

00575



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE CUASICRISTALES  
EN LA ALEACION (ALUMINIO-MANGANESO) 80,20  
PREPARADA POR SOLIDIFICACION RAPIDA

T E S I S

Que para obtener el Grado de  
*MAESTRIA EN QUIMICA INORGANICA*  
*(CERAMICA)*

p r e s e n t a

ROSA MARIA LIMA GARCIA



México, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA 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.

## CONTENIDO

	RESUMEN	
	INTRODUCCION	1
	OBJETIVOS	4
CAPITULO I	ANTECEDENTES	5
CAPITULO II	PARTE EXPERIMENTAL	
2.1	Introducción	17
2.2	Técnicas de formación	18
2.3	Características generales del proceso elegido: enfriamiento rápido sobre un bloque frío (ERBF).	22
2.4	Descripción del método	24
	2.4.1 Montaje del sistema	26
	2.4.2 Calentamiento de los metales por inducción.	29
2.5	Estudio de las condiciones experimentales para la obtención de las cintas.	
	2.5.1 Determinación de las variables del proceso	32
	2.5.1.1 Forma del crisol	32
	2.5.1.2 Distancia al disco	33
	2.5.1.3 Disco de enfriamiento	33
	2.5.1.4 Presión de inyección	34
	2.5.1.5 Relación del ángulo de inyección	34
2.6	Realización de los experimentos	38
	2.6.1 Resultados	39

<b>CAPITULO III</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION DE LA CARACTERIZACION DE LAS CINTAS CUASICRISTALINAS</b>	
	3.1 Análisis de la composición	44
	3.2 Análisis por difracción de rayos X	46
	3.3 Análisis Térmico diferencial	49
	3.4 Estudio de la estabilidad térmica de las muestras.	52
	3.5 Estudio de la microestructura	53
	3.6 Microscopía electrónica de transmisión	55
	3.7 Experimentos de difracción electrónica	59
	3.8 Microscopía electrónica de alta resolución	68
<b>CAPITULO IV</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>71</b>
	<b>APENDICE I</b>	<b>74</b>
	<b>APENDICE II</b>	<b>76</b>

## RESUMEN.

En este trabajo se cubren fundamentalmente dos aspectos, uno es la implementación del método experimental, que incluye el diseño y la fabricación del equipo para la obtención de aleaciones por enfriamiento rápido, y el otro la caracterización del material obtenido por Microscopía Electrónica de Transmisión y difracción de electrones.

Una vez que se logró formar cintas de aleaciones metálicas de Fe-B-Si, se probó el método para formar trozos de cintas cuasicristalinas de la aleación Al<sub>60</sub>Mn<sub>20</sub>Si<sub>20</sub>, en las cuales se comprobó experimentalmente la existencia de cuasicristales.

Se estudió el efecto de doble difracción en cuasicristales por medio del análisis de la intensidad de los puntos de difracción de electrones. Se discute el origen de este efecto y se propone que se debe a que la fase que se forma en esta aleación presenta un crecimiento imperfecto, es decir no se logra propagar el orden cuasicristalino sino que se forma en pequeños dominios los cuales se observaron también por Microscopía Electrónica de Alta Resolución, lo que corrobora la hipótesis presentada.

## INTRODUCCION

Al surgir la evidencia experimental por medio de microscopia electrónica de transmisión de la existencia de una simetría icosaédrica, prohibida por la cristalografía tradicional y encontrada en las aleaciones Al-Mn, Al-Fe y Al-Cr, se promovió un gran número de estudios para tratar de determinar su estructura.

En particular, por microscopia electrónica de transmisión se estudian características microestructurales en zonas muy específicas las cuales, en este caso, representan distintos tipos de evidencias que se utilizan para apoyar alguno o algunos de los modelos propuestos para estas estructuras .

Las aleaciones ligeras de aluminio de interés para la industria aeroespacial, son obtenidas por métodos de solidificación rápida, siendo éstos la causa indirecta del descubrimiento de las fases cuasicristalinas durante la caracterización microscópica de los productos obtenidos por estos métodos.

En este trabajo se decidió investigar la fase  $Al_{60}Mn_{20}$ ; desde su descubrimiento se han reportado numerosos estudios de la fase; dentro de éstos muchas veces los patrones de difracción presentan variantes que resultan muy interesantes por lo que empezaron a ser estudiadas en detalle. Para muchas de estas características, sin embargo, no se tiene aún una explicación completa aunque ya se han propuesto algunas causas de estos efectos.

En el primer capítulo se presenta una revisión general de los antecedentes para estudiar algunos aspectos físicos, químicos y estructurales concernientes a las fases cuasicristalinas

Se describe el esquema de clasificación original para los sistemas en los que se forma la fase cuasicristalina, sin embargo existe una gran variedad de aleaciones que han sido preparadas y estudiadas desde el descubrimiento de los cuasicristales por lo que éste resulta incompleto aunque es bastante ilustrativo debido a que se presenta variedad en cuanto al tipo de aleaciones.

Más adelante se exponen definiciones que sirven para aproximarse al concepto de orden cuasicristalino, definiciones que se amplían cuando se hace uso de ellas para desarrollar los modelos adecuados para estas estructuras.

Con respecto a los modelos propuestos, se menciona su importancia para explicar propiedades observadas por estudios de microscopía de transmisión, microscopía de alta resolución y microscopía de tunelaje principalmente; asimismo se hace un análisis de las características particulares de los cuasicristales en cuanto a sus patrones de difracción.

Se mencionan por último algunos factores químicos que podrían influir en la comprensión de la formación de la fase y se exponen algunas aproximaciones estructurales para tratar de explicar la existencia del estado cuasicristalino.

En el segundo capítulo se presenta el método experimental usado para obtener las aleaciones. Se estructuró el capítulo haciendo hincapié en diversos detalles de los experimentos que pueden servir para desarrollar el método de obtención.

En el tercer capítulo se presenta la caracterización de las cintas obtenidas; se hizo uso de diversas técnicas; el análisis de la composición se efectuó por emisión de rayos X empleando microsonda electrónica.

Por otro lado se realizó el análisis térmico diferencial de las fases presentes y éstas se determinaron por difracción de rayos X, y el análisis de la estructura se efectuó por microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución.

Es dentro de los estudios de difracción electrónica que se descubrió que los patrones de difracción presentan la particularidad de presentar una variación en la intensidad de los puntos de difracción al hacer experimentos de inclinación de la muestra lo que llevó a proponer una posible causa de tal efecto. Se completa este estudio con imágenes de alta resolución.

En la parte final se resumen las conclusiones a las que se llegó.



## OBJETIVOS

La motivación para iniciar este estudio es que aunque existe ya el marco teórico que explica la existencia del estado cuasicristalino el cual se ha definido como un estado intermedio entre uno cristalino y uno amorfo; aunque se desconoce, tanto su estructura como el mecanismo de formación de estos materiales Se proponen entonces los siguientes puntos a estudiar:

-Definir si con el método implementado para obtener enfriamientos rápidos es posible obtener estas fases cuasicristalinas.

-Caracterizar su morfología y sus patrones de difracción; este punto resulta de interés ya que está íntimamente relacionado con la formación de la fase. En nuestro caso se estudiarán estas características para la composición y el grado de enfriamiento alcanzado en el sistema.

-Estudiar la estabilidad de la fase obtenida

-Proponer, de ser posible, con base en nuestras observaciones microscópicas un posible mecanismo de formación de la fase cuasicristalina.

## ANTECEDENTES

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

En 1984 Shechtman reportó la existencia de lo que se llamó fase icosaédrica, observada por microscopía electrónica de transmisión y encontrada en las aleaciones de aluminio; aleaciones que fueron sometidas a experimentos con técnicas de enfriamiento rápido de la aleación líquida. La composición en la cual fue encontrada esta fase fue de  $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{20}$  x atómico<sup>(1)</sup>.

La simetría presente en la fase, la cual es posible observar en el patrón de difracción obtenido contiene un eje rotacional de orden cinco, lo cual es característico del grupo puntual icosaédrico. Este grupo, sin embargo es incompatible con la simetría periódica, ya que no es posible llenar el espacio con dodecaedros o icosaedros.

Por otra parte ya que los dos grupos icosaédricos no están incluidos dentro de los 32 grupos puntuales cristalográficos se planteaba en principio la posibilidad de que pudieran observarse simetrías asociadas a grupos puntuales que tampoco forman parte de los mismos, lo cual finalmente ha sido posible observar experimentalmente<sup>(2)</sup>.

Con respecto a la fase icosaédrica, existen varias formas de saber si realmente el comportamiento de difracción observado corresponde a un eje de orden 5. Una de ellas consiste en reconstruir la simetría del grupo icosaédrico por medio de difracción electrónica; por este medio se encuentran otros dos ejes de rotación el 2 y el 3 a ángulos bien definidos con respecto al eje de rotación 5.

La cuasiperiodicidad es una característica que se encuentra aún en el estado cristalino; muchos cristales están caracterizados un orden no periódico.

En el caso de los cuasicristales es precisamente la simetría orientacional no cristalográfica la que fuerza la estructura hacia la cuasiperiodicidad. La simetría rotacional no cristalográfica es entonces una propiedad clave de los cuasicristales.

Se ha comprobado que este tipo de fases representa un orden nuevo de la materia por lo que actualmente hay una gran actividad científica, tanto teórica como experimental dedicada al estudio de su estructura.

Experimentalmente se ha encontrado que existe un gran número de sistemas que presentan este tipo de fases para dos o más elementos, casi siempre aluminio más un elemento de transición o bien sustituyendo el aluminio por galio y titanio<sup>(2)</sup> o inclusive en sistemas con elementos muy diferentes.

Por ejemplo: dentro de la clase Al-MT, MT = metal de transición, se encuentran  $(Al_{74}Mn_{20}Si_6)^{(3)}$  o  $(Al_{79}Cr_{17}Ru_4)^{(4)}$ , las del tipo AlZnMg que incluye  $(Al_{25}Zn_{38}Mg_{37})^{(5)}$ ,  $(Al_{44}Zn_{15}Cu_5Mg_{36})^{(6)}$  y  $Al_{60}Cu_{10}Li_{30}^{(7)}$ , y dos clases cuya relación con las anteriores es incierta:  $U_{20.5}Pd_{59}Si_{20.5}^{(8)}$  y  $Ti_{0.9}V_{0.1}Ni^{(9)}$ .

Dada la variedad de sistemas en los que es posible encontrar esta fase existe un potencial enorme para la obtención de este tipo de materiales.

Es muy interesante el hecho de que además se han presentado nuevas simetrías: decagonal, reportada por primera vez para la fase d-Al-Mn-Si <sup>(10)</sup> y dodecagonales en algunas aleaciones; la fase decagonal se ha encontrado por ejemplo en aleaciones de Al<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> <sup>(11)</sup> y Al<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> <sup>(12)</sup> por mencionar sólo las que fueron descubiertas inicialmente, mientras que la fase decagonal se presenta en la aleación Mn<sub>3</sub>Bi <sup>(13)</sup>.

Otros dos hechos que resaltan son que por un lado se ha encontrado que para la aleación Al<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Li<sub>10</sub> la fase se obtiene por procesos de solidificación normal y es termodinámicamente estable y el otro es que en algunos sistemas se observa morfología icosaédrica en las caras cristalinas <sup>(14)</sup>.

De este modo se encuentra que es necesario definir los cuasi-cristales: una posible definición <sup>(15)</sup> de acuerdo a las características experimentales encontradas es que constituyen una clase de estructuras ordenadas que muestran orden orientacional o rotacional con simetría cristalográfica no permitida y un orden traslacional que no es periódico.

Con respecto a la noción de estructuras cristalinas no periódicas, ésta, surge en los estudios desarrollados por H. Bohr desde 1930 (H. Bohr, 1947) <sup>(16)</sup>. Los cuasicristales corresponden a un tipo de estructura no periódica y además con una simetría puntual icosaédrica la cual no es estudiada por la Cristalografía clásica.

En cuanto a los diferentes modelos de la estructura cuasicristalina, llamada icosaédrica por los elementos de simetría que presenta se creía que la estructura se desarrollaba a partir de pequeños cristales orientados, maclas, donde cinco de ellas se unen a lo largo de los planos de simetría <sup>(17)</sup>.

También se pensaba que eran cristales con una celda unitaria muy grande empacada a base de romboedros<sup>(18)</sup> o un vidrio de tipo icosaédrico donde podrían existir una serie de icosaedros empaquetados de forma aleatoria<sup>(19)</sup>. Sin embargo, al estudiar muestras cuasicristalinas por microscopía de tunelaje, la cual proporciona información directa de la configuración atómica en un área superficial, se observa una imagen que corresponde a lo que se llamó un modelo cuasicristalino<sup>(20)</sup>.

Las cuasiredes correspondientes a estos modelos se pueden generar por diferentes métodos; los métodos que han resultado ser más útiles son el método de proyección<sup>(21)</sup> y el método dual generalizado<sup>(22)</sup>. El primero tiene la ventaja de que es el más simple para calcular el patrón de difracción aunque genera sólo un subconjunto limitado de cuasiredes mientras que el segundo genera más tipos de redes.

Por otro lado, otro aspecto muy importante son las aproximaciones hechas para describir las estructuras cuasicristalinas generadas según el modelo cuasicristalino con el fin de estudiar sus propiedades físicas. Una es la imagen de una celda unitaria en la que el cuasicristal se puede describir como un empaquetamiento cuasiperiódico de dos o más formas de celdas unitarias<sup>(18)</sup>. Esta imagen es útil para explicar la estructura atómica, la estequiometría y las propiedades de difracción de los cuasicristales. A partir de esta imagen se pueden crear modelos de red para describir las propiedades de fasones, fonones y propiedades electrónicas.

La segunda aproximación corresponde a la imagen de onda de densidad que se deriva de la teoría de Landau para describir las propiedades de los sólidos ordenados<sup>(23)</sup>. Esta aproximación es útil para estudiar la estabilidad energética de los cuasicristales comparada con otros estados y para estudiar las propiedades elásticas y defectos de los cuasicristales.

A continuación se mencionarán algunos aspectos importantes acerca del comportamiento de difracción electrónica de los cuasicristales; se espera que las relaciones incommensuradas que definen al cuasicristal den lugar a un patrón de difracción electrónica muy denso <sup>(24)</sup> pero en la práctica sólo se pueden observar una fracción de los puntos de difracción.

Podemos mencionar por otro lado que, aunque en los patrones de difracción electrónica se tiene a veces una contribución fuerte por efectos de dispersión múltiple, que afectan a la resolución y limitan su uso, es posible sin embargo asociar los efectos observados con determinados detalles estructurales; por ejemplo, se observaron los patrones de las muestras de Al-Mn con la simetría ya mencionada bien definida pero los puntos presentan halos difusos, mientras que en AlCuFe los patrones son de la misma simetría pero los puntos ya no presentan halos sino que aparecen más definidos <sup>(25)</sup> .

La dispersión difusa observada en Al-Mn se debe entonces, muy probablemente, a que la fase aluminio manganeso es más desordenada, lo cual se observa directamente en imágenes de microscopía de alta resolución <sup>(25)</sup> .

Por ello podemos decir que, aunque por un lado se espera que los efectos de dispersión múltiple estén siempre presentes y sean mayores cuando se tiene una muestra más gruesa; este efecto podría relacionarse con detalles estructurales de las muestras.

Otra característica de los patrones de difracción de cuasicristales es que cuando se toma un volumen dado y se va haciendo menor, los puntos van disminuyendo en intensidad, <sup>(24)</sup> comportamiento no observado en la difracción de cristales comunes y que por lo tanto no se puede relacionar con alguna característica conocida siendo particular de los cuasicristales.

A continuación se mencionarán algunos aspectos importantes acerca del comportamiento de difracción electrónica de los cuasicristales; se espera que las relaciones incommensuradas que definen al cuasicristal den lugar a un patrón de difracción electrónica muy denso <sup>(24)</sup> pero en la práctica sólo se pueden observar una fracción de los puntos de difracción.

Podemos mencionar por otro lado que, aunque en los patrones de difracción electrónica se tiene a veces una contribución fuerte por efectos de dispersión múltiple, que afectan a la resolución y limitan su uso, es posible sin embargo asociar los efectos observados con determinados detalles estructurales; por ejemplo, se observaron los patrones de las muestras de Al-Mn con la simetría ya mencionada bien definida pero los puntos presentan halos difusos, mientras que en AlCuFe los patrones son de la misma simetría pero los puntos ya no presentan halos sino que aparecen más definidos <sup>(25)</sup> .

La dispersión difusa observada en Al-Mn se debe entonces, muy probablemente, a que la fase aluminio manganeso es más desordenada, lo cual se observa directamente en imágenes de microscopía de alta resolución <sup>(25)</sup> .

Por ello podemos decir que, aunque por un lado se espera que los efectos de dispersión múltiple estén siempre presentes y sean mayores cuando se tiene una muestra más gruesa; este efecto podría relacionarse con detalles estructurales de las muestras.

Otra característica de los patrones de difracción de cuasicristales es que cuando se toma un volumen dado y se va haciendo menor, los puntos van disminuyendo en intensidad, <sup>(24)</sup> comportamiento no observado en la difracción de cristales comunes y que por lo tanto no se puede relacionar con alguna característica conocida siendo particular de los cuasicristales.



Además, se sabe que para un punto en el patrón de difracción hay un pico que le corresponde en los espectros de alta resolución de rayos x <sup>(26)</sup>. Ya que los efectos de dispersión múltiple son menores en la difracción por rayos X, se sabe entonces que en los patrones de difracción de electrones, existen puntos que no corresponden a dispersión múltiple.

Es por esto que un análisis cuidadoso del comportamiento del patrón de difracción es necesario ya que puede aportar información valiosa y nueva para el estudio de estructuras desconocidas; hecho que fue la principal motivación para efectuar el presente estudio y porque además existen pocos antecedentes al respecto.

Por otro lado la química de estas aleaciones que forman estructuras cuasicristalinas se puede estudiar haciendo un análisis <sup>(27)</sup> de acuerdo a las reglas de Humme-Rothery que han servido como base para estudiar diversos tipos de aleaciones.

En primer lugar, la diferencia en electronegatividad entre los elementos constituyentes, para este tipo de fases y en particular para esta aleación, no juega en este caso un papel determinante ya que es cero para Al-Mn y por otro lado la relación de tamaños atómicos ha dado como resultado que los átomos de soluto mayores formen fases icosaédricas con muy poca estabilidad.

Mientras que, por otra parte, los estudios de la concentración de electrones de valencia en esta aleación, sugieren <sup>(28)</sup> que las brechas energéticas en la estructura de bandas electrónicas creadas por pseudo zonas de Brillouin pueden ser importantes para estabilizar la fase icosaédrica.

Desde otro punto de vista el tipo de estructura puede favorecer o ayudar a la comprensión de la formación de la fase cuasicristalina; así, muchos compuestos de boro tienen celdas unitarias romboédricas con  $\alpha = 65.5^\circ$ , valor que está muy cercano al ángulo del rombo agudo en el patrón de Penrose, por lo que se ha sugerido, que las fases cuasicristalinas se forman con relativa facilidad en compuestos que contienen boro<sup>(29)</sup>. Para este caso se han reportado fases cuasicristalinas para  $Al_{13}Mn_4B_5$  & at.

Otro tipo de estructuras interesantes son las que tienen un número de coordinación 12, que corresponde a un icosaedro. Se propone que las fases de las aleaciones que contengan una alta proporción de poliedros que contengan coordinación icosaédrica pueden formar este tipo de fases cuando son sometidas a procesos de enfriamiento rápido.

Las aleaciones representativas con esta característica son las fases de Frank -Kasper y fases relacionadas; y se ha tenido éxito en la obtención de aleaciones de  $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ <sup>(5)</sup> y las aleaciones relacionadas:  $Mg_{32}(Al,Zn,Cu)_{49}$ <sup>(5)</sup> y  $Mg_4CuAl_6$ <sup>(6)</sup> por lo cual se puede pensar que las aleaciones que posean una estructura de este tipo puedan también formar fácilmente aleaciones cuasicristalinas.

Por otra parte en diversos estudios experimentales se ha observado que la estabilidad de la fase en los metales de transición está relacionada con la concentración de electrones en el nivel d. Se ha observado que la estabilidad disminuye cuando aumenta la concentración de electrones 3d<sup>(31)</sup>.

Se ha reportado que la adición de silicio a las aleaciones de Al-Mn mejora la estabilidad de la fase icosaédrica <sup>(32)</sup> debido a que el tamaño efectivo del átomo de aluminio disminuye frente a pequeñas adiciones de silicio, mientras que la adición de Germanio aumenta el tamaño promedio mostrando una disminución en la estabilidad de la fase icosaédrica <sup>(33)</sup>.

Otra observación empírica importante es que las fases cuasicristalinas se forman en sistemas en que existe una cascada de compuestos peritéticos <sup>(34)</sup>; ejemplos son las aleaciones Al-Mn <sup>(1)</sup> y Al-Co <sup>(35)</sup>.

Por último es importante recalcar que las aleaciones cuasicristalinas se forman sólo en un intervalo estrecho de velocidades de enfriamiento, por lo que se hace necesario efectuar estudios detallados de la transformación de estas fases con la temperatura y el tiempo

BIBLIOGRAFIA

- (1) Schetchman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn , *Phy. Rev. Lett.* 53 , 1951 (1984).
- (2) *Quasycrystals The State of the Art, Directions in Condensed Matter Physics Vol 11* Editors D. P. Vincenzo P. J. Steinhardt World Scientific 1991, p. 2
- (3) P. Guyot and M. Audler, *Phil. Mag.* B52 L15 (1989).
- (4) P. A. Bancel and P. A. Helney, *Phys. Reev. Lett.* 55, 2324 (1985).
- (5) R. Ramachandrarao and G. V Sastry, 25, L225 (1985).
- (6) Mukhopadhyay, G. N. Subbana, S. Rangnatharo and K. Chattopaadhyay, *Scripta Met.* 50, 525 (1985).
- (7) Sainfort, B. Dubost and A. Dubus, *C. R. Acad. Sci. Paris* 301, 689 (1985).
- (8) S. J. Poon, A. J. Drehman and K. R. Lawless, *Phys. Rev. Lett* 55 2324 (1985).
- (9) Z. Zhang, H. Q. Ye and K. >H. Kuo, *Phil. Mag.* A52, 149 (1985).
- (10) L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1461 (1985).
- (11) G. V. S. Sastry and C. Suryanarayana, *Scripta Met.* 20 1359 (1986).
- (12) K.K. Fung, C. Y. Yang, Y. K. Zhou, J.G. Zhao, W. S. Zhan an B. *Phys. Rev. Lett.* 56, 191 (1986).
- (13) J. Reyes Gasga, R. Hernández and M. J. Yacamán *Scripta Metallurgica et Materiala* 30 No.9 325-330 (1991).
- (14) B. Dubost, J. M. Lang, M. Tanaka, P. Salfort and M. Audier, *Nature* 324, 48 (1986)

- (15) The Physics of Quasicrystals Editors Paul J. Steinhard, Stellan Ostlund World Scientific 1987. p. 12.
- (16) Quasicrystals The State of the Art, Directions in Condensed Matter Physics Vol 11 Editors D. P. Vincenzo P. J. Steinhardt World Scientific 1991 p 3.
- (17) Linus Pauling Nature 317 5i2 (1985).
- (18) J. E. S. Socolar and P. J. Steinhardt Phys. Rev. B34, 617-647 (1986)
- (19) Peter W. Stephens and Alan I. Goldman, Phys. Review Letters 56, 1168 (1986).
- (20) Quasicrystals The State of the Art, Directions in Condensed Matter Physics Vol 11 Editors D. P. Vincenzo P. J. Steinhardt World Scientific 1991 p. 95
- (21) A. Katz and M. Duneau J. Physique 47, 181-196(1986).
- (22) P. Kramer and R. Neri, Acta Crist. A40, 580-587, (1984).
- (23) P. Bak, Phys. Rev. Lett 54, 1517-1519 (1985).
- (24) V. Elser. Phys. Rev B22 4897-4898 (1985).
- (25) T. C. Lubensky, Joahua E. S. Socolar, Pal J. Steinhardt, Peter A. Bancel and Paul Heiney Phys. Rev. Lett. 57, 1440-1443 (1986).
- (26) Peter A. Bancel and Paul A. Heiney and Peter W. Stephens, Alan I. Goldman and Paul M. Horn 54 2422-25 (1985).
- (27) Rapidly Solidified Metals T. R. Anantharaman, C. Suryanarayana TRANS TECH PUBLICATIONS USA 1987 p.126
- (28) F. A. Bancel and P. A. Heiney, Phys. Rev. B., 33B (1986) 7917
- (29) A. A. Berezeln, Nature, 314 (1985) 500.
- (30) R. A. Dunlap and K. Dini, J. Phys. F. Metal Phys., 16 (1986) p. 11.

- (31) C. Suryanarayana and Jyothi Menon, *Scripta Met.*, 21 (1987) 459.
- (32) C. H. Chen and H. S. Chen, *Phys. Rev B*, 33B (1986) 2814.
- (33) R. J. Schaefer, *Scripta Met.* 20 (1986) 1187.
- (34) J. C. Phillips, *J. Mater. Res.*, 1 (1986) 2814.
- (35) C. Suryanarayana and Jyothy Menon, *Scripta Met.*, 21 (1987) 459.

## PARTE EXPERIMENTAL

## CAPITULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 INTRODUCCION

Actualmente se pueden producir un sin número de aleaciones metaestables, es decir, de estructuras que se encuentran configuracionalmente congeladas, las cuales ya eran objeto de estudio dentro de las técnicas tradicionales de la metalurgia.

Debido al desarrollo de diversas técnicas como en las que se efectúa un enfriamiento rápido del fundido (o técnicas en las que se obtienen nuevas fases por condensación de materiales) es posible introducir cambios estructurales muy particulares en los materiales de tal modo que la aplicación de esta tecnología permite hablar de "ingeniería ultramolecular" de los materiales<sup>(1)</sup>.

Dentro de las métodos que forman estructuras nuevas por enfriamiento rápido del líquido sobre un sustrato se encuentra el proceso CBMS<sup>(2)</sup>; método que permite, por medio del fenómeno de solidificación rápida inherente, obtener materiales vítreos, aleaciones con estructuras altamente refinadas, materiales metaestables que también presentan estas estructuras refinadas<sup>(3)</sup>, materiales compuestos o bien por combinación de todos estos métodos con las técnicas metalúrgicas convencionales obtener materiales con propiedades mejoradas.



## 2.2 TECNICAS DE FORMACION

Las técnicas de enfriamiento rápido de un material dan lugar a un sobreenfriamiento en el líquido y un avance rápido del frente de solidificación, por lo que hay una nucleación homogénea abundante y efectos microestructurales como: pequeño tamaño de grano, microsegregación a escala fina, extensión del límite de solubilidad de los elementos aleantes<sup>(3)</sup>. Estos efectos contribuyen a mejorar notablemente las propiedades de las aleaciones como las propiedades mecánicas, eléctricas, resistencia a la corrosión, a la temperatura, etc.

Existe un gran número de técnicas para obtener tales estructuras, por ejemplo: enfriamiento del material fundido, depósito de vapor caliente, obtención de materiales por bombardeo iónico (sputtering), depósito químico de vapor, depósito electrolítico; depósito sin electricidad, irradiación por electrones o iones, implantación de iones o inclusive aplicación rápida de presión.

En las técnicas que hacen uso de haces de iones o implantación de iones los mecanismos que dan lugar a la formación de las fases metaestables son muy diferentes, ya que la energía se deposita por medio de colisiones elásticas que mantienen a los átomos en movimiento o bien se transfiere a los fonones y a los electrones mientras que en todos los otros métodos la energía se deposita principalmente en forma de calor y se puede aplicar, aunque en forma compleja, la termodinámica de equilibrio<sup>(4)</sup>.

Las características de los diferentes métodos<sup>(5)</sup> se presentan a continuación en un cuadro muy descriptivo.

METAL FUNDIDO	ENFRIADO POR	PROCESO DE SOLIDIFICACION RAPIDA.
gotitas	gas	<p>1.-Proceso de atomizacion. Velocidad de solidificación rápida(RSR). Proceso de electrodo rotatorio.</p> <p>2.- Atomizacion con agua.</p> <p>3.- Cañon de Duwez, Deposito controlado de spray (CSD).Enfriamiento de cintas en el metodo de haz de electrones.</p>
forma cilindrica	liquido	<p>4.- Método Taylor para la obtencion de alambres. (FFMS).</p> <p>5.- (FFMS) en formacion de listones por enfriamiento en agua.</p> <p>6.- Extraccion del fundido, extraccion del fundido por gota pendiente.</p>
listones	sólido	<p>7.- Obtencion de listones, obtencion de cintas, dragado del fundido, o por derrame del fundido</p>

#### CUADRO 1

#### TECNICAS PARA LA OBTENCION DE MATERIALES METAESTABLES.

Los métodos que involucran un enfriamiento del líquido son de los más usados ya que son más accesibles desde el punto de vista de cantidad de material y recursos para la producción. En este tipo de métodos una condición es que una sección suficientemente delgada del material liberado haga un buen contacto con un material que sirve como superficie de enfriamiento y la segunda es que el material que va a enfriar disipe rápidamente el calor. En el cuadro que se presenta a continuación se exponen las diferentes técnicas que poseen estas características.

<u>RUTA</u>			<u>PRODUCTO</u>	<u>PROCESO</u>	
	localmente fundida	COTAS	PARTICULAS ESFERICAS	ATOMIZACION	S
	localmente fundida y fragmentos	Impacto en frio	DEPOSITO DE CAPAS.	DEPOSITO DE LIQUIDO FINO	P R A Y
	fragmentos		ALANCRE REDONDO, TIRAS PLANAS	PROCESO DE TAYLOR	D L O Q
FLUJO	estabiliza	temperatura ambiente			U E
FUNDIDO		choque en frio	LISTONES TIRAS ANCHAS DEPOSITO DE CAPAS.	CONS	F R I O
	crisol abierto	disco rotatorio	FIBRAS REDONDAS O ELONGADAS	EXTRACCION DEL FUNDIDO	
	BARRA SOLIDA o alambre o polvo	localmente fundida en contacto con disco			
		localmente fundida en contacto con disco rotatorio.	SUPERFICIES TRATADAS O DEPOSITO DE CAPAS.	LASER O HACES	S U P E R F I C I E S

## CUADRO 2

### TECNICAS QUE INVOLUCRAM ENFRIAMIENTO DEL LIQUIDO

### 2.3 CARACTERISTICAS GENERALES DEL PROCESO ELEGIDO: ENFRIAMIENTO RAPIDO SOBRE UN BLOQUE FRIO. (ERBF).

Existen diversas aproximaciones para describir el proceso de ERBF, cuya descripción es difícil debido a que existe simultáneamente una transferencia de masa y de calor. Se puede considerar entonces que la formación ha de ser controlada por mecanismos de transporte o por parámetros energéticos <sup>(6)</sup>. Cuando se considera que el transporte es el mecanismo determinante, éste puede referirse a transporte térmico a transporte de momento o bien a regímenes hidrodinámico y térmico acoplados.

Existen modelos matemáticos que describen el proceso basados en la propagación de una capa frontera térmica o una capa frontera asociada a la propagación del momento; condición que determina el grosor de los listones. Otros modelos más recientes consideran una capa frontera combinada ó parten del comportamiento de la viscosidad con la temperatura de la masa fundida <sup>(7)</sup>.

Todos logran en alguna medida explicar los resultados obtenidos, sin embargo, aún no existe un modelo físico consistente que describa los parámetros de formación dada la naturaleza tan compleja del método.

Por otra parte, se han hecho un gran número de estudios empíricos del proceso donde se han correlacionado las dimensiones de la cinta con las variables involucradas. Aplicando la ecuación de Bernoulli para la velocidad del material líquido a la salida del crisol se puede obtener una ecuación que relacione las dimensiones de la cinta con la presión y la velocidad del disco de rotación <sup>(8)</sup>.

A partir de las dimensiones de las cintas obtenidas, se han desarrollado relaciones empíricas para éstas con la velocidad del flujo volumétrico, la velocidad del disco, el diámetro del material fundido y el ángulo de incidencia<sup>(9,10)</sup> .

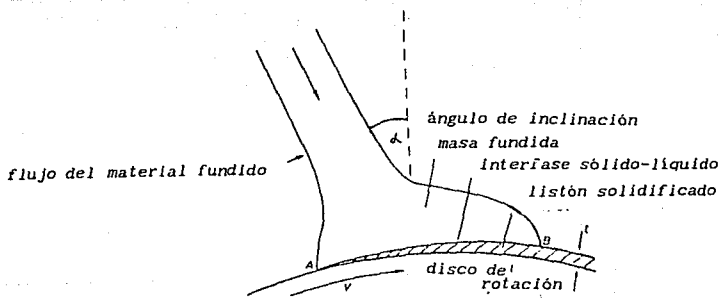
Asimismo se han estudiado las dimensiones de la cinta en función de la presión de inyección, la temperatura del fundido y la velocidad angular del disco manteniendo todos los demás parámetros constantes<sup>(11)</sup> .

Por otro lado se hizo un estudio por fotografía a alta velocidad de el proceso de enfriamiento rápido. Se observó que la masa fundida que se deposita sobre el disco al ser expelida la aleación del crisol que contiene la aleación fundida, muestra poca variación en su forma. Esta masa se extiende un poco más cuando se inclina el crisol y no cambia su forma macroscópica absorbiendo muchas de las fluctuaciones del flujo, las cuales son pequeñas en amplitud y de alta frecuencia, otra observación importante que pudo hacerse es que debe ejercerse una presión adecuada para obtener la forma estable de esta masa ya que de lo contrario solo se forman pequeñas gotas de aleación fundida en lugar de cintas<sup>(14)</sup> .

## 2.4 DESCRIPCION DEL METODO CBMS.

El método se basa en el enfriamiento rápido de la aleación líquida al ser expelida por un disco de cobre que gira a gran velocidad. Aleación previamente fundida, por calentamiento por inducción la cual se inyecta sobre un disco de alta conductividad térmica que gira a gran velocidad aproximadamente 3000 r.p.m. y que puede estar enfriado por algún fluido<sup>(12)</sup> ; la inyección se hace con gas inerte y de preferencia el proceso se efectúa en una cámara al vacío (ver figura 2).

Al ser fundida la aleación que se encuentra dentro de un crisol adecuado se expelle hacia el disco formando una pequeña masa. Es a partir de la parte de material de esta pequeña masa, que está en contacto con el disco girando a gran velocidad, que se desprende la cinta. A continuación se presenta un esquema donde se definen estas condiciones<sup>(13)</sup> .



**FIGURA 1**  
**REPRESENTACION DE LAS VARIABLES EN UN EXPERIMENTO DE CBMS**



#### 2.4.1 Montaje del sistema

El sistema implementado está formado por una cámara de acrílico con una entrada circular; todo el equipo quedó encerrado en esta cámara; al efectuar los experimentos la caja se cierra y se deja fluir gas argón, ya que se pensó trabajar en una atmósfera de gas inerte aunque no a presión sino simplemente dejar fluir gas. Las características del equipo empleado se pueden observar en la figura 2.

Además durante los experimentos siempre salen pedazos de metal caliente en todas direcciones y el tener la cámara evita el contacto con éste y permite recolectar el material obtenido, otra ventaja de usar esta caja es que se puede observar con relativa facilidad el material que esta siendo calentado y el momento en que sale la cinta.

Esta cámara tiene además una entrada lateral para la espira de calentamiento por inducción a unos 20 o 25 cm. de la pared.

En la parte superior se hizo otra entrada para un dispositivo que sostiene el crisol y que es móvil; este dispositivo lleva además en la parte de arriba una entrada de gas.

Para efectuar el enfriamiento se seleccionó trabajar con un disco de cobre; con el cual se alcanza una buena velocidad de enfriamiento ya que ésta depende directamente del tipo de material de que esté hecho el disco y de la velocidad con que éste extraiga calor<sup>(10)</sup>. Esto será mejor si es posible girar el disco a la mayor velocidad posible pero cuidando al mismo tiempo que no se pierda ni la estabilidad de las partes ni la del proceso en sí.

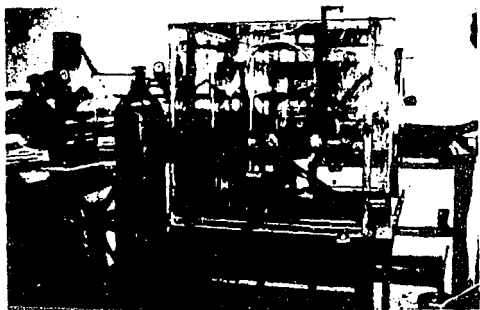


FIGURA 2

Fotografía donde se aprecian los distintos elementos del sistema. Atrás, el horno de inducción. Dentro de la cámara de acrílico el sistema para sostener el crisol, el disco de cobre y el sistema mecánico. Afuera, tanques de gas para controlar la expulsión.

Posteriormente, dado el volumen de la caja, se decidió usar un dispositivo que permitiera tener una atmósfera de gas raro en forma local<sup>(15)</sup>. Esta modificación influye además directamente sobre el proceso, ya que está reportado<sup>(16)</sup> que la capa frontera o capa límite ejerce efecto sobre la calidad de la cinta pues inyecta burbujas de gas a lo largo de la interfase material líquido-disco debido a que las moléculas de gas se mueven con la misma velocidad que el disco dando lugar a fricción entre ellas lo que además da lugar a que se presenten bordes irregulares en las cintas, lo cual no sucede cuando se trabaja en atmósfera de gas inerte.

Además empleando un gas inerte se disminuye la variación en el coeficiente Newtoniano de enfriamiento lo cual es importante ya que éste influye directamente en la microestructura que se desarrolla y en las dimensiones de la cinta<sup>(17)</sup>.

Se puede entonces disminuir la presión final generada en la base de la masa líquida fundida por la capa gaseosa frontera sobre el disco, ya que si su valor está dado por:

$$P = P_{amb} + 1/2 \rho_g V_R^2$$

donde  $P_{amb}$  es la presión de gas ambiente,  $\rho_g$  densidad del gas ambiente y  $V_R$  velocidad superficial del disco, es posible disminuir la presión  $P$  en la base de la masa líquida empleando un gas de baja densidad, disminuyendo la presión ambiental o usando un gas de bajo peso atómico como helio. Por tal motivo se usó el dispositivo mencionado que provee una atmósfera local de gas helio que además de eliminar el polvo y los productos de reacción elimina los problemas de atrapamiento de burbujas de aire.

## 2.5 Calentamiento por inducción de los metales.

Como primer paso para efectuar el calentamiento por inducción; es necesario conocer las condiciones en que hay un acoplamiento óptimo de la carga con la espira de inducción con el fin de obtener el máximo calentamiento. Esto se logra variando la corriente de placa y de rejilla tratando de obtener al mismo tiempo una potencia de salida máxima del horno. Para ello es necesario ir cambiando el número de vueltas para lograr tener la misma inductancia en la espira de inducción y en la espira de calentamiento que rodea a la masa que va a ser calentada; esto se puede hacer con una medición de dichas inductancias con el equipo adecuado, o bien en forma empírica.

Por otra parte, para lograr el máximo aprovechamiento del calor que se genera en los crisoles de grafito, el cual es un material que permite por conducción calentar los metales que contiene el crisol, lo ideal es mantener éste lo más cercano a la espira de calentamiento.

El sistema en que se forma la aleación consta de un crisol de cuarzo dentro de un crisol de grafito; de este modo se tiene un aprovechamiento máximo del calor generado por inducción. Como ya se mencionó, el grafito es un buen conductor de calor y al mismo tiempo que se calienta transmite su calor a los elementos, que a su vez también se calientan por corrientes generadas por el campo magnético de alta frecuencia (corrientes de "eddy").

Este sistema se tiene sobre una base y encerrado en un tubo de cuarzo cerrado, en el cual se puede dejar fluir gas inerte. Además, antes de realizar las fusiones se deja de gasificar los crisoles de grafito y se mantienen después en una mufla con una temperatura de aproximadamente 100°C.

En la aleación  $Fe_{79}B_{16}Si_5$  cada uno de los elementos tiene un punto de fusión superior a los  $1300^{\circ}C$ , por lo que formar la aleación resultó un proceso tardado; En primer lugar se sinterizaron los polvos de los elementos comprimidos a altas presiones y calentando a  $900^{\circ}C$  en un sistema con flujo de hidrógeno seco. Por medio de la sinterización es posible empezar a difundir los elementos y favorecer la formación y crecimiento de granos que contiene los diferentes elementos. Posteriormente este material se calienta en el el horno de inducción por medio del sistema descrito y por medio de un pirómetro óptico se determinaba la temperatura alcanzada.

Se determinó que para 3g había un calentamiento uniforme. Como ya se mencionó, se debía alcanzar la temperatura de fusión del componente que estuviera en mayor cantidad para poder tener una reacción con los otros elementos y al mismo tiempo que se iba formando la aleación era menor la temperatura requerida para tener fundida la mezcla. Esto se determinaba por medio del pirómetro ya que cambiaba la apariencia cuando el material estaba completamente fundido. El enfriamiento se efectuaba quitando la potencia al horno y una vez solidificada la aleación se observaba que se había formado una gota. Se volvía a fundir la aleación haciendo las mismas observaciones hasta 3 o 4 veces para mejorar su formación; como se mencionó el criterio para decir que se habían aleado los elementos era ver que con calentamientos sucesivos era posible tener la aleación líquida a una determinada temperatura. Casi instantáneamente se obtiene una temperatura de  $900^{\circ}C$  y después en 5 o 10 minutos más se logra tener la aleación líquida.

Además, debido a que las corrientes "eddy" producidas por el campo alterno magnético de alta frecuencia se producen en remolino; éstas hacen el efecto de mezclado, aunque cuando se calienta una gran masa es necesario introducir un mecanismo de agitación para homogeneizar la aleación.

Otra aleación estudiada fue la  $Al_{50}Mn_{20}Ni_{30}$ , la cual se encapsuló en un tubo de cuarzo al vacío ya que el manganeso se oxida fácilmente. Se le dió un tratamiento térmico y después se fundió por inducción. Esta operación sólo se realizó dos veces ya que se empezó a presentar reacción de los elementos con la cápsula de cuarzo, lo cual aunque era de esperarse se tuvo que hacer en este material.

Se debe mencionar aquí que finalmente decidimos hacer un estudio cuidadoso de las cintas obtenidas con esta última aleación ya que mostró ser altamente quebradiza, a diferencia de las cintas obtenidas de  $FeBSi$  que fueron muy maleables, por lo que se pensó que probablemente se debiera al efecto de cristalización, que se sabía pudieran ser cuasicristales.

## 2.6 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA OBTENCION DE LAS CINTAS.

### 2.6.1 Determinación de las variables del proceso.

A continuación se presenta el estudio de las variables que se podían controlar con la infraestructura disponible.

Se mencionan en cada caso, en forma paralela los experimentos realizados y las condiciones finales que resultan exitosas para la obtención de cintas metálicas.

#### 2.6.1.1. Forma del crisol

En algunos trabajos se reporta el efecto de la boquilla del crisol ya que su geometría influye en la velocidad y tipo de flujo para dar una masa estable en contacto con el disco. Se recomienda para ello, usar una boquilla convergente con un diámetro de  $0.02 R_w$ ,  $R_w$  es el número de Reynolds a la salida de la boquilla y longitud mayor que dos veces el diámetro del flujo para evitar la contracción del mismo. Es también importante mantener constante el nivel de la aleación dentro del crisol, lo cual reporta da lugar a cintas uniformes<sup>(19)</sup>.

En este trabajo para efectuar las pruebas de formación de cintas se usaron crisoles de cuarzo, material adecuado para observar cuando el material está completamente fundido, que además resiste las altas temperaturas de fusión de las aleaciones y es relativamente poco reactivo.

Los crisoles se elaboraron siempre de la misma forma por calentamiento de la parte media de un tubo de cuarzo de 12 mm de diámetro exterior que se alarga, se corta y se pule en la punta hasta tener un diámetro adecuado de más de 0.5 mm

Por otro lado, se encontró en los primeros estudios que emplean éste método<sup>(14)</sup> que el área de las cintas dependerá del diámetro del orificio del crisol; entre mayor sea éste es posible obtener cintas más anchas.

Al salir más material aumenta la probabilidad de que no se pueda enfriar tan eficientemente por lo que el orificio no puede ser tan grande como 1 mm debido a que experimentalmente se ve que con éste sale un demasiado material y el tamaño mínimo no puede ser menor a 0.5 mm pues se observó que se tapa el crisol.

Estos crisoles que contienen la aleación tienen una salida de forma redonda de 0.3 mm o de boquilla con una salida de 0.5 mm de diámetro.

#### 2.6.1.2 Distancia al disco.

Se seleccionó 1 mm de distancia del crisol al disco, éste parámetro queda determinado a ser el mínimo posible, una vez que se selecciona el ángulo de trabajo ya que debe permitirse la continuidad del flujo a esta distancia y además no se debe enfriar la aleación.

#### 2.6.1.3 Disco de enfriamiento.

Partimos del deseo de tener una máxima velocidad de enfriamiento, lo cual permitiría obtener una estructura amorfa. Por este motivo se trabajó con la máxima velocidad del disco, que en nuestro caso fue de 2820 rpm; pensamos que podíamos en principio fijar este a su máximo valor. Este disco debe mantenerse pulido y limpiarse en cada experimento<sup>(19,20)</sup>.



#### 2.6.1.4 Presión de inyección

Como ya se mencionó es necesario ejercer una presión para vencer la tensión superficial del fluido. Para ello se utiliza un gas inerte; en nuestro caso usamos argón el cual no es reactivo con los elementos de la aleación. La presión de inyección determina la cantidad de material liberado. El análisis de esta condición se hará más adelante tomando en cuenta el ángulo de incidencia del material lo cual influye directamente en el proceso.

Otra forma de hacer los experimentos es haciendo un cálculo de la variación de presión con la columna de material líquido<sup>(19)</sup> para diámetros del crisol bien definidos. En este caso se trabajó con muestras de 3 a 5 g y un equipo rudimentario para el control de la presión. Experimentalmente se trabajó con crisoles entre 0.5 y 0.8 mm de diámetro y empleando un manómetro con una escala entre 0 y 2 Kg/cm<sup>2</sup> colocado directamente a la salida del tanque de gas. Se obtuvo que la salida del material era para presiones entre 0.7 y 0.9 Kg/cm<sup>2</sup>

#### 2.6.1.5 Relación del ángulo de inyección

Con respecto al ángulo de trabajo se partió del hecho de que el ángulo de salida del material está íntimamente relacionado con la forma y la estabilidad del material fundido en contacto con el disco lo que da lugar a tener por un lado continuidad dentro del proceso y por otro afectará a la forma de la cinta.

Las relación entre las dimensiones: longitud (l) y ancho (w) de la masa líquida está dada por las fuerzas opuestas de tensión superficial y momento tangencial que actúan sobre ésta ; el momento tiende a aumentar l mientras que la tensión superficial tiende a mantener  $l/w = 1$  <sup>(13)</sup> .

Esta masa, que como ya se mencionó se forma partir del flujo volumétrico de material Q a través de la boquilla del crisol, donde el flujo a su vez es controlado por la presión de inyección y debe ser constante a través de todo el proceso. Q está definido por <sup>(20)</sup>

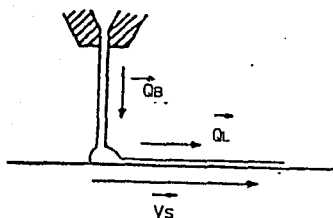
$$Q = A_R v$$

$$Q = w \bar{v}_s$$

donde  $A_R$  es el área de la sección transversal del listón,  $w$  y  $\bar{v}$  son el ancho y grosor de éste, respectivamente y  $v_s$  es la velocidad superficial del disco. De este flujo volumétrico Q se forma la cinta en la interfase sólido líquido a partir de un flujo  $Q_L$ , donde  $Q_L$  es el flujo de material hacia el listón.

Se consideró que es importante analizar el comportamiento del flujo dada su relación con la masa líquida; para lo cual se hace un análisis vectorial del mismo bajo dos condiciones posibles de trabajo  $\alpha=90^\circ$  y  $\alpha<90^\circ$ ; manteniendo todos los otros parámetros constantes lo cual se ilustra en la figura 3

$$\alpha = 90^\circ$$



$$\alpha < 90^\circ$$

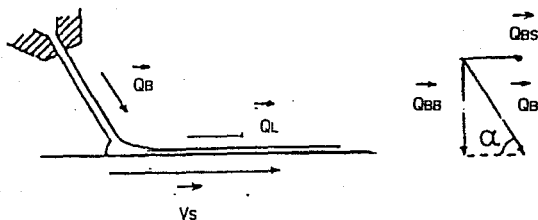


fig. 3

Representación esquemática del desdoblamiento del flujo volumétrico,  $Q_B$  ( $\alpha = 90^\circ$ ) en dos componentes para ( $\alpha < 90^\circ$ ).

$$Q_{BB} = Q_B \operatorname{sen} \alpha \quad \text{Y}$$

$$Q_{BS} = Q_B \operatorname{cos} \alpha$$

Para este caso,  $\alpha < 90^\circ$ , existe un ligero alargamiento del material fundido en contacto con el disco (20).

De acuerdo a este análisis, para una velocidad del disco fija y colocando el crisol a  $90^{\circ}$ , el ancho del listón depende principalmente de la velocidad de flujo vertical  $Q_B$  para una  $v_S$  dada, el grosor depende principalmente de la velocidad del sustrato  $v_S$ , que para estas condiciones es la velocidad de flujo horizontal de material hacia el listón.

Para la masa fundida predomina la fuerza de tensión superficial por lo que la tendencia es la de formar principalmente pequeñas gotitas.

Colocando el crisol a ángulos menores de  $90^{\circ}$  la masa fundida ya tiene un momento tangencial, su longitud aumenta y por lo tanto hay un mejor contacto con el disco, por lo que es más estable. Al mismo tiempo el flujo de material hacia el listón  $Q_L$ , es más suave y la cinta es más uniforme en sus secciones transversal y longitudinal. El ancho depende principalmente de la componente normal de la velocidad de flujo  $Q_{BB} = Q_B \sin \alpha$  y se reduce por un factor  $\sin \alpha$  comparado con el ancho obtenido en la condición  $\alpha = 90^{\circ}$ .

Por otro lado, el grosor aumenta debido al aumento de la longitud de la masa fundida y por lo tanto el valor de la componente del flujo hacia dentro del crisol  $Q_{BL}$  es igual a  $Q_B \cos \alpha$ .

## 2.6 REALIZACION DE LOS EXPERIMENTOS.

Al conocer estas características, nuestro sistema se trabajó de tal manera que al inclinar el crisol y dejarlo a una distancia de 1 mm del disco se estuviera en la posición más lejana del punto de desprendimiento de la cinta de acuerdo a la figura 3. Se desprende del análisis hecho, que de esta forma se logra tener una masa líquida estable. Los ángulos con los cuales se trabajó fue de  $75^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ , empleando siempre la velocidad máxima del disco y cuidando de que la espira calentara la salida del crisol para evitar que se tapara por enfriamientos desiguales. Al fundirse la aleación se ejerce la presión necesaria para expeler el material fundido.

Una vez que se coloca el crisol en esta posición se hace girar el disco a la velocidad deseada, se deja fluir un poco de gas argón y se comienza el calentamiento cerrando el flujo de gas pero manteniendo el tanque de gas abierto para poder aplicar la presión deseada al encontrarse la aleación completamente fundida.

En los primeros experimentos nos dimos cuenta que si la geometría adoptada para el crisol, o su colocación no son adecuadas no sucede nada o hay oxidación o formación de pedazos de cinta y pequeñas gotas de material fundido. Las condiciones del experimento se muestran en el cuadro A.

### 2.6.1 Resultados

Bajo las condiciones mostradas en el cuadro 3 es posible formar cintas metálicas. Las cintas formadas bajo estas condiciones y con este aparato se muestran en la figura 4. La cinta obtenida corresponde a la aleación  $Fe_{79}B_{16}Si_5$ ; en este caso no se esquematiza la formación de las cintas de  $Al_{80}Mn_{20}$  porque son sumamente quebradizas; debo mencionar que de estos dos tipos de cintas sólo se hizo un estudio microscópico exhaustivo de las cintas de la segunda aleación mencionada.

Los valores las variables de trabajo fijas mostrados en el cuadro 3 valores se determinaron después de varias pruebas y del estudio cuidadoso de la literatura mencionada.

CUADRO 3

Diámetro del orificio	Distancia al disco	Velocidad	ángulo	presión
0.6 mm	1 mm	2500 r.p.m.	75°	0.7 kg/cm <sup>2</sup>

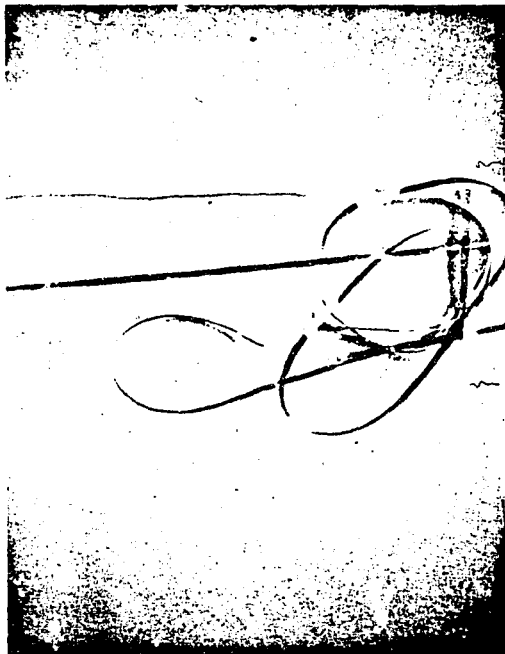


FIGURA 4

Cintas obtenidas de 20 mm. de ancho y grosor promedio 40  $\mu$ m



## BIBLIOGRAFIA

- (1) D. Turnbull, Metallurgical Transactions A 12A (1981) p.695.
- (2) Luborsky, F. E. "Amorphous Metallic Alloys" Butterworths Monographs in Materials, Wellington (1983).
- (3) R. W. Cahn, P. Haasen Physical Metallurgy Part II North Holland Physics Publishing Tokyo, (1983).
- (4) Metastable Alloys Preparation and Properties K. Samwer, M. von Allmen, J. Bottiger B. Strizker editors European Materials Research Society Symposia Proceedings 4 North Holland Tokyo, (1989).
- (5) T. R. Anantharaman, C. Suryanarayana "Rapidly Solidified Metals" Trans Tech. Publications, USA (1987).
- (6) Metallic Glasses, American Society for Metals Papers presented at a Seminar september 18 and 19, 1976, USA, (1978).
- (7) Den Deccker, P. and Dreviers in "Metallic Glasses: Science and Technology, vol 1, p 181, Budapest Hungary (1980).
- (8) H.H. Liebermann and C. D. Graham Jr. (IIE Transactions on Magnetics vol MAG-12 no. 6 (1976).
- (9) S. Takayama and T. Oi J. Appl. Phys. 50 (7) Julio (1979).
- (10) H. H. Liebermann Materials Science and Engineering 43, (1980) 203-210.
- (11) S. Takayama and T. Oi, J. Appl. Phys. 50 (1979) 4962-4965.
- (12) D. Pavuna and D. Hainsworth, Journal of Non-Crystalline Solids 37 (1980) 417-422.
- (13) H. H. Hilman and H. R. Hilzinger Rapidly Quenched Metals III vol I, (The Metals Society, London, 1978), p. 22.
- (14) John L. Walter Rapidly Quenched Metals III vol I, (The Metals Society, London 1978), p. 30.
- (15) D. Pavuna, J. Non Crystalline Sol. 37 (1980) 133.
- (16) H. H. Liebermann Rapidly Quenched Metals III vol I, (The Metals Society, London 1978), p 34-35.



- (17) T. R. Anthony and H. E. Cline J. Appl. Phys. 50 (1) (1979) p. 245.
- (18) T. R. Anthony and H. E. Cline J. Appl. Phys. 49 (2) February (1978).
- (19) H. H. Liebermann, J. Appl. Phys vol 50 No. 11 (1979), 6775.
- (20) D. Pavuna, J. Mat. Sci. 16, (1981) 2419-2433.

## RESULTADOS Y DISCUSION

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSION DE LA CARACTERIZACION DE LAS CINTAS CUASICRISTALINAS.

#### 3.1 ANALISIS DE LA COMPOSICION

Para las muestra de Al-Mn se hizo un estudio de la composición por emisión de rayos X empleando una microsonda electrónica. En este análisis se mide la intensidad y longitud de onda de la radiación característica del sólido cuando es excitado por un haz de electrones. La precisión de este tipo de análisis es de -1% para elementos con  $z > 12$ .<sup>(1)</sup>

La muestra posee una morfología granulosa homogénea que presenta en los bordes unos pequeños agregados, aunque no muy abundantes, que presentaban un contenido de silicio, de 2.74% en peso.

Después de analizar varios puntos, cuyos resultados se muestran en la tabla 1, se observa que la composición no mostró una variación de más del 2% tanto atómico como en peso, lo que nos da una composición en la que es posible la formación de la fase icosaédrica<sup>(2)</sup>  $Al_{74}Mn_{26}$  % peso cuando se efectúa un proceso de enfriamiento rápido.

Debemos mencionar que estudios microquímicos de la fase que dan una seguridad de 0.5 a 0.6% muestran una variación sistemática en la concentración analítica de manganeso desde 17.0 hasta 23.6% atómico de manganeso, lo que indica que la fase existe en un intervalo amplio de concentración del soluto.<sup>(3)</sup>

15.0Kv 35.0 grados

Elemento	K relación	Z	A	F	%at	%peso
Al-K	0.748	0.975	1.275	1.0	85.33	74.06
Mn-K	0.282	1.098	1.009		14.67	25.94

15.0Kv 35.0 grados

Elemento	K relación	Z	A	F	%at	%peso
Al-K	0.702	0.974	1.289	1.0	84.46	72.74
Mn-K	0.298	1.096	1.009	1.0	15.54	27.26

15.0Kv 35.0 grados

Elemento	K relación	Z	A	F	%at	%peso
Al-K	0.722	0.975	1.271	1.0	85.42	74.31
Mn-K	0.277	1.099	1.009	1.0	14.42	25.55
Si-K	0.001	0.948	2.152	1.0	0.15	0.14

TABLA 1

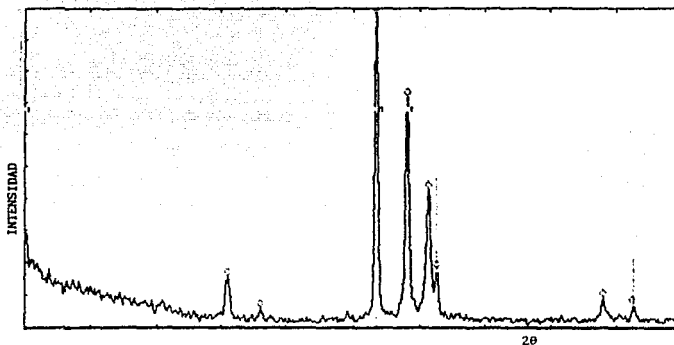
ANALISIS DE LA COMPOSICION POR EMISION DE RAYOS X

### 3.2 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

El campo eléctrico de los rayos X interactúa con las nubes electrónicas de los átomos. Debido a su longitud de onda más corta los rayos X dispersados por átomos adyacentes en cristales pueden interferir de tal modo que el efecto de difracción llega a ser muy importante. El patrón de difracción producido dice, por tanto, mucho acerca del arreglo interno del cristal.

Ya que asociado al patrón atómico tridimensional del cristal existe un patrón tridimensional de densidad electrónica, cuando un haz de rayos X incide sobre un arreglo de electrones cada electrón dispersa la radiación en todas direcciones y sólo cuando hay un reforzamiento, es decir, cuando las reflexiones o haces dispersados están en fase es cuando se observa un efecto de difracción.

El análisis de las fases formadas, por difracción de rayos X se realizó para la muestra en un difractómetro SIEMENS D500 empleando la radiación  $\text{CuK}\alpha$ . En nuestro caso, dado que no existe un modelo completamente definido se hizo una comparación de nuestros datos con los reportados en las tablas de la JCPS para la fase obtenida en condiciones de enfriamiento rápido (tabla II, <sup>(4)</sup>). El espectro obtenido se muestra en la figura 1.



REFLEXION	2θ	d	I <sub>rel</sub>	REFLEXION	2θ	d	I <sub>rel</sub>
1	22.981	3.8676	15.66	3	38.400	2.3427	100.00 ?
2	26.513	3.3598	6.00	4	41.582	2.1705	71.91
3	38.400	2.3427	100.00 ?	5	43.808	2.0653	42.89
4	41.582	2.1705	71.91	6	44.675	2.0272	18.06
5	43.808	2.0653	42.89	1	22.981	3.8676	15.66
6	44.675	2.0272	18.06	7	62.013	1.4956	9.01
7	62.013	1.4956	9.01	8	65.028	1.4334	7.09
8	65.028	1.4334	7.09	2	26.513	3.3598	6.00

Figura 1

Espectro de difracción de rayos X para la muestra de  $Al_{74}Mn_{16}$ .  
 Se señalan las reflexiones identificadas de acuerdo a la tabla  
 I<sup>(4)</sup>.

Al <sub>2</sub> Mn	d Å	Int	Md	d Å	Int	Md
Aluminio Manganeso	4.91	10				
	4.43	10				
	3.83	50				
	3.30	10				
	2.61	10				
	2.52	10				
	2.32	100				
	2.26	20				
	2.15	100				
	2.06	1000				
	2.01	50				
	1.49	20				
	1.42	50				
	1.27	50				
	1.22	50				
	1.17	20				
	1.10	10				
1.09	10					
1.07	10					
1.01	10					

TABLA 1

Se observó que la reflexión reportada con un 100% de intensidad coincide con la nuestra y también aparecen las reflexiones más importantes. Las reflexiones de menor intensidad no se pueden definir en los patrones obtenidos en este trabajo; una posible causa es que no se molió la muestra para hacer el análisis sino que se pegaron varias cintas. Decidimos hacer esto porque pensamos que moliéndola podríamos alterar la muestra. Se observaron además las reflexiones de aluminio que no reaccionó.

### 3.3 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

El análisis térmico diferencial nos ayudará a determinar las transiciones cristalinas que se dan en el material ya que paraya que para cualquier transición cristalina hay un cambio en el valor de entalpía. Estas variaciones energéticas se registran midiendo la diferencia de temperatura entre la muestra  $t_m$  y la temperatura de un material de referencia inerte  $t_r$  calentado a la misma temperatura. Si la muestra sufre algún proceso de transformación endotérmico la diferencia de temperatura será  $t_m < t_r$  lo cual corresponde a una absorción de energía y para el caso de  $t_r < t_m$  se estará dando un proceso con liberación de energía

Se efectuó el análisis térmico diferencial por medio de un aparato General V4.1C Dupont 2000, empleando una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno y velocidades de enfriamiento también de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en un intervalo de  $400-900^{\circ}\text{C}$  Se muestra el espectro obtenido en estas condiciones.



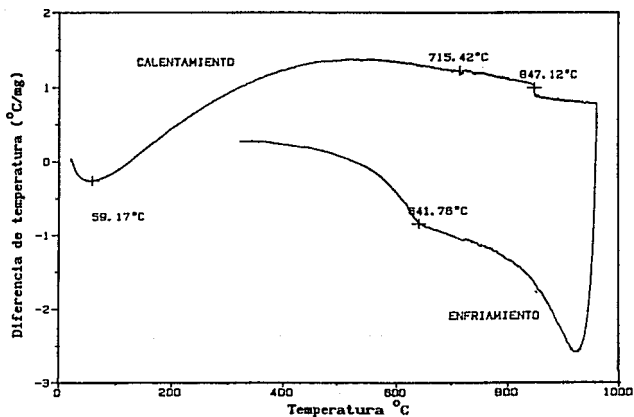


figura 2

Curva obtenida por análisis térmico diferencial para la muestra de Al Mn

En el análisis térmico diferencial fué posible identificar algunas transiciones de equilibrio en el intervalo de composición de  $Al_{80}Mn_{20}$  x atómico.

La reacción peritética  $L + \mu \longrightarrow Al_6Mn$

que está reportada se observa a  $705^{\circ}C$  durante el calentamiento y entre  $670^{\circ}C$  y  $690^{\circ}C$  durante el enfriamiento <sup>(5)</sup>

Las características de esta reacción son las siguientes: <sup>(5)</sup>

composicion de las fases Atómico de manganeso			$T^{\circ}C$	TIPO DE REACCION
2.4	19	14.2	750	peritectica

$\mu$  es una fase que sufre una reacción peritética a  $923^{\circ}C$ , la cual no pudimos observar ya que no se hizo el análisis hasta esa temperatura; pero sabemos que sí está presente porque se encuentra que  $\mu$  puede subsistir entre  $810^{\circ}C$  y  $850^{\circ}C$  y nosotros observamos una transición a  $850^{\circ}C$  que corresponde muy probablemente a esta fase.

El diagrama de equilibrio de fases para esta aleación se ilustra en el apéndice I.

### 3.4 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TERMICA DE LAS MUESTRAS.

Las muestras cuasicristalinas se sometieron a calentamiento y se estudiaron los cambios en la morfología por microscopía electrónica de transmisión. Los granos mostraron una tendencia a crecer conservando la morfología; en la gráfica 1 se muestra el cambio en la distribución de tamaño de los granos con el calentamiento, los granos son estables por debajo de 650°C.

No encontramos evidencia de un cambio de fase icosaédrica a fase T durante nuestros experimentos de calentamiento, esto se debe muy probablemente debido al tamaño tan pequeño de las regiones que la contienen desde el proceso de formación.

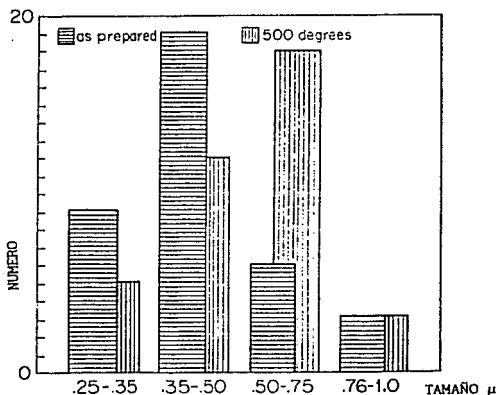


FIGURA 3  
GRAFICA DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE GRANOS CON LA TEMPERATURA

### 3.5 ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA.

Debemos mencionar que debido a que la fase icosaédrica se forma desde un 12.5 hasta un 25% atómico de manganeso la morfología que se observa es distinta para cada caso. En la micrografía de nuestra muestra se observaron crecimientos dendríticos de 2.0 micras de tamaño en promedio que presentan segregación de partículas finas en los mismos. Se observó además una banda de Aluminio, la cual se señala, y que probablemente se segregó en la forma que se aprecia en la foto debido a los gradientes de enfriamiento después de haberse formado el crecimiento dendrítico de la fase icosaédrica al no haber una cantidad suficiente de manganeso para reaccionar.



FIGURA 4

1.23  $\mu$

IMAGEN DE LA ESTRUCTURA DE LA FASE ICOSAEDRICA DONDE SE OBSERVAN CRECIMIENTOS DENDRITICOS EN UNA MATRIZ DE ALUMINIO PRESENTE ENTRE LOS GRANOS, SE OBSERVA ADEMAS UNA BANDA DE ALUMINIO SEGREGADO.

Con respecto a la microsegregación, podemos señalar algunos aspectos importantes. En principio se debe a que no hay un mezclado completo en la región interdendrítica lo que da lugar a un cambio en la apariencia de los brazos dendríticos, que muestran entonces diferentes espaciamentos. Debido al tiempo requerido para que exista difusión en el líquido se presenta agregación del material antes de que solidifique una sola fase estable; para lograr este último efecto se tendría que aumentar la velocidad de avance del frente de solidificación lo cual depende directamente del sobreenfriamiento cinético alcanzado en la aleación líquida.

Podemos mencionar que se han estudiado diversas formas<sup>(7)</sup> para expresar la función que define el sobreenfriamiento cinético. Esta función puede incluir variables como orientación del cristal, densidad de defectos, temperatura absoluta, etc. Las expresiones para esta función difieren básicamente en la forma de la función y la longitud del coeficiente de difusión empleado.

El estudio de estas funciones ayuda a explicar las estructuras observadas y son estudios que pueden ayudar a esclarecer la formación de las fases cuasicristalinas.

### 3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Los patrones de difracción proveen la información cristalográfica básica tal como la orientación de la muestra, las relaciones de orientación entre los cristales y la identificación cualitativa de fases. La seguridad del análisis del patrón de difracción depende por un lado de la certeza en las mediciones de los patrones de difracción obtenidos y por otro de factores relacionados con el microscopio y con las características de respuesta de la muestra como son: el factor de forma, la alineación del haz y divergencia del mismo, la presencia de defectos en la muestra, la curvatura de la esfera de reflexión, la orientación relativa de la muestra y la posibilidad de tener doble difracción durante los experimentos<sup>(9)</sup>.

La preparación de muestras para su estudio por microscopía electrónica de transmisión se hizo por medio de una pequeña celda en la cual se hace un ataque electroquímico usando una solución de 10% de ácido perclórico en etanol. El microscopio empleado fue un microscopio analítico JEOL 100 CX.

El estudio de pequeñas secciones en muestras tomadas al azar revela la existencia de distintas fases, aunque no muy abundantes. De éstas no se hizo un estudio por el momento. Por otra parte, se encontró una estructura dendrítica esferulítica con granos de aproximadamente 20  $\mu$  dentro de la cual se puede escoger una pequeña área para hacer el análisis de su patrón de difracción.

El primer patrón encontrado corresponde a un eje de rotación 5, en donde aparecen 10 puntos; se inclinó la muestra observando el cambio en el patrón de difracción y a 58.29° se encosferulítica trón de difracción de orden 2.

Otro de los ejes que resulta relativamente sencillo encontrar, es el eje de simetría 3 y por experimentos cuidadosos de inclinación es posible encontrar a  $36^{\circ}$  el patrón de difracción correspondiente un eje de simetría 2.

De este modo por medio de estudios repetidos se logró encontrar la relación estereográfica que guardan entre sí los patrones de difracción encontrados y que se muestran a continuación

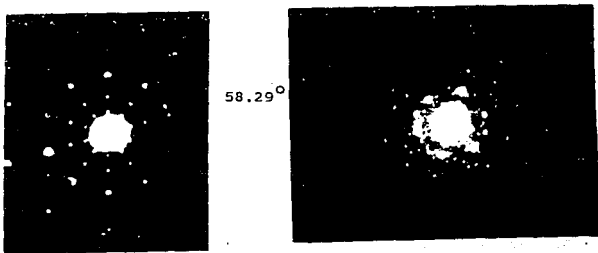


FIGURA 5

Se muestran los patrones de difracción encontrados en la fase estudiada, que muestran los 3 ejes de simetría de rotación y su relación estereográfica;  $\alpha$  = ángulo de inclinación con respecto al eje de rotación 5.

Los patrones de difracción de este tipo de fases presentan una serie de características importantes. Una de ellas es que se observan puntos de gran intensidad y puntos débiles. Es posible ver que no se encuentran repetidos periódicamente ni unos ni otros, lo cual corresponde a una característica de estructura incommensurada.

Al medir las distancias a las que aparecen los puntos brillantes se encuentra una distancia generadora  $\tau = 1 + 5 / 2$ . Las distancias a las que se encuentra cualquiera de estos puntos se puede definir por medio de varias potencias de  $\tau$ .

Podemos mencionar en este momento la importancia de los patrones de difracción encontrados ya que la presencia de ejes de simetría cinco es incompatible con la periodicidad. Cabe entonces preguntarse porqué existe difracción ya que esta característica está asociada con el hecho de que exista orden traslacional.

Una posibilidad es que el orden sea semejante al encontrado en los Patrones de Penrose cuya importancia como modelo estructural para las estructuras cuasicristalinas se mencionó en el Capítulo I.

Ampliando un poco la descripción del modelo, éste corresponde a una estructura matemática que por construcción tiene simetría rotacional de orden 5. Existe la forma de construir una figura con esta característica a partir de los arreglos locales de átomos y que estas figuras estén orientadas en forma equivalente en distintas partes de la estructura. es decir, si se marcan los cinco vectores que se señalan, se observa que el motivo se propaga en las direcciones marcadas por éstos. Los teselados de Penrose poseen entonces orden rotacional perfecto aunque aperiódico.



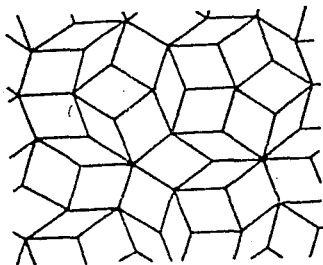


figura 6

Patrón de Penrose donde se observan arreglos que le confieren simetría rotacional de orden 5.

El patrón mostrado representa sólo un modelo particular de una posible estructura cuasicristalina pero se ha seleccionado aquí porque resulta muy ilustrativo.

### 3.7 EXPERIMENTOS DE DIFRACCION ELECTRONICA

Se decidió hacer una serie de estudios del patrón de difracción, ya que se observó en el microscopio electrónico de transmisión, que hay un cambio en la intensidad de los puntos de difracción al inclinar la muestra. Esto es usual para la difracción de Bragg, sin embargo, unos puntos muestran poco cambio en su intensidad al inclinar la muestra mientras que otros cambian mucho su intensidad.

Con el fin de cuantificar este efecto se hacen experimentos de inclinación en el microscopio electrónico de transmisión, el cual tiene un goniometro que permite inclinar la muestra  $\pm 60^\circ$ .

Se inclina la muestra de  $0.5^\circ$  en  $0.5^\circ$  a partir del eje de zona para cada uno de los ejes de simetría, teniendo cuidado de no cambiar el eje de rotación y al mismo tiempo asegurándose de estar observando patrones provenientes de la misma zona de estudio

La cuantificación se hizo por medio de un microdensitómetro, digitalizando los negativos de los patrones de difracción electrónica obtenidos; se trazaron líneas que pasan por el centro de estos y barriendo todas ellas con el microdensitómetro.

Se presenta en la figura 7 la secuencia de gráficas obtenida para el eje de rotación 2. En la figura 8 se muestran a modo de representación los patrones de difracción para el eje de rotación 5. En la figura 9 se presenta la gráfica de la digitalización para ambos patrones de difracción.

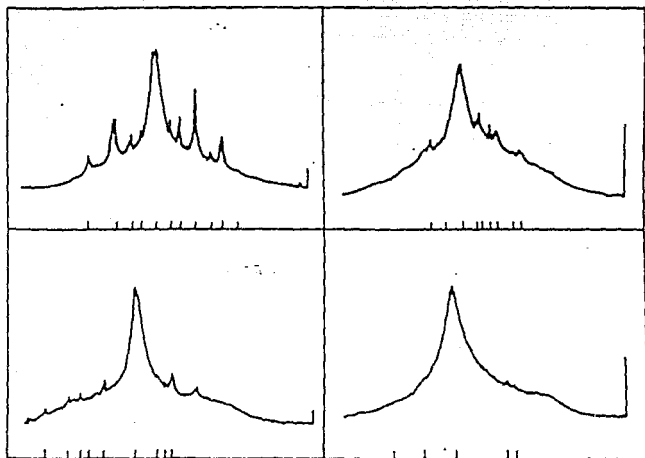
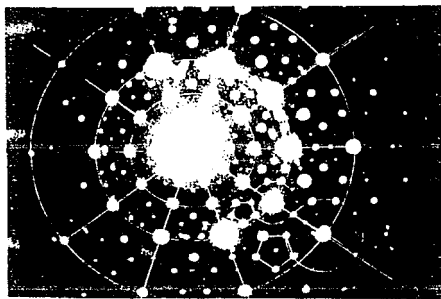
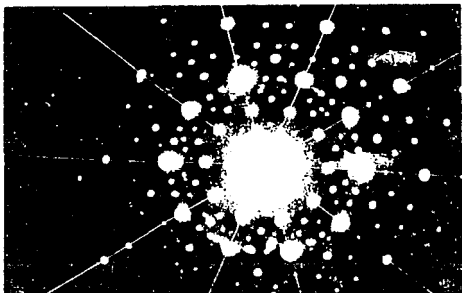


FIGURA 7

CAMBIO DE INTENSIDAD DE LOS PUNTOS DE DIFRACCION CUANDO SE INCLINA LA MUESTRA EN EL EJE DE ZONA 2.  
 EN ALGUNOS DE LOS PUNTOS SE OBSERVA UNA VELOCIDAD DE CAMBIO DIFERENTE

Por medio de este procedimiento pudimos determinar comparativamente el cambio para estos dos tipos de puntos: los que cambian en forma lenta y los que cambian rápidamente



**FIGURA 8**  
**Patrones de difracción para el eje de rotación 5**

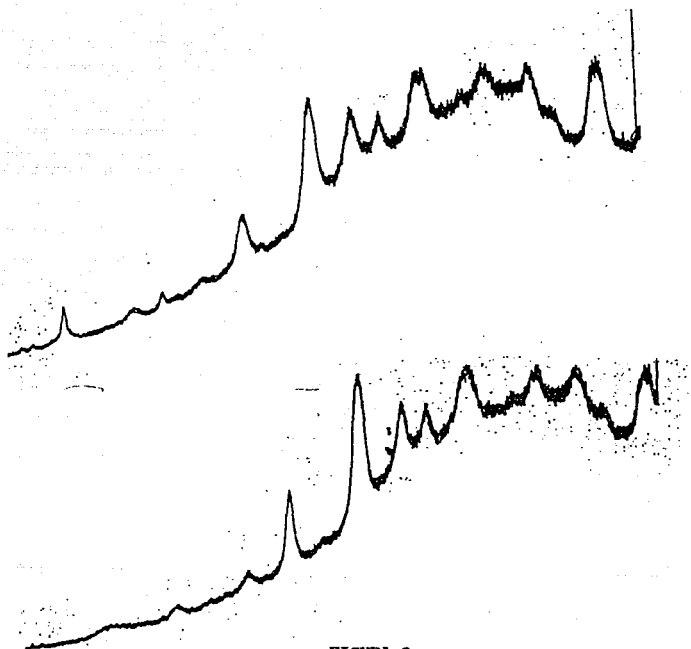


FIGURA 9

Gráfica del cambio de intensidad de los puntos de difracción para el eje de zona 5 y los patrones de difracción mostrados. La velocidad de cambio no se aprecia en la foto pero si es posible apreciarla en la gráfica de digitalización.

De acuerdo a estos resultados se graficó la variación en intensidad contra el ángulo de inclinación para los tres ejes de simetría, de donde se diferencian perfectamente los dos tipos de puntos. Se muestran las gráficas en las figuras 10, 11 y 12.

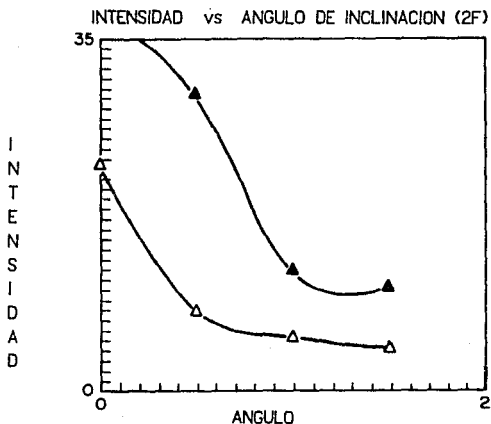


FIGURA 10

Gráfica del cambio de intensidad contra el ángulo de inclinación para el eje de rotación 2.

△ corresponden a difracción de Bragg  
 ▲ corresponden a doble difracción

INTENSIDAD vs ANGULO DE INCLINACION (3F)

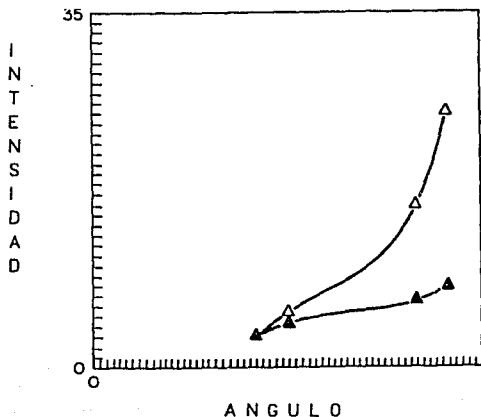


FIGURA 11

Gráfica del cambio de intensidad de los puntos de difracción contra el ángulo de inclinación para el eje de rotación 3. Existen dos tipos de puntos, unos corresponden al caso de doble difracción.

△ corresponden a difracción de Bragg  
 ▲ corresponden a doble difracción

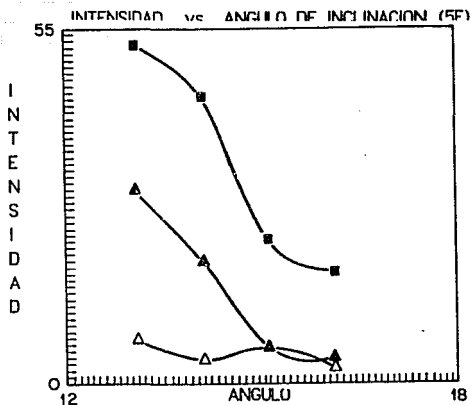


FIGURA 12

Gráfica del cambio de intensidad de los puntos de difracción contra el ángulo de inclinación para el eje de rotación 5. Existen dos tipos de puntos, unos corresponden al caso de doble difracción.

△ corresponden a difracción de Bragg  
 ▲ corresponden a doble difracción



Dado que la estructura y cristalografía de los cuasicristales a los cuales pertenece la fase encontrada no es del todo conocida y como en nuestro caso logramos observar que, aunque no aparecían puntos extra lo cual siempre es posible asociar con un efecto de doble difracción había un cambio en la intensidad de los patrones de difracción en las 3 direcciones de los ejes de simetría, resulta relevante definir si este cambio en la intensidad de los puntos se debe a un efecto de doble difracción o al tipo de estructura presente.

Puede determinarse, usando la teoría dinámica de la difracción, si podemos asociar el efecto observado con un efecto de doble difracción.

Para ello se usa la aproximación de columna para la difracción dinámica. El tratamiento seguido en esta teoría para definir el cambio del coeficiente de extinción con el ángulo de inclinación que será usada en este trabajo para confirmar la hipótesis, se da en el apéndice II.

En este trabajo, a partir del comportamiento observado para las muestras de Al-Mn durante los experimentos de difracción, se puede, con base en esta aproximación, conocer si el efecto se debe a doble difracción.

Esto se hace comparando la representación cualitativa en la figura 13 de la expresión de la variación de la intensidad según esta teoría, expresión que como se menciona incluye la forma en que varía el parámetro de desviación cuando se inclina la muestra misma condición seguida tanto experimentalmente; como para los dos tipos de puntos, con las obtenidas en este trabajo figuras 10, 11 y 12.

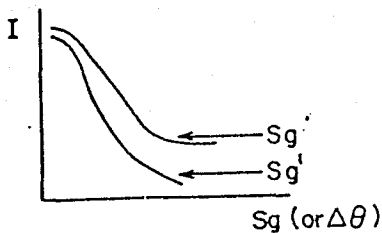


FIGURA 13

GRAFICA CUALITATIVA DE LOS CAMBIOS DE INTENSIDAD DEL PARAMETRO DE DESVIACION PARA EL CASO DE DIFRACCION DE BRAGG  $S_g$  Y PARA EL CASO DE DOBLE DIFRACCION  $S_g^1$  DE ACUERDO A LA TEORIA DE DIFRACCION DINAMICA

Podemos concluir, de la comparación entre la gráfica 13 y la representación de nuestros resultados, gráficas , 10, 11 y 12 que las intensidades de los puntos de difracción electrónica están modulados por efectos de doble difracción<sup>(9)</sup>.

### 3.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION.

Se estudió una muestra preparada de igual manera que las estudiadas en microscopía electrónica de transmisión para observarla en el microscopio JEOL 400 CX, el cual tiene un voltaje de aceleración de 400 keV y una resolución de 2 Å.

Las observaciones se hacen con iluminación axial a 400 keV en campo claro. Las imágenes muestran además de los planos de áreas cristalinas, pequeñas regiones con simetría cuasicristalina por lo cual se decidió digitalizar una zona con esta característica.

La digitalización se hace a partir de la imagen obtenida en una pantalla de televisión, calculando la transformada de Fourier sobre esta imagen y obteniéndose el patrón característico de los cuasicristales. A la imagen que da origen a este patrón se le aplicó un filtro pasabajas para eliminar las frecuencias espaciales correspondientes a la imagen de red y obtener una imagen de estructura de la zona; de este modo se revela la estructura cuasicristalina en regiones que son muy pequeñas. Dicha imagen se muestra en la figura 7.



FIGURA 7

IMAGEN DE ALTA RESOLUCION DONDE SE MUESTRA UNA ZONA CUASICRISTALINA

## BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Hren, J. I. Galdstein, D. C. Joy Introduction to Analytical Electron Microscopy Plenum Press 1979.
- (2) D. Shechtman and I. A. Blech Metallurgical Transactions A Vol 16A (1985) p 1005.
- (3) A. Inoue, L. Arnberg, B. Lehtinen, M. Oguchi and T. Masumoto Metallurgical Transaction A vol 17A (1986) 1657-1664.
- (4) Sekhar, J., Rao, K., Rajasekharan, T. Mater Res. Bull vol 20 1109 (1985).
- (5) Mc Alister, A. J. and Murray, J. L: Bulletin of Alloy Phase Diagrams vol 8 no. 5 , 438 (1987).
- (6) Boettinger, W. J., in Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys , editors B. H. Kear, B. C. Giessen and M. Cohen, Elsevier Science Publishing Co., Inc.(1982) p.15.
- (7) Transmission Electron Microscopy of Materials, Gareth Thomas, Michel J. Goringe, John Willey & Sons Toronto (1979).
- (8) Microscopy of Materials D. K. Bowen and C. R. Hall The Mac Millan Press LTD London (1975).
- (9) D. Acosta, R. Lima and V. Castaño In Third International Conference on Quasicrystals and Incommensurate Structures Vista Hermosa México (1989).1

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## CONCLUSIONES

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

Con éste método y bajo las condiciones en que se trabajó se observó por medio de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de transmisión que las muestras de Al-Mn presentan formación de fase icosaédrica .

Fué posible abordar un tema que surgió precisamente debido a la variación en los métodos de obtención de materiales; el estudio de los cuasicristales, que desde el punto de vista del orden de la materia representa un área nueva de estudio.

El trabajo desarrollado pone de manifiesto un efecto fino en la intensidad de los patrones de difracción obtenidos, proponiendo que muy probablemente se debe a un efecto de doble difracción en los cuasicristales. Puede entonces pensarse en que los cuasicristales estén compuestos de pequeños dominios con orientaciones "equivocadas", lo cual explica el fuerte efecto de difracción doble y el desorden universal de los cuasicristales

Otro resultado importante arrojado por nuestros estudios es la existencia de pequeñas regiones con simetría cuasicristalina observadas en microscopía electrónica de alta resolución por lo que se propone la existencia de microcuasicristales.

Estas pequeñas regiones de estructura cuasicristalina pueden muy bien hacer pensar en la existencia de núcleos microcuasicristalinos que den lugar a un crecimiento del tipo nucleación y crecimiento en el cual es posible además la transición cuasicristalina-cristalina la cual se ha demostrado que es posible en estudios teóricos ya reportados.

Dentro de este contexto podríamos mencionar que existe una nucleación abundante es decir existe un gran número de estos cuasicristales pero no evidencian crecimiento, cuando surge esta necesidad mas bien se reorientan y cristaliza una fase  $\alpha$  cristalina la cual guarda una relación orientacional con la fase cuasicristalina.

No se observan estructuras gemeladas en alta resolución que muy bien podrían originar las simetrías encontradas en los patrones de difracción o podrían dar lugar a un efecto de difracción múltiple.

Queremos señalar además que es posible obtener a gran escala el material en cintas delgadas o las cuales representan actualmente un material de gran interés.

En el tipo de material que se obtiene con este procedimiento se pueden obtener materiales adecuados para hacer estudios de cristalización en forma controlada; además se pueden realizar estudios para consolidar el material obtenido.

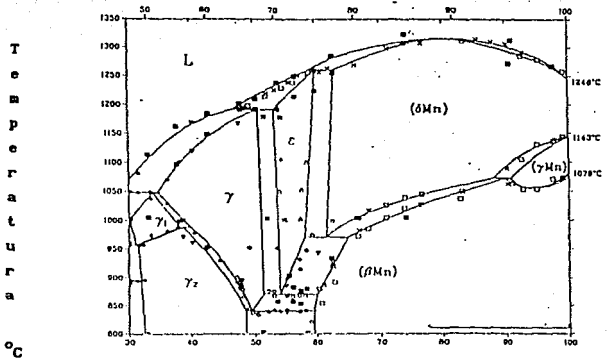
Finalmente ya que se ha probado que los cuasicristales representan un estado estable generado en condiciones de solidificación normal, resulta muy atractivo estudiar si este estado se presenta en los diversos tipos de aleaciones y compuestos metálicos; así como determinar con exactitud bajo que condiciones se forman y asociar la estructura obtenida con las condiciones de trabajo.

## APENDICE I



Apéndice I

X peso Manganese



X atomico de manganese

DIAGRAMA DE FASES Al-Mn

## APENDICE II

## APENDICE II

Para hacer el desarrollo de la aproximación de columna primero se desarrollarán algunos conceptos para analizar el fenómeno de doble difracción; para ello primero se hace una construcción geométrica donde se puede analizar la relación entre los haces difractado e incidente con el parámetro de desviación.

En la figura 1 se muestra una esfera de radio  $\lambda^{-1}$  para una determinada muestra de tal modo que su centro pasa a través del origen de la red recíproca donde la red recíproca es el conjunto de vectores  $g$  que son normales al haz incidente en la muestra y además  $g$  es perpendicular a la familia de planos con índices de Miller  $hkl$  y su longitud es el recíproco de la distancia interplanar. los vectores de la red recíproca caerán sobre esta esfera si  $\text{sen}\theta = \frac{g}{2} / \frac{1}{\lambda}$  esta es una forma alternativa para describir la ley de Bragg que establece que puede ocurrir difracción sólo cuando la esfera de reflexión pasa a través o muy cerca de los puntos de la red recíproca por lo tanto el patrón de difracción contendrá los vectores  $g$  que caen normales al haz.

Por medio de la misma construcción señalamos el vector de la onda difractada donde además se aprecia la diferencia entre  $x$  y  $x_0 + g$  y la longitud  $s$  llamada parámetro de desviación que describe qué tanto está inclinado el cristal con respecto a la condición exacta de la difracción de Bragg.

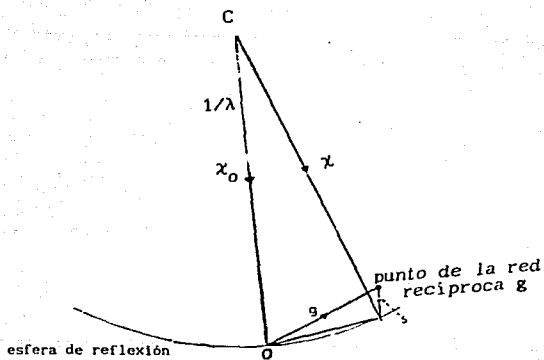


FIGURA 1

CONDICION DE DIFRACCION Y CAMBIO EN EL PARAMETRO DE DESVIACION  
DURANTE UN EXPERIMENTO DE INCLINACION

Como se ha señalado el coeficiente de extinción  $S_g$  varía cuando se inclina la esfera de Ewald en la figura 2 se muestra el efecto de variar el coeficiente de extinción efectivo de  $S_g$  a  $S_g'$  siendo, obviamente  $S_g$  función del ángulo de inclinación.

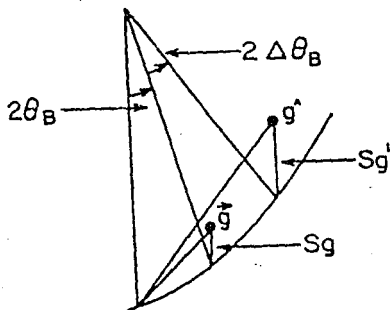


FIGURA 2

REPERESANTACION ESQUEMATICA DEL CAMBIO EN EL PARAMETRO DE DESVIACION  $S_g$  DURANTE UN EXPERIMENTO DE INCLINACION

Como mencionamos anteriormente, queremos conocer la expresión para  $\chi$  cuando hay difracción dinámica, para ello se piensa que a cualquier profundidad  $z$  en el cristal los electrones son representados por una onda de amplitud  $\varphi_0(z)$  viajando en la dirección del haz incidente y una onda difractada asociada de amplitud  $\varphi_g(z)$ ; ya que el ángulo de Bragg es muy pequeño se puede pensar que estas dos ondas viajan juntas en una columna en el cristal siendo ésta normal a  $g$ . figura 3

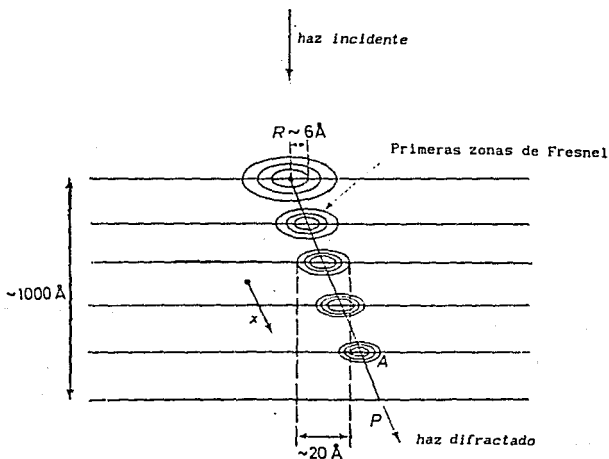


FIGURA 3

REPRESENTACION DE LA APROXIMACION DE COLUMNA

Inicialmente en la superficie superior del cristal toda la intensidad será en la dirección incidente y  $\varphi_q(0) = 0$ . Cuando la onda incidente penetra en el cristal  $\varphi_q(z)$  comienza a disminuir y  $\varphi_q(z)$  aumenta al ganar electrones provenientes del haz incidente.

El efecto de la dispersión de la onda difractada hacia la onda incidente empieza a ser importante y en general en cualquier sección delgada de grosor  $dz$  de la columna, la onda difractada perderá electrones hacia la onda transmitida y ganará electrones de esta misma.

Para encontrar la expresión para esta intensidad partimos del potencial del átomo que puede escribirse como una serie de Fourier:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} V_{\mathbf{h}} \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

los electrones incidentes se representan por una onda plana de amplitud  $A_0$  cuyo vector onda en el espacio es  $\chi_0$ . De la expresión para la onda del electrón viajando a través del cristal y tomando en este un potencial promedio se tiene la expresión para esta onda en la parte inferior del cristal

$$\psi(\mathbf{r}) = A_0 \exp(2\pi i \chi_0 \cdot \mathbf{r}) \exp(2\pi i m e V(\mathbf{r}) \frac{dz}{2}) \Big|_{\mathbf{h} \chi_0} \quad (2)$$

esta es una onda que tiene amplitud constante pero variación en fase a través de su frente de onda, esta variación de fase corresponde a los electrones dispersados, lo cual se puede apreciar suponiendo que esta dispersión es pequeña y expandiendo el segundo exponencial lo cual da la siguiente expresión

$$\psi(\mathbf{r}) = A_0 \exp(2\pi i \chi_0 \mathbf{r}) (1 + 2\pi i m e V(\mathbf{r}) \frac{dz}{h^2 \chi_0}) . \quad (3)$$

en esta ecuación  $V(\mathbf{r})$  varía en una forma determinada por la estructura de la muestra y por la periodicidad del material.

En el caso donde hay un intervalo de periodicidades alto el potencial puede representarse por una integral de Fourier

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \int_q V(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q} . \quad (4)$$

Combinando la ecuación (4) con (3) escribimos para la onda saliente

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_i + \psi_d ,$$

y entonces la ecuación para la onda difractada queda por

$$\psi_d = A_0 \frac{2\pi i m e}{h^2 \chi_0} \int_q V(\mathbf{q}) \exp(2\pi i (\chi_0 + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q} dz \quad (5)$$

ahora de la expresión 1 si suponemos sólo un haz difractado de intensidad fuerte se consideran sólo los términos con  $h=0, g$  en este caso (5) nos da directamente la onda dispersada en la dirección de la onda difractada por una capa delgada de material se consideran que sólo hay un haz de intensidad fuerte difractado por lo que se consideran sólo los términos con  $h=0, g$  la ecuación 4 nos da la onda dispersada en la dirección de la onda difractada en una capa delgada de material como

$$\psi_0(z) (2\pi i m e / h^2 \chi_0) V_g \exp[(2\pi i (\chi_0 + g) \cdot \mathbf{r})] \quad (6)$$



esta es una contribución a la onda difractada, vector onda  $\chi$ , ya viajando en esta dirección, si llamamos a esta contribución  $d\varphi_g \exp(2\pi i \chi r)$  tenemos

$$d\varphi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \varphi_0 dz \exp(-2\pi i s r) \quad (7)$$

si se generaliza esta ecuación para incluir la dispersión de la onda difractada además de la transmitida por ella misma la ecuación anterior se transforma en

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \varphi_0 \exp(-2\pi i s z) + \frac{i\pi}{\xi_g} \varphi_g \quad (8)$$

En forma parecida para la onda transmitida si se toma la dispersión debida a ella y a la difractada se obtiene,

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \varphi_g \exp(2\pi i s z) + \frac{i\pi}{\xi_0} \varphi_0 \quad (9)$$

estas ecuaciones se aplican simultáneamente y describen la transferencia de electrones que viajan hacia afuera y hacia adentro entre los haces incidente y difractado para el caso de un cristal perfecto.

En estas ecuaciones se ha tomado sólo la componente  $z$  de  $s$ , ya que el parámetro de desviación  $s$  es casi paralelo  $z$ .

Según esta aproximación de columna, la amplitud difractada  $\phi_g$  para un vector dado de la red recíproca  $g$  puede describirse por integración de la ecuación 9 como:

$$\phi_g = \int_0^z e^{-2\pi i g r} e^{-2\pi i S_g z} dz \quad (10)$$

donde  $z$  es el grosor de la muestra.

En el caso de doble difracción, el vector de la red recíproca es:

$$g = g + h$$

siendo entonces la intensidad difractada.

$$\phi_{(g+h)} = \int_0^z e^{-2\pi i (g+h) r} e^{-2\pi i S_{g+h} z} dz \quad (11)$$

esta expresión indica que las diferentes caídas de los puntos de difracción electrónica pueden explicarse como un efecto de dispersión múltiple, al representar cualitativamente la expresión de la variación de la intensidad según la teoría de difracción dinámica, ecuación 11, que incluye la forma en que varía el parámetro de desviación cuando se inclina la muestra lo cual se muestra en la figura 4.

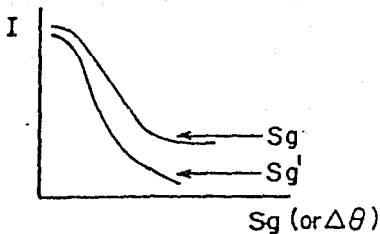


FIGURA 4

GRAFICA CUALITATIVA DE LOS CAMBIOS EN EL PARAMETRO DE DESVIACION PARA EL CASO DE DIFRACCION DE BRAGG  $S_g$  Y PARA EL CASO DE DOBLE DIFRACCION  $S_g'$  DE ACUERDO A LA TEORIA EXPUESTA

Su derivación coincide con la representación gráfica de nuestros resultados por lo que concluimos que las intensidades de los puntos de difracción electrónica están modulados por efectos de doble difracción.