estables, presenten uns pics ben definits, en un interval de temperatura més petit. En canvi, s'oxiden molt fàcilment en ser tractades tèrmicament. Les energies aparents d'activació a les cintes són, generalment, superiors a les de la pols.

.Els productes de cristal·lització, malgrat ser semblants, no són els mateixos, doncs varia el grau de presència de cada element a les diferents fases.

Perspectives

.Obtenció de nous materials, variant la composició i condicions de preparació, per a optimitzar alhora els processos d'amorfització i d'estabilitat tèrmica de la pols i de les cintes.

.Estudi microestructural dels diferents processos de cristal·lització presents a les cintes.

.Mesura de propietats magnètiques dels diferents materials obtinguts en el present estudi. Contrastació amb les mesures de caràcter estructural i calorimètric.

Referències

- Agricola. "De Re Metallica". (1556).
- Anantharaman, T.R.; "Metallic Glasses", editor, Trans Tech Publications. (1984).
- Atzmon, M; Mater.Sci.Eng., A134, 183. (1972).
- Avrami, M.; J.Chem.Phys., 7, 1103. (1939).
- Avrami, M.; J.Chem.Phys., 8, 212. (1940).
- Avrami, M.; J.Chem.Phys., 9, 177. (1941).
- Balogh, J., Kemény, T., Vincze, J., Buddosó, L., Tóth, L., Vincze, G.; J.Appl.Phys., 77, 10. (1995).
- Bauer, H.J., Gonser, U., Wagner, H.G.; Hiperfine Interactions, 27, 401. (1986).
- Becker, J.J., Luborsky, F.E., Walter, J.L.; IEEE Trans., MAG13, 988 (1977).
- Bengus, V.Z., Tabachnikova, E.D., Startsev, V.I.; Phys.Stat.Sol., 81, 1211. (1984).
- Benjamin, J.S.; Metall.Trans., 1, 2943. (1970).
- Benjamin, J.S., Bomford, M.J.; Metall.Trans. A., 18A, 747. (1987).
- Birgineau, R.J., Tarvin, J.A., Shirane, G., Gyorgy. E.M., Sherwood, R.C., Chen, H.S., Chien, C.L.; Phys.Rev., B128, 2192. (1978).
- Bolos de Mendes; "Tractat de tintures". (II a.C.).
- Bonetti, E.; Phil.Mag., B56, 185. (1987).
- Bordas, S., Clavaguera-Mora, M.T., Clavaguera, N.; J.Non-Cryst.Sol., 119, 232. (1990).
- Brandt, R.A., programa NORMOS. Laboratorium fuer Angewandte Physik. Universitaet Duisbourg. Germany. (1991).
- Brüning, R., Altounian, Z., Oström-Olsen, J.O.; J.Appl.Phys., 62(9), 3633. (1987).
- Buffat, P., Borel, J.P.; Phys.Rev., A13, 2287. (1976).
- Calka, A., Radlinsky, A.P.; Mater.Sci.Eng., A134A, 1350 (1991b).
- Calka, A., Radlinsky, A.P., Shanks, R.; Mater.Sci.Eng., A133, (1991b).
- Calka, A.; a "Nanostructured and Non-Crystalline Materials". World Scientific. (1995).
- Calventus, Y.; Tesi doctoral (UAB). (1994).
- Carey-Lea, M.; Phil.Mag., 34, 46. (1892).
- Carter, R.E.; J.Chem.Phys., 34, 2010. (1961a).
- Carter, R.E.; J.Chem.Phys., 35, 1137. (1961b).

- Kimura, H., Masimoto, T.; a "Amorphous Metallic Alloys". Butterworths, Londres. 187. (1983).
- Kissinger, H.E.; Anal.Chem., 29, 1702. (1957).
- Klement, K., Willens, R.H., Duwez, P.; Nature 187, 869. (1970).
- Koch, C.C., Kim, M.S.; Colloque de Physique, 46, C8-573. (1985).
- Koch, C.C.; a "Materials Science and Technology", V.15, ed. R.W.Cahn. (1991).
- Kubaschewski, O.; "Iron-Binary Phase Diagrams", Springer-Verlag, New York. (1982).
- Kubo, M., Nakamura, D.; Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 8, 257. (1966).
- Kuzmann, E., Pákozdi, A., Vértés, A., Láng, G., Kiss, L., Ensling, J., Novochatskii, I.A., Ianov, L.A.; J.Radioanal.Nucl. Chem.Letters, 146, 159. (1990).
- Le Caer, G., Dubois, J.M.; Phys.Stat.Sol (A), 64, 275. (1981).
- Le Châtelier, H.; Compt.Rend.Hebd.Seanc.Acad.Sci.Paris. 104, 1143 i 1517. (1887a).
- Le Châtelier, H.; Bull.Soc.Fr.Miner., 10, 204. (1887b).
- Lee, H., Fukunaga, T., Mizutani, U.; Mater.Sci.Eng., A134, 1334. (1991).
- Liebermann, H.H., Graham Jr, C.D.; IEEE Trans.on Magnetics., mag12, 6, 921. (1976).
- Malagelada, J.; Treball d'investigació (UAB). (1991).
- Malagelada, J., Suriñach, S., Baró, M.D., Gialanella, S., Cahn, R.W.; Mater.Sci.For., 88-90, 497. (1992).
- Martin, V.E., Garcia Escorial, E., Martín, A., Carmona, F., Cebollada, F., Adeva, P.; Colloque de Physique, C4, suppl.14, 51, 197. (1990).
- Maurice, D.R., Courtney, T.H.; Metall.trans., A21, 289. (1990).
- Mehrabian, R., Kear, B., Cohen, M.; editors. "Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies". Vol 1 i 2. Claitor's Publ.Division, Baton Rouge. (1978 i 1980).
- Metzger, F.R., Prog.Nuclear Phys., 7, 54. (1959).
- Miura, H., Isa, S., Omuro, K.; J.Non-Crys.Sol., 117-118, 741. (1990).
- Morris, M.A., Morris, D.G., Yavari, A.R., Desré, P.J.; J.Phys., 51, 211. (1990).
- Mössbauer, R.L.; Z.Physik., 151, 124. (1958).
- Mulder, A.L., Van der Zwaag, S., Huizer, E., Van der Beukel, A.; Scripta Metall., 18, 515. (1984).
- Namboodhiri, T.K.G., Ramest, J.A., Singh, G., Seghal, S.; Mater.Sci.Eng., 61, 23. (1983).
- Narita, K., Sagumoto, T.; Annal.Phys., vol.1, 86, 143. (1990).

- Nash, P.; APD programa. (1986).
- Oehring, M., Bormann, R.; Mater.Sci.Eng., A134, 1330. (1991).
- Oehring, M., Yan, Z.H., Klassen, T., Bormann, R.; Phys.Stat.Sol. (a), 131, 671. (1992).
- Ogasawara, T., Inoue, A., Masimoto, T.; Mater.Sci.Eng., A134, 1338. (1991).
- O'Handley, R.C., Hasegawa, R., Ray, R., Chou, P.C.; Appl.Phys.Lett., 29, 330. (1976).
- Olesinski, R.W., Kanani, N., Abbaschian, G.J.; Bull.Alloy Phase Diagrams, 6, 2. (1985).
- Oleszak, D., Matyja, H.; J.Mater.Sci., 29, 4070. (1994).
- Onn, D.G., Antoniuk, T.H., Donnelly, T.A., Johnson, W.D., Egami, T., Prater, T., Durand, J.; J.Appl.Phys., 49, 1730. (1978).
- Oppenheim, H., Jangg, G.; Z.F.Workstofftechnik., 14, 170. (1983).
- Otero, A.; Treball d'investigació (UAB). (1991).
- Ozawa, T.; Bull.Chem.Soc.Japan., 38, 1881. (1965).
- Pak, H.R., Chu, J., Deangelis, R.J., Okazaki, K.; Mater.Sci.Eng., A118, 147. (1989).
- Plini segon, Gai.; (Plini el Vell). "Naturalis Historia". (77dC).
- Radlinski, A.P., Calka, A.; Mater.Sci.Eng., A134, 1376. (1991a).
- Radlinski, A.P., Calka, A., Ninham, B.W., Kaczmarek, W.A.; Mater.Sci.Eng., A134, 1346. (1991b).
- Ramanchanrao, F.; in "Metallic Glasses". Trans Tech Publications. (1984).
- Rao, P.R., Radhakrishnan, V.M.; in "Metallic Glasses". Trans Tech Publications. (1984).
- Roberts-Austen, W.C.; Proc.Inst.Mech.Eng., 1, 35. (1899a).
- Roberts-Austen, W.C.; Metallographist, 2, 186. (1899b).
- Rupp, J., Birringer, R.; Phys.Rev.B., 36, 7888. (1987).
- Russev, K., Stojanova, L.; Mater.Sci.Eng., A123, 59. (1990).
- Saurina, J.; Tesi doctoral (UAB). (1994).
- Schultz, L.; V.Inter.Conf.Rap. Quenched Materials., 1585. (1988).
- Schwarz, R.B., Petrich, R.R., Saw, C.K.; J.Non-Crist.Sol., 76, 281. (1985).
- Secondi, J.; Tesi doctoral. (1992).
- Segura, J.; Treball d'investigació (UAB). (1991).
- Séstak, J.; in "Proceedings on III ICTA", Davos, Switzerland. 2, 3. (1971).
- Shimanuki, S., Inomata, K.; U.S.Patent 4428416. (1984).
- Sommer, F.; a "Rapidly Quenched Metals", Steeber Warlimont,

- Kimura, H., Masimoto, T.; a "Amorphous Metallic Alloys". Butterworths, Londres. 187. (1983).
- Kissinger, H.E.; Anal.Chem., 29, 1702. (1957).
- Klement, K., Willens, R.H., Duwez, P.; Nature 187, 869. (1970).
- Koch, C.C., Kim, M.S.; Colloque de Physique, 46, C8-573. (1985).
- Koch, C.C.; a "Materials Science and Technology", V.15, ed. R.W.Cahn. (1991).
- Kubaschewski, O.; "Iron-Binary Phase Diagrams", Springer-Verlag, New York. (1982).
- Kubo, M., Nakamura, D.; Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 8, 257. (1966).
- Kuzmann, E., Pákozdi, A., Vértes, A., Láng, G., Kiss, L., Ensling, J., Novochatskii, I.A., Ianov, L.A.; J.Radioanal.Nucl. Chem.Letters, 146, 159. (1990).
- Le Caer, G., Dubois, J.M.; Phys.Stat.Sol (A), 64, 275. (1981).
- Le Châtelier, H.; Compt.Rend.Hebd.Seanc.Acad.Sci.Paris. 104, 1143 i 1517. (1887a).
- Le Châtelier, H.; Bull.Soc.Fr.Miner., 10, 204. (1887b).
- Lee, H., Fukunaga, T., Mizutani, U.; Mater.Sci.Eng., A134, 1334. (1991).
- Liebermann, H.H., Graham Jr, C.D.; IEEE Trans.on Magnetics., mag12, 6, 921. (1976).
- Malagelada, J.; Treball d'investigació (UAB). (1991).
- Malagelada, J., Surifnach, S., Baró, M.D., Gialanella, S., Cahn, R.W.; Mater.Sci.For., 88-90, 497. (1992).
- Martin, V.E., Garcia Escorial, E., Martín, A., Carmona, F., Cebollada, F., Adeva, P.; Colloque de Physique, C4, suppl.14, 51, 197. (1990).
- Maurice, D.R., Courtney, T.H.; Metall.trans., A21, 289. (1990).
- Mehrabian, R., Kear, B., Cohen, M.; editors. "Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies". Vol 1 i 2. Claitor's Publ.Division, Baton Rouge. (1978 i 1980).
- Metzger, F.R., Prog.Nuclear Phys., 7, 54. (1959).
- Miura, H., Isa, S., Omuro, K.; J.Non-Crys.Sol., 117-118, 741. (1990).
- Morris, M.A., Morris, D.G., Yavari, A.R., Desré, P.J.; J.Phys., 51, 211. (1990).
- Mössbauer, R.L.; Z.Physik., 151, 124. (1958).
- Mulder, A.L., Van der Zwaag, S., Huizer, E., Van der Beukel, A.; Scripta Metall., 18, 515. (1984).
- Namboodhiri, T.K.G., Ramest, J.A., Singh, G., Seghal, S.; Mater.Sci.Eng., 61, 23. (1983).
- Narita, K., Sagumoto, T.; Annal.Phys., vol.1, 86, 143. (1990).

- Nash, P.; APD programa. (1986).
- Oehring, M., Bormann, R.; Mater.Sci.Eng., A134, 1330. (1991).
- Oehring, M., Yan, Z.H., Klassen, T., Bormann, R.; Phys.Stat.Sol. (a), 131, 671. (1992).
- Ogasawara, T., Inoue, A., Masimoto, T.; Mater.Sci.Eng., A134, 1338. (1991).
- O'Handley, R.C., Hasegawa, R., Ray, R., Chou, P.C.; Appl.Phys.Lett., 29, 330. (1976).
- Olesinski, R.W., Kanani, N., Abbaschian, G.J.; Bull.Alloy Phase Diagrams, 6, 2. (1985).
- Oleszak, D., Matyja, H.; J.Mater.Sci., 29, 4070. (1994).
- Onn, D.G., Antoniuk, T.H., Donnelly, T.A., Johnson, W.D., Egami, T., Prater, T., Durand, J.; J.Appl.Phys., 49, 1730. (1978).
- Oppenheim, H., Jangg, G.; Z.F.Workstofftechnik., 14, 170. (1983).
- Otero, A.; Treball d'investigació (UAB). (1991).
- Ozawa, T.; Bull.Chem.Soc.Japan., 38, 1881. (1965).
- Pak, H.R., Chu, J., Deangelis, R.J., Okazaki, K.; Mater.Sci.Eng., A118, 147. (1989).
- Plini segon, Gai.; (Plini el Vell). "Naturalis Historia". (77dC).
- Radlinski, A.P., Calka, A.; Mater.Sci.Eng., A134, 1376. (1991a).
- Radlinski, A.P., Calka, A., Ninham, B.W., Kaczmarek, W.A.; Mater.Sci.Eng., A134, 1346. (1991b).
- Ramachanrao, F.; in "Metallic Glasses". Trans Tech Publications. (1984).
- Rao, P.R., Radhakrishnan, V.M.; in "Metallic Glasses". Trans Tech Publications. (1984).
- Roberts-Austen, W.C.; Proc.Inst.Mech.Eng., 1, 35. (1899a).
- Roberts-Austen, W.C.; Metallographist, 2, 186. (1899b).
- Rupp, J., Birringer, R.; Phys.Rev.B., 36, 7888. (1987).
- Russev, K., Stojanova, L.; Mater.Sci.Eng., A123, 59. (1990).
- Saurina, J.; Tesi doctoral (UAB). (1994).
- Schultz, L.; V.Inter.Conf.Rap. Quenched Materials., 1585. (1988).
- Schwarz, R.B., Petrich, R.R., Saw, C.K.; J.Non-Crist.Sol., 76, 281. (1985).
- Secondi, J.; Tesi doctoral. (1992).
- Segura, J.; Treball d'investigació (UAB). (1991).
- Séstak, J.; in "Proceedings on III ICTA", Davos, Switzerland. 2, 3. (1971).
- Shimanuki, S., Inomata, K.; U.S.Patent 4428416. (1984).
- Sommer, F.; a "Rapidly Quenched Metals", Steeber Warlimont,

- North Holland, 513. (1982).
- Stergiouidis, G.A., Panek, T.J.; Phys.Stat.Sol.(A), short notes. 136, K77. (1993).
 - Suñol, J.J.; Treball d'investigació (UAB). (1993).
 - Suñol, J.J., Surifñach, S., Baró, M.D., Clavaguera-Mora, M.T.; VIII.Int.Conf.on Rapidly Quenched and Metastable Materials. (1993b).
 - Surifñach, S., Baró, M.D., Segura, J., Clavaguera, N., Clavaguera-Mora, M.T., Mater.Sci.Eng., A134, 1368. (1991).
 - Surifñach, S., Clavaguera-Mora, M.T., Baró, M.D., Segura, J., Suñol, J.J.; Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr., 31-C, 2. (1993).
 - Surifñach, S., Suñol, J.J., Baró, M.D.; J.Mater.Sci., A181/A182, 1285. (1994).
 - Takagi, M., Kawamura, Y., Imura, T., Saka, K.; J.Mater.Sci., 27, 956. (1992).
 - Tejada, J., Rodríguez, J.; a "Historia General de las Ciencias", ed. Orbis., (1988).
 - Trudeau, M.L., Schulz, R.; Mater.Sci.Eng., A134, 1361. (1991).
 - Uhlmann, D.R.; Mater.Sci.Res., V4, Ch.9. (1969).
 - Uhlmann, D.R.; J.Non-Crys. Solids., 7, 337. (1972).
 - Valensi, G.; C.R.Acad.Sci., 201, 602. (1935).
 - Van der Beukel, A., Van der Zwaag, S., Mulder, A.L.; Acta.Metall., 32, 1895. (1984).
 - Velth, G., Scholz, B., Kunze, H.D.; a "New Materials by Mechanical Alloying Tehniques", 79. (1988).
 - Vredenderg, A.M., Westendorp, J.F.M., Saris, F.W., Van der Pers, N.M., de Keijser, T.H.; J.Mater.Res., 1, 774. (1986).
 - Wagner, C.; Pittsburg Int.Conf. on Surface Reactions., 77. (1948).
 - Weeber, A., Wand, A., Bakker, H.; Physica B, 153, 93. (1988).
 - Wittmer, D.E., Pierz, S.J., Brower Jr, W.E.; J.Non-Crys.Solid, 116, 225. (1990).
 - Yacamán, M.J., Conferència plenària, XVII Reunión Bienal SEME, Oviedo. (1995).
 - Yaman, Y.M., Kinikogiu, N.G., Aydinbeyli, N., J.Mater.Sci, Lett., 460. (1990).
 - Yavari, A.R.; Mater.Sci.Eng., 98, 491. (1988).
 - Yavari, A.R., Desré. P.J.; Colloque de Physique, C4. 11. (1990a).
 - Yavari, A.R., Desré. P.J.; Phys.Rev.Lett., 65, 2571. (1990b).
 - Zhang, X., Atrens, A.; J.Mater.Sci., 29, 544. (1994).
 - Zhu, J.; Treball d'investigació (UAB). (1995).



Universitat Autònoma de Barcelona

Servei de Biblioteques

Reg. 1500491517

Sig. TUAB/3448

Ref. 12500

