

1078
285

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



FABRICACION DE CINTAS METALICAS AMORFAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
VERONICA OCCELLI DE LA PARRA

MEXICO, D. F.

1992

**TESIS CON
VALIA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

OBJETIVOS	1
CAPITULO I	
INTRODUCCION	3
Generalidades	4
Propiedades mecánicas	8
Propiedades químicas	10
Propiedades magnéticas	12
Efectos del tratamiento térmico en las propiedades de los metales amorfos	13
Aplicaciones de los metales amorfos	14
CAPITULO II	
ANTECEDENTES TEORICOS	17
Condiciones requeridas para la formación de vidrios metálicos	19
Rapidez de enfriamiento	23
Estabilización del estado vítreo	26
CAPITULO III	
LAMINACION POR ROTACION	32
Introducción	33
Formación de una cinta continua a partir del fundido	34

Análisis de la transferencia de calor	38
Efecto de algunas propiedades del fundido y del sustrato	42
CAPITULO IV	
PARTE EXPERIMENTAL	45
Producción de aleaciones maestras	46
Descripción del equipo	47
Técnicas y observaciones en la fabricación de la cinta	54
CAPITULO V	
RESULTADOS Y CONCLUSIONES	65
Resultados	66
Conclusiones	75
Agradecimientos	78
Bibliografía	79

INDICE DE FIGURAS

1.-Densidad de los sólidos cristalinos y amorfos	5
2.-Enfriamiento rápido de una aleación fundida	18
3.-Curvas T-T-T para varios sistemas metálicos	21
4.-Rapidez crítica de enfriamiento en la temperatura reducida de vidrio	22
5.-Estabilidad térmica de algunas aleaciones amorfas en función del número de constituyentes	26
6.-Diagrama de fases para el sistema Fe-B	30
7.-Perfiles de temperatura y velocidad a través de la acumulación de material fundido	37
8.-Espesor de la capa límite solidificada contra tiempo	39
9.-Formación de una cinta con sección transversal en forma de hueso	40
10.-Representación esquemática de patrones e flujo de calor para la formación de cintas delgadas y anchas	41
11.-Relación de la rapidez de enfriamiento con el espesor de la cinta y el material del sustrato	44
12.-Sistema de preparación de aleaciones maestras	47
13.-Diagrama del equipo	49
14.-Fotografía del equipo	50
15.- Vista trasera del equipo	51
16.-Detalle del disco de rotación	53
17.-Diagrama del crisol y su soporte	55
18.-Etapas en la fabricación de crisoles de cuarzo	56

19.-Diagrama esquemático mostrando las variables consideradas en los cálculos	60
20.-Area transversal de la cinta en función de una variable compuesta por los parámetros del aparato	63
21.-Espesor de la cinta en función de la presión de inyección para varias velocidades de disco y de tamaños de orificio del crisol	64
22.-Fotografía del equipo de difracción de rayos X	69
23.-Patrones de difracción de rayos X para una muestra cristalina y una amorfa	70
24.-Microscopia electrónica de transmisión para una muestra cristalina	72
25.-Microscopia electrónica de transmisión para una muestra amorfa	72
26.-Gráfica típica obtenida con un calorímetro diferencial de barrido para una muestra amorfa	74
27.-Fotografía de las cintas fabricadas	75

OBJETIVOS:

1.-El principal objetivo de este trabajo es la producción de cintas metálicas continuas con características amorfas a partir de aleaciones cristalinas con composición conocida por el método de laminación por rotación. Para cumplir con este objetivo primario se determinan una serie de objetivos secundarios.

2.-Describir detalladamente la técnica de fabricación conocida como "melt-spinning", que puede traducirse al español como "laminación por rotación".

3.-Reunir los elementos necesarios para la fabricación de cintas metálicas amorfas por el método de laminación por rotación.

4.-Fabricar aleaciones con diferente número de elementos y diferentes composiciones a partir de las cuales se formarán las cintas.

5.-Producir cintas a partir de aleaciones de diferentes composiciones obtenidas en el laboratorio.

6.-Llevar a cabo el experimento con aleaciones comerciales de diferentes composiciones.

7.-Optimizar las condiciones de operación del proceso y las variables del equipo.

8.-Caracterizar el producto obtenido utilizando, para este objeto, las siguientes técnicas:
difracción de rayos X,
calorimetría diferencial de barrido,
microscopía electrónica.

Para la realización de estos objetivos, se contó con equipo existente en el Instituto de Investigación en Materiales y con el apoyo y la asesoría del personal de este Instituto. El equipo se describe en un capítulo posterior.

CAPITULO I

Introducción

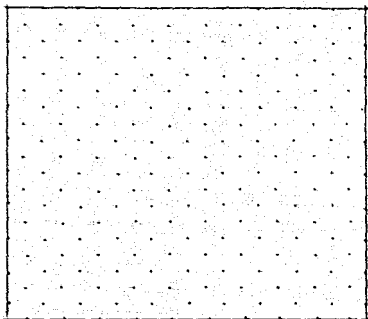
GENERALIDADES

La diferencia básica entre un metal amorfo y uno cristalino es que el primero está falta de la periodicidad atómica que encontramos en los metales cristalinos. Existen diferentes métodos para alcanzar un estado amorfo o vítreo, pero en todos ellos, el objetivo principal es, ya sea fundir o vaporizar la muestra, de manera que se elimine el orden de largo alcance entre las posiciones atómicas; y una vez logrado esto, se debe enfriar rápidamente el material, de modo que, incluso a temperatura ambiente, no se lleve a cabo una difusión apreciable de los electrones y se mantenga el desorden alcanzado. ¹

A los materiales que poseen estas características, se les conoce comúnmente como vidrios. Son casi tan densos como las aleaciones cristalinas con la misma composición, pero poseen estructuras homogéneas que son similares a las de los líquidos correspondientes, tanto micro como macroscópicamente. En cierto sentido se puede considerar que un vidrio es la imagen fotográfica fija de un líquido. Al no presentar cristalinidad, no se identifica la presencia de granos ni de fronteras granulares. Podemos decir que el estado vítreo constituye una fase diferente de la sólida y de la líquida y es químicamente homogénea.

En teoría, cualquier líquido puede formar un vidrio por medio de enfriamiento, siempre y cuando no intervenga la cristalización de una o más fases. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que para cualquier material sólido existe siempre al menos una fase cristalina que es más estable que el estado amorfo, y en consecuencia, en una solidificación en equilibrio, siempre ocurre la cristalización espontánea.

Los vidrios silíceos cristalizan despacio debido a que sus átomos están interconectados por una red de enlaces químicos covalentes.



SOLIDO CRISTALINO



SOLIDO AMORFO

fig.1 Densidad de los sólidos cristalinos y amorfos.

Para que los átomos puedan ordenarse formando una estructura cristalina, es necesario que se rompan muchos de dichos enlaces y que los átomos se reorganicen formando una configuración diferente. De aquí que aunque la energía libre del cristal fuera menor que la del vidrio, para llevar a cabo dicha transición, sería necesario aportar una cantidad sustancial de energía.²

El enlace químico de los átomos en un metal es más difuso que en los silicatos. Los enlaces individuales no están dirigidos tan fuertemente de un átomo a otro sino que el sólido debe su coherencia a una interacción mutua entre un gran número de iones cargados positivamente y electrones con carga negativa.

Para reconstruir un cristal a partir de un vidrio metálico, se necesita una cantidad mínima de energía, y los vidrios metálicos no pueden formarse sino con ciertas condiciones experimentales que están determinadas por los parámetros críticos del sistema.²

Durante miles de años los metales han sido utilizados por el hombre, y su estructura ha consistido en agregados de cristales, por lo tanto, el descubrimiento del hecho de que ciertas aleaciones metálicas pueden solidificarse lo suficientemente rápido como para evitar la cristalización causó considerable excitación entre los metalurgistas.

Su descubrimiento, por Duwez, tuvo lugar mientras se llevaban a cabo investigaciones, en las cuales este tipo de aleaciones fueron llevadas a condiciones drásticas de enfriamiento.⁷

Al principio, los materiales amorfos fueron considerados como un grupo que marcaba una época en los materiales metálicos. Algunas de sus propiedades, en ciertas composiciones son excepcionales. Hasta ahora, la competencia técnica y económica ha limitado claramente el rango de aplicaciones específicas de los metales amorfos, pero su uso tiende a incrementarse a medida que se desarrollan variantes en aleaciones y en aplicaciones particulares. Aparte de sustituir los materiales comunes y permitir nuevas soluciones tecnológicas, la introducción de los metales amorfos ha provocado una mejoría en los materiales existentes. Aún más, la tecnología de fabricación por solidificación rápida, se ha aplicado también a materiales cristalinos. Es probable que la principal virtud de los metales amorfos sea el hecho de que pueden producirse económicamente en formas útiles. Como un resultado, en una base de costo comparativa, son potencialmente los materiales más fuertes conocidos por el hombre, los más resistentes a la corrosión y los más fácilmente magnetizables. Sus costos son muy bajos debido a que se forman directamente del fundido sin necesidad de todas las etapas de la metalurgia convencional.³

Muchas de las propiedades de los materiales amorfos difieren muy poco de las de los metales cristalinos cuya composición es idéntica, como son la capacidad calorífica, la densidad y la compresibilidad. Las diferencias se presentan principalmente en aquellas propiedades que miden la respuesta de un cuerpo sometido a un esfuerzo en una cierta dirección, por ejemplo en los materiales cristalinos, la respuesta a un campo magnético, eléctrico o a un esfuerzo mecánico, depende del campo o de la fuerza con respecto a la red cristalina, es decir, la respuesta es anisótropa. Dado que en los metales amorfos no se presenta un orden de largo alcance, su respuesta debería ser perfectamente isótropa, independiente de la dirección del campo o fuerza aplicados.¹

Algunas de las propiedades de los metales amorfos son sorprendentes, como la facilidad con la que se pueden magnetizar y la dureza mecánica. Algunas de las aleaciones también presentan coeficientes de resistividad eléctrica o magnética muy pequeños. Las ondas acústicas se propagan a través de ellos por distancias notablemente grandes. A bajas temperaturas, algunos de ellos se vuelven superconductores, además, ocurren en ellos algunos otros fenómenos electrónicos interesantes, como la propagación de ondas de spin. En estos materiales se ha medido una gran cantidad de propiedades, aquí se mencionarán solamente algunas de ellas.

2

La mayoría de las propiedades de los metales amorfos son muy diferentes a las de los cristalinos con la misma composición, algunas de estas han hecho a estos materiales objeto de un considerable interés tecnológico, y son entre otras:

- su dureza, resistencia y ductilidad mecánicas;
- algunos de estos materiales son ferromagnéticos, con muy baja fuerza coercitiva y alta permeabilidad magnética;
- son propagadores de ondas acústicas;
- sus conductividades eléctrica y térmica son bajas comparadas con las de los metales cristalinos;
- son considerablemente resistentes a la corrosión.

PROPIEDADES MECANICAS DE LOS METALES AMORFOS

Las aleaciones líquidas enfriadas a temperaturas menores a su punto de congelación tienen una sobresaliente combinación de propiedades como resultado de sus estructuras poco usuales. de todas sus propiedades físicas, la más sobresaliente es en muchas de ellas, la ductilidad.

Esta es la base de su interés en usos ingenieriles, ya que las hace resistentes y fáciles de manejar. Un ejemplo de esto son las láminas de base de Niquel que se introdujeron al mercado en 1978 y desde entonces su uso para unir partes de motores de aviación ha ido en aumento. Su utilidad viene de el hecho de que las aleaciones con base de Niquel son quebradizas en su fase cristalina, por lo que su forma convencional es polvo, pero cuando estas aleaciones se solidifican rápidamente para obtener cintas vítreas, son dúctiles. Dichas cintas se manejan con mucho mayor facilidad que los polvos convencionales. (1,2,3)

Para una misma aleación, con una misma composición, la forma cristalina es quebradiza y la amorfa dúctil. Esto se debe a los arreglos atómicos y la naturaleza de los enlaces químicos de los metales.

Los metales amorfos tienen una buena rigidez elástica, y algunos de ellos resisten la deformación plástica mejor que los aceros de más alta calidad.

Tambien son muy resistentes a la ruptura, lo cual es especialmente interesante, considerando los altos esfuerzos, ya que generalmente, la resistencia a la ruptura tiende a disminuir a medida que los esfuerzos aumentan.²

Después de que comienza el flujo plástico, los vidrios presentan muy poco endurecimiento, por lo tanto, son plásticamente inestables en tensión si se cargan en doblado, torsión y compresión, pueden sostener esfuerzos plásticos muy grandes.

Una de las consecuencias del flujo plástico es una buena resistencia a la propagación de la ruptura. Esto hace un material resistente al impacto e insensible a defectos de superficie tales como rajaduras. Esta propiedad se mide mediante un parámetro de tenacidad de fractura, el cual diferencia los vidrios metálicos de los silicatos, los cuales pueden ser bastante fuertes pero tienen muy poca resistencia a la fractura, y la magnitud de este parámetro en ellos es mucho menor que el de los vidrios metálicos.

Se ha encontrado que las aleaciones amorfas presentan alta resistencia mecánica y ductilidad. A pesar de que el módulo elástico típico es 60-75% del valor del módulo elástico del cristal, se han reportado esfuerzos mayores de 3600 MPa (525 ksi).

Este alto rendimiento de esfuerzos hace a los amorfos buenos candidatos para uso en componentes reforzados con fibras. El comportamiento ante la corrosión de los materiales amorfos que contienen Cromo, es favorable comparado con el del acero inoxidable. La más provechosa aplicación de las cintas de aleación amorfas, es el uso de una buena combinación de propiedades de manera sinérgica. Un buen ejemplo del uso de la suavidad magnética en conjunción con la resistencia mecánica al desgaste, es en las cabezas de las cintas grabadoras.²

PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS MATERIALES AMORFOS

Los ataques químicos en los metales policristalinos se llevan a cabo preferentemente en la frontera del grano y en las heterogeneidades químicas. Actualmente se han hecho pruebas en aleaciones amorfas en las cuales se deduce la uniformidad de la estructura, lo cual produce una excepcionalmente alta resistencia a la corrosión.

Todos los metales se oxidan rápidamente en soluciones acuosas de electrolitos, en algunos de ellos este proceso se detiene al formarse una película de óxido en la superficie, en algunos otros la capa de óxido que se forma es porosa, y por lo tanto no protege a la superficie de ataques adicionales.

En la superficie de los vidrios (por ejemplo hierro-cromo), se forman películas extremadamente protectoras consistentes en hidróxidos hidratados. Estos vidrios son particularmente resistentes a los cloruros y a los sulfatos.

Por ejemplo, en una solución estándar de cloruro férrico, los aceros inoxidables son severamente atacados, mientras que un vidrio de hierro-cromo no se afecta en lo absoluto.

Las curvas de polarización nos dan una mejor indicación general de la superioridad de la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos, en estas curvas se grafica la corriente que fluye a través de las especies a varios potenciales aplicados, la corriente es proporcional a la velocidad de ataque corrosivo. Hay que hacer notar que en el vidrio metálico, el ataque se detiene a potenciales mucho menores que en acero inoxidable. También, su velocidad máxima de corrosión es 1000 veces menor que la de el acero inoxidable 430 y 10 veces menor que la del acero 304.

Para determinar la resistencia a la corrosión de una especie amorfa, es importante no solamente el contenido de metal de transición de la aleación, sino también del metaloide, se ha demostrado en investigaciones anteriores que las aleaciones amorfas que contienen entre 5 y 10% de cromo son las más resistentes a la corrosión cuando contienen algún porcentaje de fósforo además de los otros metaloides. ²

PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS METALES AMORFOS

Las propiedades magnéticas de los materiales amorfos son de gran interés tecnológico porque en ellas se combinan propiedades de magnetos suaves (fácilmente magnetizables).

En general, los materiales ferromagnéticos cristalinos (ej. acero al Silicio) son relativamente difíciles de magnetizar. Sin embargo, los amorfos se encuentran entre los materiales ferromagnéticos mas fácilmente magnetizables. Algunos de ellos se pueden magnetizar con campos 100 veces inferiores en magnitud que el campo magnético de la tierra. A diferencia de los materiales fácilmente magnetizables mas comunes, los vidrios metálicos no requieren para su magnetización de un tratamiento térmico, por lo que no son mecánicamente mas resistentes.

Debido a la estructura desordenada y no periódica de los metales amorfos, su movimiento magnético no está acoplado a una dirección estructural particular, por lo tanto no hay anisotropía magnetocristalina. Ya que en las estructuras amorfas los defectos con interacciones magnéticas fuertes son inestables, su coercitividad intrínseca es pequeña, ambas propiedades dan lugar al comportamiento magnético suave de los materiales amorfos.

La formación de los metales amorfos a partir del fundido requiere que la aleación tenga componentes que estabilizan la aleación y abaten el punto de fusión como los no metales: Boro, Silicio, Carbono y fósforo, o los metales como el Titanio, Circonio y otros.

Estas adiciones a la aleación disminuyen claramente los efectos ferromagnéticos, esto da lugar a que la polarización a saturación (J_s) y la temperatura de Curie (T_C) sean más bajas que las de los materiales magnéticos cristalinos convencionales.

Las propiedades magnéticas típicas de las cintas amorfas son: la baja coercitividad (alrededor de 20 mOe), inducciones de saturación que van desde moderadas hasta altas (6 a 17kG), y altas permeabilidades (hasta 50,000). Se ha observado experimentalmente que existen ciertos efectos de la composición en la magnetización.(1,4)

EFFECTOS DEL TRATAMIENTO TERMICO EN LAS PROPIEDADES DE LOS METALES AMORFOS

Las aleaciones amorfas representan una nueva clase de materiales para la ingeniería debido a sus notables propiedades. A pesar de que el amplio rango de aplicaciones ingenieriles aun no está desarrollado, han aparecido un gran número de publicaciones al respecto.

En esta sección se discute como cambian algunas de las características de los amorfos cuando se les somete a un tratamiento térmico. La base del estudio de los efectos del tratamiento térmico, no es solamente la optimización de las propiedades aplicables a la ingeniería, sino también el entendimiento de los cambios irreversibles que ocurren en los materiales amorfos al calentarlos.

En la literatura se reporta que los materiales amorfos sufren relajaciones estructurales al calentarlos, pasando por una serie de estados progresivamente mas estables.

El estado final, después de un tratamiento térmico determinado puede ser vítreo o cristalino. Aun más, una fase cristalina obtenida de esta manera, puede no ser la fase cristalina de equilibrio; un ejemplo es el Fe_3B , que se obtiene al cristalizar una cinta amorfa con la composición $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. La relajación estructural puede monitorearse a través de los cambios que ocurren en las propiedades que dependen de la estructura.

Se ha intentado definir una energía de activación para la relajación estructural, graficando la rapidez de cambio contra la temperatura en una gráfica de Arrhenius, pero no se ha tenido éxito.

Esto puede interpretarse tomando la relajación estructural como una reacción que ocurre en varios pasos, entre los cuales hay muy poca diferencia de energía de activación y el resultado es un espectro de energía de activación.³

APLICACIONES DE LOS METALES AMORFOS

La resistencia a la deformación, la ductilidad y la resistencia a la corrosión, son un conjunto de propiedades enormemente atractivas en un metal. Uno puede imaginarse muchas aplicaciones en las que dichas propiedades podrían ser utilizadas. Más aún en las aleaciones amorfas, debido a la facilidad con la que se pueden trabajar y junto con el hecho de que su fabricación es muy económica, justifican su utilización en toda una serie de aplicaciones basadas principalmente en sus peculiares propiedades magnéticas y eléctricas.

Por el momento las aplicaciones más prometedoras de los metales amorfos se basan en sus propiedades magnéticas. En general, los materiales magnéticos cristalinos poseen un eje de magnetización preferente y para cambiar la dirección de este eje, es necesario aportar cierta cantidad de energía. Por el contrario, muchos de los metales amorfos magnéticos parecen ser totalmente isótropos en los que respecta a los campos magnéticos y no existe un eje de magnetización preferente, por lo que dicha magnetización se puede variar con la aportación de una energía mucho menor.

Una de las aplicaciones inmediatas es en el núcleo de un transformador eléctrico en donde la magnetización debe invertir su dirección dos veces durante cada ciclo de la corriente alterna, lo cual equivale a unas 120 veces por segundo.²

La suavidad magnética y la elevada resistencia mecánica de las aleaciones amorfas son propiedades que respaldan su utilización en la fabricación de cabezales de lectura y de escritura en las grabadoras de cintas magnéticas y en las memorias de disco magnético. La frecuencia con que el campo se puede invertir en estos dispositivos es del orden de miles de Hertz y al utilizar aleaciones amorfas, las pérdidas se podrían reducir de manera considerable y la señal a extraer sería de un nivel máximo.(1,3,4)

Tomando en cuenta el bajo costo del hierro en el mercado, podemos decir que los vidrios metálicos que contienen este metal tienen un alto valor comercial.

De cualquier manera, los vidrios metálicos se han fabricado en diferentes sistemas de aleaciones, usando elementos de toda la tabla periódica, incluyendo los metales preciosos ($Pd_{80}Si_{20}$), metales de transición ($U_{60}Zr_{40}$), los metales de baja densidad ($Ti_{60}Be_{40}$), metal-metaloide ($Fe_{80}B_{20}$) que es la aleación que se ha utilizado con más frecuencia para el desarrollo de este trabajo), metales alcalinos, alcalinotérreos ($Ca_{70}Mg_{30}$), Tierras raras ($La_{76}Au_{24}$) y actínidos ($U_{70}Cr_{30}$).³

Desde el punto de vista práctico, la producción de filamentos de vidrio metálico tiene muchas ventajas sobre la metalurgia convencional. Al ser un proceso de fundición directa, elimina muchos pasos, ya que la mayoría de las aleaciones utilizadas son eutécticas, o con composiciones muy cercanas a la eutéctica, las temperaturas máximas de proceso son menores que aquellas para metales puros o aleaciones diluidas; también, al metal se le da forma en el estado sólido, así que la fuerza requerida es mínima, dando lugar a la utilización de equipo de peso ligero; finalmente, el proceso es intrínsecamente rápido.³

Algunas desventajas es que el calor debe ser extraído muy rápidamente del sistema para poder alcanzar una operación continua. El calor debe fluir fuera del material en un tiempo muy corto, de manera que por lo menos una de las dimensiones del producto debe ser pequeña. Esto limita las formas en las que pueden obtenerse los metales amorfos a polvos, alambres, cintas y láminas delgadas.

Otra desventaja de los vidrios metálicos es que tienen una estabilidad térmica limitada, a medida que se calientan ocurre en ellos un movimiento térmico a temperaturas de unos cuantos grados Celsius, a temperaturas ligeramente mayores se desvitrifican en una o más fases cristalinas.

CAPITULO II

Antecedentes teóricos



fig.2 Enfriamiento rápido de una aleación fundida que da lugar a que el metal se solidifique en un estado vítreo o amorfo. La cinta de vidrio metálico que se produce se puede ver en la presente figura en forma de una franja brillante. Las chispas son pequeñas gotas de metal rechazadas por el disco.

CONDICIONES REQUERIDAS PARA LA FORMACION DE VIDRIOS METALICOS

Para obtener un material con características amorfas, es necesario enfriarlo a una temperatura inferior a cierto umbral, conocido como temperatura de transición vítrea, la cual varía de una sustancia a otra. A temperaturas superiores a ésta, en la fase líquida subenfriada, los átomos son libres de trasladarse; a temperaturas inferiores a ésta, los movimientos de los átomos quedan limitados a la vibración. La posición de los átomos queda fija formando una estructura sólida amorfa, solo cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea.

Sin embargo, la temperatura de vidrio de todas las sustancias conocidas es inferior a la temperatura de cristalización, o punto de congelación, es decir, el líquido cristaliza antes de que pueda alcanzarse una temperatura suficientemente baja como para formar un vidrio.

Cuando se enfría un líquido hasta una temperatura menor a la temperatura de transición, la cristalización no se inicia al mismo tiempo en todos los lugares. Para considerar una configuración cristalina es necesario que se unan ciertos agregados constituidos por unos cuantos átomos. Estos agregados se denominan centros de nucleación.

A continuación se produce el crecimiento de dichos centros hasta que todo el volumen solidifica. Este proceso requiere cierto tiempo. El método de producción de vidrios metálicos se basa en enfriar el líquido rápidamente desde una temperatura mayor que la de transición, hasta una temperatura inferior a la de transición vítrea. Si esto se lleva a cabo lo suficientemente rápido, no habrá tiempo de que se formen los cristales.⁵

El tiempo necesario para que se produzca un cambio en la configuración, se pone de manifiesto experimentalmente en la viscosidad del material; para la temperatura de transición vítrea la viscosidad aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor del orden de 10^{15} r, y una sustancia con esta viscosidad puede considerarse un sólido.⁵

Para las diferentes aleaciones metálicas estudiadas hasta hoy, los valores de las temperaturas de transición vítrea T_g , y la temperatura de solidificación, T_m , presentan un intervalo muy amplio. Para comparar una sustancia con otra, es más significativo considerar la relación entre estas magnitudes, la cual se conoce como temperatura reducida de vidrio $Trg = T_g/T_m$. La velocidad crítica de enfriamiento para la formación de vidrio R_c , depende en gran parte de esta temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura reducida de vidrio, más fácil será la solidificación en estado amorfo. Ya que la velocidad de enfriamiento será menor.

Se pueden construir unas curvas llamadas Transformación - Tiempo - Temperatura, que expresan el tiempo necesario para que se forme una fracción mínima de cristal x difícilmente detectable (del orden de 10^{-6} m), en función de la temperatura. R_c está definida como la rapidez de enfriamiento necesaria para evitar apenas la formación de la fracción x .
fig4.5

La construcción de estas curvas requiere asumir la dependencia de la viscosidad con la temperatura en el intervalo de T_m a T_g ; donde la menor de ellas es T_g , por lo tanto cuando Trg es grande, los incrementos que se presentan en la viscosidad son más pronunciados al disminuir la temperatura y en consecuencia, el tiempo que toma la formación de una fracción dada de cristal aumenta, y la rapidez de enfriamiento crítica para la formación de vidrio R_c disminuye.⁵

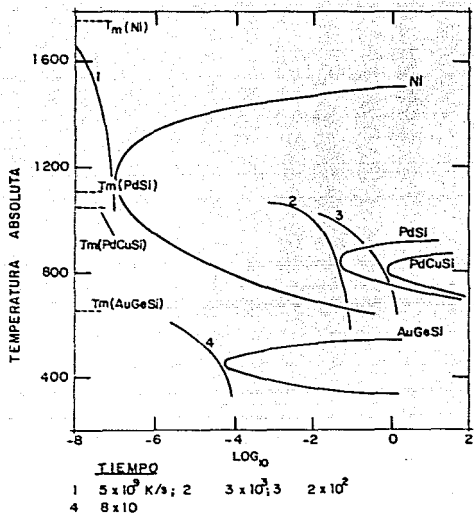


fig.3 Curvas T-T-T correspondientes a una fracción de cristal de 10^{-6} para varios sistemas metálicos mostrando también la rapidez crítica de enfriamiento requerida para evitar la cristalización.

El valor teórico de R_c graficado en función de T_{rg} para diferentes vidrios metálicos se muestra en la fig. (3), así como en la tabla 1. Los valores calculados de R_c varían de aproximadamente 1010K/s para un metal nominalmente puro hasta 102K/s para las aleaciones que forman vidrios fácilmente (ej. Pd77.5Si18.5 Cu6).5

La implicación práctica de esto, es que para un enfriamiento unidireccional de una sección rectangular, el espesor máximo obtenible en fase vítrea x_m , se puede relacionar aproximadamente con el tiempo t_n , en la nariz de la curva T-T-T, por medio de la ecuación:5

$$X_m = (D t_n)^{1/2}$$

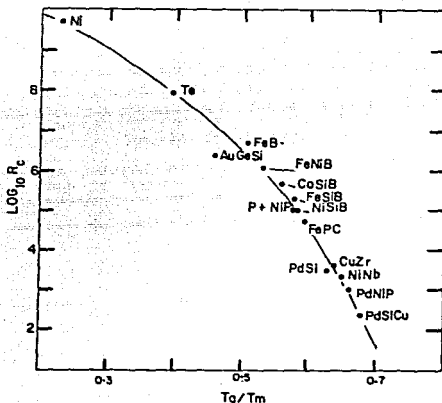


fig.4 Valores teóricos calculados de la rapidez crítica de enfriamiento para la formación de vidrio, en función de la temperatura reducida de vidrio.5

donde D es la difusividad térmica promedio de la aleación líquida, por lo tanto, mientras menor es la velocidad de enfriamiento, mayor es x_m . Por ejemplo, x_m es del orden de 200mm para Fe80P13C7 y para Pd77.5Si16.5Cu8 es de aproximadamente 2mm, lo cual coincide con las observaciones experimentales.³

Para evitar la cristalización y obtener un material amorfo, el tiempo utilizado para enfriar hasta una temperatura por debajo de la curva, debe ser menor que el tiempo en el cual está posicionada la nariz de la curva (T_n). Para silicatos y muchos polímeros orgánicos la posición de la nariz esta a un tiempo de horas o incluso días, por eso es muy fácil pasar de largo la cristalización en estos materiales. Para metales puros, debido a su estructura atómica simple, toma menos de un microsegundo para que comience la cristalización a la temperatura de la nariz. De cualquier manera, en las aleaciones que forman vidrios metálicos interesantes, la nariz cae a unos cuantos milsegundos, las velocidades de enfriamiento adecuadas son del orden de 10⁵ a 10⁶°C/s.⁵

RAPIDEZ DE ENFRIAMIENTO

Como es de esperarse, la rapidez de enfriamiento juega un papel fundamental en la posibilidad de fabricar cintas metálicas con características amorfas, sin embargo, también depende de varios factores.

Según la literatura, en el método de laminación por rotación, asumiendo que el chorro permanece poco tiempo en la superficie perimetral de un disco que gira a una velocidad de 6,000 RPM, y suponiendo que las longitudes de contacto están entre 22 y 31mm, ésto significa tiempos de solidificación en un intervalo de 0.45-0.67ms.

El hecho de que este sea o no, un tiempo suficiente de contacto para una completa vitrificación, depende de la rapidez de enfriamiento durante el contacto con el disco y de el intervalo entre T_m y T_g .⁵

El problema asociado con la completa vitrificación de una aleación con ésta técnica, se determina por dos factores, primero, la rapidez de enfriamiento debe ser lo suficientemente alta para pasar la nariz de la curva T-T-T; segundo, la temperatura de la cinta al salir de la superficie del disco debe ser menor que una temperatura T_c ; por debajo de la nariz de la curva T-T-T, de manera que la curva de enfriamiento resultante de la radiación y convección subsecuente no intersecte la curva T-T-T de líquido cristal subenfriado, lo cual ocasionaría una cristalización parcial.⁵

La rapidez de enfriamiento crítica para la formación de una fase amorfa puede estimarse a partir de la temperatura reducida de vidrio T_g/T_m de la aleación y una medición del incremento de enfriamiento requerido el cual esta dado por $T_m - T_g$.⁵

Es mas difícil mantener una estructura completamente amorfa en aleaciones en las que el incremento ($T_m - T_g$) es grande, y/o el valor de T_g/T_m nos indica una velocidad crítica de enfriamiento cerca del límite del aparato. La rapidez de enfriamiento R_c producida se ha calculado en investigaciones especializadas mediante un estudio a partir de mediciones interlaminares en cintas con la composición eutéctica Al 17.3% Cu y de el tamaño de dendritas en cintas de Al 10.5%. Se obtuvo que para el método de laminación por rotación, una rapidez de enfriamiento de $3.5 \cdot 10^6 K/s$.

A pesar de que existe cierta incertidumbre en el valor absoluto de la rapidez de enfriamiento calculada, el valor relativo es bastante confiable.

Si combinamos los tiempos de contacto calculados con la rapidez de enfriamiento determinada experimentalmente, y asumimos que ésta permanece constante durante todo el tiempo de contacto, la caída de la

temperatura resultante mientras la cinta está en contacto con el disco, es aproximadamente $>1000\text{K}$.5

ESTABILIZACIÓN DEL ESTADO VÍTREO

Como se mencionó anteriormente, el principal problema involucrado con la estabilización del estado vítreo puede comprenderse por lo menos parcialmente considerando dos temperaturas:

- 1) T_m , temperatura de fusión de equilibrio, por arriba de la cual no existe la fase sólida.
- 2) T_g temperatura de transición vítrea, por debajo de la cual disminuyen los rearrreglos estructurales a tal magnitud que es posible la ocurrencia de una fase amorfa metaestable.

Se ha encontrado que el enfriamiento rápido entre estas dos temperaturas puede dar como resultado un producto amorfo, por lo cual la reducción de $T_m - T_g$, así como de T_m , debería facilitar la estabilización del estado vítreo. T_g nos da una idea aproximada de la cantidad de energía necesaria para cambiar del orden de largo alcance en la fase cristalina, al orden de corto alcance en la fase amorfa, entonces T_g puede considerarse como una medida de la energía de interacción entre átomos vecinos.

Otro factor importante para obtener un producto amorfo a partir de fundido es la facilidad con la que se puede nuclear una fase cristalina, como se indica por la tensión superficial entre el cristal y el fundido.⁶

Por supuesto, incluso si los puntos cristalinos fueran a nuclear, sería posible retener el estado amorfo inhibiendo el crecimiento de cristales en la muestra. A pesar de que se han encontrado correlaciones entre la facilidad de alcanzar el estado amorfo y los factores mencionados, tal parece no haber un criterio absoluto para la formación de un vidrio.^(7,8,9)

Lo que domina la formación y la estabilidad de los metales vítreos es la desestabilización de las mezclas cristalinas y no la estabilización de la fase vítrea^(10,11,12).

Una mezcla de elementos que por lo regular da varias fases con diferentes estructuras cristalinas, puede ser lo más adecuado para la formación de una fase vítrea. Hay investigaciones que confirman este concepto, se ha encontrado que las aleaciones que contienen múltiples elementos como no metales y tierras raras forman un producto amorfo con mayor facilidad, esto es la velocidad crítica de enfriamiento requerida para formar una muestra amorfa con este tipo de mezclas es menor que con una muestra binaria .

Se ha reportado una mayor estabilidad del estado vítreo con el incremento en el número de elementos de la aleación. 13

La fig.(5) se basa en los datos de Luborsky y muestra que la energía de activación (estabilidad térmica) de un producto amorfo se incrementa con el número total de elementos de la aleación.

La energía de activación para la cristalización se deriva del tiempo requerido para cristalizar una muestra a varias temperaturas.15

Una vez que tenemos datos experimentales de ésta naturaleza, estos se ajustan a una ecuación de Arrhenius. Algunos autores sostienen que la reducción de T_m es mas importante que el aumento de T_g , ya que lo primero es mas efectivo en la reducción del crecimiento de cristales.14

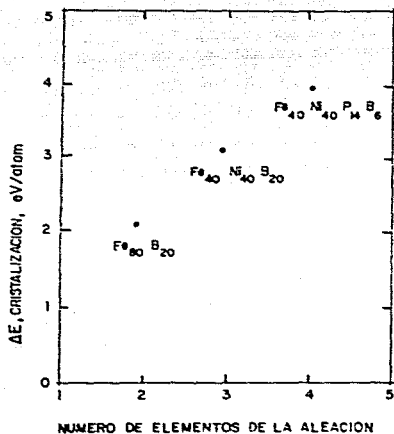


fig.5 Estabilidad térmica de algunas aleaciones amorfas en función del número de elementos constituyentes.

A pesar de que hay efectos térmicos de aleación obvios, también existen efectos químicos que son capaces de cambiar las interacciones entre los átomos.¹¹

En teoría las aleaciones que se pueden obtener en estado vítreo con mayor facilidad, son los eutécticos. El diagrama de fases de la fig(6) ilustra esto para el sistema Fe-B, que es un sistema importante por sus aplicaciones. A una composición eutéctica, la temperatura de fusión está en un mínimo, pero esa no es la característica más importante que hace que un líquido eutéctico se transforme fácilmente en amorfo. Lo que parece ser más importante es el gran cambio estructural que debe ocurrir en el líquido justo arriba, y en las dos fases sólidas, justo abajo de la temperatura eutéctica.

Podríamos decir que si tenemos una aleación con una composición eutéctica, puede haber un incremento en la viscosidad del fundido, y por lo tanto, se debe facilitar la producción de una muestra amorfa.

Por supuesto, esto es una aproximación, y algunas veces se ha encontrado que el estado vítreo se consigue con mayor facilidad cuando la composición de la aleación es ligeramente diferente de la composición eutéctica. En este trabajo se comprobó que efectivamente, la aleación con la composición Fe80B20, se forma una muestra amorfa con mayor facilidad que la composición eutéctica Fe83B17.

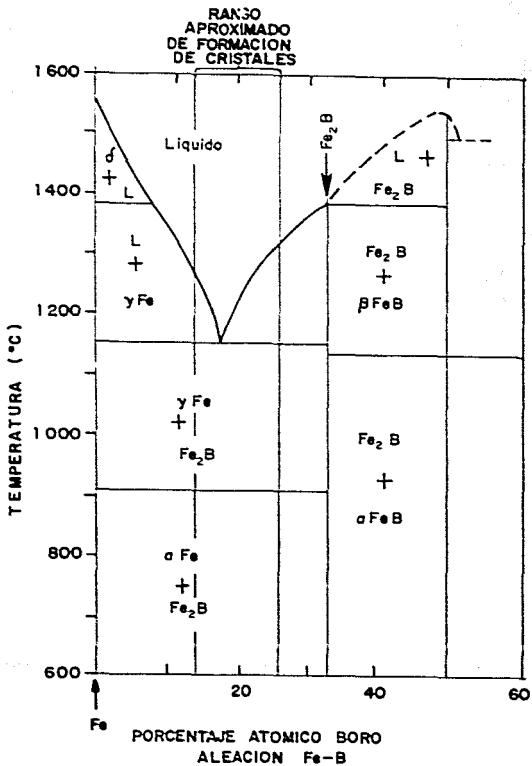


fig.6 Diagrama de fases del sistema Fe-B.

Las dificultades que se presentan en la producción de cintas amorfas son varias y no están relacionadas únicamente con alcanzar la rapidez de enfriamiento extremadamente alta que se requiere para mantener la estructura amorfa, sino que además aparecen problemas técnicos que no son fáciles de resolver, entre los que se encuentran:

- la dificultad de extender el proceso de aleaciones con bajo punto de fusión, a otro tipo de aleaciones más refractarias;
- en un producto obtenido a alta velocidad a partir de un fundido, la superficie solidifica libremente;
- la producción continua de grandes cantidades de material con la necesidad de mantener las variables térmicas y geométricas en estado estacionario.

En este trabajo se pretende mostrar una de las técnicas de fabricación de cintas amorfas con un método denominado melt-spinning, que podría traducirse al español como laminación por rotación.

CAPITULO III

Laminación por rotación

INTRODUCCIÓN

Por mas de doscientos años se han formado láminas delgadas lenta y directamente del fundido a partir de aleaciones con bajo punto de fusión. En 1908 se patentó un proceso que ya comprendía todas las características de lo que hoy llamamos melt-spinning. Antes y despues de ésto, se llevaron a cabo avances para producir filamentos metálicos a partir del fundido, pero ninguno de ellos se había puesto en práctica a escala industrial. No fué sino hasta despues del descubrimiento de las propiedades únicas de los metales amorfos que se tomaron medidas para la investigación en éste campo.

La laminación por rotación no es de ninguna manera un proceso concebido recientemente, a lo largo del siglo ha sido publicado, sin embargo no se había presentado la posibilidad de producir aleaciones amorfas por éste método sino hasta mediados de la década de los sesentas¹⁶, cuando ocurrió un incremento en la actividad de la investigación en éste campo, ya que se intentaba desarrollar un método de enfriamiento rápido para producir sólidos de no equilibrio, soluciones supersaturadas, nuevas fases metaestables y sólidos no cristalinos.¹⁷

En esta técnica, el propósito es fundir el material en un crisol, y una vez fundido, obligarlo a salir a través de un orificio, aplicando presión de gas para formar un chorro estable de material fundido.

En algunos casos se utiliza argón como gas de expulsión. El chorro se dirige a la superficie exterior de un disco que gira rápidamente. Este disco es una superficie fría, moviéndose a alta velocidad, lo cual genera una cinta cuya anchura es igual a la de la superficie que se expande el chorro de material fundido al caer sobre el disco.^(18,19)

En detalle, la eficiencia de solidificación de ésta técnica depende de varios factores: diámetro y velocidad del chorro, la velocidad del disco, las conductividades térmicas tanto del fundido como del sustrato (disco de cobre), el coeficiente de transferencia de calor de la interfase fundido-sustrato y el tiempo de contacto entre ambas.(20,21)

El diámetro del chorro y la velocidad del disco determinan las dimensiones finales de la cinta, altas velocidades y perforaciones pequeñas, dan como resultado cintas delgadas, las cuales, para una presión de expulsión dada incrementan su ancho proporcionalmente a la velocidad del disco, debido a la dispersión del fundido.

FORMACIÓN DE UNA CINTA CONTINUA A PARTIR DEL FUNDIDO

En todas las modalidades del método de laminación por rotación sobre bloque frío, se dirige el chorro de aleación sobre un sustrato móvil, al caer el chorro de material fundido sobre el disco, inmediatamente ocurre la formación de una acumulación de material líquido formando una especie de charco de fundido relativamente grueso, justo debajo del orificio del crisol, en éste charco de fundido ocurre parte del enfriamiento antes de que el material se extraiga en forma de cinta por medio del giro del disco(22,23). Si tomamos en cuenta que para el espesor de la cinta con el que se trabaja en éste experimento, podemos aplicar condiciones de enfriamiento Newtoniano, lo cual facilita los cálculos de transferencia de calor y es una aproximación bastante certera.

Existen dos posibles maneras de considerar la formación de la cinta, una de ellas es con transporte controlado y la otra es con equilibrio de energía.1

La primera considera que la cinta se forma por transporte de momentum y/o calor entre la acumulación de material fundido y la superficie del disco.

Si consideramos la acumulación de material fundido como una especie de charco, la región del charco donde incide el chorro se encuentra a un régimen térmica e hidrodinámica complejo, pero se pueden hacer simplificaciones importantes aplicando la teoría de la capa límite.¹

La segunda de estas consideraciones propone que las dimensiones de esta acumulación de fundido que mencionamos y por lo tanto las dimensiones de la cinta, estarán determinadas por el equilibrio de la energía cinética, la energía de la superficie y la disipación viscosa del chorro, el charco, la superficie fría y la capa límite de aire que se mueve con la superficie fría.¹

Consideremos el charco de líquido como consistente en una zona de capa límite en la cual los efectos térmicos y de momentum de la superficie fría son máximos; y una capa interior en la que estos efectos son prácticamente nulos. Si tomamos esto en cuenta, podemos distinguir ciertas limitantes para la formación de la cinta:

-Si la transferencia de calor es mucho más rápida que la transferencia de momentum, se formará una capa límite sólida adyacente a la superficie fría, que se propagará a través del "charco" de material fundido. El material que se encuentra dentro de la capa congelada se moverá a la velocidad del disco.

Fuera de la capa congelada, habrá una zona de transición de velocidad cuya extensión dependerá de la temperatura y viscosidad características de la aleación. Finalmente en la zona exterior, el material fundido va a enfriarse únicamente debido al transporte de momento.¹

Si el transporte de momento de la superficie fría es mucho más rápido que la transferencia de calor, una capa líquida será arrastrada fuera del "charco" de material fundido por el sustrato móvil, de manera que lo que solidifica es la corriente de material fundido.¹

Para determinar cuál de los casos es el que se presenta, nos basamos en las propiedades de transporte de material fundido. Se ha demostrado (estudios realizados por Schlichting), que la relación entre las profundidades de penetración de los efectos térmicos y de momentum en un fluido cerca de una frontera sólida, está dada por:

$$dT/dM=(Pr)$$

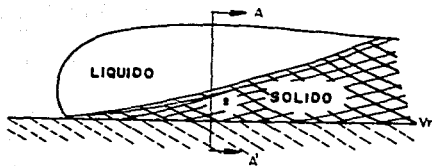
donde Pr es el número de Prandtl del fluido:

$$Pr=CpMK$$

éste número es adimensional; dT es el espesor de la capa límite térmica y dM es el espesor de la capa límite de momentum, ambas en cm.¹

Para un metal en estado líquido, la propagación térmica es aproximadamente tres veces mayor que la propagación de momentum. Es por esto que se espera que la formación de las cintas metálicas amorfas esté dominada por la formación y crecimiento de una capa límite en la zona de contacto del líquido con el sustrato frío.

En el contexto de los metales amorfos, la penetración de una capa límite solidificada, podría definirse como la isoterma correspondiente a la temperatura de transición vítrea.



*ESPESES DE LA CAA LIMITE TERMICA SOLIDIFICADA

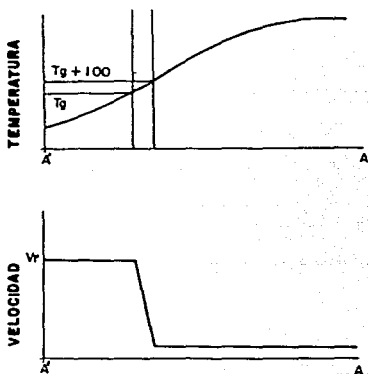


fig.7 Perfiles de temperatura y velocidad a travas de la acumulaci3n de material fundido.23

ANÁLISIS DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR

Existe solamente un análisis de la transferencia de calor para esta situación en particular, aquí se presenta un análisis aproximado, para el cual se hicieron las siguientes aproximaciones:

- propiedades térmicas constantes (no hay cambio de fase).
- distribución inicial de temperatura constante para el sustrato y para el "charco".
- enfriamiento despreciable en la superficie superior del charco.
- la temperatura en la parte inferior del bloque frío se mantiene a la temperatura inicial por medio de la circulación de un enfriador.
- calentamiento viscoso despreciable en la zona de transición en el límite solidificado de la capa y el charco de líquido.
- espesor constante del charco.
- flujo de calor unidimensional (no se consideran los efectos en las orillas).
- resistencia constante despreciable en la interfase entre el charco y el sustrato frío.¹

Debe hacerse notar que la característica principal del material del sustrato es el producto de su conductividad térmica, su densidad y su capacidad calorífica ($krCp$); y no su difusividad térmica (k/rCp). Por otro lado el cobre tiene un producto $krCp$ mayor que el de los otros metales, y es por eso es el material más utilizado como sustrato.¹

Aplicando la teoría de la capa límite, podemos considerar ésta acumulación de material como formada por dos zonas, como se muestra en la fig.(7). Los efectos de la superficie fría solo afectan a la zona inferior (zona de la capa límite). Por medio de cálculos se puede determinar el espesor de la capa límite térmica en función del tiempo para diferentes espesores de cinta. Los resultados de estos cálculos se encuentran en la fig.(8).¹

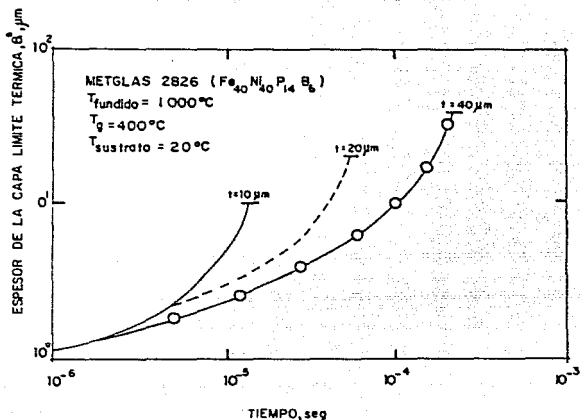


fig.8 Espesor de la capa límite solidificada contra tiempo para varios espesores de cinta.

En un análisis experimental hecho por Pond y Winter se obtiene como resultado básicamente la forma general de la interfase dinámica sólido-líquido, como se predice con la teoría de la capa límite. Los conceptos generales acerca de la acumulación de material fundido sobre el sustrato, ayudan a explicar algunas observaciones experimentales, por ejemplo, la expulsión de la aleación a presiones muy altas, da como resultado una cinta con sección transversal en forma de hueso, es decir, el filamento es más ancho en las orillas que en el centro.

Esto se puede explicar fácilmente considerando que a velocidades de expulsión muy altas, se incrementa el volumen de aleación fundida depositada. En lugar de tener éste exceso de material disperso y mojando la superficie, se puede acumular alrededor del chorro en el impacto, dando como resultado un mayor espesor de material en las orillas de la cinta, como se muestra en la fig.(9).²⁴

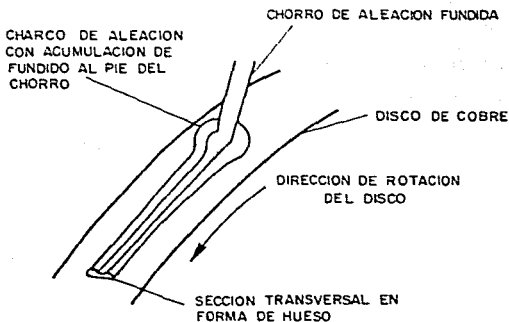


fig.9 formación de una cinta de sección transversal en forma de hueso.

El uso de crisotes con orificios alargados debería dar como resultado una acumulación de material fundido más ancha. Sin embargo, el aumento en el tamaño del orificio ocasiona problemas con la disipación del calor, entonces la capacidad de enfriamiento del disco de cobre no es lo suficientemente grande como para evitar ondulaciones en las cintas cuando éstas tienen un espesor de 2.5 a 3mm de ancho.²⁵

La manufactura de cintas anchas involucra una mayor transferencia de calor que la necesaria para producir cintas angostas. Como se muestra en la fig.(10) uno de los parámetros más importantes que controlan la transferencia de calor durante el enfriamiento del producto, es el coeficiente de transferencia de calor entre la cinta y el sustrato.²⁵

DISCO DE COBRE
VISTA TRANSVERSAL

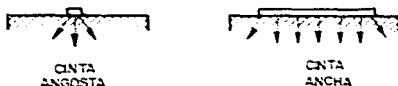


fig.10 Representación esquemática de patrones de flujo de calor para la formación de cintas anchas y delgadas.

Existen estudios de solidificación de un gran número de líquidos que se han usado como guía. También se han realizado estudios numéricos sobre el enfriamiento de aleaciones cristalinas. Sólo últimamente se han realizado análisis aproximados de transporte de calor entre el charco de fundido y el sustrato frío, según algunos de ellos, si aproximáramos la situación existente durante la solidificación de un líquido depositado en una superficie fría, a un flujo de calor unidimensional, entonces encontraríamos que:

$$x=2(kt)^{1/2}$$

$$v = 2k_1(2/x) \\ (\rho)^{1/2} \cdot DT \cdot r \cdot \exp(-r^2 e^2/x) / \text{erfc}(re)$$

donde:

x = espesor de la capa solidificada

v = velocidad de solidificación

G = gradiente de temperatura através de la interfase sólido-líquido

k1 = difusividad térmica en el metal solidificado

DT = sobrecalentamiento en el líquido

$(k_1/k_2)^{1/2}$, donde k2 = difusividad térmica del líquido

e = es la raíz de una ecuación que involucra las propiedades físicas del bloque frío y los metales líquidos, independiente de x. (26,27)

Es importante notar que tanto la rapidez de solidificación como el gradiente de temperaturas varían inversamente con el espesor de la cinta. La velocidad de enfriamiento es simplemente el producto de la velocidad de solidificación y el gradiente de la temperatura, por lo tanto también varía inversamente con x^2 .

EFFECTO DE ALGUNAS PROPIEDADES DEL FUNDIDO Y DEL SUSTRATO

A pesar de que la tensión superficial de una aleación fundida se ve afectada por la temperatura, este efecto es relativamente pequeño comparado con la dependencia de la viscosidad con la temperatura. La viscosidad del fundido es altamente dependiente de la temperatura y puede afectar por lo tanto las dimensiones de la cinta. De hecho, investigaciones realizadas indican que el ancho de la cinta se incrementa significativamente con el sobrecalentamiento del fundido, como es de esperarse.

El límite superior de sobrecalentamiento se puede establecer con la temperatura de operación máxima permisible del crisol de expulsión y/o por la capacidad de enfriamiento del disco.²⁸

Un factor crucial para alcanzar las velocidades extremadamente altas requeridas para hacer una muestra amorfa, es la naturaleza del sustrato y la condición de su superficie. En la literatura se han considerado esencialmente tres factores:

- propiedades térmicas del material utilizado.
- topografía del material utilizado.
- composición de superficie del sustrato.²⁹

Algunos autores reportan muy poca diferencia en la efectividad usando cualquiera de los metales de alta conductividad como sustrato, pero cálculos obtenidos por Kavesh indican una diferencia significativa en la velocidad de enfriamiento con diferentes materiales, como se muestra en la fig.(11).²³

Se espera que la temperatura del sustrato tenga poco efecto en la velocidad de solidificación de la cinta, siempre y cuando ésta temperatura esté por debajo de las temperaturas de transición vítrea y de cristalización de la especie amorfa. Los patrones de difracción de rayos X y pruebas mecánicas de la muestra no reportan diferencias en la parte inicial y final de la cinta. Con sustratos con propiedades de transporte térmico pobres, se anticipa un alto grado de calor local generado. Este efecto se ha verificado experimentalmente comparando discos de cobre con discos de acero inoxidable.³⁰

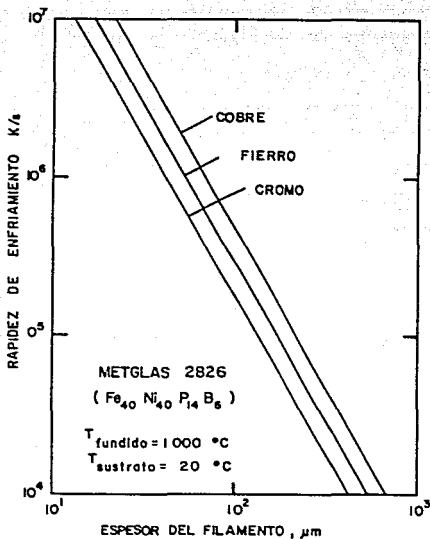


fig.11 Relación de la rapidez de enfriamiento con el espesor de la cinta y el material del sustrato.

CAPITULO IV

Parte experimental

PRODUCCION DE ALEACIONES MAESTRAS

Basados en la literatura las aleaciones maestras, para la preparación de muestras amorfas se prepararon inicialmente mezclando los elementos constituyentes en forma de polvo y compactándolos a una presión de 50,000 psi aprox. Este compacto se introducía en un tubo de cuarzo, el cual se evacuaba y se sellaba, procediendo después a un tratamiento térmico que duraba por lo menos 48 horas. Contando con estos antecedentes, se utilizó esta técnica en los primeros experimentos. Uno de los problemas al utilizar este método fue que una vez formada la aleación, estaba adherida al tubo de cuarzo, y resultaba prácticamente imposible sacarla sin destruir el tubo y desperdiciar aleación.(31,32)

Después de esta experiencia las aleaciones se formaron introduciendo la mezcla de elementos en la proporción requerida en un crisol de grafito de alta pureza, este crisol se introduce en el crisol de cuarzo, se forma un vacío de por lo menos 7mPa. El tubo de cuarzo se sella y se introduce en una bobina de calentamiento por inducción fig(12). El grafito se calienta lentamente a aproximadamente 1000-2000°C y se mantiene a ésta temperatura durante unos 30 seg. para asegurar la fundición total de los elementos de la aleación.

Las aleaciones que se prepararon en el laboratorio de esta manera, fueron principalmente binarias y terciarias, teniendo al Fe como componente principal y utilizando otros elementos de aleación como el Boro, el Silicio, el Carbono y el Fósforo. Siendo que la preparación de aleaciones no era objetivo de éste trabajo, nos limitamos a preparar aleaciones sencillas que pudieran compararse con aleaciones comerciales.

Ya que no en todos los diferentes experimentos que se llevaron a cabo, se preparó la aleación de trabajo, en algunos casos se utilizaron aleaciones comerciales de composición conocida, muestras amorfas cristalizadas por medio de un tratamiento térmico, o incluso se fundieron cintas amorfas comerciales directamente.

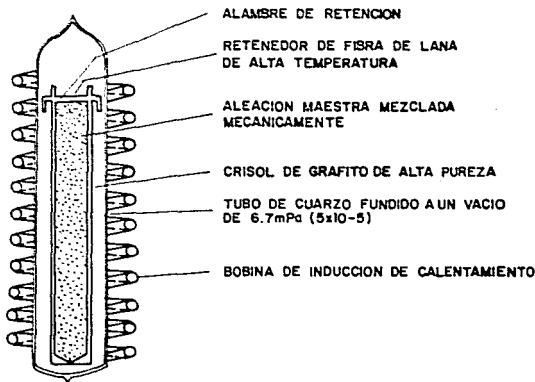


fig.12 sistema de preparación de aleaciones maestras.

DESCRIPCION DEL EQUIPO

El aparato utilizado en la realización de este trabajo se encuentra en el Instituto de Investigaciones en materiales, donde se conjuntaron los elementos necesarios para un equipo de laminación por rotación.

Las partes que conforman el equipo son:

- la cámara de vacío.
- el crisol donde se funde el material.
- el soporte del crisol.
- el sistema de presión de inyección.
- el generador de radio frecuencia y
- el disco de rotación.

Los factores más importantes a considerar en la producción de cintas metálicas amorfas por este método son los siguientes:

1) La formación de un chorro estable de aleación fundida (esto ha sido tratado teóricamente aproximando la situación a un flujo Newtoniano ideal).

2) Detalles del método de enfriamiento rápido (tamaño del bloque frío, forma y configuración con respecto al chorro de aleación, etc.).

Con toda la información que se tenía disponible, se decidió que una de las configuraciones más simples sería una en la cual el chorro de aleación fundida estuviera dirigido a la superficie circunferencial de un disco girando rápidamente.

Aun más, el calentamiento por inducción usando un crisol de inyección no conductor, debiera ser mejor que una técnica de calentamiento por resistencia, por que el fundido es, al mismo tiempo agitado por el campo magnético del generador de radio frecuencia, y también porque está expuesto a la superficie interior del crisol de inyección solamente por un tiempo mínimo. Un crisol transparente nos permite también observar la fundición directamente, haciendo posible la medición de la temperatura de la aleación fundida por un método de radiación como la pirometría óptica.

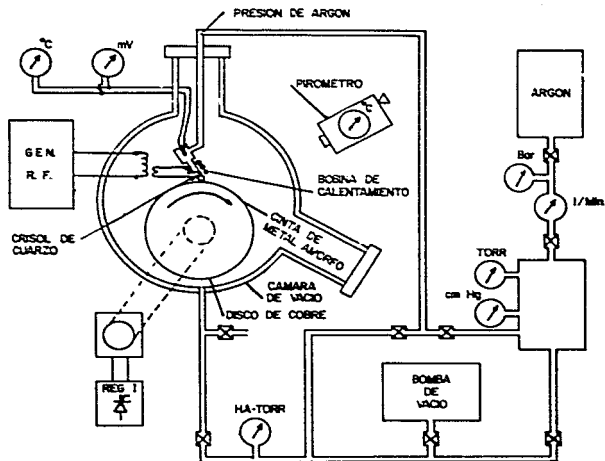


fig.13 Diagrama del equipo utilizado para producir cintas metálicas amorfas.

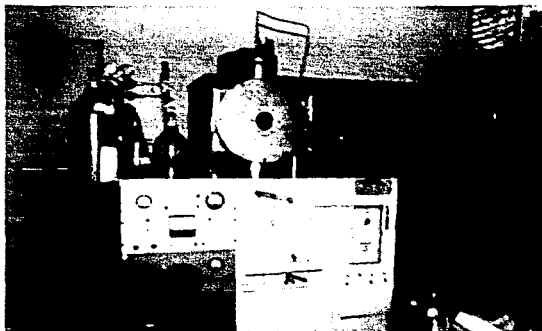


fig.14 Fotografía del equipo utilizado.

La cámara de vacío se adecuó a partir de una evaporadora ya existente, a la cual se le hicieron las siguientes modificaciones: se eliminó la bomba difusora, se eliminó también el sistema completo de fundición por electrodos, cambiándolo por uno de inducción, usando un generador de radiofrecuencia como fuente de energía, conectado a la bobina inductora que se colocó dentro de la cámara utilizando tubos de cobre. Estos tubos conductores atraviesan la pared de la cámara sujetándose a ésta con un material aislante, con cuerdas y cajas para arosellos de neopreno. Por el interior de estos tubos se hace circular agua para evitar el calentamiento de la bobina inductora.



fig.15 Vista trasera del equipo.

Para formar la bobina de inducción se utilizó tubería de cobre con un diámetro interno de aprox. 7mm. Esta bobina se monta a través de la parte trasera del aparato y se orienta con su eje a 70-75° aproximadamente, respecto a la base.

Se maquinó un disco de cobre, el cual se pule primero con lija y posteriormente con un abrasivo de óxido de aluminio hasta un tamaño de partícula de .05 micras. El disco giratorio que se monta en el interior de la cámara está sujeto con una flecha apoyada en dos puntos por medio de rodamientos en un soporte tubular que atraviesa la cámara.

El otro extremo de la flecha se encuentra en el exterior de la cámara y en el se acopla una polea que es impulsada por un motor eléctrico de velocidad variable por medio de una banda.

Uno de los problemas en ésta parte del equipo consiste en evitar la pérdida de vacío en la cámara através de la flecha. Tomando en cuenta que la presión en el interior es de 1.33 Pa., se decidió utilizar un sello dinámico que consiste en un elemento estacionario de cerámica y un elemento giratorio de resina fenólica cargada con carbón, cuyas superficies en contacto forman un sello. El elemento estacionario se acopla al soporte mediante un elastómero, al igual que el elemento giratorio se acopla a la flecha. La presión de contacto entre la cerámica y el grafito para efectuar el sellado se logra mediante un resorte.

Entre el sello dinámico y los rodamientos se colocó un retén con el objeto de poder mantener en ese espacio agua que enfría y lubrica el sello. fig.(16).

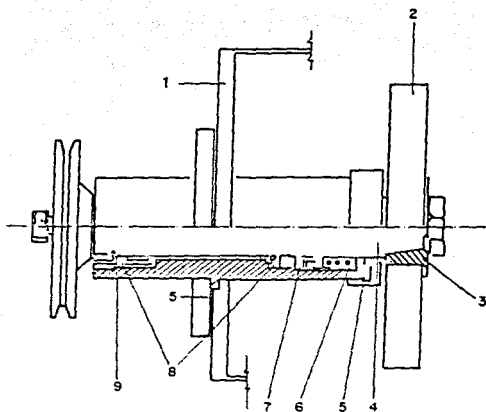


fig.16 Detalle del disco de rotación. 1)camara de vacío, 2)disco de cobre, 3)buje de autocentrado, 4)flecha, 5)arosello, 6)sello dinámico, 7)retén, 8)rodamientos, 9)soporte tubular.

Como crisoles se utilizaron tubos de cuarzo, abiertos completamente en el extremo superior y con un orificio de aproximadamente 1mm de diámetro en el fondo, por el cual debe fluir al material fundido. El crisol se sujeta al soporte por medio de anillos de neopreno, dicho soporte es tubular, y consiste en un conjunto de conectores que permiten ajustar tanto la altura como el grado de inclinación del crisol. El soporte sirve también como ducto del sistema de suministro de argón insertado en la parte superior del tubo.

El sistema de inyección consiste en un cilindro de argón que tiene en la salida un regulador de presión acoplado a un cilindro de baja presión cuyo volumen es mucho mayor que el volumen de la muestra fundido, esto con el objeto de que la presión de inyección sea prácticamente constante. La lectura de la presión de inyección se toma de un manómetro colocado en el recipiente de baja presión y el sistema se comunica a crisol por medio de electroválvulas. fig(17).

El argón tiene en este proceso dos funciones: llenar la línea de gas y el crisol, previamente y durante el calentamiento del crisol de cuarzo y presurizar el espacio sobre la columna de aleación fundida y expulsar el fundido en forma de chorro através del orificio en la parte inferior del crisol de cuarzo. Para recibir las cintas producidas, se acopló a un costado de la cámara un tubo cilíndrico con mirilla en un extremo, en una posición tal que al salir la cinta del disco, se aloja en el tubo.

TECNICAS Y OBSERVACIONES EN LA FABRICACION DE LA CINTA

En la realización de este trabajo se utilizaron originalmente crisoles de grafito de alta pureza en lugar de crisoles de cuarzo, esto dejó de hacerse debido a que la fabricación de los crisoles era tediosa; la temperatura del fundido dentro del crisol solo podía juzgarse por el color del crisol, la muestra no podía verse directamente; los crisoles de grafito tendían a picarse y degradarse al calentarlos en aire a temperaturas de operación típicas del proceso (1000-2000).

Según la literatura, los crisoles de cuarzo podían ser utilizados, de manera que se intentó correr el experimento con ellos y resultaron ser un buen sustituto debido a su relativa facilidad de fabricación, su despreciable reacción con la aleación (incluso a altas temperaturas, y la visibilidad directa del fundido através de las paredes del crisol.

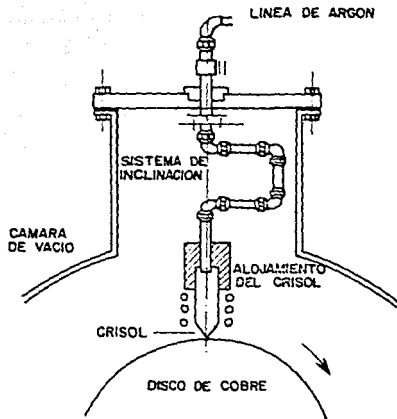


fig.17 Diagrama del crisol y su soporte.

Originalmente, un tubo de cuarzo de 5mm de diámetro se calentaba en un extremo hasta suavizar la punta y se ejercía presión hacia afuera a lo largo del eje del tubo para formar una boquilla. Se encontró que el adelgazamiento del tubo, relativamente grande, daba como resultado un acoplamiento pobre de la potencia del RF al área angosta del orificio.

Se observó también que sosteniendo el tubo de cuarzo verticalmente y calentando uniformemente el extremo inferior, la tensión superficial hace que la pared del tubo se enrolle hacia adentro simétricamente, dando una punta sellado con una cúspide en el interior. La parte interior del tubo se lijaba cuidadosamente hasta alcanzar un diámetro de orificio adecuado.

A pesar de que se podía controlar el diámetro del orificio entre 5 mm con esta técnica, se observó que al dejar agua fluir por el tubo, el chorro de agua que salía de este mostraba un efecto de espiral. Este fenómeno se evitó casi completamente modificando el orificio del crisol. El resultado es un orificio cuyo diámetro no es tan controlable, pero cuya superficie es mucho mas suave en la parte del crisol por la cual sale la aleación. fig.18.

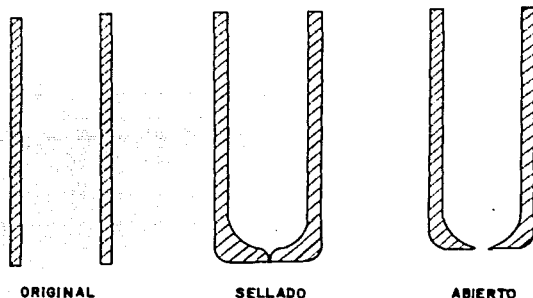


fig.18 Etapas en la fabricación de crisoles de expulsión a partir de tubos de cuarzo.

Se notó que el aumento en el diámetro del orificio del crisol da como resultado una cinta mas ancha. El límite superior del tamaño del orificio depende de la tensión superficial de la aleación fundida, y por lo tanto de la composición de ésta. Se ha observado, por ejemplo que los diámetros de orificio para aluminio deben ser menores que los utilizados en las aleaciones de Hierro.

Ya que el tamaño del orificio es de primordial importancia en el control del ancho del filamento, y el diámetro del orificio está limitado por la tensión superficial, está reportado en investigaciones anteriores que puede usarse un orificio con forma de rendija para la fabricación de cintas más anchas que las de 1mm obtenidas típicamente en este trabajo con orificios redondos.²⁸ La restricción por la tensión superficial puede afrontarse manteniendo el ancho máximo de la hendidura menor o igual al diámetro máximo que se tendría si se utilizara un orificio redondo para una composición dada. Se encuentra reportado que se han producido con este método cintas hasta de 7mm de ancho.³ Sin embargo en este trabajo se tuvieron dificultades en la producción de crisoles con orificios alargados, de manera que se limitaron los experimentos a el uso de crisoles con orificio circular.

El disco se fabricó intencionalmente de cobre, por su alta capacidad de transferencia de calor definida como difusividad térmica (conductividad térmica dividida entre la capacidad calorífica y la densidad).

De cualquier manera, el transporte de calor en una condición de estado no estacionario, debe ser el producto de los tres parámetros que contiene la difusividad térmica. En este caso, el cobre es el mejor candidato como material para el sustrato móvil. También se consideraron pruebas realizadas por otros investigadores, por ejemplo: se ha encontrado que la "mojabilidad" de un sustrato por un metal fundido parece estar íntimamente relacionada con la solubilidad del metal del sustrato en la aleación fundida, se han hecho pruebas con discos de acero inoxidable 304 para comprobar si la mojabilidad aumentaba con aleaciones con base de hierro, dando lugar a una cinta más ancha. Los resultados obtenidos fueron sorprendentes en el sentido de que la aleación fundida se adhirió tenazmente causando que el resto de la aleación se esparciera.^(33,34)

Existen publicaciones que hablan de técnicas para mejorar la rapidez de enfriamiento, entre otras, una que menciona la colocación de una cabeza encargada de disparar gas en la superficie del disco, obteniendo resultados favorables.³⁵ Por supuesto, la manera más sencilla de resolver el problema de velocidades de solidificación limitadas es producir cintas más delgadas.

Se llevó a cabo un número considerable de experimentos con muchas y muy variadas condiciones. Aproximadamente un 30% de estos experimentos se hicieron con aleaciones producidas en el laboratorio, el resto de ellas fueron aleaciones comerciales.

Cabe resaltar que tanto entre las aleaciones fabricadas como en las comerciales, aquellas formadas por tres o más elementos, vitrificaban con mayor facilidad.

Sin embargo la tecnología de preparación de aleaciones es complicada, además de no ser objeto de estudio en este trabajo, de manera que cuando se trabajó con aleaciones preparadas en el laboratorio, se eligió hacerlo con composiciones sencillas de preparar, así además de agilizar el cumplimiento de los objetivos de la tesis, podía tenerse una mayor certeza de la composición final de las cintas producidas.

En cada uno de los experimentos realizados se alteraron las variables a optimizar, para cada composición, llevando un registro de los valores de los parámetros y de las condiciones de operación del proceso. Al finalizar el experimento se registraban también las características físicas de la cinta, su apariencia, su ancho, su espesor, etc. Posteriormente se procedía a someter a la cinta a las diferentes pruebas de ausencia de cristalinidad (que se describen en el siguiente capítulo).

En seguida se presenta una lista de los valores de las variables e intervalos de una corrida representativa en la cual se obtuvieron cintas amorfas.

VARIABLES	INTERVALOS
Velocidad del disco	2000-3000rpm
Velocidad tangencial	21-31m/seg.
Diámetro del disco	20cm.
Diámetro ext. del crisol	19-24mm.
Diámetro int. del crisol	15-20mm.
Diámetro del orificio	400-900mm.
Espacio entre el orificio y la superficie del disco	0.5-1.0mm.
Masa de la carga	5-10g.
Presión de inyección	4-10psi.
Atmósfera	Vacio, Argón o Helio
Relación entre el ancho y el espesor de la cinta	15
Velocidad de enfriamiento	(1-5)10-60C/seg.
Superficie de la cinta	Brillante, homogénea
Estado de la cinta	Amorfo.

Considerando una aproximación de la situación existente en el punto de choque del fundido sobre el disco girando en el aparato fig.(19).

En una primera aproximación se asume que el fundido es un fluido incompresible no viscoso que fluye en un flujo laminar.

Las cantidades de interés inmediato a diseñar, en cualquier extremo del elemento de fluido mostrado son:

- la elevación de la interfase y
- la velocidad v
- el area A
- el desplazamiento l .

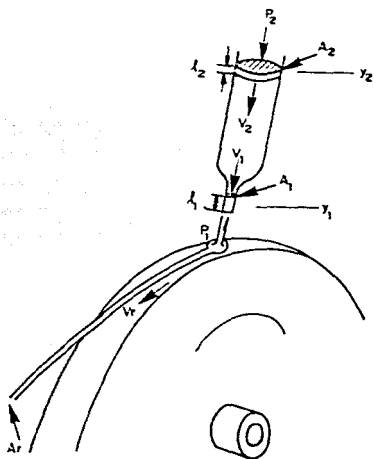


fig.10 Diagrama esquemático mostrando las variables consideradas en los cálculos.

Otra variable de importancia es la presión P actuando en la interfase. El trabajo realizado sobre el sistema (el elemento de volumen de fluido mostrado), está dado por $P_2 A_2 \Delta l_2$, resultando entonces, el trabajo neto en el sistema: $P_2 A_2 \Delta l_2 - P_1 A_1 \Delta l_1$. Ya que asumimos que el fluido es incompresible, $A_2 \Delta l_2 = A_1 \Delta l_1 = m/\rho$, donde m es la masa del elemento de volumen de fluido y ρ es su densidad. Entonces el trabajo neto realizado en el sistema puede escribirse como:

$$(P_2 - P_1) m / \rho$$

La respuesta del sistema a éste trabajo consiste en los cambios en la energía cinética y potencial de la aleación fundida. El cambio de la energía cinética está dado por:

$$\Delta KE = m(V_2^2 - V_1^2)/2$$

el cambio de la energía potencial está dado por:

$$\Delta PE = mg(y_2 - y_1)$$

Igualando el trabajo neto hecho sobre el sistema a la respuesta de este, resulta:

$$P_2 - P_1 / \rho g + V_2^2 - V_1^2 / 2g + y_2 - y_1 = 0$$

que es la ecuación de Bernoulli para la dinámica de fluidos. Para el sistema que manejamos, $P_2 - P_1$ es la presión manométrica del gas de expulsión y $V_2 = 0$ aproximadamente, ya que $V_1 \gg V_2$. También, la cabeza de potencial, $y_2 - y_1$, es despreciablemente pequeña comparada con las cabezas de presión y velocidad.

Como resultado obtenemos una expresión simplificada para la velocidad de chorro de aleación fundida en términos de la presión del gas de expulsión:

$$V_1 = \sqrt{2P/\rho}$$

La conservación de masa requiere que la velocidad del flujo volumétrico de material en el chorro sea igual a la velocidad volumétrica de formación de la cinta, resultando:

$$Ar=A1V1/Vr$$

donde:

$$A1=\pi Q^2/4$$

Q=diámetro del orificio del crisol de expulsión.

V1 y Vr= Velocidades del chorro y de la cinta respectivamente.

Se asume que la velocidad de la cinta es igual a la velocidad en la superficie del disco. Entonces se obtiene una expresión para la sección transversal de la cinta en función de los parámetros considerados aquí:

$$Ar=\pi Q V_r (P/\rho)^{1/2}$$

La fig.20 muestra las áreas transversales de cintas, determinadas experimentalmente en función del parámetro compuesto de la ecuación anterior. Q es el diámetro del orificio del crisol, P es la presión del gas de expulsión, y Vr es la velocidad del disco. La línea punteada es un ajuste por mínimos cuadrados a los datos y coincide bien con la ecuación sin necesidad de ajustar parámetros (la diferencia es menor de un 8%).²⁰

A pesar de no haber tomado en cuenta los términos de tensión superficial y de viscosidades, además de los datos en las ecuaciones 5 y 6, estos se han encontrado despreciables. El efecto de la geometría del orificio es aparentemente muy pequeño, como se demuestra con la comparación de los valores calculados con los experimentales.

En la fig.21, se muestran los datos experimentales de ancho. El ancho de las cintas medido con un micrómetro, se grafica contra la presión de gas de expulsión, para velocidades de disco en un rango de 20-40m/s (5,000-10,000rpm).

Es obvio que la velocidad de superficie del sustrato es de primordial importancia en el control del ancho de la cinta. El diámetro del orificio y la presión del gas tienen un efecto menor.²⁰

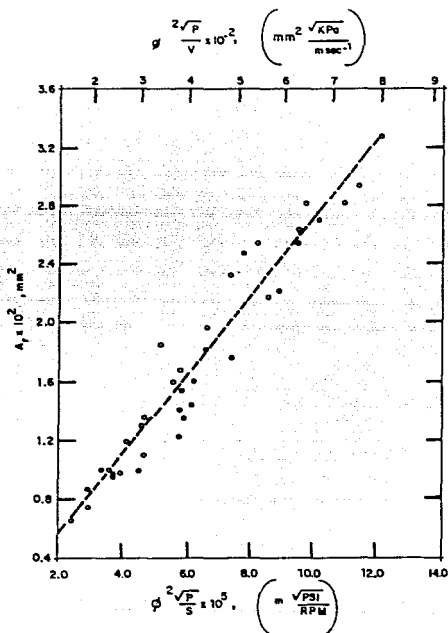


fig.20 Area transversal de la cinta en función de una variable compuesta por los parámetros del aparato.

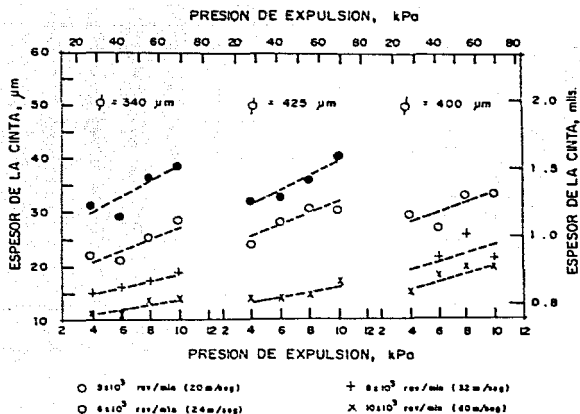


fig.21 Espesor de la cinta en función de la presión de expulsión para varias velocidades de disco y tamaños de orificio del crisol.

Otra observación experimental es que al incrementar la presión del gas, manteniendo constante la velocidad del disco y el diámetro del orificio, se aumentaba tanto el ancho como el espesor de la cinta. Las relaciones de ancho/espesor variaron entre 15 y 55 para las diferentes geometrías producidas.

En las condiciones en las que resultó una relación menor de cinco, no se formó una cinta continua sino gotas. Al intentar alcanzar un espesor de cinta menor a 1.0mm, la orilla tendía a volverse rugosa y ocurrían perforaciones en la cinta.

CAPITULO V

Resultados y conclusiones

RESULTADOS

Como resultado principal de este trabajo se obtuvieron cintas metálicas con carácter amorfo a partir de aleaciones con composiciones conocidas.

Se optimizaron las variables del proceso en el sentido de mejorar la calidad de las cintas y partiendo de los valores de estas variables reportados en la literatura.

Algunas de las variables optimizadas fueron:

- características del crisol
- características del orificio del crisol
- ángulo de inclinación del crisol
- distancia entre el orificio del crisol y la superficie del disco
- tamaño de la carga
- características de la carga
- velocidad angular del disco
- atmósfera.

Como ya se expuso en un capítulo anterior, para obtener mejores resultados, es conveniente que el crisol sea de cuarzo por varias razones; entre otras su no reactividad, su transparencia, la facilidad con que se maquina y su alta temperatura de fusión.

De manera que, tras haber hecho algunos experimentos con crisoles de alúmina y de grafito, se obtuvieron resultados convincentes con crisoles de cuarzo.

Con respecto al orificio, puede decirse, en general, que de la forma de este dependen en gran parte las magnitudes de la cinta. Si el orificio es pequeño y circular, obtendremos una cinta angosta (aproximadamente con un ancho equivalente al diámetro del orificio) Al aumentar el diámetro del orificio se llegaron a obtener cintas mas anchas, pero siempre con un límite, ya que al trabajar con orificios de diámetro mayor a 1mm, se presentaban problemas de disipación de calor entre otros, y resultaba difícil obtener cintas, y cuando esto se lograba, las cintas resultaban cristalinas, quebradizas y poco uniformes. Con orificios en forma de rendija, pudieron obtenerse cintas mas anchas, sin embargo el principal problema se presentaba en la fabricación del crisol y en la dificultad de darle al orificio la forma adecuada.

En la literatura es difícil encontrar reportados datos referentes al ángulo de inclinación del crisol; en las representaciones gráficas de algunas publicaciones, parecería que el crisol se encuentra posicionado en forma casi vertical. Se encontró que tomando en cuenta la presión que se aplica para la expulsión, la posición del disco, el diseño de soporte del crisol, los resultados eran notablemente mejores cuando se le daba al crisol una pequeña inclinación en el sentido opuesto al sentido del giro del disco (aproximadamente 6°) respecto a la vertical.

Se determinó experimentalmente la distancia adecuada entre el orificio del crisol y la superficie del disco, esto se hizo dejando caer libremente mercurio através del crisol, la distancia adecuada es aquella en la cual el mercurio pierde la continuidad y empieza a formar gotas. Se utiliza este método sabiendo que en las condiciones de temperatura del proceso, la densidad de la aleación será muy semejante a la del mercurio.

Tampoco es conveniente que el crisol esté demasiado cerca del disco para evitar una excesiva dispersión de líquido. Los mejores resultados se obtuvieron con distancias orificio-disco de entre 3 y 4mm.

La velocidad del disco debe ser tal que se pueda alcanzar la rapidez de enfriamiento necesaria para obtener un espécimen amorfo. El equipo se operó en la mayoría de los experimentos realizados, con una velocidad de disco de 4000 a 4500rpm.

El material que se cargaba en el crisol tenía una masa de entre 5 y 10g., en todos los experimentos se procuraba que esta masa llenara el crisol hasta la altura en la que terminaba la espira de inducción, de manera que hubiera mayor acoplamiento y el metal fundiera totalmente con mayor facilidad.

Se realizaron pruebas colocando la carga de aleación en diferentes formas como son: trozos grandes, pedacera, granulada, en polvo, comprimida en forma de pastilla e incluso en forma de cinta enrollada.

Se llegó a la conclusión de que la fundición era mas eficiente cuando se colocaba la muestra en forma granular, ya que se lograba un mayor acoplamiento de la aleación con la bobina de inducción.

Se llevaron a cabo experimentos tanto al aire como al vacío, y purgando la cámara con un gas inerte, en estas últimas condiciones fue que se obtuvieron cintas de mejor calidad; la superficie era uniforme, mientras que la de las cintas producidas al aire era rugosa; las orillas eran lisas, mientras que las otras presentaban defectos y ondulaciones; la superficie de las cintas producidas al vacío era brillante por la parte superior, y la de aquellas producidas al aire era opaca.

Las cintas obtenidas en cada experimento se sometieron a pruebas para comprobar su completo estado amorfo.

Se realizaron análisis en una cámara de difracción de rayos X usando un equipo que cuenta con Co-K α como fuente de radiación, ésta fué la prueba mas ampliamente usada.

La difracción de rayos X nos permite deducir a partir de las gráficas que se obtienen, la distribución de los átomos en una sustancia. Estas gráficas representan la intensidad de emisión en función del ángulo de incidencia. En el caso de un gas a baja presión, la intensidad reducida se mantiene constante para un amplio intervalo de ángulos de difracción, lo cual muestra que los correspondientes átomos estan distribuidos al azar.

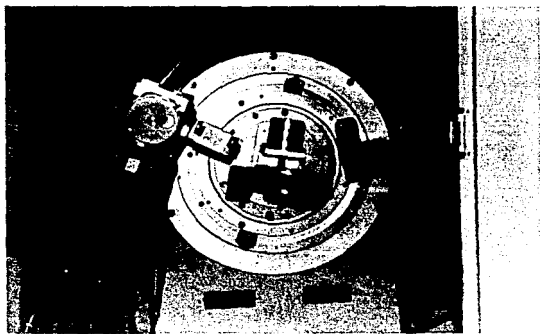


fig.22 Fotografia del equipo de difracción de rayos X utilizado.

Las curvas que se obtienen en el caso de los líquidos y sólidos amorfos, presentan una modulación muy acusada, esto sugiere la existencia de una correlación entre las posiciones de los átomos próximos, aun cuando no exista una correlación de largo alcance. En el caso de los cristales, la curva de intensidad reducida presenta una serie de máximos bien definidos, lo cual está relacionado con una ordenación regular de los átomos correspondiente para grandes distancias. Fig.23

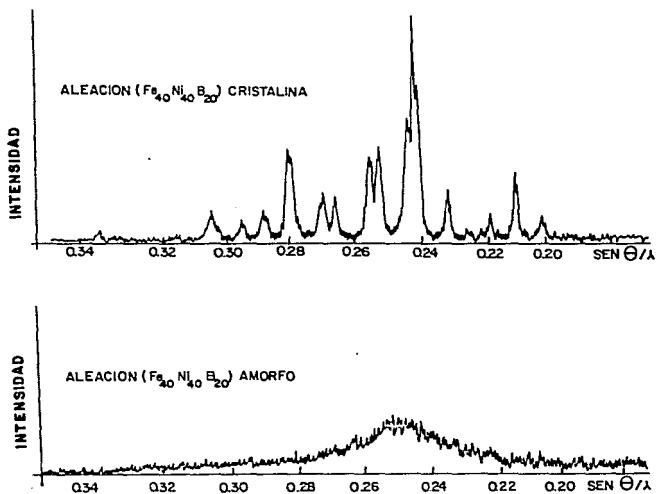


fig.23 patrones de difracción de rayos X para una muestra cristalina y una amorfa.

En la literatura se encuentran perfectamente identificados los patrones de difracción de muestras metálicas cristalinas con una gran variedad de composiciones. En el Instituto de Investigación en Materiales se cuenta con un equipo de difracción de rayos X en el cual es posible, además de obtener el patrón de difracción de la muestra de interés, analizarlo detalladamente y compararlo con los de muestras conocidas, entre las que se incluyen todos los elementos de la tabla así como un gran número de aleaciones y compuestos, por medio de un programa de computación integrado al equipo.

Otra prueba de la ausencia de cristalinidad que se realizó en éste trabajo fué la de microscopía de transmisión electrónica. Las fotografías de las figs.24 y 25 corresponden a una de las cintas amorfas producidas comparada con la de una muestra cristalina.

En la fig.24a se observa el patrón típico de difracción de la aleación cristalina, donde el punto más intenso corresponde al haz transmitido y los puntos que lo rodean corresponden a puntos de difracción provocados por un arreglo cristalino.

En la fig.25 puede verse claramente la ausencia de puntos de difracción, observándose solo el haz transmitido y un halo difuso alrededor característico de los amorfos.

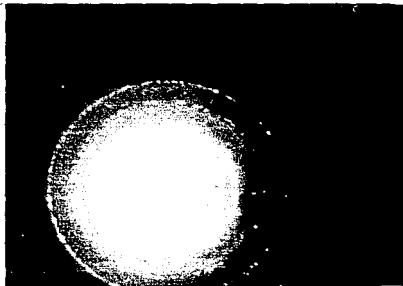


fig.24 Microscopía electrónica de transmisión para una muestra cristalina.



fig.25 Microscopía electrónica de transmisión para una muestra amorfa.

La siguiente prueba de caracterización que se llevó a cabo fue un análisis calorimétrico con un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Este análisis consiste en aumentar de una manera controlada la temperatura de una muestra patrón y una muestra problema y detectar las diferencias de temperatura entre ambas, provocadas por algún cambio en la muestra problema, tal como una transición vítrea y/o el inicio de una cristalización. En cada uno de estos cambios se ve involucrada una entalpía de reacción, que se manifiesta de manera exotérmica, obteniendo como resultado una gráfica de ΔH en función de la temperatura de la muestra.

Una gráfica típica obtenida con un calorímetro diferencial de barrido para una muestra amorfa, se muestra en la fig.26, esta fue obtenida al calentar en el equipo correspondiente, un fragmento de una de las cintas con carácter amorfo obtenidas, en ella se ve claramente como el fenómeno de transición vítreo (ocurrido durante la fabricación), ocurre en un intervalo de temperatura relativamente amplio comparado con la agudez del pico en la gráfica asociado con la cristalización de la muestra.

Las temperaturas críticas medidas con un calorímetro diferencial de barrido dependen de la rapidez de calentamiento. La medición de T_g para vidrios metálicos, no es simplemente una tarea experimental. T_g está necesariamente muy cerca de la temperatura de cristalización para amorfos y es por lo tanto, prácticamente imposible de medir.

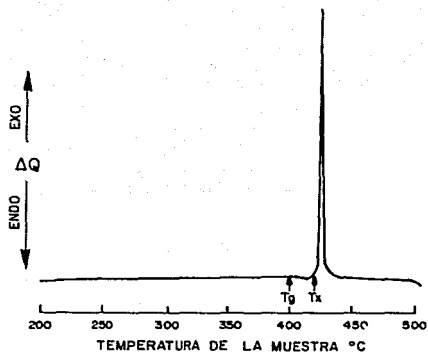


fig.26 Gráfica típica obtenida con un calorímetro diferencial de barrido para una muestra amorfa.

CONCLUSIONES

1) Se fabricaron cintas metálicas amorfas a partir de aleaciones con composición conocida, por el método de laminación por rotación.

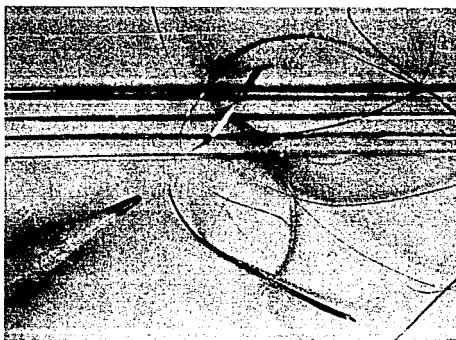


fig.27 Fotografía de las cintas fabricadas.

2) Se llevó a cabo una recopilación de la información existente acerca de las características, fabricación y propiedades de las cintas metálicas amorfas, particularmente por el método de laminación por rotación.

3) Se integró un equipo para la fabricación de cintas metálicas amorfas tanto al aire como al vacío y en atmósfera inerte.

4) Se fabricaron aleaciones de 2 y 3 componentes cuyo elemento principal fué Hierro en todos los casos.

5) Se produjeron cintas a partir de aleaciones preparadas en el laboratorio.

6) Se fabricaron cintas también partiendo de aleaciones comerciales.

7) Se optimizaron las variables del proceso y los parámetros del equipo, en el sentido de mejorar la calidad de las cintas.

8) Las cintas producidas en la parte experimental se caracterizaron por medio de: difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica y se observó la ausencia de estructura cristalina.

A pesar de que la tecnología utilizada en la realización de éste trabajo no es original y de que algunas partes del mismo son reproducciones de investigaciones realizadas anteriormente en el extranjero, es importante hacer notar que la técnica y el equipo se desarrollaron por primera vez en México. Esto inició un proyecto que ha dado lugar al desarrollo de la tecnología a nivel nacional y a la especialización de estudiantes en el área a nivel de licenciatura y de posgrado. Este equipo ya ha sido utilizado también para la realización de una tesis de maestría sobre superimanes y actualmente se desarrolla una más a nivel licenciatura.

Despues de este trabajo, el equipo original ha sufrido importantes modificaciones y en la medida que ésto contribuya al desarrollo de la tecnología, se habrá dado un paso en el campo de estos materiales tan interesantes.

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada agradezco a mi asesor Vicente Rivera por todo su apoyo y sobre todo por su amistad.

Quiero agradecer al Instituto de Investigaciones en materiales y a todo el departamento de materiales cerámicos de éste por las facilidades otorgadas para la realización de éste trabajo. A Esteban Amano y a Raul Reyes, por su ayuda con la computadora; a David Rios; a Raul Valenzuela por sus críticas y comentarios. A todo el personal del taller por su ayuda y su creatividad.

Agradezco a Alejandro Pisanty su valiosa y atenta revisión del trabajo y por su comprensión. Al igual que a Vicente Talanquer, por aceptar su inesperada participación en este examen.

A Ma. Cristina Rock, a Adela Castillejos, a Humberto Gómez por su ayuda.

No podría dejar de mencionar a mi familia, siempre incondicionalmente conmigo. A mis padres que les debo tanto que nunca voy a acabar de agradecerlo. A Luis Enrique y Luz María por todo, a Marcela y Carlos, a Ofelia por los dibujos, a Pilar por cuidarme. A mis amigos que para mi fortuna son muchos y muy buenos.

Gracias también a mi esposo Ian por quien hago todo lo que hago.

A todos

MUCHAS GRACIAS

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Papers presented at a Seminar of the American Society for Metals "Metallic Glasses", caps. 1,2 y 3, pp. 2-93
American Society for Metals, 1976.
- 2.-H. LIEBERMANN, C. D. GRAHAM, JR.
MAG-12, pp. 921, 1976.
- 3.-T.R. ANANTHARAMAN, C. SURYNARAYANA
Rapidly Solidified Metals. Cap.1 y 3, pp.1-19 y 99-118
Trans Tech Publications.
- 4.-R. R. ASKELAND
"La Ciencia e Ingenieria de los Materiales", Cap. 15, pp. 436-468
Grupo Ed. Iberoamérica, 1983.
- 5.-B. G. LEWIS, I. W. DONALD, AND H. A. DAVIES
Formation of filamentary metallic glasses by ultra-rapid quenching from the melt.
- 6.-F. SPAEPEN AND D. TURNBULL
Proc. Second International Conference on Rapidly Quenched Metals, Section I, 205
Ed. N.J. Grant and B.C. Giessen, M.I.T. Press (1976)
- 7.-F. E. LUBORSKY
Enciclopedia of Chemical Technology
3rd. ed., John Wiley, N.Y., 1980
- 8.-L. KAUFMAN AND H. NESOR
Proc. Second International Conference on Rapidly Quenched Metals, Section II, 119
Ed. N.J. Grant and B.C. Giessen, Elsevier Sequoia S. A., Lausanne (1976).
- 9.-P. RAMACHANDRARAO, AND T. R. ANANTHARAMAN
Trans. Indian Inst. Met., 23, 2, 56 (1970)
- 10.-M. H. COHEN, D. TURNBULL
Nature, pp.203, London, 1964
- 11.-G. S. CARGILL III
Solid State Physics, 30, PP. 227, 1975.

12.-G. S. CARGILL III

"Structure of Metallic Alloy Glasses"

Solid State Physics, 30, pp 238

Academic Press, N.Y. 1975

13.-F.E. LUBORSKY

Mat. Sci. and Engineering.

Academic Press, N.Y. 1977

14.P. H. SINGU, K. SHIMOMURA, K. KOSAYASHI, AND R. A. OZAKI

Proc. Second Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sect. I, 45

Ed. N.J. Grant and B.C. Giessen, M.I.T. Press.(1976)

15.-*13

16.-P. DUWEZ

Transition. A.I.M.E. 60, 607 (1967).

17.-H. JONES

Rep. prog. Phys. 36, 1425 (1973).

18.-D.E. POLK, J.R. BEDELL

Allied Chemical, U.S. Patent 3 881 901, 1979.

19.-H.H. LIEBERMANN

Rapidly Quenched Metals III, vol. I, 34

The Metals Society, 1978.

20.-H. H. LIEBERMANN AND C. D. GRAHAM, JR.

I.E.E.E. Trans. MAG-12, no. 6, 921 (1976).

21.-E. A. STRANGE AND G. MORITZ

Z. Metallk. 27, 114 (1935).

22.-F. E. LUBORSKY

Proc. Second Int. Symposium on Amorphous Magnetism (R.P.I, 1976), Ed.

R.A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, NY.

23.-S. KAVESH

Mat. Sci. Seminar, A.S.M Conference, Niagara Falls, NY (1976).

24.-R. B. POND, SR. AND J. M. WINTER

65th Annual A.I.Ch.E. Conference, Chicago, Illinois(1976).

25.-M. PRATES AND H. BILONI

Met. Trans. 3, 1501 (1972).

- 26.-T. MASUMOTO, R. MADIN.
International Conference Metastable Metallic Alloys.
Bretz, 1970.
- 27.-G. C. CHI, H. S. CHEN, C. E. MILLER.
Journal of Applied Physics.
49. 1978, pp.1715
- 28.-S. Z. BEER, ED.
"Liquid Metals Chemistry and Physics", Ch. 4 and 10, Marcel Dekker New
York (1972).
- 29.-H. JONES
Rep. prog. Phys. 36. 1425 (1973).
- 30.-R. C. RUHL
Mat. Sci. and Eng. 1. 313 (1967).
- 31.-DUWEZ AND S. C. H. LIN
Jour. Appl. Phys. 38. 4096 (1967).
- 32.-S. TAKAYAMA, T. OI
Journal of Applied Physics
50. 1979, pp.4962
- 33.-J. W. TAYLOR
Jour. Inst. Metals 86. 456 (1957-1958).
- 34.-J. L. WALTER
Rapidly Quenched Metals iii, vol. i
The Metals Society, 1978
- 35.-J. R. BEDELL
U.S. Patent No. 3,812,901.