



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ESTRUCTURA Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UNA
ALEACIÓN BASE Fe DURANTE LA DEVITRIFICACIÓN

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

ING. IVÁN MONDRAGÓN ORTIZ

T U T O R

DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

C O M I T É T U T O R

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. FERNANDO VELÁZQUEZ VILLEGAS
FACULTAD DE INGENIERÍA



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 esta 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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por su comprensión y apoyo durante la realización de mis estudios de maestría. Asimismo, quiero agradecerle al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, director de este trabajo de tesis, que me permitiera ser parte de su grupo de trabajo.

Me gustaría dar las gracias a todas las personas que me brindaron su ayuda durante la parte experimental de mi trabajo, por parte del Instituto de Investigaciones en Materiales son: Ing. Ernesto Sánchez Colín por su gran ayuda durante la caracterización mecánica, a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz quien no sólo me ayudó a realizar los análisis por rayos X, sino que además me enseñó a usar el equipo, al Dr. Omar Novelo Peralta por su apoyo con el microscopio electrónico de barrido, al Ing. Carlos Flores Morales por su ayuda en el análisis por microscopía electrónica de transmisión y a la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino por su colaboración durante los análisis térmicos. Por parte de la Facultad de Química, del Departamento de Ingeniería Metalúrgica quiero agradecer al M. en M. Gerardo Arámburo Pérez por su apoyo durante la caracterización de la dureza.

Agradezco a CONACYT por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de maestría, en los cuatro semestres comprendidos del periodo 2012-1 al 2013-2. También agradezco a los proyectos SEP-CONACYT “178289” y PAPIIT UNAM “R180712/24” por el apoyo económico para la realización del presente proyecto.

Por último, deseo expresar mi agradecimiento a todos mis amigos y a las personas que de uno u otro modo hicieron posible la finalización de este trabajo.

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades mecánicas y la estructura de una aleación metálica en forma de cinta de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, una vez obtenida del proceso de fabricación como durante tratamientos térmicos. Se utilizó el proceso de solidificación rápida denominado colada por flujo plano para producir dicha aleación. La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, la caracterización mecánica por medio de los ensayos de tensión y microdureza y la caracterización térmica a través del análisis de calorimetría diferencial de barrido. Con el objetivo de relacionar el comportamiento mecánico con la estructura observada.

De la caracterización estructural se tiene una morfología uniforme y prácticamente sin defectos, los resultados muestran que el material presenta una estructura vítrea obteniéndose patrones de difracción de electrones y de rayos X típicos de estos materiales, corroborándose por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, en la cual la curva obtenida corresponde a la de una aleación metálica principalmente vítrea. Durante los tratamientos térmicos la aleación mostró dos eventos de cristalización, correspondientes a la formación de la fase Fe_3Si en el primero de ellos y la formación de una fase de Cu y de boruros en el segundo.

El comportamiento mecánico mostró, al no presentar ductilidad, el carácter frágil de la aleación, tanto en el estado vítreo como durante la cristalización. En el estado vítreo la aleación presentó valores del módulo elástico (E) cercanos a los 65 GPa, un esfuerzo último de tensión (σ_u) por encima de los 2 GPa, un valor de microdureza de 9 GPa y la capacidad de las cintas de doblarse 180° sin presentar fractura, mientras que durante la cristalización el módulo elástico alcanzó valores de 87 GPa, el esfuerzo último de tensión alcanzó un valor de 1 GPa y la microdureza disminuyó conforme la cristalización se incrementó.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

ÍNDICE DE FIGURAS **I**

ÍNDICE DE TABLAS **XI**

INTRODUCCIÓN **1**

OBJETIVOS **4**

1. ANTECEDENTES **5**

1.1. Materiales amorfos y nanocristalinos 5

1.1.1. Materiales nanocristalinos 5

1.1.2. Materiales amorfos 7

1.1.2.1. Formación de los vidrios metálicos 10

1.2. Desarrollo histórico 16

1.3. Métodos de producción 18

1.3.1. Condensación de gas inerte 18

1.3.2. Electrodeposición 19

1.3.3. Deformación plástica severa 20

1.3.4. Química húmeda 21

1.3.5. Extracción de líquido 22

1.3.6. Enfriamiento de líquido por bloque giratorio 23

1.4. Propiedades magnéticas 34

1.5. Propiedades mecánicas 40

1.5.1. Propiedades mecánicas de vidrios metálicos 40

1.5.2. Propiedades mecánicas de materiales nanocristalinos 50

1.6. Proceso de devitrificación 55

1.6.1. Cinética de cristalización 58

1.6.2. Cristalización en aleaciones tipo FINEMET 63

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	72
2.1. Pruebas mecánicas	72
2.1.1. Ensayo de tensión	72
2.1.2. Ensayo de dureza	81
2.2. Análisis estructural	83
2.2.1. Difracción de rayos X	83
2.2.1.1. Naturaleza de los rayos X	83
2.2.1.2. Producción de los rayos X	87
2.2.1.3. Fenómeno de difracción y ley de Bragg	88
2.2.1.4. Técnicas de difracción	90
2.2.2. Microscopía Electrónica	92
2.2.2.1. Microscopio electrónico de barrido	94
2.2.2.1.1. Componentes del microscopio electrónico de barrido	96
2.2.2.2. Microscopio electrónico de transmisión	98
2.2.2.2.1. Componentes del microscopio electrónico de transmisión	99
2.3. Calorimetría	101
2.3.1. Calorimetría diferencial de barrido	101
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	104
3.1. Preparación de las cintas	104
3.2. Propiedades mecánicas	106
3.2.1. Ensayo de tensión	106
3.2.2. Ensayo de microdureza	108
3.2.3. Ensayo de flexión	110
3.3. Estructura	111
3.3.1. Difracción de rayos X	111
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido	112
3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión	113
3.3.4. Calorimetría diferencial de barrido	113
3.3. Tratamientos térmicos	114

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	116
4.1. Estudio de las cintas as-cast	119
4.1.1. Estructura	119
4.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido	119
4.1.1.2. Difracción de rayos X	120
4.1.1.3. Microscopía electrónica de transmisión	122
4.1.1.4. Análisis térmico	123
4.1.2. Propiedades mecánicas	125
4.1.2.1. Ensayo de tensión	125
4.1.2.2. Ensayo de flexión	132
4.1.2.3. Ensayo de microdureza	133
4.2. Cristalización y propiedades mecánicas	135
4.2.1. Cinética de cristalización	135
4.2.1.1. Análisis térmico	135
4.2.2. Análisis estructural	146
4.2.2.1. Difracción de rayos X	146
4.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión	154
4.2.3. Propiedades mecánicas	155
4.2.3.1. Ensayo de tensión	155
4.2.3.2. Ensayo de microdureza	160
5. CONCLUSIONES	161
ANEXO	162
REFERENCIAS	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Pág.
1.1	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras: (a) representación de la celda unitaria y (b) representación del orden de corto y largo alcance en materiales cristalinos.	6
1.2	Clasificación de sustancias y materiales en base al tamaño D de las partículas (granos).	6
1.3	Tipos de materiales nanocristalinos.	7
1.4	Rutas para la producción del estado amorfo.	7
1.5	Patrones de difracción de la aleación Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ amorfa y cristalina.	8
1.6	Esquema bidimensional de la estructura dióxido de silicio: (a) cristalina y (b) no cristalina.	9
1.7	Los dos caminos generales de enfriamiento mediante los cuales un grupo de átomos puede condensar en el estado sólido.	10
1.8	Diagrama esquemático TTT para el crecimiento de un cristal en un líquido subenfriado (línea continua) y un posible camino de enfriamiento rápido para formar un vidrio (línea discontinua).	11
1.9	Condiciones para la transición de fase de segundo orden, donde $\Delta_{\alpha}^{\beta}S^*$ es la entropía molar de transición, $\Delta_{\alpha}^{\beta}V^*$ el volumen molar de transición y $\Delta_{\alpha}^{\beta}\mu^*$ el potencial termodinámico de transición de la fase α a la fase β .	13
1.10	Determinación de la temperatura de transición vítrea: (a) mediante la capacidad calorífica y (b) mediante la entalpía.	13
1.11	Formación vítrea en el sistema oro-silicio.	15
1.12	Crecimiento de publicaciones en el área de metales enfriados rápidamente. Las columnas claras representan aleaciones cristalinas metaestables y las columnas oscuras representan vidrios metálicos.	17
1.13	Esquema del método de condensación de gas inerte.	19

1.14	Movimiento de los iones en la solución debido a: (a) gradiente de concentración y (b) gradiente de potencial eléctrico.	20
1.15	Esquema de los diferentes métodos de deformación plástica severa.	21
1.16	Diagrama esquemático del proceso de sol-gel.	22
1.17	Diagrama esquemático de la técnica de extracción de líquido: (a) proceso de extracción líquida del crisol y (b) proceso de extracción líquida de gota pendiente.	23
1.18	Diagrama esquemático de la técnica de enfriamiento de líquido por bloque giratorio.	24
1.19	Diagrama esquemático de la técnica de colada por flujo plano.	25
1.20	Vista detallada en la región de la zona líquida en el proceso de colada por flujo plano, en base a experimentos donde aluminio puro es colado en una rueda de cobre.	25
1.21	Diagrama de operabilidad mostrando la ventana triangular de un proceso de operación estable. En la parte central de la ventana el menisco asume una configuración estable (imagen inferior).	27
1.22	Esquema del contacto simplificado entre la cinta y la rueda de cobre.	28
1.23	Gráfico de la velocidad de enfriamiento en función del espesor de la cinta.	33
1.24	Gráfico de la velocidad de enfriamiento en función de la velocidad de la rueda.	34
1.25	Relación entre la permeabilidad relativa, μ_r , y la imanación de saturación, M_s , en los materiales magnéticamente blandos más comunes.	38
1.26	Elementos fabricados mediante la aleación FINEMET.	39
1.27	Correlación entre el esfuerzo de fractura y la dureza de vidrios metálicos.	41
1.28	Correlación del esfuerzo de fractura con el módulo de Young para casi todos los vidrios metálicos en bulto desarrollados, basados en diferentes elementos con composición representativa.	41
1.29	Correlación de H_v y el módulo elástico E para casi todos los vidrios metálicos en bulto desarrollados, basados en diferentes elementos con	

composición representativa.	42
1.30 Relación resistencia-límite elástico de varias aleaciones y materiales.	44
1.31 Incremento del espesor crítico de colada para varias aleaciones en los últimos 50 años.	44
1.32 Morfología de la fractura en tensión de una aleación amorfa $Pd_{0.795}Au_{0.04}Si_{0.165}$. Las superficies opuestas del material fracturado se muestran en la parte izquierda superior e inferior de la micrografía, mientras que en la parte derecha se hace un acercamiento de la zona indicada.	47
1.33 (a) Mapa esquemático de deformación de un vidrio metálico, τ es el esfuerzo cortante, mientras que μ es el módulo cortante y (b) datos experimentales para la aleación $Pd_{80}Si_{20}$.	48
1.34 Curvas esfuerzo-deformación para el cobalto nanocrystalino y policristalino a diferentes velocidades de deformación ($\epsilon_1 = 1 \times 10^{-4}$, $\epsilon_2 = 5 \times 10^{-4}$ y $\epsilon_3 = 2.5 \times 10^{-3}$ (s^{-1})).	51
1.35 Representación esquemática de la variación del esfuerzo de fluencia como función del tamaño de grano en metales y aleaciones microcristalinas, con grano ultrafino y nanocrystalinas.	52
1.36 Dependencia de la microdureza H_v sobre el tamaño de grano D de fases, precipitadas en aleaciones nanocrystalinas, producidas por la cristalización de aleaciones amorfas: (1) $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, (2) $Fe_{81}Si_7B_{12}$, (3) $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ y (4) $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$.	53
1.37 Dureza en función del tiempo de recocido, T_a , para las aleaciones FINEMET y NANOPERM, esta última a 500 y 600 °C.	54
1.38 Dureza en función de la fracción volumétrica cristalizada para las aleaciones FINEMET y NANOPERM.	54
1.39 Diagrama hipotético de energía libre para ilustrar la cristalización de aleaciones amorfas.	56
1.40 Efecto del contenido de Si sobre los picos de cristalización para aleaciones $Fe_{85-x}Si_xB_{15}$.	64
1.41 Influencia de los elementos aleantes sobre los rangos de temperaturas de los	

	picos de cristalización de un análisis de CDB de aleaciones amorfas tipo FINEMET (a- $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, b- $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$, y c- $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_1$).	65
1.42	Diagramas de difracción de rayos x de la aleación $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ recocida a 590 K (por arriba de $T_g = 569$ K y por debajo de $T_x = 664$ K) para diferentes periodos de tiempo.	66
1.43	Curva de CDB de la muestra amorfa $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ obtenida a una velocidad de calentamiento de 20 K min^{-1} .	67
1.44	Ilustración esquemática del proceso de evolución microestructural de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$.	68
1.45	Espectros de difracción de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ en estado amorfo y después de recocidos a 460°C por 25 min y a 500°C por 20 min.	69
1.46	Patrones de difracción de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ después de recocidos a 460°C (a- amorfa, b- 16 min, c- 2h, d- 4h; e- 4h a 480°C).	70
1.47	Patrones de difracción de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ recocida isotérmicamente por 1hora a varias temperaturas.	71
2.1	Mediante un cabezal móvil en la prueba de tensión se aplica una fuerza unidireccional a una probeta.	72
2.2	Ejemplos de la forma geométrica de probetas utilizadas usualmente en ensayos de tensión: (a) probeta redonda estándar para tensión de 2 pulgadas de longitud y (b) probeta rectangular estándar para tensión de 2 pulgadas de longitud de ensayo.	73
2.3	Barra prismática sometida a carga axial: (a) barra antes de someterla a la carga axial, (b) barra después de someterla a la carga axial P y (c) sección de la barra mostrando el corte transversal n-n.	73
2.4	Ejemplo del principio de Saint Venant.	75
2.5	Curva esfuerzo-deformación correspondiente a una aleación de aluminio.	76
2.6	(a) Determinación del límite elástico convencional al 0.2% de deformación	

	en el hierro fundido gris y (b) esfuerzo de cedencia superior e inferior que describe el comportamiento mecánico de un acero al bajo carbono.	77
2.7	Diagrama esquemático tensión-deformación con deformación elástica lineal para ciclos de carga-descarga.	78
2.8	Representación esquemática de los diagramas de tensión de materiales frágiles y dúctiles ensayados hasta la fractura.	79
2.9	Estricción en una probeta de acero durante un ensayo de tensión.	80
2.10	Comparación entre la curva esfuerzo-deformación real y la curva esfuerzo-deformación ingenieril de un acero de bajo carbono.	81
2.11	Representación del penetrador piramidal.	82
2.12	Espectro de rayos X del molibdeno como una función del voltaje aplicado. El ancho de las líneas no está a escala.	84
2.13	Representación de la emisión de rayos X característicos.	86
2.14	Nomenclatura de los rayos X característicos.	86
2.15	Composición de una lámpara de rayos X.	87
2.16	Esquema representativo del fenómeno de difracción: (a) interferencia constructiva y (b) interferencia destructiva.	88
2.17	Geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X de un conjunto de planos de un cristal, (hkl), con espaciamento interplanar d_{hkl} .	90
2.18	Difractómetro Bragg-Brentano. En este dispositivo la fuente de rayos X no se mueve, la muestra rota alrededor de su propio eje. El detector, colocado a un ángulo 2θ , mide a cada instante los picos de difracción correspondientes al ángulo θ .	91
2.19	Límite de resolución de los microscopios de luz y electrónicos.	93
2.20	Interacción de los electrones primarios con el espécimen. Una parte de los electrones generan varios tipos de señales (electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X, catodoluminiscencia, etc.); mientras que otra parte son absorbidos, transmitidos y difractados.	94
2.21	Esquema del volumen de interacción de los electrones primarios con el	

especímen. (SE) = electrones secundarios, (AE) = electrones Auger, (BSE) = electrones retrodispersados.	95
2.22 Principales componentes del Microscopio Electrónico de Barrido.	96
2.23 Componentes de la columna electrón-óptica del MEB convencional.	97
2.24 Funcionamiento general del MEB.	98
2.25 Componentes del Microscopio Electrónico de Transmisión.	100
2.26 Análisis de CDB para el vidrio metálico $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ a cuatro diferentes velocidades de calentamiento.	101
3.1 Ilustración esquemática de un corte transversal del crisol de cuarzo en el cual se funde la aleación.	104
3.2 Equipo de PFC: (a) sección transversal del equipo mostrando los componentes principales y (b) sección transversal de la boquilla mostrando el flujo plano.	105
3.3 Equipo empleado para el ensayo de tensión.	106
3.4 Probeta rectangular para ensayo de tensión en base a la norma ASTM E 8M.	107
3.5 Probeta rectangular para ensayo de tensión en base a la norma ASTM E 345-95.	107
3.6 Ilustración esquemática de un indentador con forma de pirámide equilátera.	108
3.7 Ilustración esquemática de la preparación de las cintas para el ensayo de microdureza: (a) sección transversal y (b) sección horizontal.	108
3.8 Microdurómetros utilizados durante los ensayos de microdureza.	109
3.9 Ilustración esquemática de la preparación de las cintas para el ensayo de flexión.	110
3.10 Imagen de la muestra analizada por difracción de rayos X.	111
3.11 Difractómetro empleado para el análisis de rayos X.	111
3.12 Microscopio electrónico de barrido empleado para el análisis de las muestras.	112
3.13 (a) Imagen del microscopio electrónico de transmisión empleado para el análisis y (b) imagen del equipo de bombardeo iónico en el cual se adelgazó	

la muestra.	113
3.14 (a) Báscula empleada para tomar el peso de la muestra y (b) equipo utilizado para el análisis calorimétrico.	114
3.15 Equipo empleado para encapsular muestras.	114
3.16 Imagen de la muestra encapsulada.	115
3.17 Horno donde se llevaron a cabo los tratamientos térmicos.	115
4.1 Imagen de cintas metálicas obtenidas mediante el proceso de PFC, donde se puede apreciar la geometría y la flexibilidad con la que cuentan.	116
4.2 Comparación entre ambas superficies de las cintas metálicas: (a) superficie en contacto y (b) superficie libre de contacto con el disco de cobre.	117
4.3 Ilustración esquemática del proceso de reflexión: (a) reflexión difusa y (b) reflexión regular.	117
4.4 Imagen a detalle de la superficie opaca de las cintas, mostrando una geometría irregular.	118
4.5 Micrografía de las cintas tomada a 2000 X. Las líneas observadas corresponden al pulido realizado.	119
4.6 Patrón de difracción de rayos X de la superficie libre, con un barrido de 20 a 130 grados.	120
4.7 Patrón de difracción de rayos X de la superficie en contacto, con un barrido de 20 a 130 grados.	120
4.8 Superposición de los dos patrones de difracción.	121
4.9 Resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión: (a) imagen de campo claro y (b) patrón de difracción de electrones.	122
4.10 Termograma obtenido a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.	123
4.11 Análisis del termograma, donde se muestran los eventos principales.	124
4.12 Curva esfuerzo-deformación ingenieril para una cinta sometida a un ensayo de tensión.	126
4.13 Ajuste lineal a la curva esfuerzo-deformación.	126
4.14 Curvas esfuerzo-deformación sometidas a diferentes velocidades de	

deformación, desde 6.6×10^{-5} hasta 1×10^{-3} (s^{-1}).	127
4.15 Comparación entre las curvas esfuerzo-deformación, la flecha indica la dirección del aumento de la velocidad de deformación.	129
4.16 Micrografía de la zona flexionada tomada a 2500 X, donde se puede apreciar la deformación plástica localizada en intensas bandas de corte.	132
4.17 Huellas dejadas durante la microindentación.	133
4.18 Gráfico de los valores de microdureza obtenidos de las tres secciones de las cintas.	134
4.19 Termogramas realizados a diferentes velocidades de calentamiento.	135
4.20 Gráfico de Y vs $1000/T_p$ obtenido mediante el método de Kissinger, en donde $Y = \ln(\beta/T_p^2)$.	137
4.21 Gráfico de Y vs $1051.6/T_p$ obtenido mediante el método de Ozawa, en donde $Y = \ln(\beta)$.	137
4.22 Gráfico de Y vs $1000/T_p$ obtenido mediante el método de Matusita y Sakka, en donde $Y = \ln(\beta)$.	138
4.23 Gráfico de Y vs $1000/T_p$ obtenido mediante el método de Augis y Bennet, en donde $Y = \ln(\beta/T_p)$.	138
4.24 Métodos para determinar la energía de activación realizados al primer pico de cristalización.	139
4.25 Métodos para determinar la energía de activación realizados al segundo pico de cristalización.	139
4.26 Curvas de cristalización obtenidas mediante la ecuación Johnson-Mehl-Avrami a diferentes temperaturas.	141
4.27 Curvas de cristalización del primer evento para las tres velocidades de calentamiento.	143
4.28 Curvas de cristalización del segundo evento para las tres velocidades de calentamiento.	143
4.29 Patrones de difracción de las cintas metálicas durante los tratamientos térmicos.	146

4.30	Patrón de difracción de rayos X para la muestra tratada térmicamente hasta 530 °C.	147
4.31	Patrón de difracción de rayos X para la muestra tratada térmicamente hasta 750 °C.	147
4.32	Esquema representativo de las energías de mezclado (KJ/mol) y de los radios atómicos (nm) para la aleación Fe-Si-B-Nb-Cu.	149
4.33	Comparación entre el difractograma del primer evento de cristalización con la fase Fe ₃ Si.	149
4.34	Representación esquemática de una celda unitaria de la estructura DO ₃ .	151
4.35	Fases presentes durante el segundo evento de cristalización.	152
4.36	Resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión durante el primer evento de cristalización: (a) imagen de campo claro y (b) patrón de difracción de electrones.	154
4.37	Fractura de la probeta en la zona de la sujeción.	155
4.38	Curvas esfuerzo-deformación de la aleación durante la cristalización.	156
4.39	Gráfico con los valores de microdureza durante los tratamientos térmicos.	160
A.1	Características de la parte superior de la pieza 1.	163
A.2	Características de la parte inferior de la pieza 1.	164
A.3	Características de la pieza 2.	164
A.4	Características de la pieza 3.	165
A.5	Características de la pieza 4.	165
A.6	Características de la pieza 5.	166
A.7	Detalles de la parte frontal de la mesa.	166
A.8	Detalles de la parte lateral de la mesa.	167
A.9	Características de la pieza 7.	167
A.10	Características de la base.	168
A.11	Características del volante.	168
A.12	Ensamble de la sección 1, mostrando la vista superior.	169
A.13	Ensamble de la sección 1, mostrando la vista lateral.	169

A.14	Ensamble de la sección 1, mostrando una vista de perfil.	169
A.15	Ensamble de la mesa con los soportes que deslizarán sobre la base.	170
A.16	Base del equipo, donde se muestra la forma angular con la que cuenta.	170
A.17	Ensamble del equipo, mostrando el eje donde deslizará la mesa.	170
A.18	Ensamble del equipo completo.	171
A.19	Horno de inducción tubular manufacturado.	171
B.1	Características de la pieza 1.	173
B.2	Características de la pieza 2.	173
B.3	Características de la parte inferior de la pieza 3.	174
B.4	Características de la parte superior de la pieza 3.	174
B.5	Características de la barra.	174
B.6	Características de la mesa.	175
B.7	Características de la base.	176
B.8	Ensamble de la pieza 10 a la mesa, mostrando la vista frontal.	176
B.9	Mesa del equipo, donde se muestran los ángulos realizados.	176
B.10	Ensamble del equipo completo.	177
B.11	Encapsulador de muestras manufacturado.	177
B.12	Compartimiento para los tanques que usará el soplete.	178

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Pág.	
1.1	Parámetros usados para el cálculo de la velocidad de enfriamiento de las cintas.	32
1.2	Espesor de la Muestra (t), Tamaño de Grano (D), Densidad del Flujo Magnético de Saturación (B_s), Permeabilidad (μ_c), Coercitividad (H_c), Magnetostricción (λ_s), Resistividad Eléctrica (p) y Pérdida en el Núcleo (W) para Aleaciones Nanocristalinas Base Fe-M-B, Aleaciones Nanocristalinas Fe-Si-B-Nb-Cu y Aleaciones Magnéticas Blandas Convencionales.	38
1.3	Resistencia a la tensión σ_u (kg/mm ²), Módulo de Young E (kg/mm ²) y Dureza H_v (kg/mm ²) de algunos vidrios metálicos.	43
1.4	Datos obtenidos de manera experimental y teórica del módulo de Young de BMG típicos.	46
2.1	Principales métodos de difracción.	90
2.2	Límites de resolución y aumentos del MEB convencional, MET y MO.	93
2.3	Resolución espacial y tipo de información que proporcionan las señales emitidas por interacción del haz primario de electrones en el espécimen.	95
3.1	Parámetros de colada de las cintas.	105
4.1	Propiedades mecánicas de las cintas obtenidas del ensayo de tensión.	130
4.2	Promedio de las durezas y su respectiva desviación estándar.	134
4.3	Valores de T_g , T_x , T_p y ΔT_x (región de líquido súperenfriado o subenfriado, $T_{x1}-T_g$) obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.	136
4.4	Resultados obtenidos del cálculo de la energía de activación a través de diferentes métodos.	140
4.5	Valores de la energía de activación (E), factor de frecuencia (K_0), velocidad de fracción cristalizada (dx/dt) y del exponente de Avrami (m) a diferentes velocidades de calentamiento.	140

4.6	Temperatura a la que llegó cada tratamiento térmico (T), Evento Analizado (EA), Fracción Cristalizada del evento analizado (FC) y Fracción Cristalizada Global (FCG).	145
4.7	Propiedades mecánicas de las cintas durante la cristalización obtenidas del ensayo de tensión.	158

INTRODUCCIÓN

El interés científico por estudiar las propiedades magnéticas y mecánicas de las aleaciones amorfas y nanocristalinas ha aumentado considerablemente en las últimas décadas, esto se debe a que presentan propiedades físicas y químicas muy interesantes derivadas de su estructura metalúrgica especial. Los metales amorfos no cuentan con una estructura cristalina definida, es decir, la principal característica de los metales amorfos es su falta de periodicidad atómica [1], por lo que son denominados vidrios metálicos, dicho término es aceptado generalmente para describir una clase de aleación amorfa obtenida por algún método de solidificación del estado líquido.

Lograr amorfizar una aleación metálica no es fácil y para ello se requiere de una velocidad de enfriamiento lo bastante elevada para conservar la estructura desordenada con la que cuenta el metal fundido, así como de una composición química particular. Un método para obtener aleaciones metálicas amorfas es el enfriamiento ultrarrápido denominado “melt spinning”, el cual consiste básicamente en fundir la aleación en un crisol e inyectarla sobre la superficie de un disco que se encuentra girando rápidamente originando que el material solidifique y forme cintas amorfas. El primer vidrio metálico, una aleación de oro y silicio, fue sintetizado en el Instituto de Tecnología de California en 1959 [2]. A partir de la producción de estas primeras muestras metálicas amorfas se inicio un nuevo campo de investigación en el área de la ciencia de materiales y en particular del magnetismo. Su importancia radica en las excelentes propiedades magnéticas (si contiene elementos ferromagnéticos) y mecánicas (principalmente vidrios de base Al) [3], exhibiendo algunos de estos materiales (cintas de Fe-Ni) límites de fractura del orden de 2000 MPa, así como bajos campos coercitivos y altas susceptibilidades magnéticas [4].

El campo de investigación en torno a estos materiales no se detuvo con obtener los primeros vidrios metálicos, ya que en 1988 investigadores de la Hitachi Metals [5] descubrieron que se podían obtener estructuras nanocristalinas a partir de la cristalización controlada de las aleaciones amorfas, conteniendo granos de entre 10 y 20 nm. Estas

aleaciones ricas en Fe poseen propiedades magnéticas superiores a las de los amorfos, por lo que estas aleaciones nanocristalinas presentaron un nuevo campo de investigación, el de los materiales nanocristalinos. Se considera como material nanoestructurado a todo aquel material metálico, cerámico, polimérico o compuesto, cuyo tamaño de grano es inferior a los 100 nanómetros; estos materiales nanoestructurados pueden existir en varias formas, tales como, nanometales, nano-óxidos y nanocompuestos [6].

Los materiales nanocristalinos tienen su principal área de aplicación en el área del magnetismo, sin embargo, una de las subáreas que ha recibido una significativa atención es el comportamiento mecánico de materiales con tamaño de grano menor a los 100 nanómetros, siendo uno de los pioneros en este campo Gleiter y colaboradores quienes observaron las extraordinarias propiedades mecánicas en materiales preparados por el método de condensación de gas [6]. Entre estas observaciones se encuentran la muy alta dureza y resistencia; siendo los valores de dureza para metales puros nanocristalinos (~10 nm de tamaño de grano) de 2 a 10 veces superiores que los metales con tamaño de grano más grande ($> 1 \mu\text{m}$). Estas propiedades son normalmente atribuidas al refinamiento de grano y a la gran cantidad de límites de este.

Existen varios métodos de obtención de materiales nanocristalinos de entre los cuales la cristalización controlada de un precursor amorfo es una de las más frecuentes, debido a que las aleaciones amorfas se encuentran en un estado metaestable. Esto tiene su origen en su naturaleza, ya que los sistemas tienden a su estado de menor energía libre. En el caso de los metales el estado cristalino es el de menor energía, mientras que el desorden atómico con el que cuentan los metales amorfos hace que su energía libre sea mayor, para reducirla es necesario que la estructura amorfa se ordene de manera que se produce la cristalización. Para lograr esta cristalización se requiere de la aportación de energía adicional, la cual es obtenida a través de algún tratamiento térmico. Es importante entender el proceso de cristalización para poder explicar la relación que existe entre la estructura formada y las propiedades macroscópicas observadas, debido a que durante este proceso se puede presentar una cristalización primaria seguida de una segunda a más alta temperatura.

En la literatura, sólo una limitada atención ha sido dada al estudio de las propiedades mecánicas en cintas metálicas base Fe (Fe-Cu-Nb-B-Si), esto debido a que poseen un excelente comportamiento magnético blando que se comentará más ampliamente en el capítulo 1.

En el presente trabajo de tesis se contribuye en el conocimiento acerca de las propiedades mecánicas, así como de la estructura en cintas metálicas de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ obtenidas mediante el proceso de colada por flujo plano o “planar flow casting”, que es similar en funcionamiento al “melt spinning”. Sin embargo, con el proceso de flujo plano el material cuenta con una geometría uniforme durante todo el proceso de fabricación. Con esta técnica, al ser de solidificación rápida, se espera que la aleación sea principalmente amorfa, por lo que será sometida a tratamientos térmicos para producir una cristalización controlada y evaluar sus propiedades mecánicas. Tomando en cuenta estas consideraciones, se ha estructurado el presente trabajo del siguiente modo:

Capítulo 1: Antecedentes. Se realiza la investigación en torno a las propiedades, métodos de preparación y desarrollo histórico de estas cintas.

Capítulo 2: Técnicas de caracterización. Se describen las técnicas de análisis utilizadas en este trabajo, tanto para el análisis de las propiedades mecánicas como de su estructura.

Capítulo 3: Procedimiento experimental. En él se describe la experimentación a la que fueron sometidas las cintas para determinar sus características.

Capítulo 4: Resultados y discusión. Se presentan los resultados experimentales acerca del análisis estructural y de las propiedades mecánicas.

Capítulo 5: Conclusiones. Se obtienen las conclusiones más relevantes del trabajo.

Anexo: Se describen los equipos diseñados que fueron utilizados durante la experimentación

OBJETIVOS

La contribución científica de esta investigación está dirigida a ayudar entender el comportamiento mecánico del material, por lo tanto, los objetivos que se trazaron fueron:

- Caracterizar la estructura y las propiedades mecánicas de una aleación metálica en forma de cinta de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ obtenida por el método de solidificación rápida.
- Estudiar la cinética de cristalización a través del análisis térmico con el objetivo de obtener una expresión que ayude a calcular la fracción cristalizada, para posteriormente realizar tratamientos térmicos y caracterizar la estructura y las propiedades mecánicas durante la cristalización.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 MATERIALES NANOCRISTALINOS Y AMORFOS

1.1.1 MATERIALES NANOCRISTALINOS

Los materiales nanocristalinos pueden ser vistos, como entidades cristalinas interconectadas (o no) por interfaces. Estas entidades estructurales que componen el material nanocristalino se caracterizan porque algunas o todas sus dimensiones son de escala nanométrica en un intervalo de 1 a 100 nm. Es de esperar, por tanto, que en el comportamiento macroscópico del sistema surjan propiedades físicas únicas, atribuidas al refinamiento de grano y al gran número de límites de éste.

En un material cristalino, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, existe un orden de largo alcance tal que, al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo está enlazado con su vecino más próximo por todo el material [7]. Los átomos forman un patrón repetitivo, regular, en forma de rejilla o de red. La red es un conjunto de puntos, conocidos como puntos de red, que están organizados siguiendo un patrón periódico [8]. La subdivisión de la red se denomina celda unitaria, siendo la unidad estructural fundamental que define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella (figura 1.1).

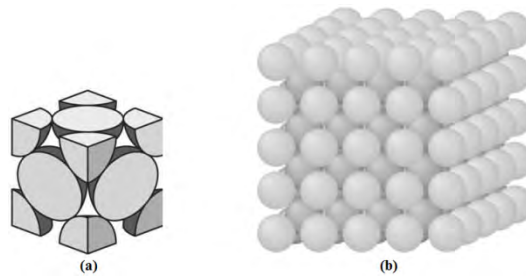


Figura 1.1 Estructura cristalina cúbica centrada en las caras: (a) representación de la celda unitaria y (b) representación del orden de corto y largo alcance en materiales cristalinos [9].

En el último par de décadas, el interés en el tema de los nanocristales se ha incrementado considerablemente debido a que fué encontrado (principalmente en metales) que una disminución en el tamaño de los cristales puede resultar en un gran cambio de sus propiedades. Estos efectos se forman cuando el tamaño medio de los granos cristalinos no excede los 100 nm, y son más evidentes cuando el tamaño de grano es más pequeño que 10 nm. Una clasificación condicional de materiales en base al tamaño D de las partículas (granos) se muestra en la figura 1.2. Los nanomateriales pueden ser también clasificados en base a su forma geométrica y a la dimensionalidad de los elementos estructurales de los cuales consisten. Los principales tipos de materiales nanocristalinos respecto a su dimensionalidad son “clusters” o cúmulos, materiales fibrosos, películas y multicapas, y también materiales policristalinos cuyos granos tienen el tamaño comparable en todas las tres direcciones mutuamente perpendiculares (figura 1.3) [10].

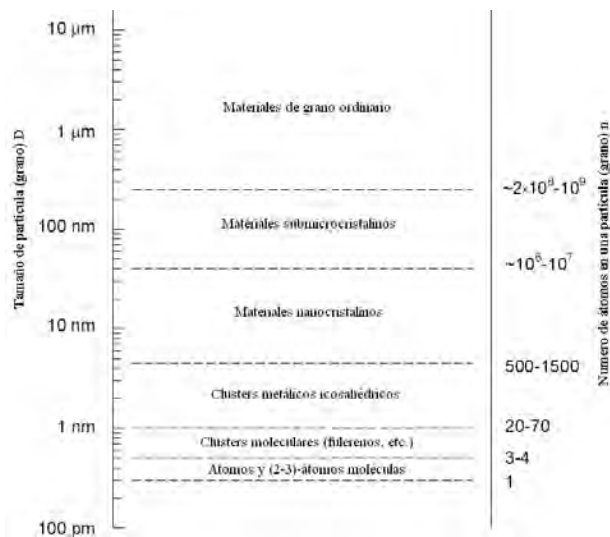


Figura 1.2 Clasificación de sustancias y materiales en base al tamaño D de las partículas (granos) [10].

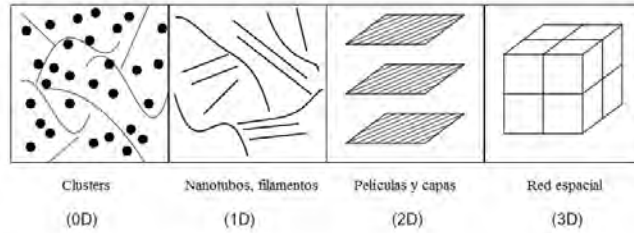


Figura 1.3 Tipos de materiales nanocristalinos [10].

1.1.2 MATERIALES AMORFOS

El estado metaestable no cristalino de materiales puede ser obtenido de varias maneras. La metaestabilidad del estado amorfo es resultado del exceso de energía libre del estado líquido subenfriado y de barreras de energía que impiden el movimiento molecular o atómico. Sin embargo, el exceso de energía libre necesario no surge sólo como resultado del enfriamiento del estado líquido. Puede ser también incorporado en un material mediante irradiación, deformación, reacción química o cambios súbitos en las propiedades termodinámicas intensivas tales como temperatura y presión [11]. Algunas de las posibles rutas para el estado amorfo son mostradas esquemáticamente en la figura 1.4

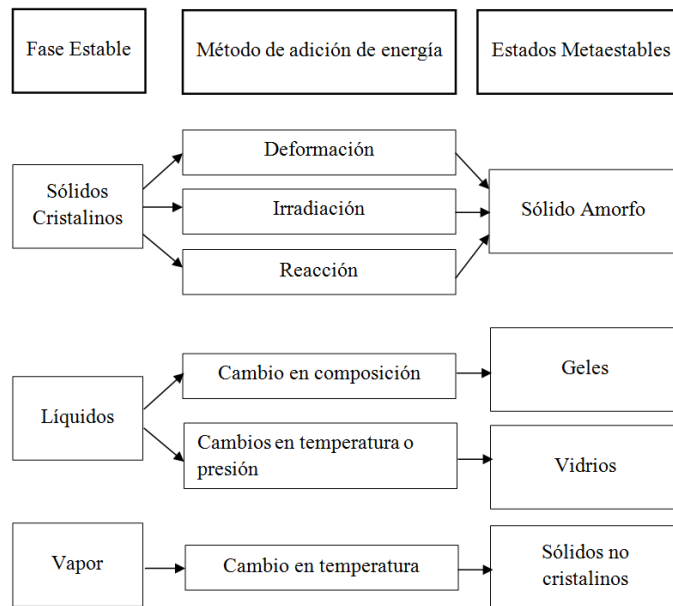


Figura 1.4 Rutas para la producción del estado amorfo [11].

El diagrama también brinda las diferencias en el uso de los términos: amorfo, no cristalino y vidrio. Aunque éstos términos son usados sin distinción, la palabra, “vidrio” es estrictamente aplicable sólo para un producto obtenido del estado líquido [11]. Dado que en la presente tesis se trabaja con cintas metálicas obtenidas por solidificación rápida, se empleará el término vidrio metálico para referirse a aleaciones metálicas amorfas.

Los vidrios metálicos no cuentan con una estructura cristalina definida, es decir, la principal característica de los metales amorfos es su falta de periodicidad atómica. Como consecuencia de esto, el patrón de difracción contiene sólo una serie de máximos anchos, en contraste con las líneas agudas observadas en materiales cristalinos. Generalmente, los patrones de difracción de los vidrios metálicos son similares entre sí y a los de los metales líquidos, aunque por lo general más agudos que éstos. El ancho del primer pico en el patrón de difracción de los vidrios metálicos puede variar notablemente, por ejemplo de $\Delta 2\theta = 5.45^\circ$ para $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ a $\Delta 2\theta = 11.12^\circ$ para $\text{Pt}_{60}\text{N}_{15}\text{P}_{25}$, usando ambos radiación $\text{CuK}\alpha$. Este ensanchamiento es debido en ambos a la variación de la distancia de los primeros vecinos inherente en la estructura amorfa y a la diferencia de los tamaños atómicos dentro de una aleación, así como a los efectos térmicos y experimentales [1]. En la figura 1.5 se muestra la comparación entre los patrones de difracción de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ amorfa y cristalina, se puede apreciar el pico poco intenso y ancho de la aleación amorfa.

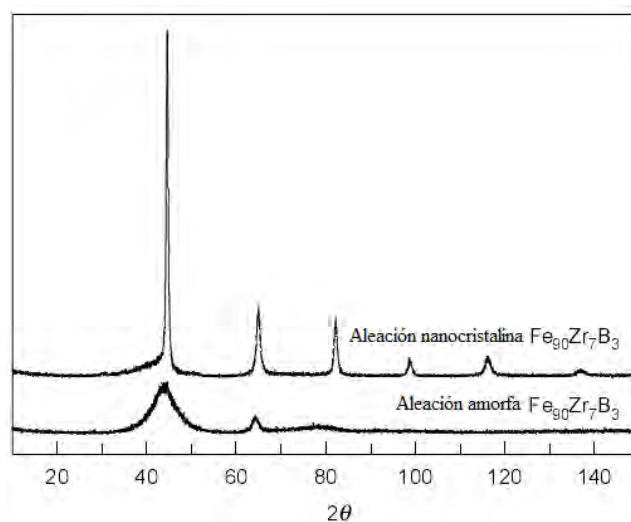


Figura 1.5 Patrones de difracción de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ amorfa y cristalina [10].

Los datos obtenidos mediante difracción de materiales amorfos proporcionan sólo información estadística sobre la estructura atómica. La información estructural disponible está contenida en la función de distribución radial, $4\pi r\rho_0g(r)$, que se obtiene mediante la transformada de Fourier de la función de interferencia, la función de distribución radial es la densidad radial de átomos, los datos de las funciones de distribución son útiles en la evaluación de modelos estructurales y en la determinación de la naturaleza del orden de corto alcance, que se refleja en la forma del primer pico [1]. El orden de corto alcance puede ser visto como la tendencia que tienen los átomos diferentes de ser los vecinos más cercanos [12].

A pesar de la ausencia de una periodicidad de largo alcance, la estructura de los vidrios metálicos así como el de un vidrio de silicato o una aleación líquida está definida por un orden local en un grupo de átomos involucrando a los primeros, segundos y terceros vecinos de cualquier átomo dado. Los resultados de los experimentos de dispersión no dan por sí mismos una descripción del arreglo atómico, es necesario asumir un cierto modelo para el empaquetamiento de los átomos en la estructura. El empaquetamiento denso aleatorio (EDA) de esferas rígidas es el modelo más ampliamente aceptado para describir la estructura de los vidrios metálicos. Este modelo, propuesto primero por Bernal quién lo aplicó a los líquidos ha sido y es todavía el concepto básico sobre el cual todos los modelos (EDA) son basados [2]. La condición amorfa se visualiza en la figura 1.6, donde se compara la estructura cristalina y no cristalina del material cerámico dióxido de silicio (SiO_2), que puede existir en ambos estados.

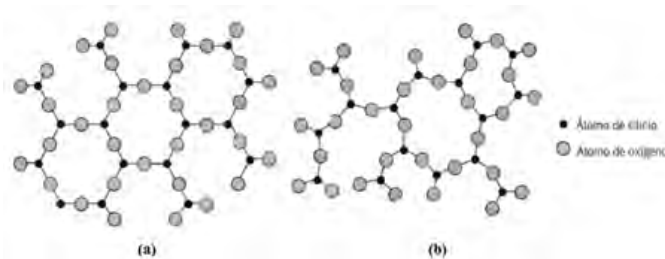


Figura 1.6 Esquema bidimensional de la estructura dióxido de silicio: (a) cristalina y (b) no cristalina [7].

1.1.2.1 FORMACIÓN DE LOS VIDRIOS METÁLICOS

El estado metaestable no es exclusivo de los vidrios metálicos, ni tampoco es un término que se use únicamente en éstos materiales. Las aleaciones más utilizadas, el acero y aleaciones de aluminio, son metaestables. El diagrama de fases hierro-carbono que se usa para describir la estructura de aceros ordinarios es realmente un diagrama metaestable entre el hierro y el compuesto metaestable cementita (Fe_3C). Las aleaciones de aluminio de las cuales son fabricados los aviones, esencialmente las aleaciones de aluminio-cobre, son intencionalmente hechas en condiciones de no equilibrio para incrementar sus propiedades, como su resistencia [2]. Una fase que existe fuera de la región donde tiene un potencial termodinámico más bajo que otras fases (fuera de su región de estabilidad) es llamada fase metaestable [13].

Un líquido puede solidificarse de dos maneras: (1) discontinuamente a un sólido cristalino ó (2) continuamente a un sólido amorfo. En la figura 1.8 se muestran los dos sólidos resultantes de estas dos diferentes maneras de solidificación. La trayectoria 1 ocurre a una temperatura T_f (temperatura de fusión), la transición líquido→cristal está marcada por una discontinuidad en la trayectoria, una contracción abrupta al volumen del sólido cristalino. Si el ritmo de enfriamiento es suficientemente alto, la mayoría de los materiales alteran su comportamiento y siguen la trayectoria 2 [14].

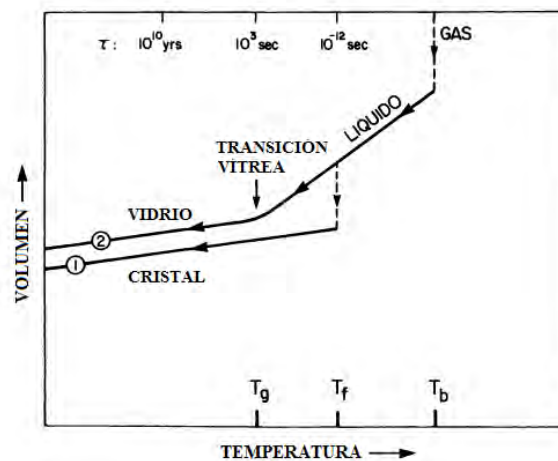


Figura 1.7 Los dos caminos generales de enfriamiento mediante los cuales un grupo de átomos puede condensar en el estado sólido [14].

En esta trayectoria la temperatura T_f es evitada sin incidente, y la fase líquida persiste hasta alcanzar una temperatura más baja T_g , llamada temperatura de transición vítrea. La transición líquido→vidrio ocurre en un estrecho intervalo de temperaturas cercano a T_g . No hay discontinuidad de volumen, en cambio se presenta una curvatura que provoca un pequeño cambio en la pendiente (similar a la del cristal) característica de la baja expansión térmica de un sólido [14].

Durante el enfriamiento habitual de un metal líquido, se lleva a cabo el proceso de cristalización, es decir, el líquido solidifica en un material cristalino. Al alcanzar la temperatura de solidificación, los procesos de nucleación y crecimiento se llevan a cabo transformando la estructura del material en una estructura cristalina. Sin embargo, ésta transformación no se realiza de manera instantánea, se requiere de un cierto tiempo para que se efectúen éstos procesos. El proceso para la formación de un vidrio metálico se denomina vitrificación, y consiste principalmente en evitar la nucleación. Para lograr esto se necesita una velocidad de enfriamiento lo suficientemente rápida que anule dicho proceso. Esto puede ser visto en la figura 1.7, donde se muestra un diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT); en este tipo de diagramas el tiempo necesario para iniciar la cristalización es representado como una función de la temperatura. Con los diagramas TTT se puede conocer la velocidad de enfriamiento necesaria para evitar la cristalización. Los vidrios metálicos requieren velocidades de enfriamiento de por lo menos $10^5 \text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$ [2].

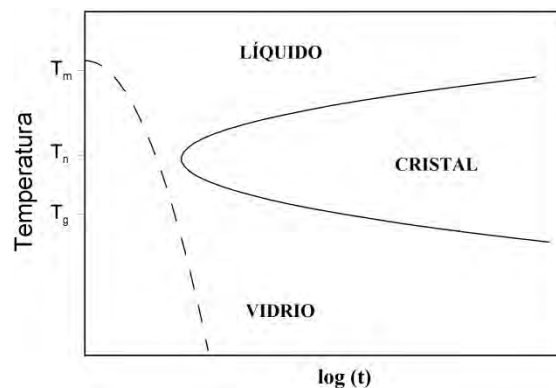


Figura 1.8 Diagrama esquemático TTT para el crecimiento de un cristal en un líquido subenfriado (línea continua) y un posible camino de enfriamiento rápido para formar un vidrio (línea discontinua) [3].

Si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente rápida el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales es suprimido y la cristalización no ocurre, incluso a temperaturas por debajo de la temperatura de solidificación; en cambio, se forma un líquido subenfriado. Además, con una disminución de la temperatura ocurre un incremento en el grado de subenfriamiento, la velocidad de movimiento de los átomos en el líquido desciende significativamente debido a que la viscosidad incrementa y el coeficiente de difusión disminuye. En este caso, la cristalización y la formación de una configuración periódica de átomos son imposibles; como resultado, se forma un sólido con el arreglo atómico similar al observado en un líquido subenfriado. La temperatura a la cual la solidificación ocurre es la temperatura de transición vítrea [15]. Esta temperatura es definida como la temperatura a la cual la viscosidad del líquido alcanza un valor $\eta = 10^{13}$ poises [3].

La temperatura de transición vítrea depende de la velocidad de enfriamiento. Si un material es enfriado muy lentamente, se observará una T_g más baja que para un material enfriado más rápidamente. Durante la trayectoria 2 de la figura 1.7 la inclinación de la curva es diferente por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea. Esto implica que el coeficiente de expansión térmica para el vidrio difiere del líquido subenfriado. Sin embargo, a la temperatura de transición vítrea el volumen del vidrio es igual al volumen del líquido subenfriado, esto se encuentra también para una transición de fase de segundo orden. De hecho, la similitud entre la temperatura de transición vítrea y una transición de fase de segundo orden va mucho más allá [13].

Para una transición de fase de segundo orden, las segundas derivadas de la diferencia de energía de la función de Gibbs con respecto a la temperatura y/o presión no son iguales a cero, así que para una transición de fase de segundo orden no hay entropía de transición (y por lo tanto tampoco entalpía de transición) y no hay cambio de volumen en la transición. La capacidad calorífica, la expansión térmica y la compresibilidad, sin embargo, cambian para una transición de fase de segundo orden. Las transiciones de fase para las cuales la entropía molar de transición y el volumen molar de transición son iguales a cero,

son llamadas transiciones de fase de orden superior [13]. La condición para la transición de fase de segundo orden se representa en la figura 1.9.

$$\text{Transición de fase de segundo orden} \left\{ \begin{array}{l} \Delta_{\alpha}^{\beta} s^{*} = 0 ; \quad \Delta_{\alpha}^{\beta} v^{*} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta_{\alpha}^{\beta} \mu^{*}}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial \Delta_{\alpha}^{\beta} s^{*}}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} c_p^{*}}{T} \neq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta_{\alpha}^{\beta} \mu^{*}}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \Delta_{\alpha}^{\beta} v^{*}}{\partial p} \right)_T \neq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta_{\alpha}^{\beta} \mu^{*}}{\partial p \partial T} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \Delta_{\alpha}^{\beta} v^{*}}{\partial T} \right)_p \neq 0 \end{array} \right.$$

Figura 1.9 Condiciones para la transición de fase de segundo orden, donde $\Delta_{\alpha}^{\beta} s^{*}$ es la entropía molar de transición, $\Delta_{\alpha}^{\beta} v^{*}$ el volumen molar de transición y $\Delta_{\alpha}^{\beta} \mu^{*}$ el potencial termodinámico de transición de la fase α a la fase β [13].

Todos los criterios dados para una transición de fase de segundo orden también se mantienen para la transición vítrea. La transición vítrea es por lo tanto una pseudo transición de segundo orden. No es una real transición de segundo orden, porque el estado vítreo no es un estado de equilibrio termodinámico. Después de que el estado vítreo se ha formado, la temperatura de transición vítrea puede ser definida termodinámicamente como la temperatura para la cual el volumen, la entropía y la entalpía de la fase vítrea es equivalente a la del líquido subenfriado. Es difícil determinar la temperatura de transición vítrea. A menudo, es indicada como la temperatura en el punto de inflexión de la curva experimental de la capacidad calorífica ($C_p - T$). Sin embargo, es mejor convertir la curva de C_p en una curva de entalpía ($H - T$). La temperatura a la cual la entalpía del vidrio es igual a la entalpía del líquido subenfriado es encontrada por extrapolación [13]. Estas dos maneras de medición se representan en la figura 1.10.

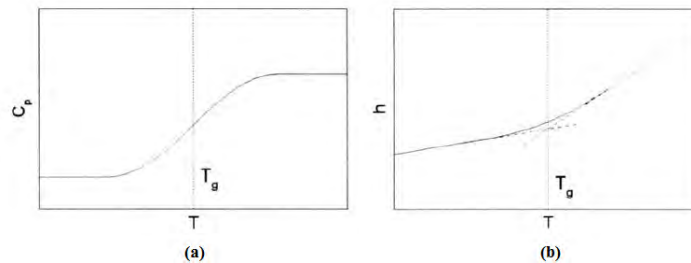


Figura 1.10 Determinación de la temperatura de transición vítrea: (a) mediante la capacidad calorífica y (b) mediante la entalpía [13].

Se necesitan velocidades de enfriamiento elevadas para producir los vidrios metálicos, sin embargo, no todas las aleaciones pueden obtenerse en un estado amorfo. Tres criterios son usualmente considerados para ocasionar la solidificación sin difusión atómica en la aleación [15]:

Criterio termodinámico. Es basado en el concepto de una temperatura T_0 (dependiendo de la composición) a la cual las fases sólida y líquida de la misma composición tienen la misma energía libre.

Criterio morfológico. Determina a qué velocidad de la interface y a que magnitudes de los gradientes térmicos la interface es morfológicamente estable, es decir, ni las celdas ni las dendritas son formadas sobre ésta y la solidificación es sin difusión.

Criterio térmico. El cuál requiere un exceso de subenfriamiento correspondiente al grado de subenfriamiento del líquido antes del inicio de la nucleación de la fase sólida que es suficiente para la solidificación de la totalidad del líquido, incluso en ausencia del retiro adicional de calor, sin la liberación del calor latente que produce el calentamiento de la muestra a la temperatura de fusión de equilibrio.

Un aspecto importante acerca de la formación de una fase amorfa es la condición necesaria para la supresión de la cristalización, es decir, los criterios cinético y estructural para la formación vítrea. El primer criterio está relacionado a la velocidad de enfriamiento necesaria para prevenir la formación de cualquier núcleo cristalino por consideraciones puramente cinéticas. La condición principal para la formación de una fase amorfa es la imposibilidad de la formación de cristales durante el proceso de enfriamiento rápido, como ya se había mencionado anteriormente. Varios cálculos han sido realizados y la condición de que después de un enfriamiento la fracción del volumen de la fase cristalina no sea más de 10^{-6} es un criterio estándar para la formación de un estado amorfo. El criterio cinético trabaja diferente en cada sistema y depende, en particular, de las velocidades de difusión de los componentes de la aleación. El criterio estructural es determinado por un conjunto de factores, tales como la relación entre los radios atómicos de los componentes de la aleación,

la entalpía de formación de los pares atómicos, la concentración electrónica, la magnitud del volumen libre y el tipo de orden de corto alcance en el sistema [15].

Hay una correlación entre la habilidad para formar vidrio “glass forming ability” (GFA), que es la habilidad de un líquido para enfriarse sin que cristalice, de un sistema y la temperatura vítrea reducida “reduced glass temperature” $T_{rg} = \frac{T_g}{T_l}$, donde T_l es la temperatura de *liquidus*. Los vidrios metálicos que son buenos formadores de vidrio tienen valores típicos de T_{rg} alrededor de 0.6. El rango de composiciones de aleaciones que pueden ser vitrificadas depende del método de producción; la formación de un vidrio es asegurada si el líquido aún sin cristalizar es enfriado a la temperatura de transición vítrea, por lo que se espera obtener un vidrio en las composiciones para las cuales el líquido es relativamente estable con respecto a las fases cristalinas, que son en los puntos eutécticos [3]. La figura 1.11 muestra los aspectos relevantes del diagrama de fases para el sistema binario $Au_{1-x}Si_x$. En $x = 0.2$ T_{rg} adquiere su mayor valor, que es aproximadamente de 0.5 para este sistema. Cerca de la composición eutéctica, como en el punto a de la figura, un líquido es mucho más fácilmente transformado en vidrio que un líquido a una composición distante b. De esta manera la composición eutéctica favorece la formación vítrea [14].

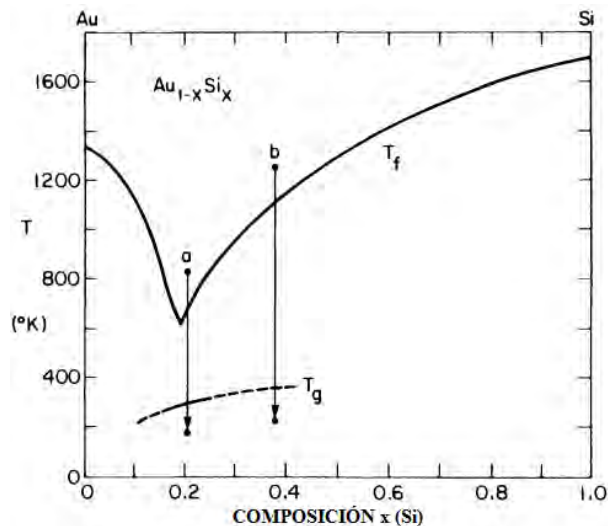


Figura 1.11 Formación vítrea en el sistema oro-silicio [14].

1.2 DESARROLLO HISTÓRICO

El interés científico por estudiar las propiedades magnéticas y mecánicas de materiales amorfos y más recientemente de materiales nanocristalinos ha aumentado considerablemente en las últimas décadas, esto se debe a que presentan propiedades físicas y químicas muy interesantes derivadas de su estructura metalúrgica especial.

Las aleaciones amorfas han sido conocidas por muchos años, aunque no han sido reconocidas como tal. En el artículo de Brenner y Riddell, se hace referencia a una publicación de Wurtz en 1845, el cual describe un método para la obtención de un depósito de níquel sobre hierro mediante descomposición química de una solución de níquel con hipofosfito. De los detalles dados en este artículo, es muy probable que el depósito metálico fuera amorfo, pero ninguna evidencia de lo reportado podría haber sido dada 65 años antes del descubrimiento de la difracción de rayos X, en redes cristalinas [2].

Hasta la década de los sesenta, los metales y sus aleaciones eran producidos con una estructura cristalina. No fue, si no hasta 1959, cuando el Instituto de Tecnología de California logró sintetizar el primer vidrio metálico, una aleación de oro y silicio [2]. La técnica empleada fue llamada “de pistola” y consistía en disparar gotas de material fundido (unos pocos miligramos) por medio de una onda de choque, a través de un pequeño orificio en la parte inferior de un horno. Entonces las gotas se extendían y solidificaban como láminas muy delgadas (alrededor de 40 micras de espesor) sobre un substrato altamente conductor de calor [11].

A partir de la producción de estas primeras muestras metálicas amorfas se inició un nuevo campo de investigación en el área de la ciencia de materiales y en particular del magnetismo. Como se puede apreciar en la figura 1.12, el interés hacia estos materiales se incrementó de manera exponencial y sigue en aumento.

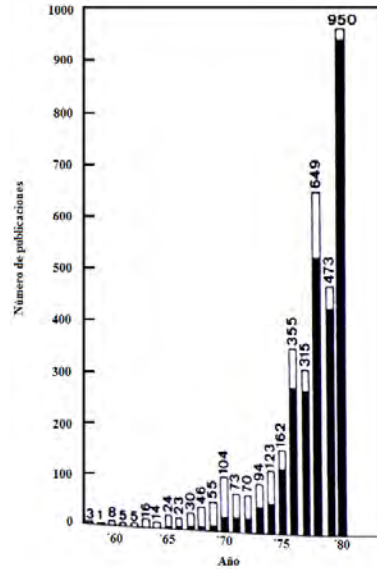


Figura 1.12 Crecimiento de publicaciones en el área de metales enfriados rápidamente. Las columnas claras representan aleaciones cristalinas metaestables y las columnas oscuras representan vidrios metálicos [11].

Durante este periodo nuevas técnicas fueron desarrolladas para lograr velocidades de enfriamiento que fueran comparables a la técnica “de pistola”, en la cual se podía generar una velocidad de enfriamiento mayor que 10^6 K/s. Los esfuerzos de los científicos por encontrar un dispositivo que fuese capaz de permitir una producción continua de vidrios metálicos tuvieron éxito en 1969, con el proceso llamado “melt spinning”, con el que se podían obtener cintas metálicas en grandes cantidades. Sin embargo, el inconveniente de éste proceso fue que el ancho de las cintas normalmente no excedía los 5 mm. Años después, este inconveniente fue solucionado por el Dr. Mandayam C. Narasimhan mediante el método llamado “planar flow casting”, patentado en 1979 y con el cual ha sido posible producir cintas superiores a los 18 cm de ancho, con lo que se favoreció la explotación industrial [11].

El campo de investigación en torno a estos materiales no se detuvo con obtener los primeros vidrios metálicos, si no que en 1988 investigadores de la Hitachi Metals descubrieron que al someter a una aleación amorfa, de composición Fe-Si-B-Nb-Cu, a un tratamiento térmico apropiado se podía obtener una estructura nanocristalina, conteniendo granos de Fe-Si con un tamaño en torno a los 10 nm [5]. Estas aleaciones ricas en Fe poseen propiedades magnéticas superiores a las de los amorfos, por lo que presentaron un

nuevo campo de investigación, el de los materiales nanocristalinos. Actualmente las cintas metálicas, tanto en su estado amorfo como en el estado cristalino, son objeto de innumerables investigaciones científicas debido a las propiedades magnéticas y mecánicas con las que cuentan. Debido a esto, algunas cintas se utilizan comercialmente, y es de esperar que las aplicaciones tecnológicas incrementen en el futuro.

1.3 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

Los métodos empleados para producir materiales amorfos y nanoestructurados son numerosos, existen diferentes técnicas físicas, químicas y mecánicas; debido a esto sólo se analizarán ciertos métodos para indicar el interés generado por estos materiales, dándole mayor interés al utilizado en el presente trabajo (colada por flujo plano). Los métodos presentados no sólo son usados para la producción de un tipo de material en particular, sino que modificando ciertos parámetros es posible obtener tanto aleaciones amorfas como nanocristalinas.

1.3.1 CONDENSACIÓN DE GAS INERTE

El método consiste en evaporar un metal calentándolo dentro de una cámara a una presión de aproximadamente 13×10^{-6} Pa. y después vuelto a llenar con una presión parcial de un gas inerte, típicamente unos cientos de pascales de helio. Los átomos evaporados chocan con los átomos de gas dentro de la cámara, pierden su energía cinética, y condensan en la forma de pequeños, discretos cristales de polvo suelto. Las corrientes de convección, generadas por el calentamiento del gas inerte por la fuente de evaporación y enfriado por el dispositivo de colección lleno de nitrógeno líquido, transportan los polvos condensados al colector. La consolidación es llevada fuera en dos etapas, pistón y yunque, inicialmente a presiones bajas en la cámara superior para producir un pellet comprimido, que es entonces transferido en el sistema de vacío a alta presión donde la consolidación final tiene lugar [6], un dibujo esquemático de una cámara de condensación de gas se da en la figura 1.13.

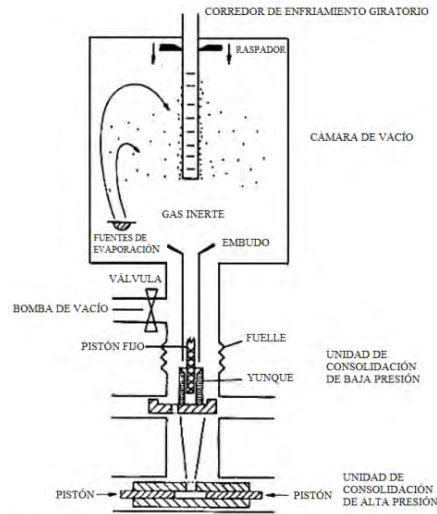


Figura 1.13 Esquema del método de condensación de gas inerte [6].

1.3.2 ELECTRODEPOSICIÓN

La electrodeposición es un método simple para producir materiales nanoestructurados a temperatura ambiente. Potencialmente, cualquier metal o aleación puede modificarse para producir depósitos nanocristalinos durante el procedimiento de electrodeposición. Este método se utiliza para depositar películas y recubrimientos metálicos con tamaño de grano en el orden nanométrico. Implica la aplicación de una corriente eléctrica a través de una solución que contiene iones (o electrolitos) para reducir los precursores del metal y depositar una película de metal o recubrimiento sobre un sustrato conductor. En el electrolito, los iones cargados positivamente son atraídos por el cátodo cargado negativamente (sustrato) mientras que los iones cargados negativamente viajan hacia el ánodo cargado positivamente. Las cargas de los iones son luego neutralizados por las cargas de los electrodos y los productos de las electrólisis aparecen en los electrodos [16].

El electrodo puede ser un metal sólido inmerso en una solución de iones de su misma especie que se disuelve a lo largo del proceso, o un metal sólido inerte, que actúa únicamente como fuente de carga. Los electrodos en el proceso electrolítico actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación o reducción. El electrolito suele ser una disolución, de diferentes sales o ácidos en agua desionizada. Dichas sustancias químicas,

tienen la misión de aportar los iones activos en el proceso de deposición o, bien regular los niveles de pH necesarios para que se produzcan determinadas reacciones de reducción en las que son necesarias la contribución de protones. Las ecuaciones que gobiernan la cinética de los procesos de deposición electrolítica, son las ecuaciones de Nerst [17]. En ellas se establece que el flujo de iones en la disolución J , es debido por un lado, a un flujo de difusión j_D y por otro, al flujo de arrastre producido por la aplicación de un campo eléctrico externo j_E (figura 1.14). El control de los parámetros del proceso tales como la composición del electrolito, pH, temperatura y agitación, potencial aplicado y la corriente son importantes al optimizar el espesor, el tamaño de grano y composición del recubrimiento. Esta técnica puede producir productos acabados de libre porosidad que no requieren una consolidación posterior.

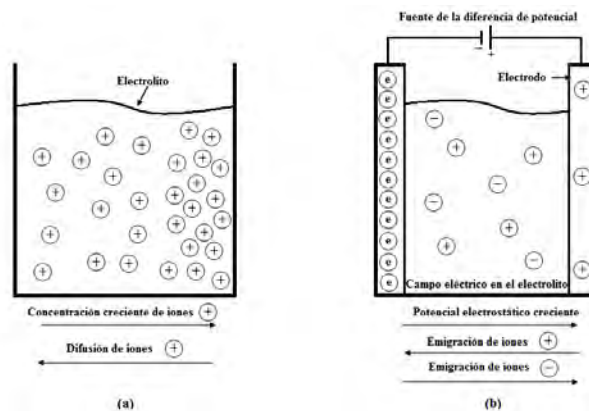


Figura 1.14 Movimiento de los iones en la solución debido a: (a) gradiente de concentración y (b) gradiente de potencial eléctrico [17].

1.3.3 DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA

Los métodos mecánicos para obtener materiales principalmente nanocristalinos son los denominados procesos de deformación plástica severa, entre los cuales se encuentran la molienda mecánica, presión en canal angular constante, torsión a alta presión, extrusión torsional, unión por laminación acumulada y forja multidireccional (figura 1.15). Debido a la variedad de estos métodos, sólo se analizará la técnica de molienda mecánica dado que es una de las más conocidas. Es un proceso de molienda de alta energía, utilizado para la producción de compuestos en forma de polvo con una microestructura controlada.

Generalmente se emplea un molino de bolas. Partiendo de una mezcla de polvo o fragmentos de elementos puros, la aleación se consigue mediante la repetida soldadura y fractura de las partículas de polvo, debido a que el material queda atrapado entre las bolas y las paredes del recipiente. El uso de esta técnica permite alear metales con muy diferentes puntos de fusión, también permite aumentar el rango de solubilidad entre dos metales y obtener fases amorfas. En 1983 Koch y col. demostraron que partiendo del material en forma de polvo era posible obtener aleaciones amorfas. La formación de la fase amorfa mediante las reacciones de estado sólido se basa en la existencia de un alto desorden cristalino a partir del cual se hace posible la transición al estado amorfo. La cinética del proceso es la que determina la formación de una fase amorfa o cristalina. Este proceso tiene algunas limitaciones ya que una vez que la muestra se ha obtenido amorfa, se continúa el proceso de molienda, esta puede cristalizarse [17].

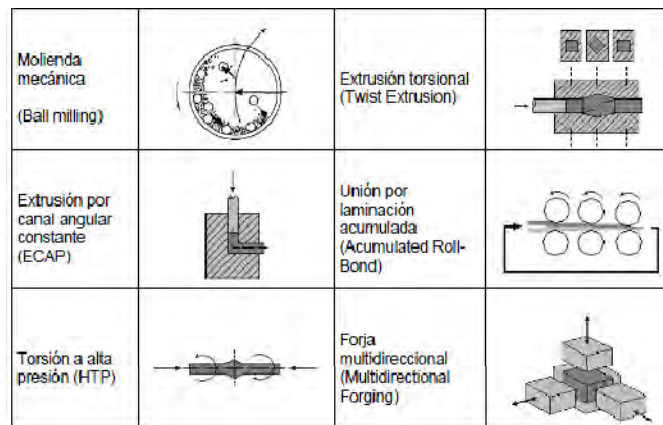


Figura 1.15 Esquema de los diferentes métodos de deformación plástica severa [18].

1.3.4 QUÍMICA HÚMEDA

Los procesos de química húmeda incluyen la química coloidal, los métodos hidrotérmicos, los de sol-gel y otros procesos de precipitación. Consisten en mezclar soluciones de los distintos iones en proporciones adecuadas, controlando parámetros tales como solubilidad y temperatura, para precipitar compuestos insolubles. Éstos son filtrados y secados hasta producir un polvo (el cual, si no resulta lo suficientemente fino, se puede moler en molino). Particularmente, la técnica de sol-gel permite obtener polvos muy finos

con un grado de aglomeración muy bajo aunque, en general, debe partirse de materias primas costosas y su implementación es difícil en comparación con otros métodos por vía húmeda. Se basa en la hidrólisis de una solución alcohólica de un alcóxido del metal cuyo óxido se quiere obtener, resultando un gel por concentración de la solución hidrolizada. El gel obtenido se seca y calcina [19]. La figura 1.16 muestra un diagrama esquemático del proceso de sol-gel.

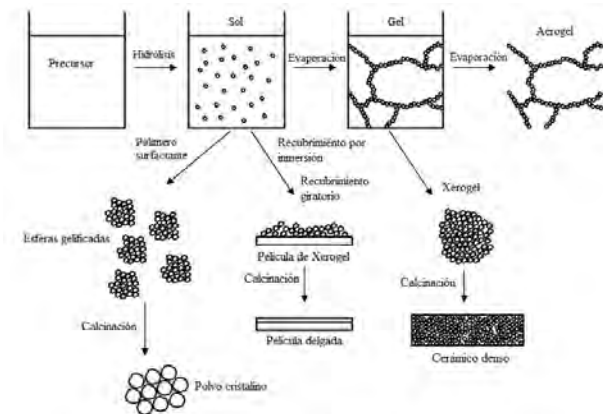


Figura 1.16 Diagrama esquemático del proceso de sol-gel [6].

1.3.5 EXTRACCIÓN DE LÍQUIDO

La técnica de extracción de líquido “melt extraction” consiste de dos procesos, el proceso de extracción líquida del crisol “*crucible melt extraction*” y el proceso de extracción líquida de gota pendiente “*pendant drop melt extraction*” [20]. En el proceso de extracción líquida del crisol (figura 1.17a), un disco que se encuentra girando toca la superficie de un metal líquido que se encuentra fijo dentro de un crisol; con lo que se forma un filamento de material solidificado rápidamente sobre la cara del disco. En el proceso de extracción líquida de gota pendiente (figura 1.17b), el disco solidifica un filamento de una gota fundida que se encuentra sostenida en la punta de una barra [1]. La velocidad de enfriamiento depende de varios factores, tales como la velocidad de giro del disco y la geometría del filamento, llegando a alcanzar magnitudes de 10^6 Ks^{-1} [20].

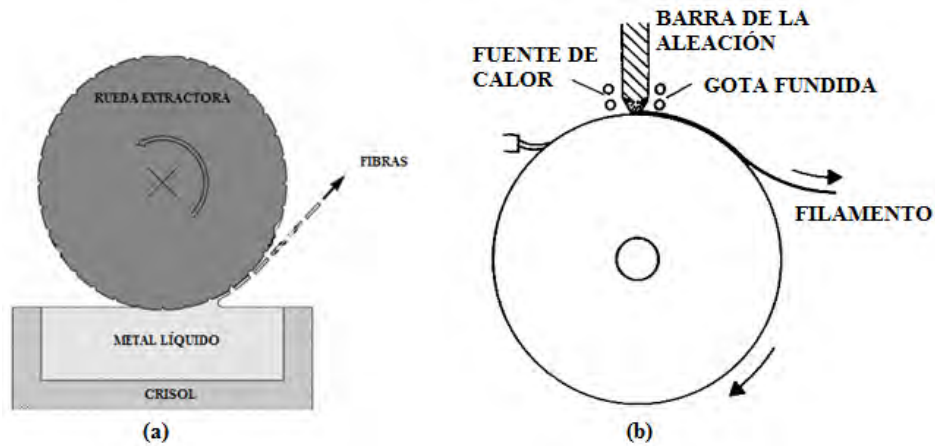


Figura 1.17 Diagrama esquemático de la técnica de extracción de líquido: (a) proceso de extracción líquida del crisol [21] y (b) proceso de extracción líquida de gota pendiente [20].

1.3.6 ENFRIAMIENTO DE LÍQUIDO POR BLOQUE GIRATORIO

El proceso de enfriamiento de líquido por bloque giratorio “*chill block melt spinning*” (CBMS) es una de las técnicas más comúnmente empleadas para obtener aleaciones amorfas, en esta técnica la aleación fundida es eyectada sobre la superficie de una rueda de cobre que gira a gran velocidad. La rueda actúa como extractor de calor enfriando el chorro de aleación en tiempos del orden de una milésima de segundo, la aleación es introducida en un crisol de cuarzo perforado en su extremo inferior y que se encuentra dentro de las espiras de un horno de inducción, colocado un cierto ángulo con respecto a la superficie del disco. Cuando la aleación se calienta por encima de su temperatura de fusión, una sobrepresión de gas, que generalmente es argón, expulsa el líquido sobre la superficie de la rueda que gira a gran velocidad (figura 1.18). Como resultado se obtiene una aleación en forma de cinta continua cuyo espesor depende de ciertos parámetros como la velocidad de la rueda, la presión de inyección, el ángulo de inclinación, etc. [22]. Generalmente se lleva a cabo bajo una atmósfera controlada para evitar la oxidación de la muestra.

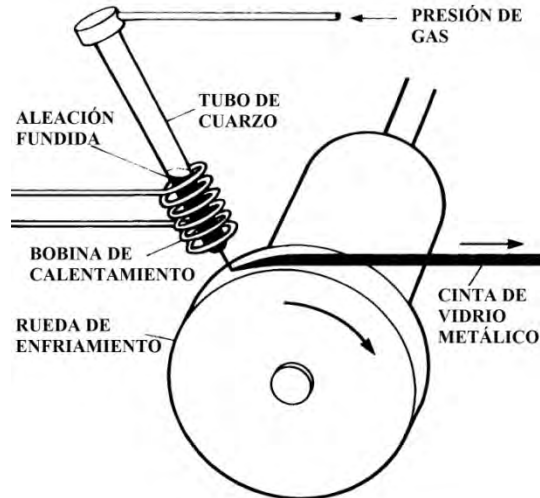


Figura 1.18 Diagrama esquemático de la técnica de enfriamiento de líquido por bloque giratorio [14].

Este proceso, aun siendo el más empleado, tiene ciertos problemas asociados con la inestabilidad del líquido expulsado, así como con la geometría de las cintas producidas. La principal limitación de este método es que el ancho de las cintas obtenidas normalmente no excede los 5 mm, para producir cintas anchas es necesario formar un “zona líquida” rectangular que no puede ser producida por un flujo de salida cilíndrico (se le denomina zona líquida al metal fundido que se encuentra en contacto con el disco), sumado a esto se encuentra la baja viscosidad y la alta tensión superficial del metal fundido. Este problema fue resuelto por Narasimhan, colocando la boquilla muy cerca de la superficie del sustrato, así como por un adecuado diseño de los labios de la boquilla (figura 1.19). La aplicación de estas mejoras ha resultado en el remplazo de una boquilla con un flujo de salida circular por una boquilla con un flujo de salida rectangular, sin poner notables restricciones en el ancho de las cintas formadas. Esta técnica es llamada colada por flujo plano “*planar flow casting*” (PFC) [11] y ha sido empleada en el presente trabajo. A pesar de ser similar en funcionamiento a la técnica (CBMS), por lo general, se maneja como técnica independiente.

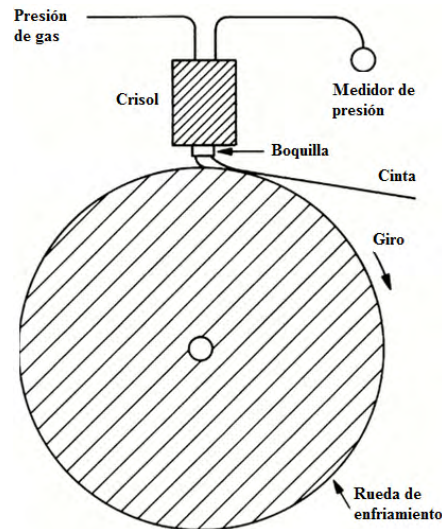


Figura 1.19 Diagrama esquemático de la técnica de colada por flujo plano [23].

En este método el flujo líquido es colocado tan cerca de la rueda de enfriamiento que ésta interfiere con el flujo de metal fundido, el cual es forzado mediante presión a través de la abertura de la boquilla. Debido a esto, se forma un “puente fundido” o “zona líquida” entre la cara de la boquilla y la rueda que se encuentra girando (brecha plana), donde el metal es separado como cintas delgadas. Esta técnica permite cintas anchas y una mejor estabilidad que el CBMS. En la figura 1.20 se muestra una vista detallada de la zona líquida, la longitud L de ésta es típicamente cien veces el espesor de la cinta T y veinte veces la brecha plana G [23].

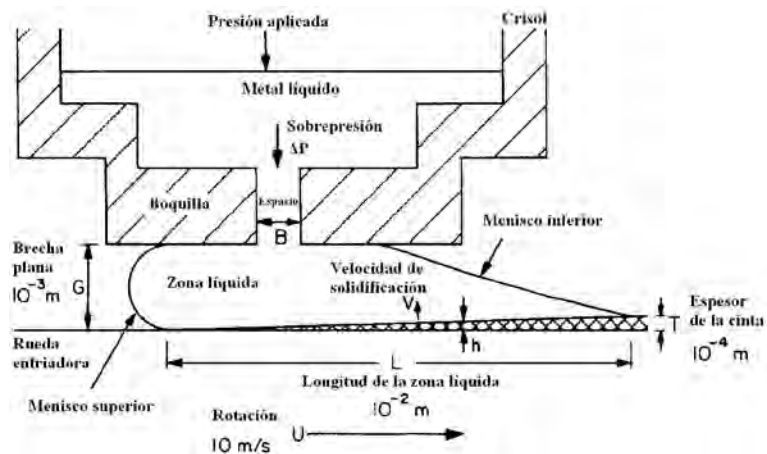


Figura 1.20 Vista detallada en la región de la zona líquida en el proceso de colada por flujo plano, en base a experimentos donde aluminio puro es colado en una rueda de cobre [23].

La solidificación tiene lugar en el contacto con la rueda a una velocidad V que varía a lo largo de la frontera. El número de Reynolds apropiado, para un flujo laminar, se basa en la transferencia de masa: $Re = \bar{u}G/\nu \sim 2 \times 10^3$ donde $\bar{u} \equiv (T/G)U$ y ν es la viscosidad cinemática. En esta técnica, el ancho de las cintas es uniforme y es fijado de antemano por el ancho de la abertura de la boquilla. La velocidad de flujo, Q , depende de los parámetros T , W y U ; los cuales son el espesor, el ancho y la velocidad de colada de las cintas, respectivamente. Ésta satisface la siguiente expresión [23]:

$$Q = T W U \quad (1.1)$$

Por consiguiente, el espesor varía inversamente con la velocidad de la rueda cuando el ancho está fijo (velocidad de flujo fija). En el CBMS, en contraste, el ancho disminuye (débilmente) con el aumento de la velocidad de la rueda. Por lo tanto, T también tiene una débil disminución con U ; $T \propto U^{-A}$ donde $A \approx 0.8$ ha sido observado [23].

Una colada exitosa comúnmente ocurre sólo para una ventana relativamente estrecha en el espacio de los parámetros de control, los límites de la ventana son asociados con inestabilidades. Los parámetros de control primarios son la velocidad lineal de la rueda U y la presión aplicada ΔP . La región de la zona líquida está limitada por un menisco, cuya posición y forma son de antemano desconocidas. Para una operación exitosa, la tensión superficial σ mantiene a la zona líquida dentro de la brecha plana (dimensión G). La ventana de operabilidad se muestra en la figura 1.21, donde una medida de la inercia del fluido se traza contra la presión aplicada. Ambos son normalizados por la presión que un menisco estático de metal fundido (semicircular) puede resistir. Debido a que la zona líquida es ancha (relativo a la altura), una vista de dos dimensiones es apropiada [23].

La ventana es triangular. En el lado izquierdo, la presión aplicada es insuficiente para mantener el menisco superior. El menisco tiende a doblarse por debajo de la ranura de la boquilla, con lo que se favorece la entrada de aire en la región de contacto. Con lo que resulta un pobre e inestable punto de contacto, teniendo como consecuencia una cinta desfibrada o ninguna cinta por completo. En el límite superior la presión inercial (o

velocidad de rueda) es también grande. Allí, el tiempo de contacto es insuficiente para que el metal solidifique. Una vez más, no se forma la cinta sino, más bien, ocurre una atomización irregular. La ventana está limitada en el lado derecho por el límite de alta presión. Para presiones aplicadas muy grandes, el menisco superior se mueve fuera de la brecha plana y típicamente forma un balón, apoyado en parte por la presión dinámica del aire en la capa límite de la rueda. El menisco inferior también se mueve hasta el final de la brecha plana. Una vez allí, son típicos los movimientos irregulares de agitación. Si una cinta se forma bajo estas condiciones, ésta se caracteriza por una gran variación en el espesor (y ancho) y por tener bordes rugosos [23].

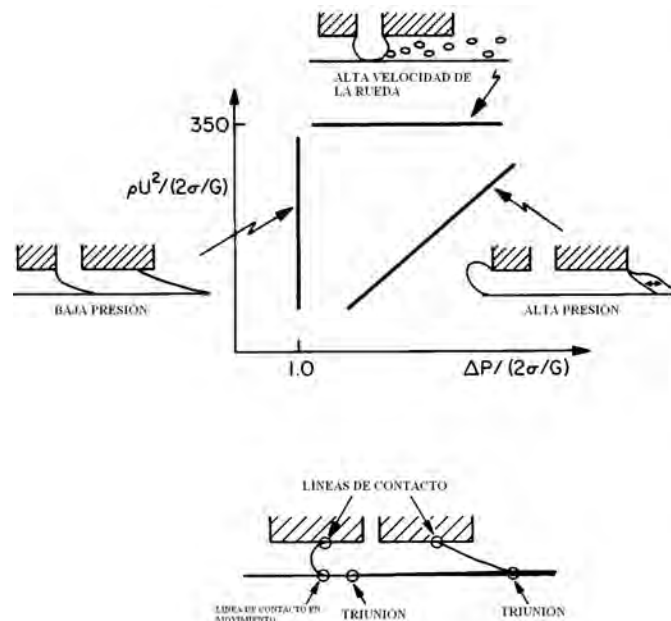


Figura 1.21 Diagrama de operabilidad mostrando la ventana triangular de un proceso de operación estable. En la parte central de la ventana el menisco asume una configuración estable (imagen inferior) [23].

El principio en el que se basan estos métodos es la velocidad de enfriamiento, ya que los vidrios metálicos requieren ser enfriados rápidamente para ser formados. Sin embargo, expresiones para determinar la velocidad de enfriamiento en función del espesor no son fáciles de obtener. La principal razón es que la transferencia de calor en estos procesos es muy complicada y muchos factores necesitan ser tomados en cuenta. Por consiguiente, se hará un análisis no riguroso para estimar la velocidad de enfriamiento en base al proceso CBMS, siguiendo el método realizado en la referencia [24].

En comparación con el espesor de las cintas, su ancho y longitud pueden suponerse que son infinitamente grandes, así mismo lo son el ancho y el diámetro de la rueda de cobre. La rueda de cobre puede ser vista como un sólido semi-infinito. Si se ignora el calor por radiación y convección durante el proceso de solidificación, la transferencia de calor entre la aleación líquida y la rueda de cobre se puede asumir como un proceso unidimensional no estacionario. La velocidad de enfriamiento de las cintas puede estimarse resolviendo la ecuación para un proceso unidimensional no estacionario. El contacto entre el metal líquido y la rueda de cobre se muestra esquemáticamente en la figura 1.22.

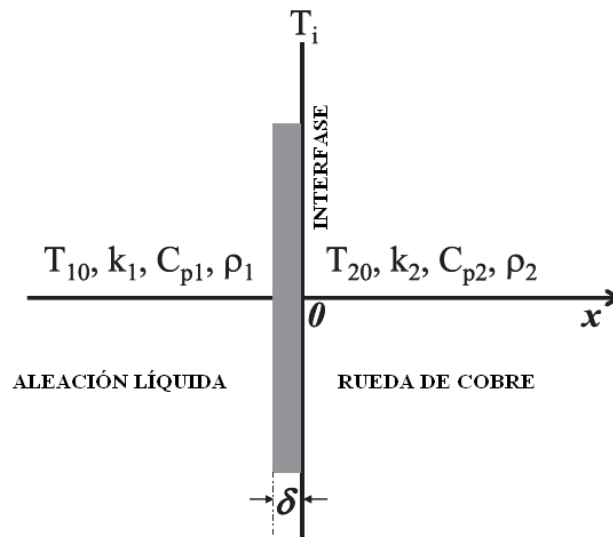


Figura 1.22 Esquema del contacto simplificado entre la cinta y la rueda de cobre [24].

El espesor de la cinta está a lo largo de la dirección x y el origen se colocó en la interfase entre la cinta y la rueda de cobre. La transferencia de calor en una dimensión a lo largo de la dirección x puede ser matemáticamente descrita por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{K}{C_p \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

Donde T es la temperatura (K); t es el tiempo (s); x es la distancia a la interfase (m); α es la difusividad térmica ($\text{W m}^2 \text{J}^{-1}$); K es la conductividad térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$); C_p es la

capacidad calorífica específica ($\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$); y ρ es la densidad (Kg m^{-3}). La solución general a la ecuación (1.2) es en la forma de:

$$T(x, t) = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \quad (1.3)$$

$\operatorname{erf}()$ en la ecuación (1.3) es la función error y $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$. A y B son constantes en la integral infinita. La solución en la forma de la ecuación (1.3) es una solución para un sólido semi-infinito, así que básicamente ésta es adecuada para ser usada por la rueda de cobre, pero no por las cintas. Sin embargo, por consideración para un tratamiento matemático fácil se usará la ecuación (1.3) para describir la transferencia de calor para las cintas.

La función de transferencia de calor se trata por separado para la cinta y la rueda de cobre, ambas mediante la solución de la ecuación (1.3) usando las condiciones de frontera. Se usan los subíndices 1 y 2 para denotar la cinta y la rueda de cobre, respectivamente. Para la cinta ($x < 0$):

$$T_1 = A_1 + B_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1 t}}\right) \quad (1.4)$$

Las condiciones de frontera para la ecuación (1.4) son:

- 1) A $x = 0$ ($t > 0$): $T_1 = T_i$, donde T_i es la temperatura en la interfase entre la cinta y la rueda de cobre;
- 2) A $t = 0$ ($x < 0$): $T_1 = T_{10}$, donde T_{10} es la temperatura inicial de la cinta cuando ésta toca la rueda de cobre. T_{10} se puede suponer como la temperatura de la aleación fundida.

De éstas dos condiciones de frontera, $A_1 = T_i$, $B_1 = T_i - T_{10}$. Por lo tanto, la ecuación (1.4) se convierte ahora:

$$T_1 = T_i + (T_i - T_{10}) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1 t}}\right) \quad (1.5)$$

Similarmente, para la rueda de cobre ($x > 0$):

$$T_2 = A_2 + B_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 t}}\right) \quad (1.6)$$

Las condiciones de frontera para la ecuación (6) son:

- 1) A $x = 0$ ($t > 0$): $T_2 = T_i$;
- 2) A $t = 0$ ($x > 0$): $T_2 = T_{20}$, donde T_{20} es la temperatura inicial de la rueda de cobre cuando la cinta toca ésta. T_{20} se puede suponer como la temperatura ambiente.

De las condiciones de frontera de tiene $A_2 = T_i$, $B_2 = T_{20} - T_i$, por lo que la ecuación (1.6) se convierte en:

$$T_2 = T_i + (T_{20} - T_i) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 t}}\right) \quad (1.7)$$

En la interfase donde $x = 0$, la ley de Fourier implica que:

$$K_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x}\right)_{x=0} = K_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (1.8)$$

De la ecuación (1.8) se obtiene la temperatura de la interfase, T_i , como función de T_{10} y T_{20} :

$$T_i = \frac{K_1 \sqrt{\alpha_2} T_{10} + K_2 \sqrt{\alpha_1} T_{20}}{K_1 \sqrt{\alpha_2} + K_2 \sqrt{\alpha_1}} \quad (1.9)$$

Para calcular la velocidad de enfriamiento de las cintas, $\frac{\partial T_1}{\partial t}$, de la ecuación (1.5), se necesita conocer el tiempo de enfriamiento, t . Geller y colaboradores usaron el concepto de gradiente de temperatura para estimar t . Se asume que la velocidad de enfriamiento de las cintas es constante (dentro de un tiempo de enfriamiento muy corto), la variación de la temperatura de la rueda de cobre como una función del tiempo sigue:

$$T_2(0, t) = T_{20} + \beta t \quad (1.10)$$

Donde β es el gradiente de temperatura en términos del tiempo. De las ecuaciones (1.7) y (1.10) se puede derivar:

$$\frac{\partial T_2}{\partial x} = -\beta \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\pi\alpha_2}} \quad (1.11)$$

Las condiciones de frontera en la interfase son:

$$T_1(0, t) = T_2(0, t) = T(0, t) \quad (1.12)$$

$$C_{p1}\rho_1\delta_1 \frac{\partial T}{\partial t} = -K_2 \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.13)$$

En la ecuación (1.13), δ_1 es el espesor de la cinta y $\frac{\partial T}{\partial t}$ es β definida en la ecuación (1.10). De las ecuaciones (1.11) y (1.13), el tiempo de enfriamiento, t , puede ser dado en la forma de

$$t = \frac{\delta_1^2 \pi (C_{p1}\rho_1)^2}{K_2 C_{p2}\rho_2} \quad (1.14)$$

La relación entre el tiempo de enfriamiento, t , y el espesor de la cinta, δ_1 , como se refleja en la ecuación (1.14) ha sido verificada en la literatura mediante resultados experimentales. De las ecuaciones (1.5), (1.9) y (1.14) se puede calcular la velocidad de

enfriamiento de la cinta, $\left(\frac{\partial T_1}{\partial t}\right)$, a cualquier distancia, x . Para una fácil comparación, se usa la velocidad de enfriamiento en la superficie exterior (opuesta a la superficie que está en contacto con el disco de cobre) para denotar la velocidad de enfriamiento de la cinta, es decir, $\left(\frac{\partial T_1}{\partial t}\right)\Big|_{x=-\delta_1}$.

$$\left|\left(\frac{\partial T_1}{\partial t}\right)_{x=-\delta_1}\right| = \frac{-\alpha_1 e^{-\frac{C_{p2}K_2\rho_2}{4\pi C_{p1}K_1\rho_1}\left(-T_{10} + \frac{K_1\sqrt{\alpha_2}T_{10} + K_2\sqrt{\alpha_1}T_{20}}{K_1\sqrt{\alpha_2} + K_2\sqrt{\alpha_1}}\right)}}{2\delta_1^2 \pi^2 \left(\frac{C_{p1}K_1\rho_1}{C_{p2}K_2\rho_2}\right)^{3/2}} \quad (1.15)$$

La ecuación (1.15) es básicamente una función del espesor de la cinta, ya que las condiciones experimentales (T_{10} y T_{20}) son fijas, todos los demás parámetros son constantes del material. Para calcular la velocidad de enfriamiento de las cintas realizadas en la presente tesis, se emplearán los parámetros del Fe puro líquido, ya que los mismos para la aleación no están disponibles en la literatura consultada. La tabla 1.1 presenta los parámetros necesarios para llevar a cabo dicho cálculo, se asumió un sobrecalentamiento de 50 K.

Tabla 1.1 Parámetros usados para el cálculo de la velocidad de enfriamiento de las cintas [25,26,27].

MATERIAL	DENSIDAD, ρ (Kg m ⁻³)	CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA, C_p (J Kg ⁻¹ K ⁻¹)	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	DIFUSIVIDAD TÉRMICA, α (W m ² J ⁻¹)	TEMPERATURA, T_0 (K)
Fe	7015	795	34.2	9.94×10^{-6}	1859
Cu	8954	384	398	11.57×10^{-5}	298

Con base en la tabla anterior y de la ecuación (1.15) se obtiene, para cintas con un espesor de 20 μm , una velocidad de enfriamiento de $1.6 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$. Para ver el comportamiento que tiene el espesor con respecto a la velocidad de enfriamiento, en la figura 1.23 se muestra el gráfico de la velocidad de enfriamiento en función del espesor de la cinta.

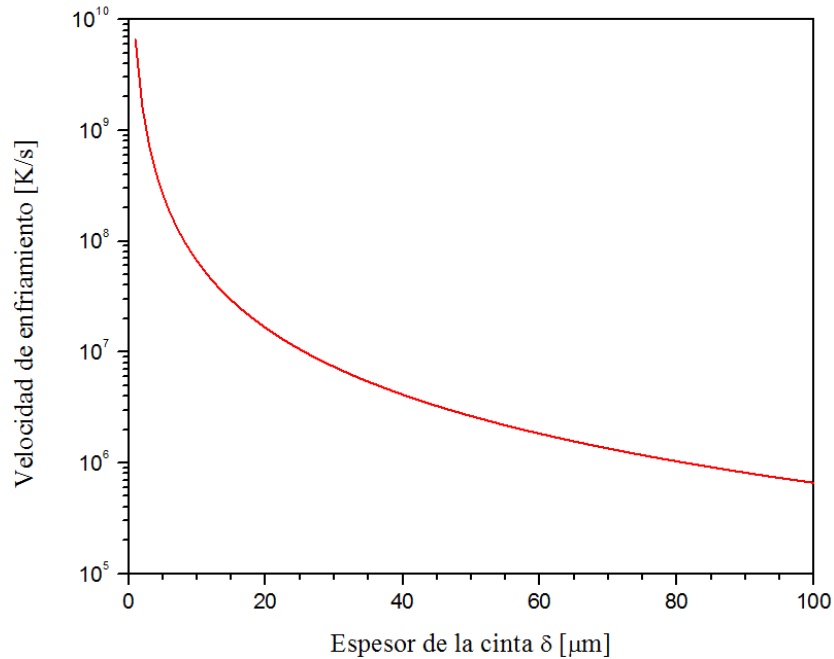


Figura 1.23 Gráfico de la velocidad de enfriamiento en función del espesor de la cinta.

El gráfico muestra, como cabe esperar, una disminución en la velocidad de enfriamiento conforme el espesor aumenta. De aquí, la importancia de la composición y de los elementos constituyentes para obtener vidrios metálicos con espesores considerables.

Un factor importante durante la producción de cintas es la velocidad de la rueda, ya que es fácil de controlar y tiene influencia directa sobre la velocidad de enfriamiento. Para conocer ésta relación, se procede a realizar un procedimiento simple. De la ecuación (1.1) se despeja al espesor de la cinta T y se sustituye en la ecuación (1.15), con lo que se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de enfriamiento en función de la velocidad de la rueda

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial t}\right) = \frac{-\alpha_1 e^{-\frac{C_{p2}K_2\rho_2}{4\pi C_{p1}K_1\rho_1}\left(-T_{10} + \frac{K_1\sqrt{\alpha_2}T_{10} + K_2\sqrt{\alpha_1}T_{20}}{K_1\sqrt{\alpha_2} + K_2\sqrt{\alpha_1}}\right)}}{2\left(\frac{Q}{WU}\right)^2 \pi^2 \left(\frac{C_{p1}K_1\rho_1}{C_{p2}K_2\rho_2}\right)^{3/2}} \quad (1.16)$$

Si se toman los valores de Q y W constantes, la ecuación (1.16) sólo depende de la velocidad lineal U de la rueda. Empleando los valores de la tabla 1.1 y con $Q = 2.98 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ y $W = 3.4 \times 10^{-3} \text{ m}$ se obtiene la figura 1.24. A medida que la velocidad de la rueda aumenta, también lo hace la velocidad de enfriamiento. Esto se debe a que el espesor de la cinta disminuye conforme aumenta la velocidad de la rueda. Los análisis realizados son una estimación y muestran el comportamiento de algunos de los parámetros que intervienen durante el proceso de formación de las cintas.

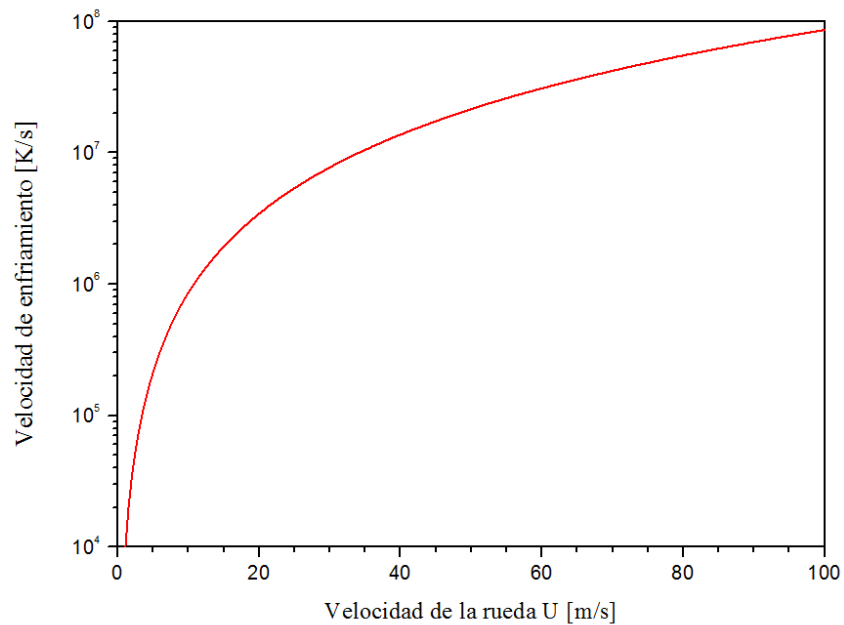


Figura 1.24 Gráfico de la velocidad de enfriamiento en función de la velocidad de la rueda.

1.4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Desde el descubrimiento de las primeras aleaciones amorfas el campo de investigación en torno a estos materiales se ha dirigido principalmente a sus propiedades magnéticas. Los materiales magnéticos se dividen básicamente en materiales magnéticos “blandos” y “duros”. Un material magnéticamente blando cuenta con un alto valor de la imanación de saturación, gran permeabilidad y baja coercitividad, mientras que los materiales magnéticamente duros se caracterizan por un alto valor de la anisotropía,

remanencia y coercitividad, y su principal característica es la de actuar como imanes permanentes [17]. La característica principal de los materiales magnéticamente blandos es la capacidad de multiplicar el flujo magnético en su interior. Esta propiedad hace que su principal aplicación sea la de servir de núcleos de transformadores, generadores y motores eléctricos [22].

El mayor empleo tecnológico de estas aleaciones, tanto en su estado amorfo como en el estado cristalino, está en el área de los materiales magnéticos blandos. Algunas características más buscadas son [28]:

Alta permeabilidad magnética (μ): La permeabilidad magnética, definida como $\mu = B/H$ es el parámetro del material el cual describe la inducción magnética B en el material producida por un campo aplicado H . Los materiales que poseen altas permeabilidades magnéticas pueden producir grandes inducciones magnéticas para campos magnéticos aplicados pequeños.

Alta magnetización de saturación (M_s): La magnetización es una propiedad intrínseca de los materiales magnéticos, y se define como la cantidad de momentos magnéticos por unidad de volumen. A medida que se va aumentando el campo magnético aplicado sobre una aleación, los momentos magnéticos se van alineando en dirección de dicho campo hasta que se llega a la saturación, este valor de magnetización se conoce como magnetización de saturación M_s .

Bajas pérdidas de histéresis: La pérdida de histéresis, es la energía consumida en el material al realizar el ciclo entre un campo magnético aplicado H y $-H$ y regresar de nuevo, está dada como $W_h = \oint HdB$ o el área dentro de la curva de histéresis.

Estabilidad térmica a altas temperaturas: La capacidad de un material magnético para ser usado a altas temperaturas, está directamente ligada a su temperatura de Curie T_c .

Los primeros materiales magnéticamente “blandos” empleados fueron los aceros al carbono, con grano orientado, que fueron sustituidos en los años cuarenta por aceros al silicio y aleaciones de Ni-Fe [17]. Estas aleaciones cristalinas de composición principalmente Fe-Ni, son las de mayor permeabilidad, con una composición próxima a $\text{Ni}_{178}\text{Fe}_{22}$, para la cual la constante de magnetostricción¹ y la anisotropía cristalina se hacen casi nulas. Estas aleaciones alcanzan permeabilidades iniciales relativas de hasta 10^5 . Sin embargo, la alta concentración de Ni ocasiona que su imanación de saturación sea del orden de 0.8 Tesla, sensiblemente inferior a la de las aleaciones de Fe-Si en donde su imanación es del orden de 2 Tesla [22]. La llegada de las aleaciones amorfas brindó nuevas posibilidades de investigación en el área de magnetismo, debido a que estas aleaciones presentan una significativa mejora en sus propiedades respecto al estado cristalino. Las aleaciones que presentan un mayor interés son las que contienen Fe, Co y algunas tierras raras. La primera aplicación clara de los vidrios metálicos se dio en la electrónica de potencia. Esta aplicación requiere un material con alta inducción de saturación (B_s) y bajas pérdidas por corrientes de Foucault. Aunque las aleaciones amorfas basadas en hierro alcanzan una B_s un 10% menor que los Fe-Si de grano orientado utilizadas en transformadores de potencia, las pérdidas se reducen en un 80% al tener un campo coercitivo (H_c) 10 veces menor y una resistividad unas tres veces mayor. El área donde los vidrios metálicos han resultado ser más competitivos es en el de los sensores. Las aleaciones amorfas basadas en Fe o en Fe y Ni presentan, además de H_c pequeño, una magnetostricción importante (~30 ppm). Estas propiedades, unidas a la gran resistencia a la rotura por tracción y torsión (de dos a tres órdenes mayor que la de los mejores aceros, basados en hierro y silicio) de los vidrios metálicos son las ideales para los dispositivos magnetomecánicos. Eso ha llevado al desarrollo de nuevas aplicaciones, tales como sensores de fuerza y de torsión [29]. A pesar de que las aleaciones amorfas poseen buenas propiedades magnéticas blandas, las aleaciones nanocristalinas con alto contenido en hierro presentan, en muchos casos, una mejora significativa en estas propiedades, por lo que el interés científico dado hacia estos materiales ha aumentado considerablemente.

¹ La magnetostricción se define como la propiedad de los materiales magnéticos que produce un cambio en sus dimensiones cuando se encuentran sometidos a un campo magnético.

Después del descubrimiento de materiales nanocristalinos producidos por la cristalización controlada de aleaciones amorfas, se han ido presentando numerosas investigaciones en torno a diferentes sistemas de aleaciones para mejorar sus propiedades magnéticas blandas, siendo los sistemas de mayor interés los que se describen a continuación: Aleaciones nanocristalinas de composición Fe-Si-B-Nb-Cu han sido patentadas bajo el nombre comercial de FINEMET. Materiales blandos, basados en Fe-M-B-Cu, han sido patentados bajo el nombre comercial NANOPERM. Estas aleaciones nanocristalinas de composición Fe-M-B-Cu (M = Zr, Nb, Hf,..) han sido optimizadas para conseguir coeficientes magnetostrictivos pequeños y grandes permeabilidades. Más recientemente aleaciones nanocristalinas de composición (Fe, Co)-M-B-Cu (M= Nb, Hf, ó Zr), llamadas HITPERM han estado mostrando una atractiva inducción (1.6-2.1 T) combinado con altas permeabilidades y una alta temperatura de Curie [30]. Las buenas propiedades magnéticas de estas aleaciones se deben a los cristales de tamaño nanométrico.

Generalmente, estos materiales son obtenidos mediante el tratamiento térmico de cintas amorfas que se producen mediante la técnica de solidificación rápida. En particular la aleación tipo FINEMET, la cual ha sido utilizada en el presente trabajo de tesis, ha recibido una mayor atención debido a sus buenas propiedades, así como por su bajo costo debido a que su constituyente principal es hierro. Este nombre es derivado de la combinación de FINE y METAL que indican la característica del material, siendo formado de cristales finos y teniendo excelentes propiedades magnéticas [31]. En este tipo de aleación, de composición $(\text{Fe}_{-74}\text{Si}_{13-16}\text{B}_{6-9}\text{Nb}_3\text{Cu}_1)$ se encuentran todavía las más bajas coercitividads ($H_c < 1 \text{ A/m}$) y las más altas permeabilidades ($\mu_1 \sim 10^5$). Son comparables con las excelentes propiedades poseídas por los materiales como permalloys (Ni-Fe) o aleaciones amorfas base Co. La combinación de la alta magnetización de saturación y la alta permeabilidad junto con un buen comportamiento a altas frecuencias, bajas pérdidas y buena estabilidad térmica permite reducciones en tamaño y peso para componentes magnéticos. Esto ha ocasionado que la producción mundial se estime en unas 1000 toneladas por año, y la tendencia sigue incrementando [32]. Un resumen de las propiedades magnéticas se ilustra en la figura 1.25, donde se relaciona la permeabilidad relativa y la magnetización de saturación para las aleaciones magnéticamente blandas más comunes. Así mismo, se

muestra en la tabla 1.2 las características magnéticas de algunas aleaciones nanocristalinas, mostrando el tamaño del cristal que tienen dichas aleaciones.

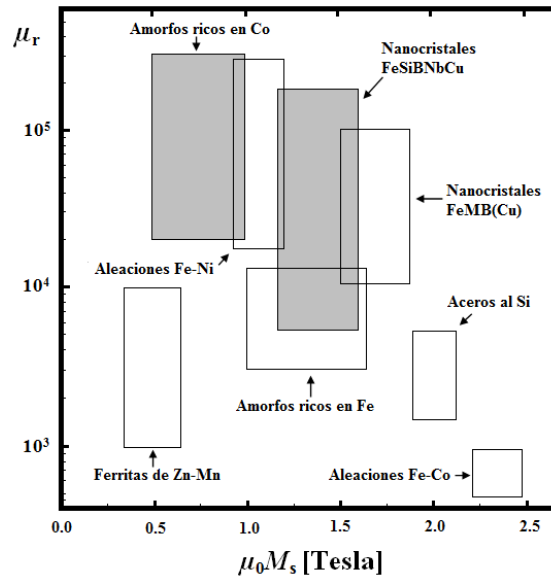


Figura 1.25 Relación entre la permeabilidad relativa, μ_r , y la imanación de saturación, M_s , en los materiales magnéticamente blandos más comunes [22].

Tabla 1.2 Espesor de la Muestra (t), Tamaño de Grano (D), Densidad del Flujo Magnético de Saturación (B_s), Permeabilidad (μ_c), Coercitividad (H_c), Magnetostricción (λ_s), Resistividad Eléctrica (ρ) y Pérdida en el Núcleo (W) para Aleaciones Nanocristalinas Base Fe-M-B, Aleaciones Nanocristalinas Fe-Si-B-Nb-Cu y Aleaciones Magnéticas Blandas Convencionales [33].

	t (μm)	D (nm)	B_s (T)	μ_c^a	H_c (A/m)	λ_s (10^{-6})	ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	$W_{14/50}^b$ (W/kg)	$W_{2/100}^b$ (W/kg)
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	20	16	1.63	29,000	5.5	-1.1	0.44	0.21	79.7
$\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}_1$	20	12	1.64	34,000	4.5	-1.1	0.51		85.4
$(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_2\text{Cu}_1$	22	12	1.70	48,000	4.2	-0.1	0.53	0.08	80.8
$\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Pd}_1$	20	13	1.63	30,000	3.2				
$\text{Fe}_{90}\text{Hf}_7\text{B}_3$	18	13	1.59	32,000	4.5	-1.2	0.48	0.14	59.0
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$	22	10	1.50	36,000	7.0	+0.1	0.58	0.14	75.7
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$	10		1.55	30,000	7.6				27.5
$\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Ga}_1$	19	10	1.48	38,000	4.8		0.70	0.22	47.0
$\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$	19	8	1.52	49,000	3.8	+1.1	0.64		54.7
$\text{Fe}_{86}\text{Zr}_{3.25}\text{Nb}_{3.25}\text{B}_{6.5}\text{Cu}_1$	19	9	1.61	110,000	2.0	-0.3	0.56		60.0
$\text{Fe}_{85.6}\text{Zr}_{3.3}\text{Nb}_{3.3}\text{B}_{6.8}\text{Cu}_1$	18	8	1.57	160,000	1.2	-0.3	0.56	0.05	49.0
$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_8\text{Cu}_1$	19	8	1.53	120,000	1.7	+0.3	0.61	0.06	58.7
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	20		1.56	10,000	3.5		1.37	0.28	166.0
$\text{Co}_{70.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$	21		0.88	70,000	1.2	0	1.47		62.0
$\text{Fe}_{73.3}\text{Si}_{13.3}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	20	10	1.28	85,000	1.1				49.4
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.3}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1^c$	18		1.24	100,000	0.5	-2.1	1.15		39.1

^a $f = 1$ kHz, $H_m = 0.4$ A/m.

^b $W_{a/b}$ is the core loss at $a \times 10^{-1}$ T and b Hz.

Una de las principales aplicaciones de los materiales magnéticamente blandos es la de ser usados como núcleos magnéticos, debido a que tienen la capacidad de multiplicar el flujo magnético. Por esta razón las aleaciones amorfas y nanocristalinas ya se comercializan en dispositivos que aprovechan sus propiedades magnéticas. En la figura 1.26 se muestran algunos elementos fabricados mediante la aleación FINEMET.



Figura 1.26 Elementos fabricados mediante la aleación FINEMET [34].

1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

Debido a que en la presente tesis se estudiará una aleación amorfa durante su cristalización hasta obtenerla completamente nanocristalina, en esta sección se estudiarán brevemente las propiedades mecánicas tanto de aleaciones amorfas como de aleaciones nanocristalinas.

1.5.1 PROPIEDADES MECÁNICAS DE VIDRIOS METÁLICOS

Una de las principales investigaciones de las aleaciones vítreas, en forma de cinta, es lo referente a las propiedades magnéticas. Sin embargo, se encontró que los vidrios metálicos cuentan con propiedades mecánicas únicas, atribuidas a su estructura atómica desordenada.

Los vidrios metálicos exhiben una combinación única de excelente resistencia, buena formabilidad y una alta tenacidad a la fractura. Pertenecen a la categoría de aleaciones con ultra-alta resistencia, teniendo resistencias mayores que 125 kg/mm^2 . Por ejemplo, se ha encontrado que el esfuerzo de fractura (σ_f) de los vidrios metálicos base Fe es alrededor de 350 kg/mm^2 . Este puede ser comparado con la resistencia a la tensión (210 kg/mm^2) del acero martensítico 300, el cuál es uno de los aceros estructurales con ultra-alta resistencia, además de que los vidrios metálicos no sufren ninguna degradación en su resistencia con el incremento del espesor [11].

La relación de la dureza por indentación (H_v) con el esfuerzo de fractura para los vidrios metálicos se refleja en la figura 1.27. Esta correlación se puede expresar como [11]:

$$\sigma_f = 0.3H_v + C \quad (1.17)$$

Donde σ_f y H_v están en kg/mm^2 . El valor de la constante, C, es igual a 90 kg/mm^2 para vidrios metálicos base Fe, e igual a 35 kg/mm^2 para vidrios metálicos base Ni y Pd.

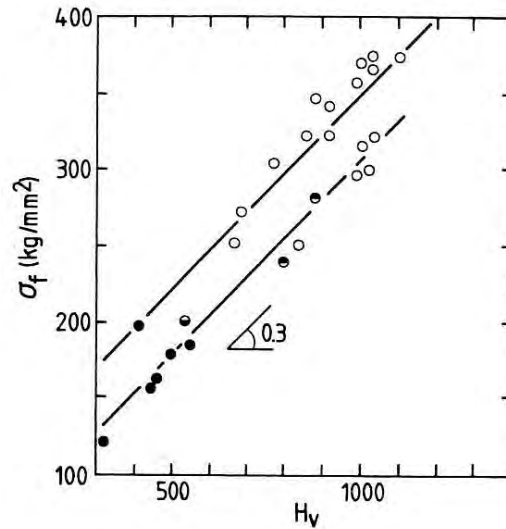


Figura 1.27 Correlación entre el esfuerzo de fractura y la dureza de vidrios metálicos [11].

Debido a la ausencia de periodicidad traslacional, el esfuerzo de fractura de los vidrios metálicos es del orden de $E/50$, donde E es el módulo de Young. Este valor es considerablemente mayor comparado con el observado en los metales cristalinos, en donde $E/10^5 < \sigma_f < E/10^2$ [35]. La figura 1.28 muestra la correlación entre el esfuerzo de fractura y el módulo de Young para vidrios metálicos en bulto (BMG) típicos. Se le denomina (BMG) a las aleaciones vítreas con baja R_c (tasa de enfriamiento crítica) y con dimensiones por arriba de 1mm [36].

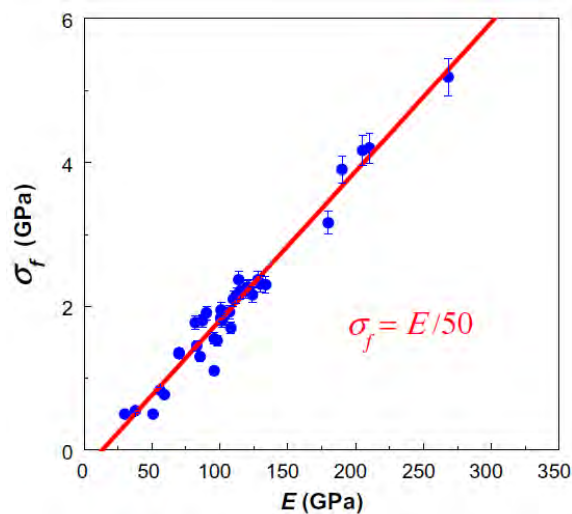


Figura 1.28 Correlación del esfuerzo de fractura con el módulo de Young para casi todos los vidrios metálicos en bulto desarrollados, basados en diferentes elementos con composición representativa [37].

Puede haber algo de dispersión debido a la dependencia de la composición, sin embargo, esta dispersión es demasiado pequeña y ciertamente mucho menor a la que presentan los materiales cristalinos. Para los vidrios metálicos la relación E/σ es aproximadamente de 10 a 200 veces más grande que sus contrapartes cristalinas, y es cercana a su resistencia teórica (alrededor de $E/5 - E/10$). La alta resistencia es intrínseca en los BMG y está relacionada a sus propiedades elásticas [37].

Por otra parte, ya que el módulo de Young E y la dureza H_v son parámetros esenciales en la ingeniería de materiales, es de interés conocer si existe una relación general entre estos dos parámetros. De los datos obtenidos de la literatura, sobre ensayos de indentación, realizados a vidrios metálicos se obtiene la figura 1.29, de la cual se ha encontrado una buena correlación entre H_v y E :

$$E/H_v \approx 20 \quad (1.18)$$

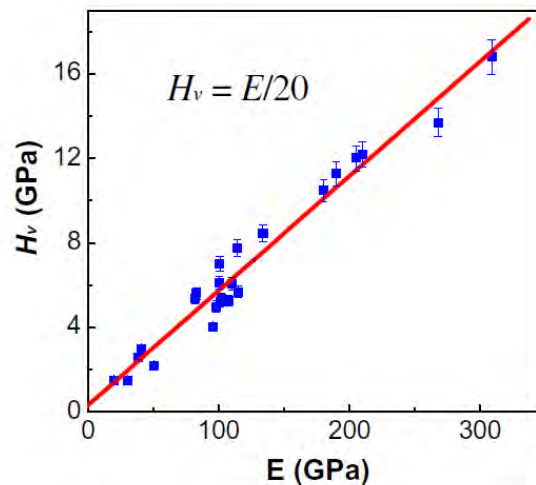


Figura 1.29 Correlación de H_v y el módulo elástico E para casi todos los vidrios metálicos en bulto desarrollados, basados en diferentes elementos con composición representativa [37].

Aunque hay dispersión en los datos graficados, esta dispersión es pequeña para varios BMG con propiedades mecánicas notablemente diferentes. Debido a esto, la microdureza puede ser caracterizada como una función del módulo elástico, independiente de la composición, para los vidrios metálicos.

La mayoría de estas aleaciones muestran ninguna o limitada ductilidad, particularmente en ensayos de tensión, lo cual representa una principal desventaja en cuanto a aplicaciones. Una muy interesante observación relaciona la ductilidad con el coeficiente de Poisson ν , es decir, la ductilidad es determinada solamente por este coeficiente. Si ν es mayor que 0.31 el material es tenaz, mientras que si ν es menor que 0.31 el material es frágil. Sin embargo, la aseveración de que el coeficiente de Poisson es el único parámetro relevante y ningún otro parámetro tiene un efecto es poco clara, y es probable que no sea completamente correcta [38]. Se ha encontrado que el alargamiento plástico de los vidrios metálicos durante un ensayo de tensión es menor al 1% [39].

Las propiedades mecánicas de algunos vidrios metálicos son listadas en la tabla 1.3, asimismo, en la figura 1.30 se comparan sus propiedades mecánicas con algunos materiales estructurales.

Tabla 1.3 Resistencia a la tensión σ_u (kg/mm²), Módulo de Young E (kg/mm²) y Dureza H_v (kg/mm²) de algunos vidrios metálicos [11].

Aleación	σ_u	E	H_v
Fe₈₀B₂₀	370	16900	1100
Fe₈₀P₁₅C₅	310	12400	760
Fe₈₀P₁₆C₃B₁	249	13800	835
Fe₃₂Ni₃₆Cr₁₄P₁₂B₆	272	14400	880
Fe₂₉Ni₄₉P₁₄B₆Si₂	243	13200	792
Fe₂₉Ni₄₉P₁₄B₆Al₂	200	9100	750
Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5}	186	8400	500
Pd₇₇Cu₆Si₁₇	157	9300	455
Pd₆₄Ni₁₆P₂₀	160	9400	452
Pd₁₆Ni₆₄P₂₀	180	10600	541
Pd₈₀Si₂₀	136	6800	325
Zr₄₃Cu₅₇	200	7600	540

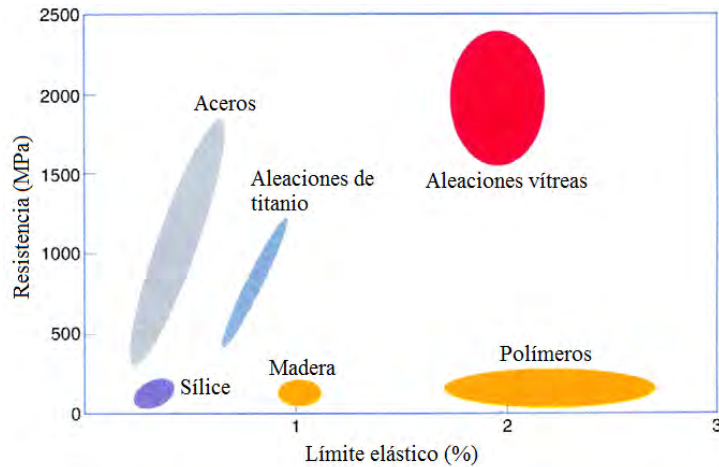


Figura 1.30 Relación resistencia-límite elástico de varias aleaciones y materiales [40].

Los vidrios metálicos tienen un límite elástico extremadamente alto. La deformación elástica en el punto de fluencia puede ser tan alta como 2.5 %, esto permite el almacenamiento de una cantidad muy grande de energía elástica debido a que la energía elástica por volumen, E_v , es proporcional al cuadrado de la deformación [39].

$$E_v = 1/2\sigma\varepsilon = 1/2\varepsilon^2/E \quad (1.19)$$

Debido a las buenas propiedades mecánicas con las que cuentan, ha habido grandes progresos en el desarrollo de aleaciones amorfas en los últimos años, con uno de los principales esfuerzos enfocado a la obtención de espesores considerables (figura 1.31).

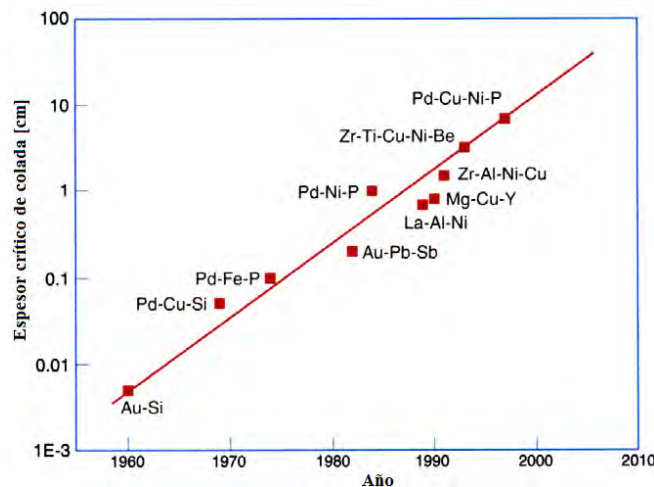


Figura 1.31 Incremento del espesor crítico de colada para varias aleaciones en los últimos 50 años [40].

Los resultados mostrados anteriormente indican cierta correlación de las constantes elásticas con algunas propiedades mecánicas, esto es muy importante debido a que no siempre se pueden tener los datos experimentales de alguna de estas propiedades. Por lo tanto, es necesario contar con datos teóricos que se aproximen a los experimentales. Para esto, Wang [37] correlaciona las constantes elásticas de los vidrios metálicos con las constantes elásticas de sus constituyentes.

En los materiales metálicos compuestos, el módulo elástico de un compuesto es un promedio del módulo de las fases constituyentes de acuerdo a la llamada “regla de las mezclas”. Esta regla también puede ser aplicada a los vidrios metálicos para la estimación de sus módulos elásticos, conociendo las constantes elásticas de sus constituyentes en la forma cristalina. Aplicando la regla de las mezclas a vidrios metálicos para la mezcla de sus elementos constituyentes $A_{f_1}B_{f_2}C_{f_3}...$ ($\sum f_i = 1$), el módulo elástico M se calcula de acuerdo a:

$$M = \sum \left(\frac{V_i f_i}{\sum V_i f_i} M_i \right) \quad (1.20)$$

y

$$\frac{1}{M} = \sum \left(\frac{V_i f_i}{\sum V_i f_i} \frac{1}{M_i} \right) \quad (1.21)$$

Donde M_i es el módulo del elemento constituyente, f_i es el porcentaje atómico del elemento i y V_i es el volumen atómico. Suponiendo que todos los elementos tienen el mismo volumen atómico, las ecuaciones puede ser simplificadas a:

$$M^1 = \sum \left(f_i \frac{1}{M_i} \right) \quad (1.22)$$

y

$$M = \sum (f_i M_i) \quad (1.23)$$

Los módulos elásticos pueden ser estimados mediante las ecuaciones (1.20) y (1.21) como función de la composición y el volumen atómico. Un ejemplo del uso de estas ecuaciones se da en la tabla 1.4, en donde se calcula el módulo de Young para una serie de aleaciones vítreas.

Tabla 1.4 Datos obtenidos de manera experimental y teórica del módulo de Young de BMG típicos [37].

BMG	E (GPa)	E_c (GPa) Calculado por Eq. (1.20)	E_c (GPa) Calculado por Eq. (1.21)	E_c (GPa) Calculado por Eq. (1.22)
Vit1	101	113.8	88.7	105.5
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	100.5	113.6	85.8	103.9
Zr _{45.4} Ti _{9.6} Cu _{10.15} Ni _{8.6} Be _{26.25}	100.9	113.0	86.3	103.8
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₂ Fe ₈ Be ₂₄	95.7	109.3	84.5	100.4
Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	83	81.1	74.0	79.1
Zr ₅₇ Ti ₅ Cu ₂₀ Ni ₈ Al ₁₀	82	84.2	76.5	82.1
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	87.3	85.4	76.6	82.6
Zr _{52.25} Cu _{28.5} Ni _{4.75} Al _{9.5} Ta ₅	90	88.9	78.9	85.2
Ti ₅₀ Cu ₂₃ Ni ₂₀ Sn ₇	85.3	122.2	107.2	117.9
Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₂	110	130.4	116.8	125.4
Ti ₄₀ Zr ₂₅ Ni ₃ Cu ₁₂ Be ₂₀	92.6	118.7	98.6	112.4
Sc ₃₆ Co ₂₀ Y ₂₀ Al ₂₄	85.2	84.0	74.6	80.8
Dy ₄₆ Y ₁₀ Al ₂₄ Co ₁₈ Fe ₂	64.2	76.6	67.3	74.1
Gd ₃₆ Y ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	62.2	73.6	63.8	68.0
Nd ₆₀ Fe ₂₀ Al ₁₀ Ni ₁₀	54.1	65.3	47.4	57.1
Pr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	37.2	54.5	42.5	50.8
La ₆₆ Al ₁₄ Ni ₁₀ Cu ₁₀	35.7	49.5	41.0	47.4
Ce ₇₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀	30.3	46.7	37.5	42.9
Cu ₅₀ Zr ₅₀	84	88.9	81.0	89.3
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) ₉₆ Al ₄	88.7	88.2	80.5	88.3
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) ₉₂ Al ₈	93.7	87.4	80.0	87.4
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Co ₅	130	103.8	92.6	102.6
Cu ₆₀ Hf ₃₀ Ti ₁₀	124	106.0	99.9	107.3
Cu ₆₀ Hf ₁₀ Zr ₂₀ Ti ₁₀	101	102.7	94.3	103.1
Ni ₄₅ Ti ₂₀ Zr ₂₅ Al ₁₀	114	119.6	96.9	110.1
Ni ₄₀ Cu ₆ Ti ₁₆ Zr ₂₈ Al ₁₀	111	115.3	93.9	106.5
Ni ₄₀ Cu ₅ Ti _{16.5} Zr _{28.5} Al ₁₀	122	114.8	93.6	106.1

Debido a que los datos experimentales de E fueron obtenidos de diversos grupos de trabajo mediante diferentes métodos, podrían existir algunas discrepancias. Sin embargo, los datos obtenidos mediante la ecuación (1.20) indican una buena aproximación para el cálculo del módulo elástico, mientras que la ecuación (1.21) muestra una remarcable dispersión. Por otro lado, la ecuación simplificada (1.22) puede producir resultados bastante buenos en la mayoría de los BMG, aunque se ignore el efecto del volumen atómico. Los efectos de módulos altos o enormes volúmenes atómicos de los componentes pueden ser compensados por la ignorancia del volumen atómico. Asimismo, los resultados presentados indican que el módulo elástico de los BMG depende fuertemente de sus componentes metálicos. Estos resultados también indican que los BMG pueden ser considerados como estructuras con empaquetamiento altamente denso [37].

La fractura de los vidrios metálicos se produce por deformaciones cortantes altamente localizadas, la cual contrasta con la fractura frágil comúnmente observada en vidrios no metálicos. Leamy y colaboradores revelaron que los vidrios metálicos, deformados bajo esfuerzos de tensión, sufren cortante localizado a lo largo de la dirección del máximo esfuerzo cortante. Asimismo, el flujo plástico a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea ocurre en la forma de bandas de deformación cortante altamente localizadas. Las muestras entonces se fracturan por el rompimiento de los enlaces del material deformado localmente [35].

Las superficies fracturadas presentan dos zonas morfológicamente distintas (A y B), como se aprecia en la figura 1.32. En esta figura se muestran las superficies fracturadas de segmentos opuestos de una aleación amorfa, en donde cada superficie está orientada aproximadamente a 45 grados del eje de tensión.

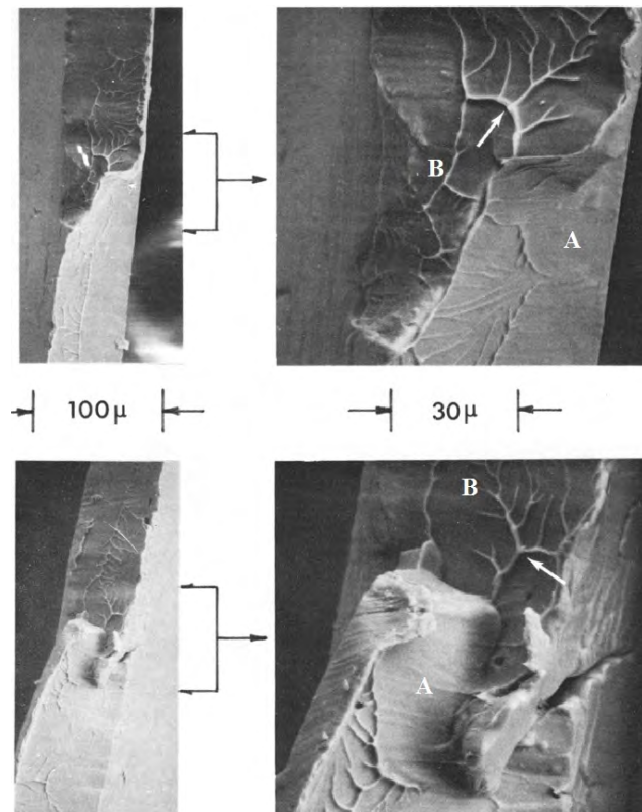


Figura 1.32 Morfología de la fractura en tensión de una aleación amorfa $\text{Pd}_{0.79}\text{Au}_{0.04}\text{Si}_{0.165}$. Las superficies opuestas del material fracturado se muestran en la parte izquierda superior e inferior de la micrografía, mientras que en la parte derecha se hace un acercamiento de la zona indicada [41].

La zona A es lisa y prácticamente sin ningún rasgo distintivo, mientras que la zona B consiste de un patrón de vetas, formadas por un encuellamiento local. El elevado esfuerzo cortante plástico local produce la zona lisa, mientras que las vetas se forman durante la ruptura del material. Las capas lisas se extienden a áreas grandes, mientras que los patrones de vetas van cambiando cuando la velocidad de deformación y la temperatura se incrementan [35].

Si la temperatura incrementa hacia la temperatura vítrea, el modo de deformación cambia de un esfuerzo cortante localizado no homogéneo a un flujo homogéneo (o fluencia viscosa) alrededor de una temperatura crítica que depende de la velocidad de deformación [35]. A temperatura ambiente los vidrios metálicos fallan por la formación de las bandas de corte, mientras las deformaciones plásticas son fuertemente localizadas. El comportamiento de la falla es controlado por la nucleación de las bandas de corte y la interacción entre ellas. Sin embargo, a altas temperaturas, la deformación homogénea que se presenta por fluencia hace que los vidrios metálicos fallen después de un encuellamiento macroscópico. Este comportamiento es común en todos los materiales, tanto en los materiales cristalinos como en los vidrios metálicos (figura 1.33) [38].

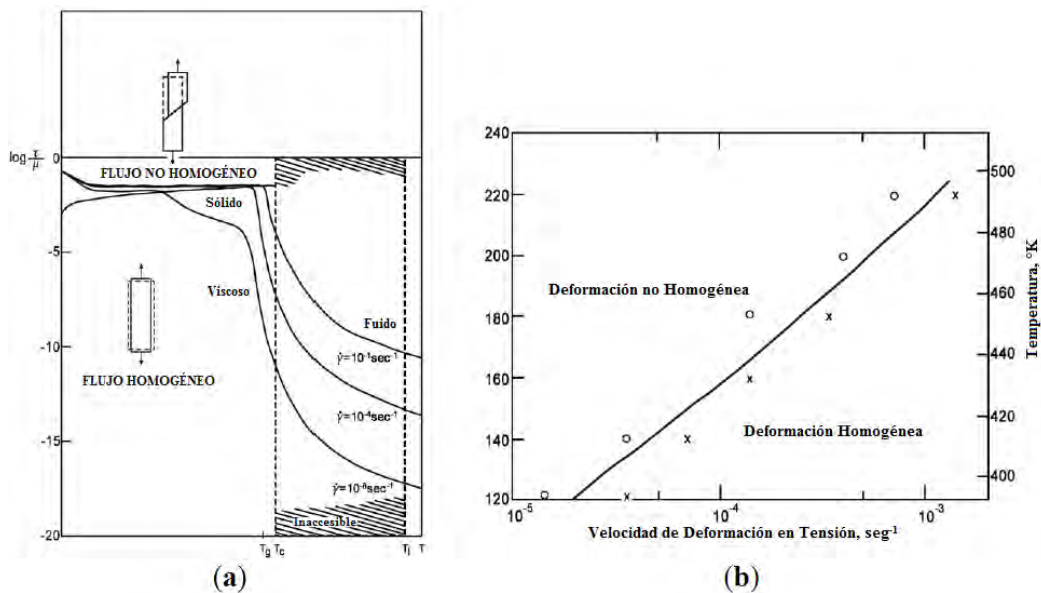


Figura 1.33 (a) Mapa esquemático de deformación de un vidrio metálico, τ es el esfuerzo cortante, mientras que μ es el módulo cortante y (b) datos experimentales para la aleación $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [38].

Se ha encontrado que a velocidades de deformación altas ocurre una fusión local durante la fractura inestable, mientras que a velocidades de deformación bajas se forma una superficie fracturada en forma de vetas, lo que indica una disminución en la viscosidad vítrea. Debido a la naturaleza del flujo altamente localizado y a la falta de características microestructurales en los vidrios metálicos para desviar este flujo, la formación de bandas de corte conducen a una falla catastrófica [42].

Entender el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos no es simple y requiere un análisis más profundo, sin embargo, han aparecido varios trabajos en la literatura tratando acerca del flujo plástico y de la fractura. Los principales resultados de estas investigaciones son [43]:

(1) Los vidrios metálicos son dúctiles a escala microscópica. Macroscópicamente se comportan de una manera frágil; (2) El flujo plástico se concentra en bandas de corte. Hay observaciones que parecen mostrar que hay un cambio en la estructura atómica dentro de las bandas de deslizamiento; (3) Contrario al comportamiento de un metal cristalino, la deformación plástica en algunos vidrios metálicos puede ser revertida por el flujo a lo largo de las mismas bandas de corte; (4) La deformación no homogénea es responsable de la falta de ductilidad macroscópica; (5) Para algunas aleaciones (base Pd o Ni), a todas las temperaturas, la fractura ocurre sobre planos previamente definidos por una banda de deslizamiento. La falla final implica un desplazamiento de la apertura normal a este plano, y deja un típico patrón de vetas. El agrietamiento es nucleado en varios lugares sobre el plano de fractura a lo que parecen ser partículas de impureza o pequeñas porciones cristalizadas del vidrio; (6) Otros vidrios metálicos (base Fe) muestran un comportamiento más frágil. La fractura ocurre normal al eje de tensión y no sigue planos definidos por la previa deformación cortante. Las características microtopográficas de la fractura asemejan, en algunos casos, las de aleaciones de alta resistencia (ruptura con hoyuelos); (7) La temperatura juega un papel importante en la fragilidad de estas últimas aleaciones. Hay una aparente transición dúctil-frágil a algunas temperaturas por debajo de la temperatura ambiente; (8) El esfuerzo de fractura de vidrios metálicos base Fe o Ni-Fe es fuertemente dependiente de la temperatura. La forma de esta dependencia es similar a la encontrada

para el flujo o el esfuerzo de fractura de metales cristalinos. Para algunas aleaciones (base Fe o Ni-Fe) esta dependencia es todavía más fuerte que para los metales cristalinos convencionales; (9) A una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea y bajo esfuerzos pequeños, la deformación ocurre por flujo viscoso Newtoniano; (10) En el $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ a temperaturas debajo de T_g , la cristalización puede ser ayudada por el esfuerzo.

1.5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES NANOCRISTALINOS

Los materiales nanoestructurados exhiben propiedades mecánicas que son diferentes a las propiedades de los materiales policristalinos convencionales. Esta diferencia es causada por sus detalles de la microestructura, relacionada a las dimensiones de la nanoescala y a la fracción volumétrica extremadamente alta de los límites de grano. Por otra parte, las propiedades mecánicas están relacionadas al mismo tiempo no sólo a su nanoestructura, sino también al método por el cual fueron producidos, ya que los detalles de las características microestructurales pueden diferir según el proceso de fabricación. El gran interés en el comportamiento mecánico de los materiales nanocrystalinos es originado por las buenas propiedades mecánicas, observadas por Gleiter y colaboradores [6], en materiales preparados por el método de condensación de gas. Entre estas observaciones están:

Un módulo elástico más bajo que para los materiales con tamaño de grano convencional, del orden del 30 al 50 %.

Una muy alta dureza y resistencia, los valores de dureza para metales puros nanocrystalinos (con tamaño de grano aproximado a los 10 nm) es del orden de 2 a 10 veces más alto que para los metales con tamaño de grano más grande ($>1\mu\text{m}$).

Una ductilidad incrementada, quizá incluso un comportamiento superplástico.

La figura 1.34 muestra una curva esfuerzo-deformación del cobalto policristalino y nanocrystalino, donde se puede apreciar que el esfuerzo de fluencia y el esfuerzo último de tensión son de 2 a 3 veces superiores en el cobalto nanocrystalino que en el cobalto con tamaño de grano convencional; sin embargo, el porcentaje de deformación es menor.

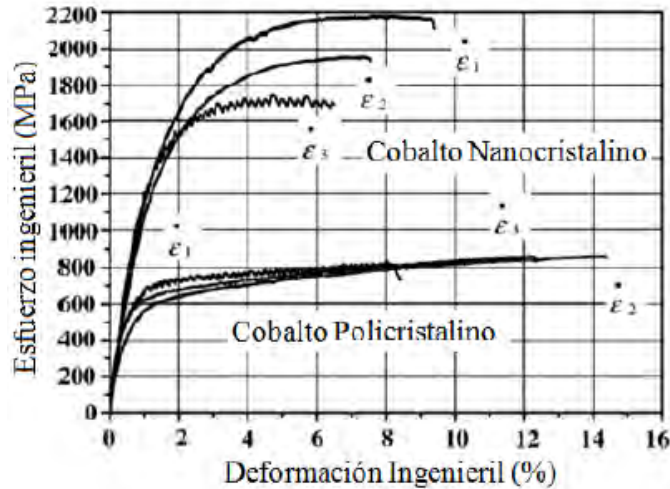


Figura 1.34 Curvas esfuerzo-deformación para el cobalto nanocrystalino y policristalino a diferentes velocidades de deformación ($\epsilon_1 = 1 \times 10^{-4}$, $\epsilon_2 = 5 \times 10^{-4}$ y $\epsilon_3 = 2.5 \times 10^{-3}$ (s^{-1})) [6].

Este comportamiento podría estar dado por el mecanismo de deformación. Es conocido que el esfuerzo de fluencia de metales con tamaño de grano ordinario sigue, casi sin excepción, la relación de Hall-Petch [44]:

$$\sigma = \sigma_0 + KD^{-1/2} \tag{1.24}$$

Donde σ es el esfuerzo de fluencia, D el tamaño de grano promedio, σ_0 el “esfuerzo de fricción” que representa la resistencia global de la red cristalina al movimiento de las dislocaciones y K es una constante que depende del material. Típicamente, estos materiales nanocrystalinos exhiben esfuerzos de fluencia del orden de 1 GPa, un orden más alto que su contraparte con tamaño de grano ordinario. La figura 1.35 muestra la variación del esfuerzo de fluencia como función del tamaño de grano.

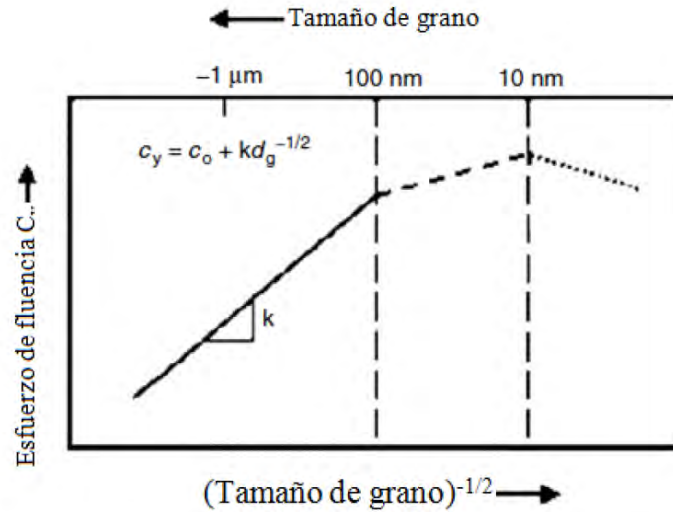


Figura 1.35 Representación esquemática de la variación del esfuerzo de fluencia como función del tamaño de grano en metales y aleaciones microcristalinas, con grano ultrafino y nanocristalinas [44].

De las propiedades mecánicas que presentan los materiales nanocristalinos, una especial atención se ha dado a los altos valores de dureza. El tamaño de grano tiene un fuerte efecto sobre la microdureza. A una temperatura $T/T_m < 0.4 - 0.5$ (T_m es el punto de fusión), la microdureza H_v es vinculada con el límite de fluencia σ_y por la relación empírica $H_v/\sigma_y \approx 3$. Esto lleva a la siguiente dependencia de la dureza con respecto al tamaño de grano, donde H_0 y k son constantes [10],

$$H_v \approx H_0 + kD^{-1/2} \quad (1.25)$$

La ecuación anterior muestra que una disminución en el tamaño de grano debe producir un fuerte cambio en las propiedades mecánicas, es decir, predice el endurecimiento del material con una disminución en el tamaño de grano D . Sin duda, el comportamiento de las aleaciones nanocristalinas está ligado a su estructura en la escala nanométrica, lo que lleva a un mecanismo de deformación diferente al de las aleaciones cristalinas convencionales. Debido al refinamiento de los cristales y a la gran cantidad de límites de grano, el movimiento de las dislocaciones se vuelve muy difícil. Esto da como resultado la teoría de que la deformación se da por del deslizamiento de borde de grano.

Se ha encontrado que las aleaciones nanocrystalinas, producidas por la cristalización de aleaciones amorfas Fe-Si-B, Fe-Co-Si-B, Fe-Si-B-Nb-Cu y Pd-Cu-Si, cumplen la ley de Hall-Petch [10]. La dependencia de la microdureza con $D^{-1/2}$ de aleaciones nanocrystalinas se muestra en la figura 1.36.

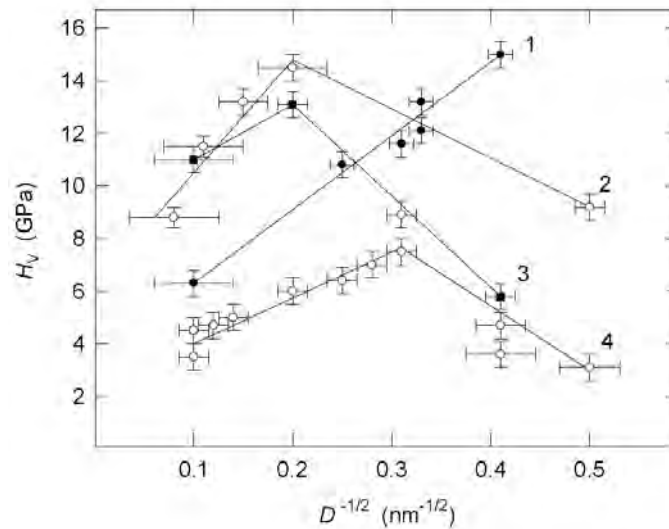


Figura 1.36 Dependencia de la microdureza H_v sobre el tamaño de grano D de fases, precipitadas en aleaciones nanocrystalinas, producidas por la cristalización de aleaciones amorfas: (1) $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, (2) $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$, (3) $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ y (4) $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$ [10].

De los resultados obtenidos, se observa que la ley de Hall-Petch se mantiene para todas las aleaciones en el rango de los 10 a 100 nm aproximadamente. A tamaños de grano menores a los 10 nm, la ley de Hall-Petch sólo se cumple para la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (FINEMET). Para las otras aleaciones, una disminución en el tamaño de grano de ~ 10 nm a ~ 4 nm es acompañada por una disminución en la microdureza.

Por otro lado, datos de la dureza obtenidos de experimentos de nanoindentación en aleaciones NANOPERM y FINEMET en función del tiempo de recocido, para una temperatura cercana a T_{x1} (temperatura de cristalización primaria), se muestran en la figura 1.37. Se observa que la dureza incrementa con el tiempo de recocido, ya que esto conlleva a una mayor fracción volumétrica cristalizada. En la sección siguiente se abarcará más ampliamente el tema relacionado con la cristalización de la aleación tipo FINEMET.

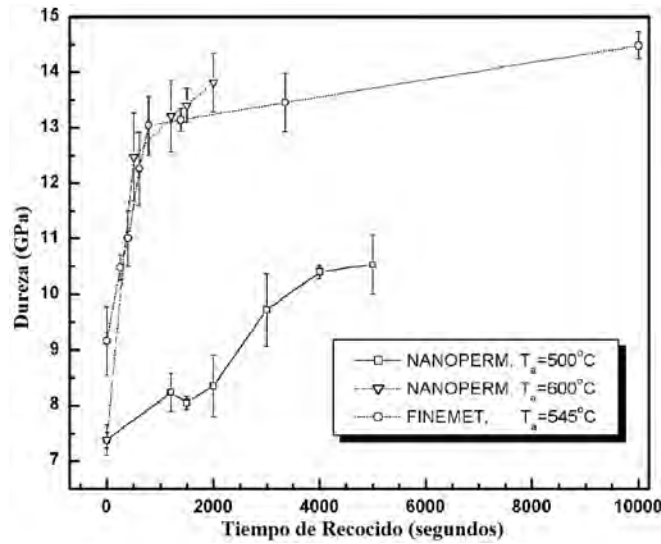


Figura 1.37 Dureza en función del tiempo de recocido, T_a , para las aleaciones FINEMET y NANOPERM, esta ultima a 500 y 600 °C [45].

La figura 1.38 muestra la variación de la dureza en función de la fracción volumétrica cristalizada para las aleaciones FINEMET y NANOPERM. En ambas aleaciones, la dureza incrementa casi linealmente con el incremento de la fracción cristalizada, además de que la aleación nanocrystalina completamente saturada exhibe alrededor de 1.5 y 2 veces una dureza más alta, respectivamente, que su precursor amorfo.

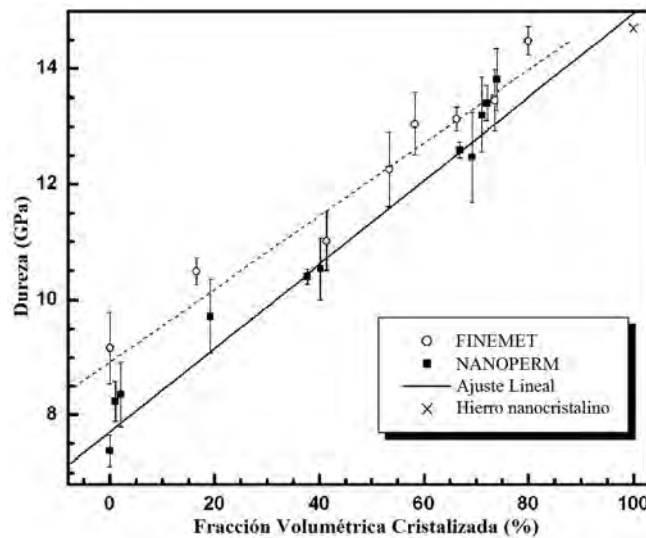


Figura 1.38 Dureza en función de la fracción volumétrica cristalizada para las aleaciones FINEMET y NANOPERM. [45].

1.6 PROCESO DE DEVITRIFICACIÓN

El proceso de devitrificación puede ser definido como la precipitación de un producto cristalino a partir de un producto vítreo [9]. Ya que en la presente tesis se trabaja con cintas obtenidas por el proceso de solidificación rápida, se espera que sean principalmente vítreas. Las aleaciones amorfas se encuentran en un estado metaestable, con un exceso de energía libre, lo que ocasiona que la aportación de energía es capaz de activar el proceso de difusión y las hace susceptibles a cristalizar. Ya que las propiedades macroscópicas de cualquier aleación dependen de su estructura, comprender el proceso de cristalización es importante, debido a que permite conocer las estructuras formadas durante este proceso y relacionarlas con las propiedades macroscópicas observadas. Así mismo, permite conocer bajo qué condiciones es posible utilizar una aleación amorfa sin que ésta cristalice ó en dado caso obtener una combinación de un producto cristalino con una matriz amorfa.

La cristalización es una transformación durante la cual una fase amorfa devitrifica en una o más fases cristalinas, estables o metaestables. La fuerza motriz para la cristalización es la diferencia de energía libre de Gibbs entre los estados amorfo y cristalino. La cristalización puede ocurrir cuando un sólido amorfo es sujeto a un tratamiento térmico, a una deformación mecánica, a presión y/o irradiación. Entre éstas técnicas, el recocido térmico es el más comúnmente usado en la investigación sobre la cristalización de las aleaciones amorfas. Las dimensiones y morfologías de los productos de la cristalización dependen fuertemente de los mecanismos de transformación, los cuales están cercanamente relacionados a la composición química de la fase amorfa y a las propiedades termodinámicas de la correspondiente fase cristalina. Los productos de la cristalización pueden incluir sólidos cristalinos (solución sólida, intermetálicos, y/o compuestos) o cuasicristalinos [46].

Los tres tipos de reacciones de cristalización que pueden ocurrir durante la devitrificación se pueden clasificar, dependiendo de su composición química, en:

cristalización polimorfa, eutéctica y primaria. La figura 1.39 muestra un diagrama hipotético de energía libre para ilustrar éstas reacciones durante la cristalización.

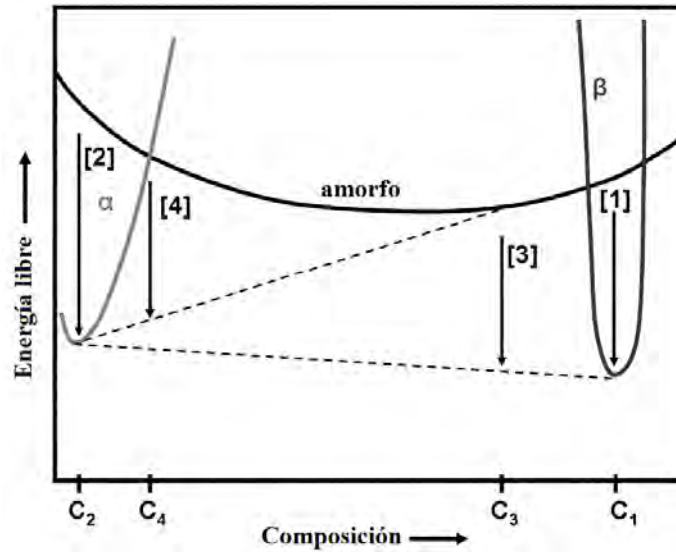


Figura 1.39 Diagrama hipotético de energía libre para ilustrar la cristalización de aleaciones amorfas [46].

Este esquema es esencialmente una representación de la variación de la energía libre con respecto a la composición química de la fase amorfa y varias fases cristalinas (en este caso, dos fases cristalinas, una solución sólida α y un compuesto β) a una temperatura de recocido seleccionada. Estos tipos de reacciones se pueden describir como [46]:

Cristalización polimorfa. En este tipo de cristalización, un sólido amorfo cristaliza en una sola fase cristalina con diferente estructura pero con la misma composición química que la fase amorfa. Esta reacción sólo puede ocurrir en rangos de concentraciones cercanos a los de los compuestos estables (C_1) o elementos puros (C_2) y necesita sólo un único salto de átomos para cruzar la frontera de cristalización. La reacción de cristalización polimorfa (reacción (1) o (2)) puede producir un único compuesto (β) o una solución sólida supersaturada (α), como se muestra en la figura 1.39.

Cristalización eutéctica. En el caso de la cristalización eutéctica, la fase amorfa cristaliza en dos fases cristalinas simultáneamente (por ejemplo la reacción (3) en la figura 1.39, $\alpha + \beta$), durante las cuales las dos fases crecen en una forma acoplada. Esto es similar a

la cristalización eutéctica de líquidos. La reacción tiene la mayor fuerza motriz y la composición global de las dos fases sigue siendo la misma que la de la matriz amorfa. La cristalización eutéctica puede ocurrir dentro de un rango de concentración alrededor de la composición eutéctica de equilibrio, en lugar de una composición eutéctica específica como la observada en la cristalización convencional. Una posible razón de esto podría ser que el material cristalino contiene una gran cantidad de interfase, que puede tener una más alta configuración energética y de este modo permite un rango de composición relativamente amplio.

Cristalización primaria. En la cristalización primaria, la fase amorfa cristaliza en una fase con diferente composición (C_4 en la figura 1.39) en el primer paso (ésta puede ser una solución sólida supersaturada o un compuesto intermetálico) embebido en una matriz amorfa (fase amorfa (C_4) = α + fase amorfa' (C_3)). Durante esta reacción, ocurre un gradiente de concentración en la interfase entre el precipitado y la matriz hasta que la reacción alcanza el equilibrio metaestable. La fase amorfa residual (con una nueva concentración C_3) cristaliza, en el segundo paso, en fases cristalinas a través del mecanismo de cristalización eutéctica o polimorfa.

La cristalización de las aleaciones amorfas se ve afectada por diversos factores, tales como el método de preparación, las condiciones en las que éstas fueron preparadas, la composición de los elementos constituyentes, etc. Los elementos que componen la aleación desempeñan un papel importante, ya sea tanto para obtener a la aleación amorfa como durante el proceso de cristalización. Algunas características que presentan estos elementos son [47]:

El metaloide (B, P, Si, etc.) facilita la obtención de la aleación en estado amorfo, aumentando su GFA. Durante la formación de los cristales, el comportamiento de los metaloides difiere de un elemento a otro, por ejemplo, el Si se introduce en la red bcc del Fe y forma una superestructura DO_3 .

El metal de transición (Zr, Nb, Hf, Ta, etc.) inhibe el crecimiento de los granos, debido a su baja difusividad. Se ha observado que el Nb, en aleaciones como la FINEMET, disminuye el tamaño de grano.

El metal noble, generalmente Cu, favorece la nucleación de los cristales, al formar aglomerados o clusters, que actúan como centros de nucleación heterogénea. En las aleaciones FINEMET convencionales, el contenido óptimo de este elemento es 1 % at, aunque se han optimizado las propiedades magnéticas de este tipo de aleaciones reduciéndose el contenido de Cu.

El elemento ferromagnético es el elemento mayoritario que, durante la cristalización, difunde hacia el interior de los cristales que se enriquecen de él, mientras que la matriz amorfa se vuelve más pobre en este elemento pero que se enriquece de los elementos con baja solubilidad en la red cristalina. Generalmente, el elemento ferromagnético presente es Fe.

1.6.1 CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

La cristalización controlada de aleaciones amorfas es una técnica que, mediante algún tratamiento térmico, permite obtener aleaciones nanocristalinas. Esta técnica fue empleada en el presente trabajo, sin embargo, es posible obtener al material parcialmente cristalino desde el propio proceso de fabricación. Aunque el método de solidificación rápida fue diseñado principalmente para obtener aleaciones amorfas, modificando ciertos parámetros se obtiene una aleación parcialmente cristalina. El inconveniente que se presenta en hacerlo de esta manera es que no se tiene un control adecuado del tamaño, ni distribución de los cristales formados, además de que se puede presentar el efecto de textura como en el caso observado en la referencia [48].

Durante la cristalización en el estado vítreo, la velocidad global de transformación es suficientemente lenta que puede ser medida por el calor liberado durante este proceso, usando, por ejemplo, calorimetría diferencial de barrido (CDB). Este proceso involucra la

nucleación de la nueva fase seguida por su crecimiento. La descripción teórica de los procesos de nucleación-crecimiento está basada en la teoría clásica de nucleación que fue desarrollada hace aproximadamente 80 años. Se hará un breve análisis al modelo teórico empleado para estudiar la cinética de cristalización (en condiciones isotérmicas) de aleaciones amorfas en base a la referencia [49].

El crecimiento procede hasta que la parte entera o sustancial de la muestra ha sido transformada. Como resultado de este proceso es una curva sigmoideal tiempo-transformación. La forma de esta curva fue descrita en 1939 por Johnson y Mehl, asumiendo que la velocidad de nucleación, I , es constante en el tiempo, y que el radio de una partícula incrementa linealmente con el tiempo a una velocidad constante u . La fracción de volumen que ha transformado después de un tiempo t de las partículas que nuclearon entre tiempos τ y $\tau + dt$ puede ser expresada como α_e :

$$\alpha_e = \frac{4}{3}\pi u^3 I \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} u^3 I t^4 \quad (1.17)$$

El crecimiento de la nueva fase puede proseguir sólo dentro de un volumen que no ha sido transformado todavía, así que la velocidad de transformación puede ser reescrita como la fracción de volumen sin transformar $(1 - \alpha)$ multiplicada por la velocidad de transformación $d\alpha_e$:

$$d\alpha = (1 - \alpha)d\alpha_e \quad (1.18)$$

Combinando las ecuaciones (1.17) y (1.18), se obtiene la fracción transformada de volumen como una función del tiempo:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} u^3 I t^4\right) \quad (1.19)$$

Avrami modificó la formulación de Johnson and Mehl, asumiendo que inicialmente que un número fijo de núcleos N_0 decrece con el tiempo como

$$N = N_0 \exp(-vt) \quad (1.20)$$

En este caso, la fracción de volumen puede ser integrada como sigue:

$$\alpha = 1 - \exp \left[-\frac{8\pi N_0 u^3}{v^3} \left\{ \exp(-vt) - 1 + vt - \frac{v^2 t^2}{2} + \frac{v^3 t^3}{6} \right\} \right] \quad (1.21)$$

Para v pequeño, el número de núcleos puede ser aproximado por $N \cong N_0 (1 - vt)$, de manera que la velocidad de nucleación es $I - N_0 v$, que es constante, como fue asumido por Johnson y Mehl. En este caso la solución de la ecuación (1.21) es idéntica a la de la ecuación (1.19). Para v grande, el número de sitios de nucleación decrece rápidamente y el término t^3 dentro de los corchetes de la ecuación (1.21) domina; en este caso la expresión resultante para la fracción transformada de volumen es

$$\alpha = 1 - \exp \left(-\frac{4}{3} \pi N_0 u^3 t^3 \right) \quad (1.22)$$

En general, la ecuación para la fracción transformada de volumen como una función del tiempo puede ser reescrita de la siguiente forma

$$\alpha = 1 - \exp[-(Kt)^m] \quad (1.23)$$

La ecuación (1.23) es usualmente referida como la ecuación Johnson-Mehl-Avrami (JMA). El parámetro m , o también representado con la letra n , es conocido como el exponente de Avrami y el parámetro K es definido como la velocidad de cristalización global efectiva que depende de las velocidades de nucleación y crecimiento. En algunos casos se añade el tiempo de incubación, t_i , [50] por lo que la ecuación JMA también puede ser reescrita como

$$\alpha = 1 - \exp[-(K(t - t_i))^m] \quad (1.24)$$

Se asume que el parámetro K sigue la ley de Arrhenius [51]:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (1.25)$$

Donde E_c es la energía de activación de cristalización, R es la constante universal de los gases, K_0 es un factor pre-exponencial y T la temperatura. Hay dos métodos principalmente empleados para calcular la energía de activación en condiciones no isotérmicas, los cuales son, el método de Kissinger y el método de Ozawa [52]. En la mayoría de los casos, estos dos métodos dan valores similares. En el método de Kissinger, la ecuación de Kissinger está dada por:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (1.26)$$

Donde C es una constante, R es la constante universal de los gases, β es la velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura del pico de la transformación a una cierta velocidad de calentamiento β y E es la energía de activación. De esta manera, mediante la representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$, se obtiene una línea recta cuya pendiente es $-E/R$, de la cual se puede calcular la energía de activación para la transformación. En el método de Ozawa, la ecuación de Ozawa está dada por:

$$\ln \beta = \frac{-1.0516E}{RT_p} + C \quad (1.27)$$

Donde C , R , E , β y T_p tienen el mismo significado que la ecuación (1.26). Por medio de un procedimiento similar al realizado en el método anterior se puede calcular la energía de activación. Sumados a estos dos métodos, están el derivado por Matusita y Sakka y el desarrollado por Augis y Bennett [51]. En el primero de ellos, la ecuación está dada por:

$$\ln \beta = -\frac{E_c}{RT_c} + C \quad (1.28)$$

El método desarrollado por Augis y Bennet es de la forma:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_c} \right) = -\frac{E_c}{RT_c} + \ln K_0 \quad (1.29)$$

En ambos métodos se realiza un procedimiento similar a los anteriores, aunque la ecuación (1.29) tiene una ventaja extra, que es, que la intercepción de $\ln \beta/T_c$ vs $1/T_c$ da el valor del factor pre-exponencial K_0 de la ecuación de Arrhenius.

Los métodos anteriores pueden generar sólo la energía de activación, sin embargo, el análisis no isotérmico puede ser estudiado mediante el método de Gao y Wang para determinar E , K_0 y n [53]. La teoría se basa sobre suposiciones fundamentales de la ecuación JMA. La teoría muestra una relación entre la velocidad de cristalización máxima y la temperatura de cristalización máxima, la cual es como sigue:

$$\ln \left(\frac{dx}{dt} \right)_p = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (1.30)$$

Donde $(dx/dt)_p$ es la velocidad de la fracción cristalizada a la temperatura de cristalización máxima T_p . Este método también puede ser usado para determinar el exponente de Avrami, usando las siguientes ecuaciones,

$$\frac{\beta E}{RT_p^2 K_p} = 1 \quad (1.31)$$

Donde

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_p = 0.37nK_p \quad (1.32)$$

Para determinar K_p se usa la ecuación (1.31) para cada valor de la velocidad de calentamiento β , y n puede ser evaluado usando la expresión (1.32). El factor de frecuencia K_0 puede ser calculado poniendo el valor de K_p en la ecuación (1.25).

Galwey ha considerado a la energía de activación para ser un parámetro físico-químico determinado por la magnitud de las interacciones interatómicas que se activan y modifican durante una reacción o transformación de fase. Para cada transformación, se debería tener un valor característico y constante. Además, Kaloshkin y Tomilin han dado una definición plausible de la energía de activación, con especial referencia a la cristalización de los vidrios metálicos: La energía de activación se interpreta como un valor umbral el cual, si se supera, asegura el inicio de los mecanismos de transformación [54]. Un valor más alto es interpretado generalmente como una medida de la alta estabilidad y resistencia de la fase amorfa a la cristalización [46].

En general, la cristalización es una reacción térmicamente activada, ya sea por calentamiento isotérmico ó isócrono. La velocidad de transformación durante una reacción puede ser descrita como [46]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)K(T) \quad (1.33)$$

Para experimentos isotérmicos $K(t)$ es constante, la determinación de $f(\alpha)$ es relativamente sencilla, y es independiente de E . Para experimentos no isotérmicos, la velocidad de reacción depende en todo momento de $f(\alpha)$ y $K(t)$, y la determinación de $f(\alpha)$, K_0 y E (el también llamado triplete cinético) es un problema interrelacionado. Una desviación en la determinación de cualquiera de los tres parámetros causará una desviación en los otros parámetros del triplete [46].

1.6.2 CRISTALIZACIÓN EN ALEACIONES TIPO FINEMET

La cristalización de aleaciones amorfas tipo FINEMET ha sido estudiada extensamente desde que en 1988 Yoshizawa y colaboradores obtuvieron, mediante un tratamiento térmico, cristales de Fe-Si con un tamaño en torno a los 10 nm a partir del precursor amorfo de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [5].

Dos tipos distintos de cintas metálicas obtenidas por solidificación rápida pueden ser identificados, es decir, “los vidrios metálicos convencionales” y las llamadas “aleaciones precursoras para la nanoestructura tridimensional estable” [49]. La aleación FINEMET entra dentro de la segunda categoría, ya que la aleación amorfa base es Fe-Si-B a la cual se le agregan los elementos Nb y Cu que son los responsables de la estructura nanocristalina.

Está bien establecido que las aleaciones Fe-Si-B son extremadamente buenas formadoras de vidrio, la fácil formación vítrea está confinada a composiciones con el contenido de metaloide mayor que 15 % at. Es por lo tanto entendible que un ingrediente esencial mínimo que se requiere en los vidrios metálicos base Fe sea un cierto porcentaje de metaloide [55]. El efecto del contenido de Si sobre la aleación Fe-Si-B es demostrado en los perfiles de CDB que se presentan en la figura 1.40.

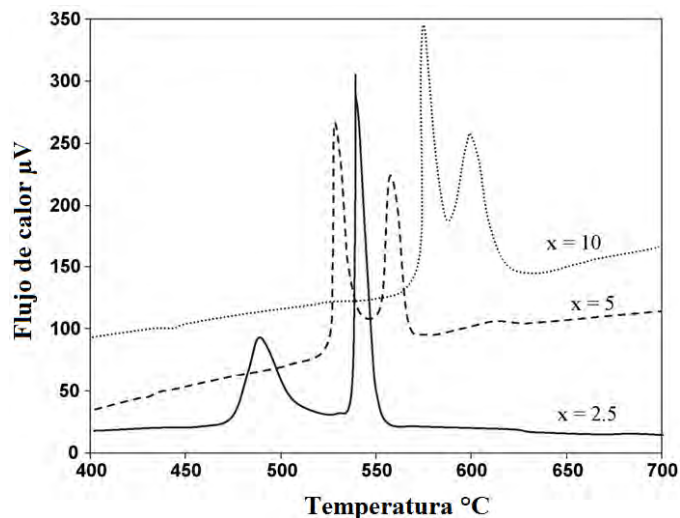


Figura 1.40 Efecto del contenido de Si sobre los picos de cristalización para aleaciones $\text{Fe}_{85-x}\text{Si}_x\text{B}_{15}$ [55].

Es visto que éste tiene un pequeño efecto sobre ΔT_x (diferencia de temperaturas entre los dos picos de cristalización observados) pero un incremento considerable de la estabilidad térmica del vidrio, así como un retraso de la cristalización a temperaturas más altas [55].

La cristalización de la aleación ternaria Fe-Si-B tiene lugar en un rango de temperaturas relativamente estrecho ($\Delta T = T_1 - T_2$, donde T_1 es el inicio del primer pico de cristalización y T_2 es el inicio del segundo pico de cristalización), las cuales no son claramente distinguidas (figura 1.41a). La adición de pequeñas cantidades de Cu y Nb incrementa este rango de temperaturas y mueve al segundo pico de cristalización a una temperatura más alta (figura 1.41b y c). Esto conlleva a una mejora de la estabilidad térmica de la aleación, resultando en un mejor control de la nanocristalización dentro de un amplio rango de temperaturas [56].

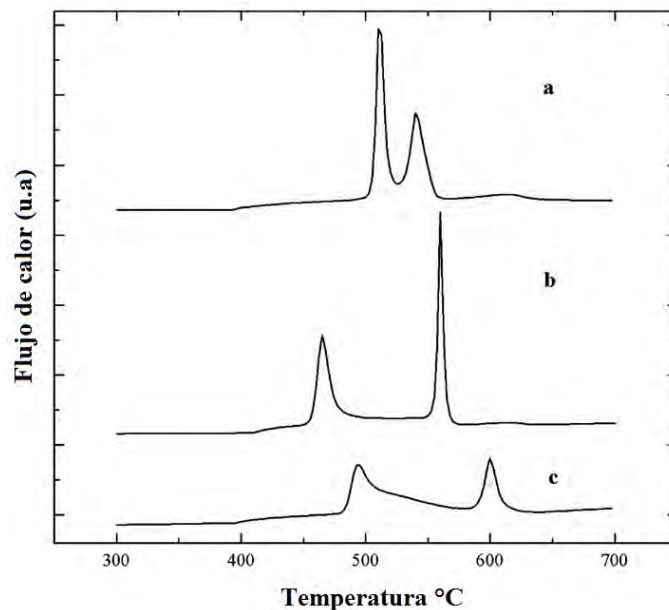


Figura 1.41 Influencia de los elementos aleantes sobre los rangos de temperaturas de los picos de cristalización de un análisis de CDB de aleaciones amorphas tipo FINEMET (a- $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, b- $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$, y c- $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_1$) [56].

La cristalización (en general de las aleaciones amorphas) es un proceso complicado, ya que no hay una metodología única para obtener los productos cristalinos. Es decir, los tratamientos térmicos pueden ser llevados a cabo bajo condiciones isotérmicas o mediante calentamiento continuo. Si se realiza en condiciones isotérmicas, no hay una temperatura única a la cual el material cristalice, esto es, se puede seleccionar la temperatura de inicio o final del proceso de cristalización (analizando un termograma) para realizar el tratamiento térmico. El estado metaestable de los vidrios metálicos ocasiona que se lleve a cabo una

relajación estructural del material, aún sin que se le suministre algún tipo de energía. Por lo tanto, los tratamientos térmicos aportan energía al material y promueven el arreglo ordenado de los átomos. Durante el tratamiento térmico isotérmico no es necesario llegar a la temperatura de cristalización, se puede tratar al material por debajo de su temperatura de cristalización y éste cristalizará. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 1.42, en donde se realiza un tratamiento térmico a una aleación de composición $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ por arriba de la temperatura de transición vítrea, pero por debajo de la temperatura de cristalización.

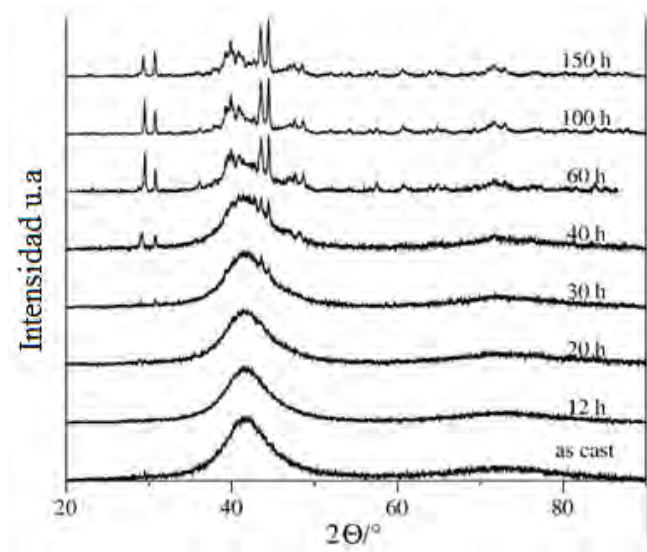


Figura 1.42 Diagramas de difracción de rayos x de la aleación $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ recocida a 590 K (por arriba de $T_g = 569$ K y por debajo de $T_x = 664$ K) para diferentes periodos de tiempo [57].

Como se puede apreciar en la figura 1.42, a pesar de que el tratamiento térmico se realizó por debajo de la temperatura de cristalización, la aleación comienza a cristalizar en un cierto periodo de tiempo. Por otro lado, en un tratamiento térmico mediante calentamiento continuo, la velocidad de calentamiento altera la temperatura de inicio de los procesos de cristalización recorriéndola a un valor más alto o más bajo según sea ésta velocidad. En relación a las aleaciones tipo FINEMET, los trabajos publicados sobre la cristalización basan sus análisis bajo condiciones experimentales que considera adecuadas cada autor, por lo que se hará una reseña de los productos cristalinos que se obtienen.

La cristalización de este tipo de aleación se lleva a cabo durante dos etapas, como se aprecia en el termograma de la figura 1.43. El termograma está realizado bajo calentamiento continuo a una velocidad de 20 K min^{-1} , en él, se pueden observar los dos picos exotérmicos que corresponden a los dos eventos de cristalización, ya que durante este proceso se libera energía.

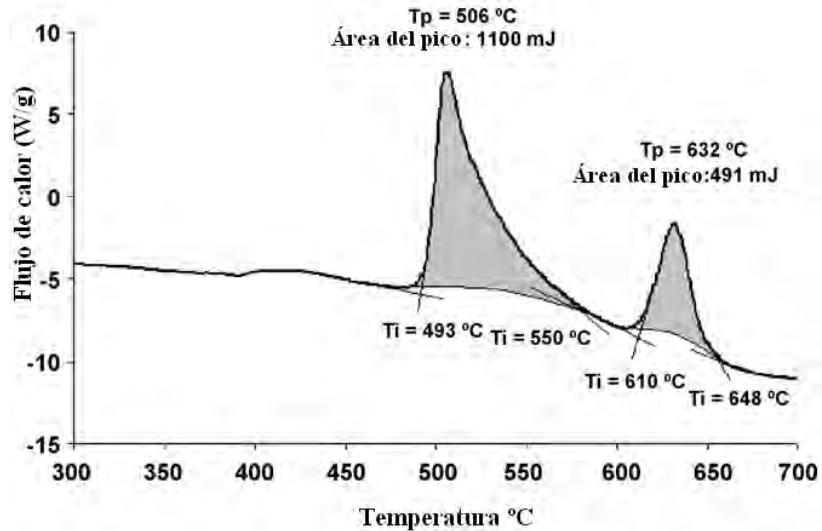
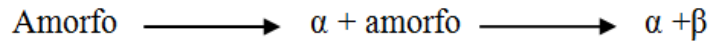


Figura 1.43 Curva de CDB de la muestra amorfa $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ obtenida a una velocidad de calentamiento de 20 K min^{-1} [58].

Durante la primera etapa, se forman cristales de Fe-Si embebidos en una matriz amorfa [56, 58, 59, 60, 61]. Durante la cristalización, los átomos de Cu facilitan la nucleación y los átomos de Nb actúan como inhibidores de crecimiento, no sólo para los núcleos, sino también para todos los tipos de procesos controlados por difusión ocurridos en la devitrificación de la fase amorfa. Esto causa los dos bien distinguidos estados de cristalización observados en la figura 1.43, de los cuales el primero corresponde a la formación de nanogranos de $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Debido a la presencia del elemento inhibidor de crecimiento, la composición parcialmente cristalizada $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ llega a ser muy estable después del primer estado de cristalización [56]. Por otro lado, el segundo estado de cristalización observado en el termograma es debido a la formación de boruros.

Por lo tanto, el proceso de nanocrystalización de la aleación amorfa se puede representar en los dos estados siguientes [62]:



Donde α es la fase primaria que precipita de la matriz amorfa y β es un compuesto intermetálico, que en este caso por ser una aleación de varios constituyentes se esperan más de un tipo de fases intermetálicas. Durante la cristalización primaria de la aleación FINEMET se forma la fase nanocrystalina Fe_3Si (con estructura DO_3) con un tamaño promedio de grano de aproximadamente 10 nm. Los granos están orientados aleatoriamente, sin ninguna orientación preferencial. El proceso de evolución estructural durante la cristalización primaria se resume en la figura 1.44, en donde clusters de Cu se forman en un estado temprano y sirven como sitios de nucleación heterogénea para los cristales primarios [62].

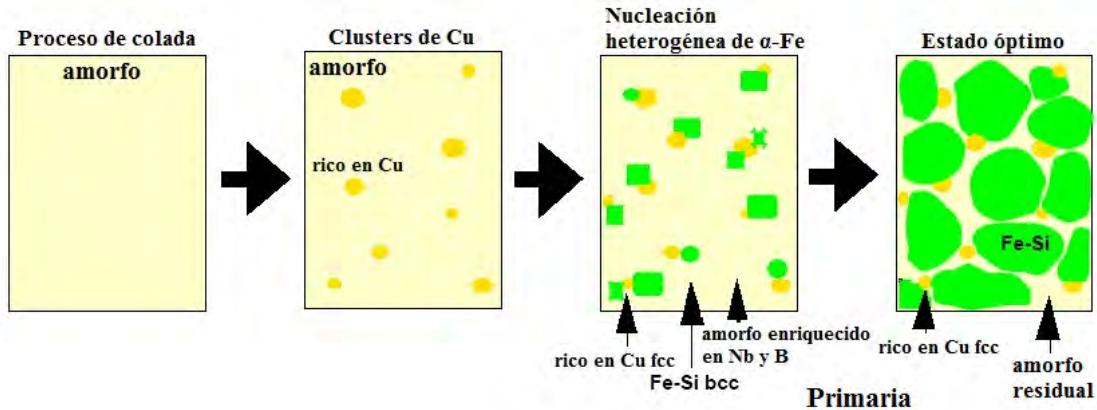


Figura 1.44 Ilustración esquemática del proceso de evolución microestructural de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [62].

El interés que se le ha dado a la cristalización, y en particular a la cristalización primaria, de la aleación tipo FINEMET se debe a las excelentes propiedades magnéticas que posee cuando se alcanza éste primer estado de nanocrystalización. De ahí que la mayoría de los trabajos publicados omitan el estudio del segundo evento de cristalización, en el que se forman boruros. Ya que en la presente tesis se realizarán tratamientos térmicos

bajo condiciones isotérmicas para obtener la cristalización de esta aleación, se hará un breve análisis de algunos trabajos publicados sobre tratamientos térmicos realizados a aleaciones tipo FINEMET.

La cristalización de la aleación tipo FINEMET no es un proceso que se lleve a cabo de manera muy simple, ya que en la literatura existen algunas diferencias en los trabajos publicados acerca de la temperatura de cristalización. Se ha encontrado que la aleación de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ sometida a un tratamiento térmico de recocido comienza a cristalizar a una temperatura de $460\text{ }^\circ\text{C}$ después de 25 min, con una fracción volumétrica cristalizada de 29 %. [59]. En la figura 1.45 se muestran algunos patrones de difracción de rayos X de la aleación recocida a diferentes temperaturas, en donde se señalan las posiciones de difracción de la fase Fe_3Si .

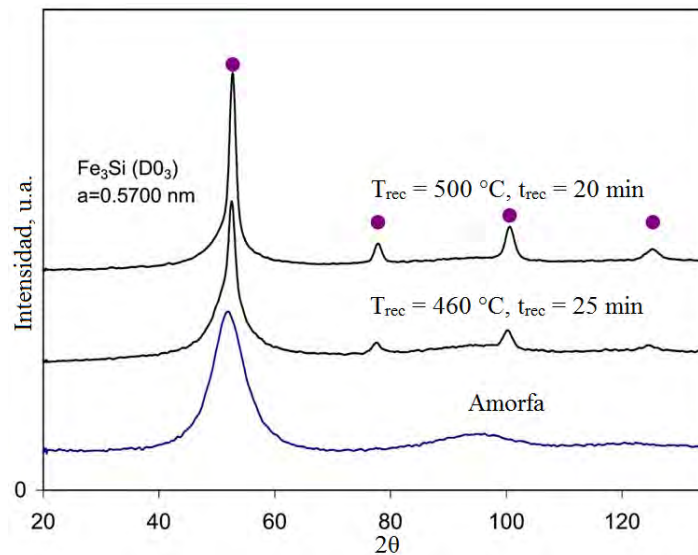


Figura 1.45 Espectros de difracción de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ en estado amorfo y después de recocidos a $460\text{ }^\circ\text{C}$ por 25 min y a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min [59].

Por otra parte, tratamientos térmicos de recocido a la aleación con la misma composición [56] muestran que para una temperatura de $460\text{ }^\circ\text{C}$ con tiempos cortos y medios (en este caso para un tiempo de 16 min) la aleación no presenta cristalinidad en el patrón de difracción de rayos X (figura 1.46). Para tiempos altos de recocido aparecen los nanocristales de Fe-Si, los cuales son detectados por rayos X.

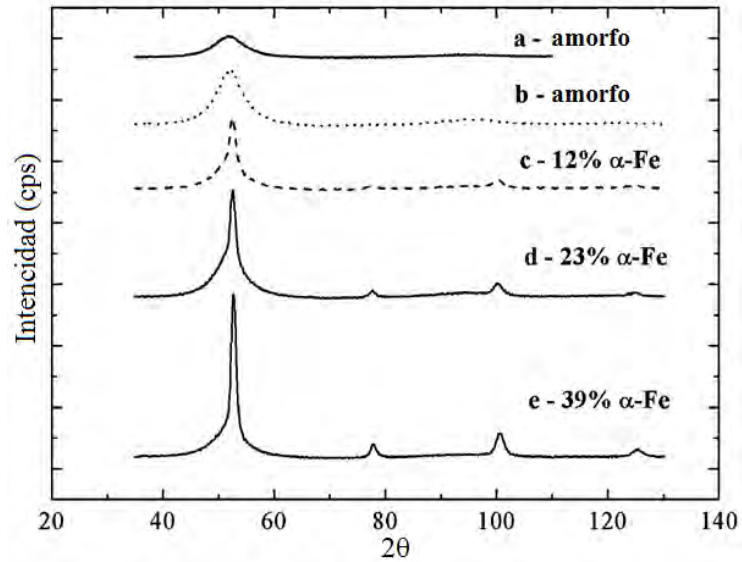


Figura 1.46 Patrones de difracción de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ después de recocidos a $460\text{ }^\circ\text{C}$ (a- amorfa, b- 16 min, c- 2h, d- 4h; e- 4h a $480\text{ }^\circ\text{C}$) [56].

En la figura 1.46c se muestra que la aleación recocida por dos horas tiene un porcentaje de cristalinidad del 12 %, mientras que la recocida por 4 horas (figura 1.46d) presenta un porcentaje similar al encontrado en la figura 1.45 (recocida a $460\text{ }^\circ\text{C}$ por 25 min). Además, ambos patrones de difracción son muy similares, sin embargo, a pesar de que la temperatura de recocido es la misma, los tiempos de tratamiento térmico son muy diferentes.

En otro trabajo, acerca de la cinética de nanocristalización de la aleación con la misma composición, se hacen tratamientos térmicos de recocido por 1 hora a diferentes temperaturas para investigar la transformación estructural [58]. En la figura 1.47 se presentan los patrones de difracción de la aleación sometida a diferentes temperaturas de recocido, en donde se muestra que a temperaturas arriba de $500\text{ }^\circ\text{C}$ la cristalización comienza a ocurrir y que llevando la muestra hasta una temperatura de alrededor de los $700\text{ }^\circ\text{C}$ se forman las fases de boruros.

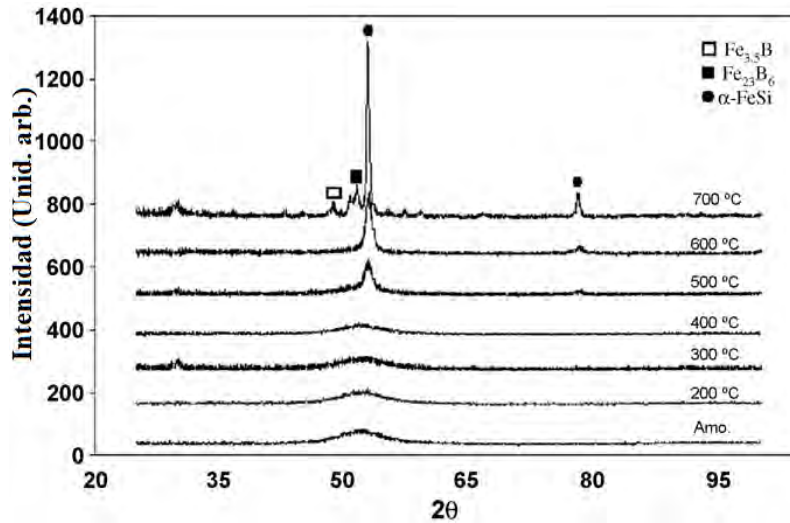


Figura 1.47 Patrones de difracción de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ recocida isotérmicamente por 1 hora a varias temperaturas [58].

Los resultados obtenidos en este último caso son diferentes a los anteriores, sin embargo, no se puede hacer una adecuada comparación entre este estudio y los anteriores, ya que aquí se maneja un tiempo constante y lo que varía es la temperatura de recocido. A pesar de esto, se pueden observar diferencias en los patrones de difracción. Por ejemplo, la muestra recocida por una hora a 500 °C no presenta los picos de difracción observados en los anteriores casos, además de que la cristalización comienza a esta temperatura. En muchos otros trabajos se realizan los tratamientos térmicos de recocido a 550 °C, por ejemplo en el trabajo realizado por [62]. En donde mencionan que las propiedades magnéticas óptimas se alcanzan para una temperatura de 550 °C con un tiempo de recocido de 1 hora, que corresponde a la fase cristalina primaria.

Los resultados mostrados indican algunas diferencias durante el proceso de cristalización de la aleación amorfa, lo cual sugiere, que es necesario desarrollar nuestra propia investigación en torno a la cristalización acerca de la aleación estudiada. Asimismo, se debe tener precaución si se desea apoyar en el procedimiento realizado por algún trabajo publicado para evitar resultados no deseados.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 PRUEBAS MECÁNICAS

2.1.1 ENSAYO DE Tensión

La prueba de tensión, en la cual se estira un material hasta su fractura, es sin duda la más útil de todas las pruebas empleadas para evaluar propiedades mecánicas. En ella la muestra se estira a una velocidad de deformación constante, midiéndose simultáneamente la carga aplicada y la elongación. La probeta se coloca en la máquina de pruebas sujeta en sus extremos por mordazas (figura 2.1), la carga necesaria para mantener la velocidad constante es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta. Para medir el alargamiento del material causado por la aplicación de fuerza en una longitud calibrada se utiliza un extensómetro.

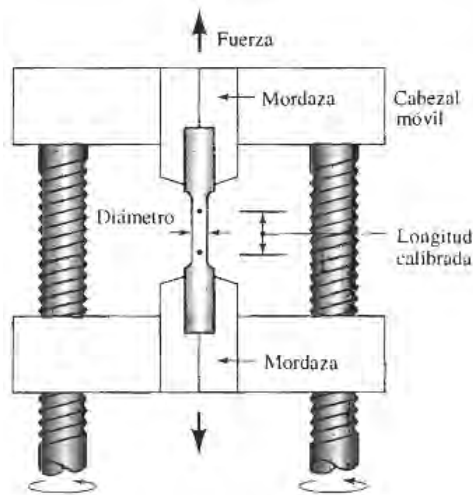


Figura 2.1 Mediante un cabezal móvil en la prueba de tensión se aplica una fuerza unidireccional a una probeta [8].

Este tipo de ensayo es destructivo, debido a que normalmente se deforma la probeta hasta la rotura, las dimensiones y forma de la muestra están normalizadas de acuerdo al producto que se va a ensayar. Se utilizan, en general, probetas cilíndricas, y los casos donde la sección transversal sea rectangular se utilizan probetas planas (Figura 2.2).

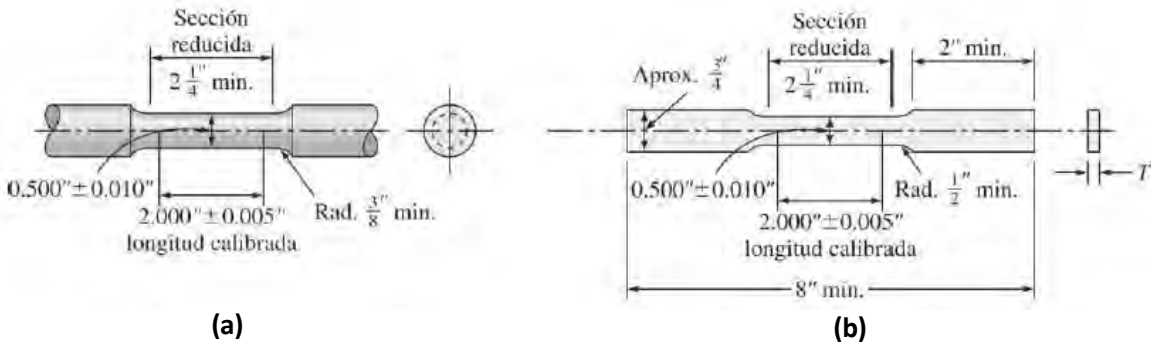


Figura 2.2 Ejemplos de la forma geométrica de probetas utilizadas usualmente en ensayos de tensión: (a) probeta redonda estándar para tensión de 2 pulgadas de longitud y (b) probeta rectangular estándar para tensión de 2 pulgadas de longitud de ensayo [9].

La región central se hace más delgada para hacer que la fractura ocurra en una porción que no está afectada por los esfuerzos producidos por el dispositivo de sujeción, garantizando que el esfuerzo en esta región sea uniaxial únicamente. El análisis se reduce al de una barra prismática sometida a fuerzas axiales.

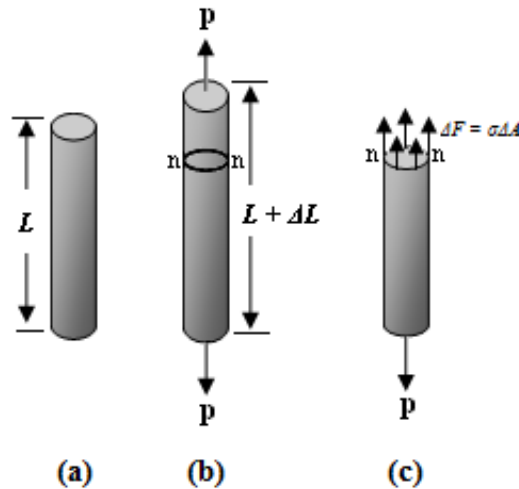


Figura 2.3 Barra prismática sometida a carga axial: (a) barra antes de someterla a la carga axial, (b) barra después de someterla a la carga axial P y (c) sección de la barra mostrando el corte transversal $n-n$.

Una barra prismática es un miembro estructural recto que tiene la misma sección transversal en toda su longitud y una fuerza axial es una carga dirigida a lo largo del eje del miembro. En la figura 2.3 se muestra una barra de longitud L antes y después de aplicarle una fuerza P , no se toma en cuenta el peso de la misma y suponiendo que las fuerzas están aplicadas de forma axial. Si se hace un corte en la sección transversal $n-n$ de la barra (figura 2.3c) se dejan al descubierto las acciones internas que consisten en esfuerzos distribuidos en forma continua que actúan sobre todo el corte transversal, la fuerza P es la resultante de esos esfuerzos [63].

Suponiendo que la barra está sometida a una deformación uniforme constante, entonces esta deformación es causada por un esfuerzo normal σ (sigma) constante (figura 2.3c). En consecuencia, cada área ΔA sobre la sección transversal está sometida a una fuerza $\Delta F = \sigma \Delta A$, y la suma de esas fuerzas actuando sobre toda el área transversal debe ser equivalente a la fuerza interna P en la sección. Si hacemos $\Delta A \rightarrow dA$ y por tanto $\Delta F \rightarrow dF$, entonces como σ es constante [64], tenemos

$$\begin{aligned}\int dF &= \int_A \sigma dA \\ P &= \sigma A \\ \sigma &= \frac{P}{A}\end{aligned}\tag{2.1}$$

Donde σ es el esfuerzo normal promedio en cualquier punto sobre el área de la sección transversal, P es la fuerza normal interna resultante, aplicada en el centroide del área de la sección transversal y A es el área de la sección transversal de la barra. La parte geométrica del problema se determina por la hipótesis de las secciones planas (hipótesis de Bernoulli), basada sobre datos experimentales: las secciones transversales de la barra, planas antes de la deformación, permanecen planas después de ocurrir la deformación, desplazándose progresivamente a lo largo del eje de la barra [65].

De aquí se desprende que todas las fibras del elemento de longitud L se alargan en el mismo valor ΔL , con lo que se define la deformación unitaria ϵ (épsilon) como la deformación por unidad de longitud, con lo que se tiene

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (2.2)$$

Durante la determinación de las cargas en tensión, al igual que para los diversos tipos de deformación, es necesario utilizar una proposición que deriva del experimento y se llama principio de Saint Venant: si el cuerpo se carga con sistema de fuerzas estáticamente equivalente, es decir, con tales fuerzas que tienen iguales el vector principal y el momento principal, siendo pequeña la zona de aplicación de las cargas en comparación con el tamaño del cuerpo, entonces en las secciones, bastante alejadas de los lugares de aplicación de las fuerzas, las tensiones dependen poco del modo de carga [65]. Este principio se ilustra en la figura 2.4. Donde una misma barra, empotrada del extremo superior, se carga en su extremo libre con cargas estáticamente equivalentes, cuyas resultantes se expresan por medio del valor del vector **P**.

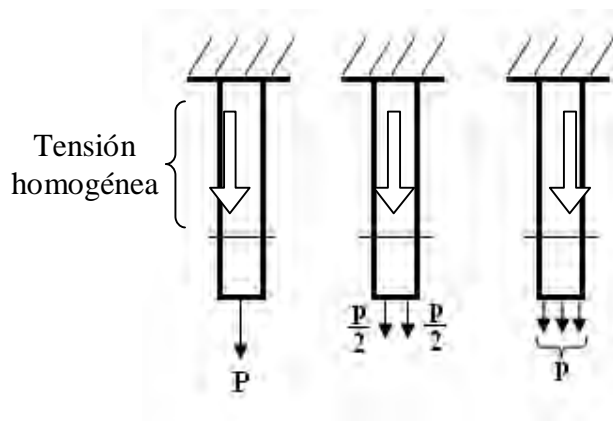


Figura 2.4 Ejemplo del principio de Saint Venant [65].

Las investigaciones demuestran que las tensiones en las secciones bastante alejadas del lugar de aplicación de la carga resultan prácticamente iguales en todos los tres casos. A medida que se aleja de los extremos, en general la distribución de esfuerzos tiende paulatinamente hacia la distribución uniforme, esta distancia a la cual se puede considerar la distribución de esfuerzos uniforme es por lo menos igual a la dimensión lateral máxima de la barra [63].

Con los resultados del ensayo de tensión se puede obtener una curva de carga contra elongación, que mediante el uso de las expresiones 2.1 y 2.2, se genera el diagrama esfuerzo-deformación unitaria, ya que tanto el esfuerzo como la deformación unitaria son independientes de la geometría de la muestra.

En la figura 2.5 se muestra una curva de esfuerzo-deformación, señalando algunos puntos importantes de este ensayo. En general el comportamiento de esta curva es similar al mostrado en la figura, sin embargo, puede variar dependiendo del material que se esté analizando. Debido a que éste tema es bastante amplio, sólo se analizarán ciertas propiedades de este ensayo, las cuales son:

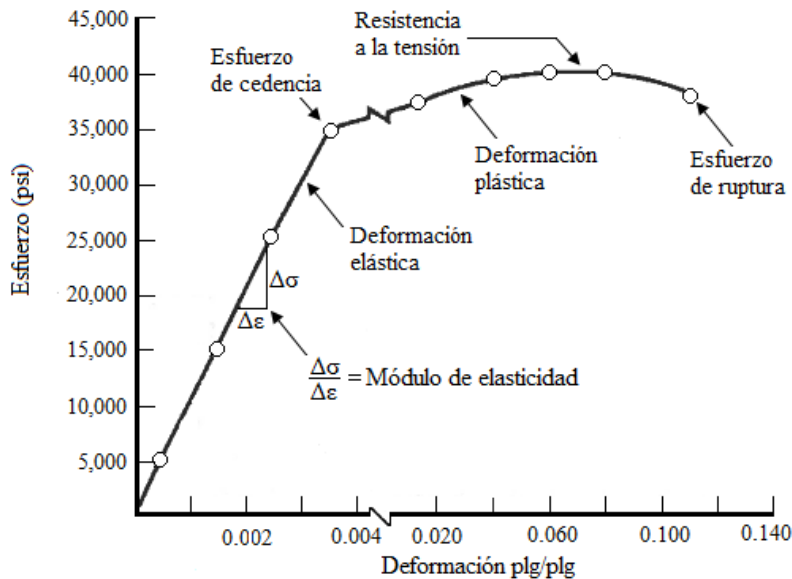


Figura 2.5 Curva esfuerzo-deformación correspondiente a una aleación de aluminio [8].

Esfuerzo de cedencia. El esfuerzo de cedencia o límite elástico es el esfuerzo al cual la deformación plástica (el material queda deformado permanentemente) se hace presente. En los metales es, por lo general, el esfuerzo requerido para que las dislocaciones se deslicen. El esfuerzo de cedencia es, por tanto, el esfuerzo que divide los comportamientos elástico y plástico del material. Puede determinarse como la desviación inicial de la linealidad de la curva esfuerzo-deformación. Sin embargo, en algunos materiales, el esfuerzo al cual el material cambia su comportamiento de elástico a plástico

no se detecta fácilmente. En este caso, se determina un esfuerzo de cedencia convencional (figura 2.6a). Se traza una línea paralela a la porción inicial de la curva esfuerzo-deformación. Pero desplazada a 0.002 (0.2%) en dirección de la deformación a partir del origen. El esfuerzo de cedencia convencional de 0.2% es el esfuerzo al cual dicha línea interseca la curva esfuerzo-deformación [8]. Algunos aceros y otros materiales exhiben el tipo de diagrama mostrado en la figura 2.6b. En los metales en que ocurre este fenómeno, el esfuerzo de cedencia se toma como el promedio del esfuerzo asociado con el límite de fluencia inferior, ya que está bien definido, este fenómeno se denomina discontinuidad del punto de fluencia [7], en el caso de ciertos aceros de bajo carbono, los átomos intersticiales de carbono agrupados alrededor de las dislocaciones interfieren con el deslizamiento, elevando el punto de fluencia. Sólo después de haber aplicado un esfuerzo mayor empiezan a deslizarse las dislocaciones.

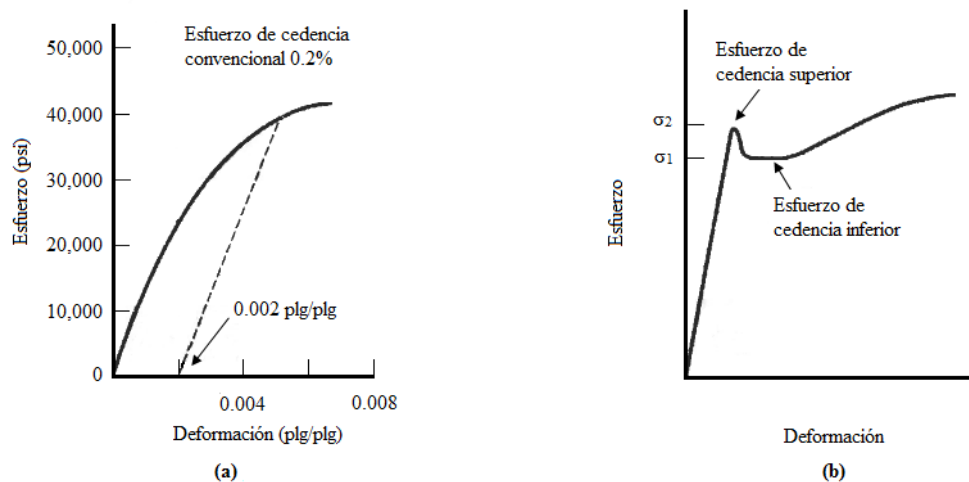


Figura 2.6 (a) Determinación del límite elástico convencional al 0.2% de deformación en el hierro fundido gris y (b) esfuerzo de cedencia superior e inferior que describe el comportamiento mecánico de un acero al bajo carbono [8].

Módulo de elasticidad. El módulo de elasticidad o módulo de Young es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica, donde el esfuerzo y la deformación son proporcionales según la relación

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.3)$$

Esta relación se conoce con el nombre de ley de Hooke, y la constante de proporcionalidad, E , es el módulo de elasticidad o módulo de Young. Éste módulo se puede obtener al sacar la pendiente de la zona lineal de la curva esfuerzo-deformación (figura 2.7). Cuando se cumple que la deformación es proporcional al esfuerzo, la deformación se denomina deformación elástica.

Este módulo puede ser interpretado como la rigidez, es decir, la resistencia de un material a la deformación elástica. Ésta deformación elástica no es permanente, lo cual significa que cuando se retira la fuerza, la pieza vuelve a su forma original. A escala atómica, la deformación elástica macroscópica se manifiesta como pequeños cambios en el espaciado interatómico y los enlaces interatómicos son estirados. Por consiguiente, la magnitud del módulo de elasticidad es una medida de la resistencia a la separación de los átomos contiguos, es decir, de las fuerzas de enlace interatómicas [7].

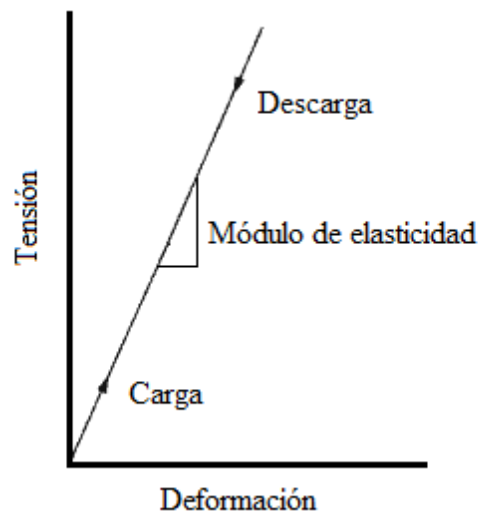


Figura 2.7 Diagrama esquemático tensión-deformación con deformación elástica lineal para ciclos de carga-descarga [7].

Ductilidad. La ductilidad mide el grado de deformación plástica que puede soportar un material hasta llegar a la fractura. Se puede medir la distancia entre las marcas calibradas en una probeta antes y después del ensayo. El % de elongación representa la distancia que la probeta se alarga plásticamente antes de la fractura,

$$\% \text{ de elongación} = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100 \quad (2.4)$$

Donde l_f es la distancia entre las marcas calibradas después de la ruptura del material y l_0 es la distancia inicial entre las marcas calibradas [8].

Un segundo método para medir la ductilidad es calcular el cambio porcentual en el área de la sección transversal en el punto de fractura antes y después del ensayo. El % de reducción en área expresa el adelgazamiento sufrido por el material durante la prueba, se emplea el área final, A_f , así como el área inicial, A_0 , de la sección transversal en la superficie de la fractura

$$\% \text{ de reducción de área} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \quad (2.5)$$

Un material que presenta poca o ninguna deformación plástica se denomina frágil, se pueden considerar aquellos que tienen una deformación a la fractura menor que aproximadamente 5% [7]. En la figura 2.8 se muestra una comparación entre un material dúctil y uno frágil.

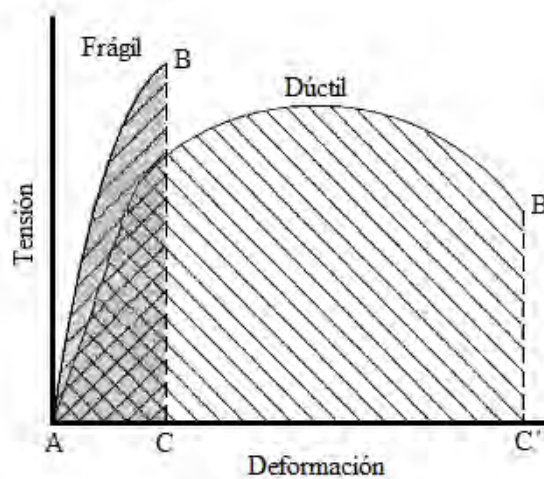


Figura 2.8 Representación esquemática de los diagramas de tensión de materiales frágiles y dúctiles ensayados hasta la fractura [7].

Resistencia a la tensión. Es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo-deformación (figura 2.5). En muchos materiales dúctiles, la deformación no se mantiene uniforme. En cierto momento, una región se deforma más que otras y ocurre una reducción local de importancia en la sección recta (figura 2.9). Esta región localmente deformada se conoce como zona de estricción. La resistencia a la tensión es el esfuerzo al cual se inicia esta reducción de área o estricción en materiales dúctiles.



Figura 2.9 Estricción en una probeta de acero durante un ensayo de tensión [9].

La falla ocurre bajo un esfuerzo menor después de que la estricción ha reducido el área de la sección transversal que soporta la carga. En materiales con poca ductilidad la falla ocurre a la carga máxima, donde la resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura son las mismas. En materiales muy frágiles, incluyendo muchos cerámicos, el esfuerzo de cedencia, la resistencia a la tensión y el punto de ruptura tienen un mismo valor [8].

El análisis realizado a la curva esfuerzo-deformación de la figura 2.5 se basó tomando al esfuerzo y a la deformación unitaria como ingenieriles, es decir, el esfuerzo ingenieril se calculó dividiendo la fuerza entre el área de la sección transversal inicial A_0 , sin embargo el área se modifica continuamente originando que se tengan que emplear esfuerzos σ_T y deformaciones ε_T reales.

$$\sigma_T = \frac{P}{A_i} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_T = \ln \frac{l_i}{l_0} \quad (2.7)$$

Donde A_i es el área instantánea sobre la cual ocurre la deformación, l_i es la longitud instantánea durante el ensayo y l_0 es la longitud inicial de la muestra [7].

En la figura 2.10 se compara la curva esfuerzo-deformación ingenieril con la curva esfuerzo-deformación real. Como se puede apreciar, no hay disminución del esfuerzo en la curva real durante la deformación plástica, ni durante la estricción. Esto se debe a que la reducción del área ocasiona que el esfuerzo se incremente. Ambas curvas presentan prácticamente el mismo comportamiento en la zona elástica, sólo después de que se inicia la estricción se aprecia una diferencia considerable en ambas curvas. Es común el empleo de la curva ingenieril en diseño, ya que lo que se busca es que el material no se deforme plásticamente. Sin embargo, el uso de la curva real se emplea en procesos que involucran deformaciones plásticas

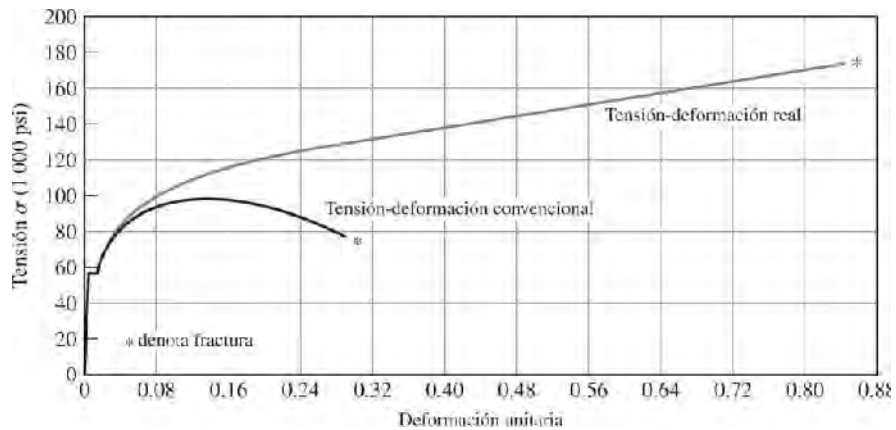


Figura 2.10 Comparación entre la curva esfuerzo-deformación real y la curva esfuerzo-deformación ingenieril de un acero de bajo carbono [9].

2.1.2 ENSAYO DE DUREZA

Otra propiedad mecánica que puede ser sumamente importante es la dureza, la cual es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada (por ejemplo, una pequeña abolladura o rayadura). A lo largo de los años se han ido desarrollando técnicas cuantitativas de dureza que se basan en un pequeño penetrador que es forzado sobre una superficie del material a ensayar en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga. En estos ensayos se mide la profundidad o tamaño de la huella resultante, la cual se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella, y menor es el número de dureza [7].

Microdureza Vickers. Es una prueba de microdureza que emplea en este ensayo, un penetrador de diamante muy pequeño de geometría piramidal (pirámide equilátera) con ángulo diedro de 136° que es forzado en la superficie de la muestra. Las cargas aplicadas están comprendidas entre 1 y 1000 gramos. La huella creada es permanente y mantiene exactamente la misma geometría que la punta de penetrador Vickers (figura 2.11). Las penetraciones son tan pequeñas que se requiere de un microscopio para obtener su medición; esta medida es entonces convertida en un número de dureza [7]. Es necesario que la superficie de la muestra haya sido preparada cuidadosamente (mediante desbaste y pulido) para poder asegurar una huella que pueda ser medida con exactitud. La dureza Vickers se designa por el símbolo HV (ó H_v) y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (2.8)$$

Donde P es la carga aplicada en Kg y d es la diagonal de la huella dejada en la muestra durante la indentación, está dada en mm. La forma de obtener el valor de dureza es mediante la medición de la diagonal de la huella dejada, ya que el indentador es de forma piramidal se miden las dos diagonales y se saca el promedio. En el caso de que se tomen varias medidas en una misma muestra es necesario que la distancia entre huellas sea mayor o igual a 3 veces la longitud de la diagonal.

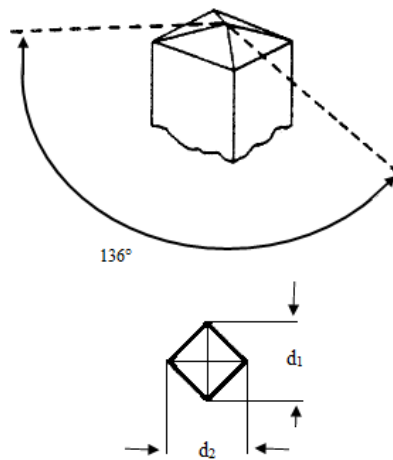


Figura 2.11 Representación del penetrador piramidal.

2.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895 y fueron llamados así porque se desconocía su naturaleza en ese momento, fue hasta 1912 cuando se estableció de manera precisa su naturaleza. En ese mismo año se descubrió la difracción de rayos X de cristales, éste descubrimiento demostró simultáneamente el carácter ondulatorio de los rayos X y proporcionó un nuevo método para la investigación de la estructura de la materia [12].

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero con una longitud de onda mucho más corta. El rango de la longitud de onda comúnmente usado en difracción de rayos X es de 0.5-2.5 Å, mientras que la longitud de onda de la luz visible es del orden de 6000 Å. Los rayos X ocupan la región entre los rayos gamma y ultravioleta [12].

2.2.1.1 NATURALEZA DE LOS RAYOS X

El espectro continuo. Los rayos X son producidos cuando una partícula eléctricamente cargada con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Usualmente son empleados los electrones para éste propósito, la radiación se produce en un tubo de rayos X que contiene dos electrodos metálicos. El alto voltaje mantenido a través de estos electrodos atrae rápidamente a los electrones hacia el ánodo (objetivo), los cuales chocan con una muy alta velocidad. Los rayos X son producidos en el punto de impacto y radian en todas las direcciones, la mayor parte de la energía cinética de los electrones que chocan con el objetivo es convertida en calor, menos del 1% por ciento se transforma en rayos X [12].

Cuando los rayos próximos al objetivo son analizados, se encuentra que consisten de una mezcla de diferentes longitudes de onda, y la variación de la intensidad con la

longitud de onda depende del voltaje del tubo. La figura 2.12 muestra el tipo de curvas obtenidas.

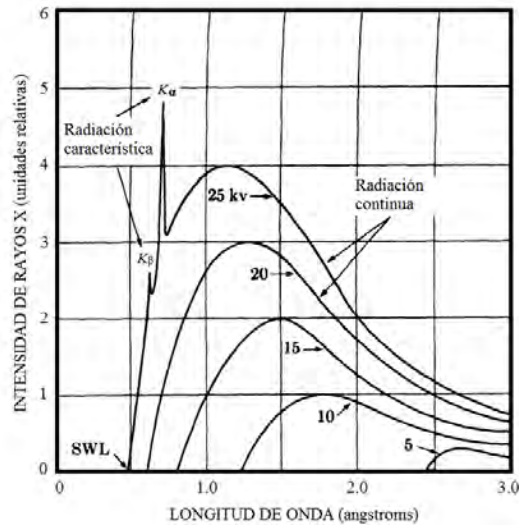


Figura 2.12 Espectro de rayos X del molibdeno como una función del voltaje aplicado. El ancho de las líneas no está a escala [12].

La intensidad es cero arriba de una cierta longitud de onda, llamada λ_{SWL} (short-wavelength limit) por sus siglas en inglés, aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces disminuye, sin un límite brusco en la parte donde la longitud de onda se incrementa. La figura 2.12 corresponde a un objetivo de molibdeno con un voltaje aplicado de 20 KV, la radiación representada por las curvas lisas es llamada radiación continua o blanca, ya que está formada al igual que la luz blanca, de muchas longitudes de onda. El material del objetivo afecta la intensidad pero no la distribución de la longitud de onda del espectro continuo.

El espectro característico. Cuando el voltaje en un tubo de rayos X es llevado por arriba de cierto valor crítico, característica del objetivo, aparece una intensidad aguda máxima a ciertas longitudes de onda, superpuesta sobre el espectro continuo. Puesto que son tan estrechas y su longitud de onda es característica del objetivo usado, son llamadas líneas características. Estas líneas entran en varios conjuntos, llamados K, L, M, etc., en el orden del incremento de la longitud de onda, todas estas líneas juntas forman el espectro

característico del metal usado como objetivo. Comúnmente, sólo las líneas K son usadas en difracción de rayos X, las de longitud de onda más larga son fácilmente absorbidas. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas son observadas en un trabajo normal de difracción. Éstas son K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β_1} , para el molibdeno sus longitudes de onda son [12]:

$$K_{\alpha_1}: 0.70926 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha_2}: 0.71354 \text{ \AA}$$

$$K_{\beta_1}: 0.63225 \text{ \AA}$$

Estas líneas características se pueden observar en la figura 2.12. Dado que el voltaje crítico de excitación K (voltaje necesario para excitar la radiación característica K) es 20.01 KV para el molibdeno, las líneas K no aparecen en curvas más bajas. Mientras que el espectro continuo es causado por la rápida deceleración de los electrones que chocan con el objetivo, el origen del espectro característico está en los átomos del propio objetivo [12].

Para entender este fenómeno basta con considerar a un átomo que consiste de un núcleo central rodeado por electrones situados en varias capas (K , L , M). Si uno de los electrones que se encuentran bombardeando al objetivo tiene suficiente energía cinética, puede arrancar un electrón de la capa K , dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones de la capa superior baja inmediatamente en la vacante, emitiendo energía en el proceso, dejando al átomo de vuelta en su estado normal de energía. La energía emitida en forma de radiación tiene una longitud de onda definida, es de hecho, la radiación característica K .

La vacante de la capa K puede ser llenada por un electrón de cualquier capa superior, dando origen a una serie de líneas K ; las líneas K_{α} y K_{β} , por ejemplo, resultan del llenado de vacantes de una capa K por un electrón de las capas L ó M , respectivamente. Es posible llenar una vacante de la capa K por una de las capas L ó M , así que un átomo del objetivo puede estar emitiendo radiación K_{α} mientras su vecino emite K_{β} ; sin embargo, es más probable que una vacante de la capa K sea llenada por un electrón L que por un electrón M , lo que da como resultado que la línea K_{α} sea más intensa que la línea K_{β} .

Esto conlleva a que es imposible excitar las líneas K, sin excitar todas las otras. En las figuras 2.13 y 2.14 se muestran los procesos de producción de rayos característicos, así como la nomenclatura de los rayos X característicos.

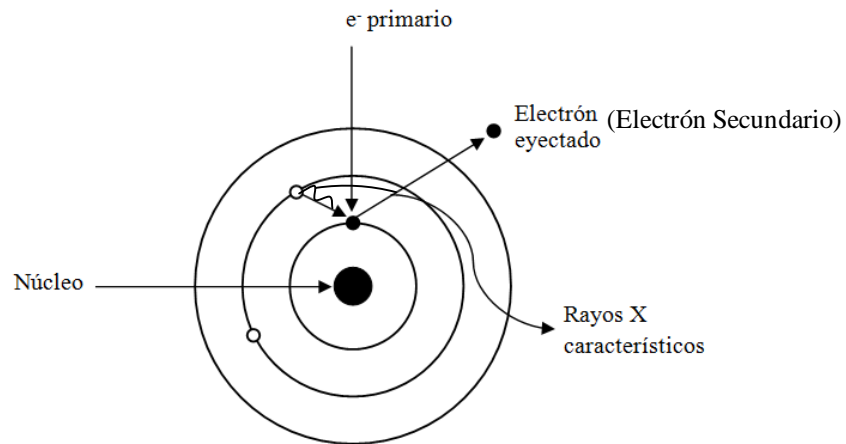


Figura 2.13 Representación de la emisión de rayos X característicos. [66].

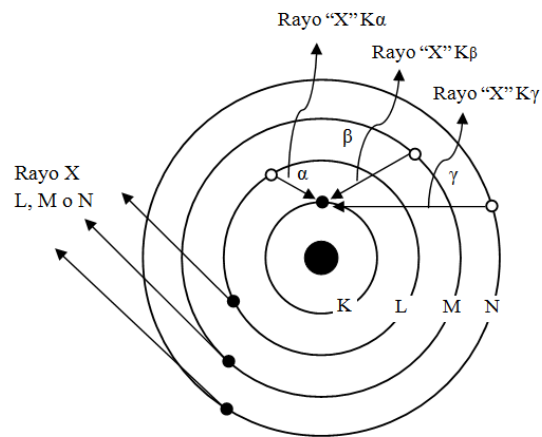


Figura 2.14 Nomenclatura de los rayos X característicos [66].

2.2.1.2 PRODUCCIÓN DE LOS RAYOS X

Los rayos X son producidos, como ya se mencionó, cuando electrones con una alta velocidad chocan con un metal. Los tubos de rayos X son los dispositivos utilizados para generar este tipo de radiación, todos los tubos contienen en su interior dos electrodos, un ánodo denominado objetivo o blanco, ya que es el metal en donde chocan los electrones, y un cátodo mantenido a un alto potencial negativo, normalmente del orden de 30,000 a 50,000 volts. Los tubos de rayos X pueden ser divididos en dos tipos básicos, según la forma en la que son producidos los electrones: tubos de filamento, en el cual la fuente de electrones es un filamento, y tubos de gas, en el cual los electrones son producidos por la ionización de pequeñas cantidades de gas en el tubo [12].

El tubo de filamento fue inventado por Coolidge en 1913, consiste de un tubo de vidrio al vacío que aísla al ánodo en un extremo y al cátodo en el otro extremo, el cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo es un bloque metálico (generalmente de cobre) enfriado por agua que contiene al metal deseado (objetivo) como una pequeña inserción (figura 2.15). El filamento es calentado por una corriente de alrededor de 3 A, lo que provoca que emita electrones que son rápidamente llevados al objetivo por el alto voltaje a través del tubo [12].

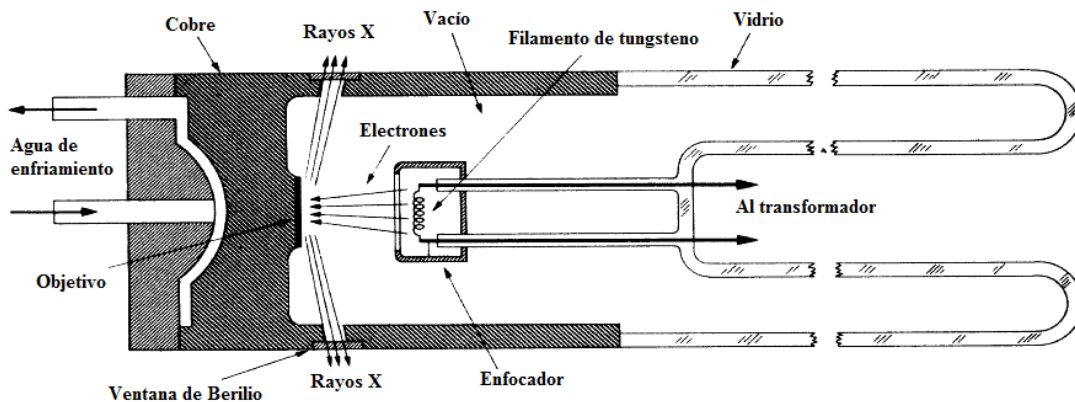


Figura 2.15 Composición de una lámpara de rayos X [12].

2.2.1.3 FENÓMENO DE DIFRACCIÓN Y LEY DE BRAGG

La difracción se genera cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que sean capaces de dispersar la onda y que estén separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda. La difracción es la consecuencia de relaciones entre fases específicas, establecidas entre dos o más ondas dispersadas por los obstáculos. En la figura 2.16a se consideran las ondas 1 y 2, que tienen la misma longitud de onda (λ) y están en fase en O-O'. Experimentan dispersión al recorrer diferentes caminos. Es importante la relación entre las fases de ondas dispersadas, que depende de la longitud del camino. En la figura 2.16a se aprecia que estas ondas dispersadas (denominadas 1' y 2') continúan en fase. Se dice que se refuerzan mutuamente (con interferencia constructiva) y se suman sus amplitudes, como indica el resultado a la derecha de la figura. Esta es una manifestación de la difracción y los rayos difractados están compuestos de gran número de ondas dispersas que se refuerzan mutuamente [7].

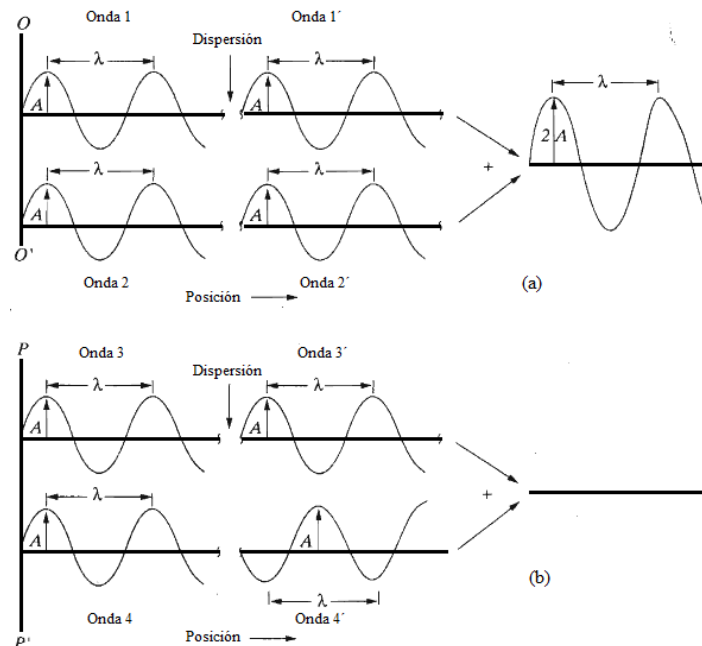


Figura 2.16 Esquema representativo del fenómeno de difracción: (a) interferencia constructiva y (b) interferencia destructiva [7].

Entre ondas dispersadas existen otras relaciones de fases que no conducen al reforzamiento mutuo. Esta condición está registrada en la figura 2.16b, donde la diferencia entre las longitudes de los caminos después de la dispersión es un número impar de semilongitudes de onda. Las ondas dispersadas no están en fase. Las amplitudes se anulan entre sí o interfieren destructivamente (p.ej., la onda resultante tiene amplitud cero), como indica el extremo derecho de la figura. Existen relaciones de fase intermedias entre estos dos extremos, resultando sólo un reforzamiento parcial [7].

Cuando los rayos X encuentran cualquier forma de materia, son parcialmente transmitidos y parcialmente absorbidos. La absorción se presenta de dos maneras distintas, por una parte se genera una absorción verdadera y por otra se presenta la dispersión. La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el cual un gran número de átomos cooperan. Ya que los átomos están colocados periódicamente en una red, los rayos dispersados por éstos tienen una relación de fase definida entre ellos; estas relaciones de fase son tales que la interferencia destructiva ocurre en la mayoría de las direcciones de la dispersión, pero en algunas direcciones la interferencia constructiva se lleva a cabo y los haces difractados son formados [12].

Un haz de radiación con una apropiada longitud de onda será difractado cuando choque en un conjunto de planos de un cristal, definidos por los índices de Miller (hkl). La ley de Bragg define las condiciones bajo las cuales ocurre la difracción, dando la posición del haz difractado, sin hacer ninguna referencia a su intensidad. La difracción de un conjunto de planos (hkl) ocurrirá cuando [67]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (2.9)$$

La expresión 2.9 es conocida como ley de Bragg; donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación, d_{hkl} es el espaciamiento interplanar (la separación perpendicular) de los planos (hkl) y θ es el ángulo de difracción ó ángulo de Bragg (figura 2.17). El ángulo entre la dirección del haz incidente y difractado es igual a 2θ . La geometría

de la difracción de Bragg es idéntica a la de la reflexión, por lo que los haces difractados son frecuentemente llamados reflexiones en la literatura de rayos X.

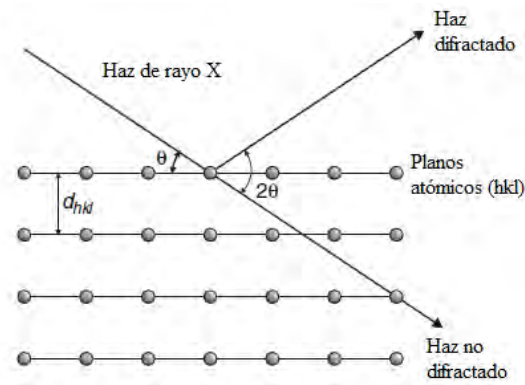


Figura 2.17 Geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X de un conjunto de planos de un cristal, (hkl), con espaciamiento interplanar d_{hkl} [67].

2.2.1.4 TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN

Los diferentes métodos de difracción se diferencian entre sí por la forma en que λ ó θ varía, originando a los tres principales métodos de difracción:

Tabla 2.1 Principales métodos de difracción [12].

Método	λ	θ
Laue	Variable	Fijo
Cristal giratorio	Fija	Variable (en parte)
Polvos	Fija	Variable

En el método de polvos se emplea una muestra finamente pulverizada colocada en un haz monocromático de rayos X. Cada partícula de polvo es un pequeño cristal orientado aleatoriamente respecto al haz incidente. Algunas de estas partículas estarán correctamente orientadas de tal forma que sus planos hacen el correcto ángulo de Bragg para la reflexión.

La posiciones y las intensidades de los haces difractados son registradas mediante un difractómetro, produciendo un patrón característico de difracción llamado difractograma. Las intensidades de los haces difractados se detectan mediante un contador, la muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra represente un giro de 2θ del contador. El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado se registra en función de 2θ . La figura 2.18 muestra un esquema de un difractómetro de rayos X.

El método es especialmente usado para determinar las estructuras cristalinas, así como para la identificación de fases. Inicialmente se puede usar la posición de los haces difractados para conocer el tamaño celda unitaria del material, además es posible calcular el tamaño medio de los cristales presentes en las muestras.

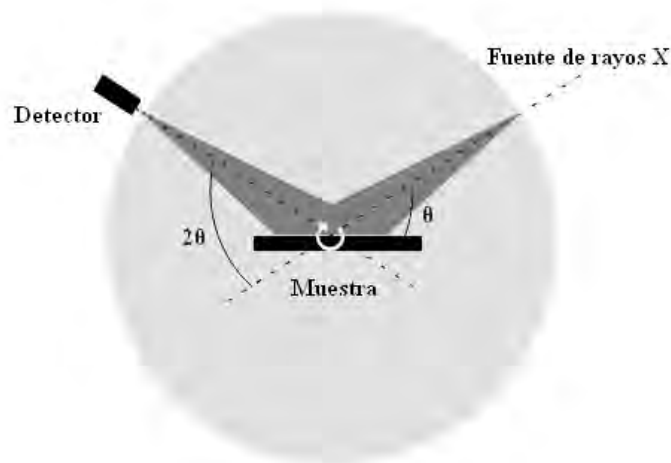


Figura 2.18 Difractómetro Bragg-Brentano. En este dispositivo la fuente de rayos X no se mueve, la muestra rota alrededor de su propio eje. El detector, colocado a un ángulo 2θ , mide a cada instante los picos de difracción correspondientes al ángulo θ [68].

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En microscopía regularmente se utilizan el microscopio óptico (MO) y el electrónico. La mayoría de estas técnicas llevan acoplado un equipo fotográfico; la fotografía que recoge la imagen microscópica se denomina fotomicrografía. Es muy común el uso de microscopios ópticos, sin embargo, el límite de aumentos del microscopio óptico es de aproximadamente 2000 X. Algunos elementos son demasiados pequeños para su observación mediante microscopía óptica. En estas circunstancias se utiliza el microscopio electrónico, capaz de conseguir muchos más aumentos [66].

El área de microscopía electrónica incluye básicamente dos tipos de microscopios electrónicos: El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET). Ambos emplean una fuente de electrones, sin embargo, existen diferencias en cuanto a la resolución y aumentos se refieren, por lo que se hará una comparación y un análisis al primero de ellos en base a la referencia [66].

La resolución o límite de resolución se define como la distancia mínima que separa dos puntos en un objeto y que pueden observarse en la imagen como dos puntos separados, mientras que los aumentos, en el MEB, son el número de veces que se está incrementando el tamaño del objeto en la imagen. El MEB puede proporcionar aumentos bajos de la superficie de un material, similares a los que podrían ser observados en un MO, lo que ayuda en la interpretación de las imágenes. Al variar el aumento, se cambia la corriente de las bobinas de barrido y, por lo tanto, el tamaño del área que barren con el haz de electrones. Las lentes que controlan los aumentos principalmente son las bobinas de barrido y no la lente objetivo como en el microscopio óptico.

La profundidad de campo, por otra parte, es la distancia entre dos planos en relación con el objeto que pueden observarse en foco en el plano imagen; define la capacidad que tiene el microscopio para mostrar imágenes en foco de estructuras en un objeto a diferentes niveles de profundidad.

Con el MEB se pueden obtener grandes profundidades de campo en comparación con el MO; por ejemplo, la profundidad de campo en el MEB es de 30 μm a un aumento de 1000 X, mientras que para el MO es de 0.1 μm . Esto ocasiona el aspecto tridimensional que tienen las imágenes obtenidas con el MEB. Estas características se pueden observar en la tabla 2.2, así como en la figura 2.19.

Tabla 2.2 Límites de resolución y aumentos del MEB convencional, MET y MO [66].

Microscopio	Resolución (nm)	Aumento mínimo y máximo
Microscopio Electrónico de Barrido tradicional	3 - 4	10 X - 300,000 X
Microscopio Electrónico de Transmisión	0.15 - 0.4	50 X - 4×10^6 X
Microscopio de luz	100 - 200	10 X - 2000 X

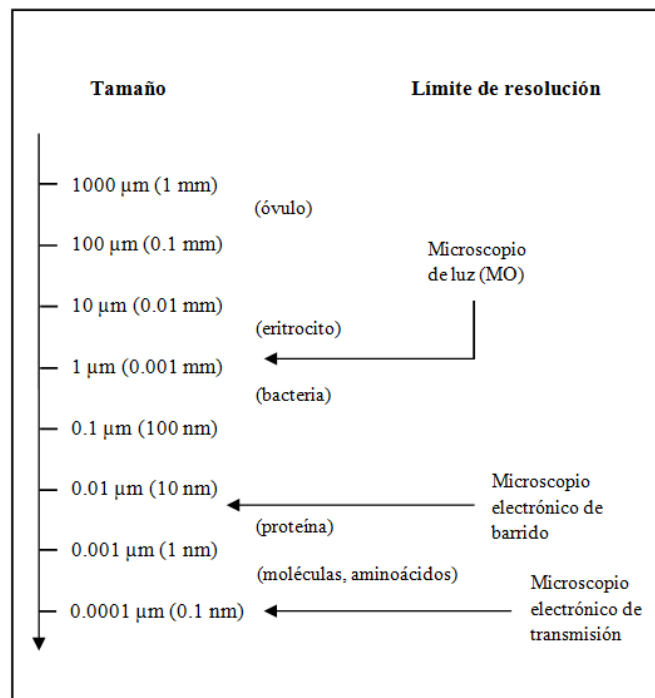


Figura 2.19 Límite de resolución de los microscopios de luz y electrónicos [66].

2.2.2.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

El MEB convencional es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de la muestra, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (entre 4 nm y 200 nm), por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan distintos tipos de señales que son colectadas por detectores específicos para cada una de ellas, con lo cual se produce una imagen en un monitor de TV. La figura 2.20 muestra la interacción del haz primario con la muestra [66].

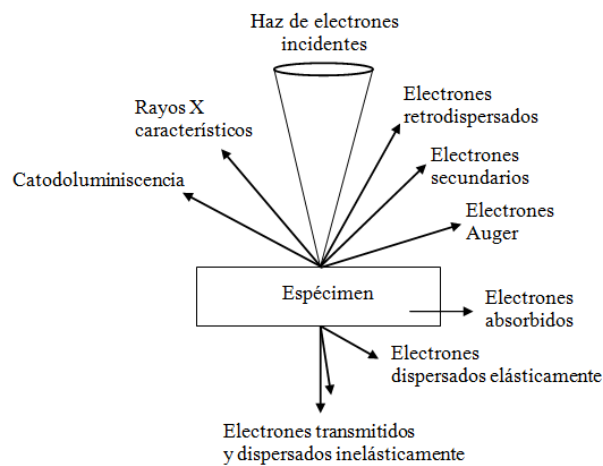


Figura 2.20 Interacción de los electrones primarios con el espécimen. Una parte de los electrones generan varios tipos de señales (electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X, catodoluminiscencia, etc.); mientras que otra parte son absorbidos, transmitidos y difractados [66].

La interacción del haz de electrones primario con el espécimen es un proceso que se inicia cuando el haz se origina en la punta del filamento; después, es acelerado y conducido por la columna hasta la muestra, donde interacciona con los átomos del espécimen en un volumen con forma de pera (figura 2.21). El haz, al disipar su energía cinética, produce varias señales generadas a diferentes niveles de profundidad en la muestra. Cada una de ellas proporciona distinta información, entre las señales producidas están: electrones secundarios, rayos X característicos, electrones Auger, fluorescencia de rayos X, electrones retrodispersados (BSE) y radiación continua o Bremsstrahlung. Si se tiene una partícula

con un tamaño de 10 nm, la señal de electrones secundarios proviene de ésta; debido a que la resolución espacial (definida como el diámetro del volumen de interacción del cual proviene el 99 % de la señal) de esta señal es de 10 nm, pero la señal de rayos X característicos procederá de un volumen mayor, debido a que su resolución espacial es de 1 μm . La tabla 2.3 muestra la resolución espacial y el tipo de información que generan las señales producidas por la interacción del haz de electrones [66].

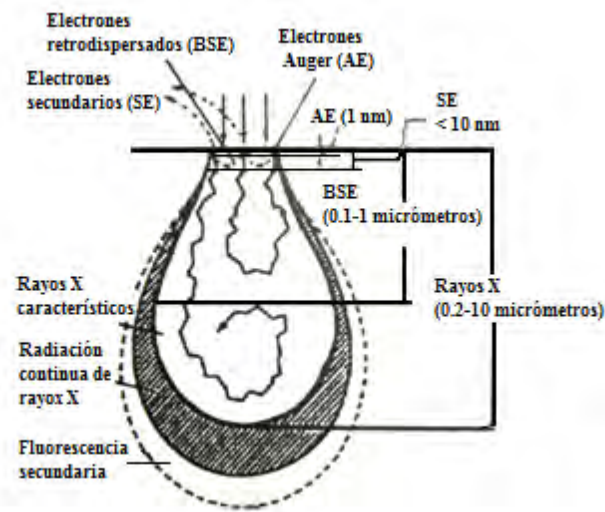


Figura 2.21 Esquema del volumen de interacción de los electrones primarios con el espécimen. (SE) = electrones secundarios, (AE) = electrones Auger, (BSE) = electrones retrodispersados [66].

Tabla 2.3 Resolución espacial y tipo de información que proporcionan las señales emitidas por interacción del haz primario de electrones en el espécimen [66].

SEÑAL	RESOLUCIÓN ESPACIAL	INFORMACIÓN
Electrones secundarios	10 nm	Topografía
Electrones retrodispersados	100 nm	Topografía, composición química, estado cristalino
Electrones Auger	Varios 10 nm	Topografía, composición química
Radiación Característica de rayos X	1 μm	Composición química
Catodoluminiscencia	100 nm	Luminiscencia visible ó infrarroja

2.2.2.1.1 COMPONENTES DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Los principales componentes del MEB se describen en la figura 2.22, consisten en la columna electrón-óptica, el sistema de detección y el sistema de vacío [66].

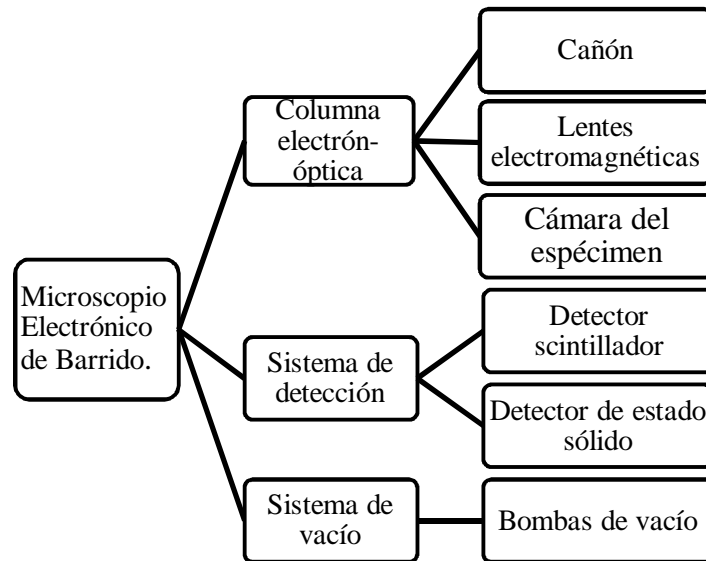


Figura 2.22 Principales componentes del Microscopio Electrónico de Barrido [66].

Columna electrón-óptica. Está compuesta por el cañón, las lentes electromagnéticas y la cámara del espécimen (figura 2.23). El cañón está constituido por tres partes: el cátodo (-) o fuente de electrones del haz primario, el cilindro de Wehnelt y el ánodo (+). Estos dos últimos son cilindros con un pequeño orificio por donde pasa el haz de electrones emitido por el filamento hacia las lentes electromagnéticas.

En la columna electrón-óptica existen dos tipos de lentes, la lente electrostática generada en el cañón y las lentes electromagnéticas en la columna electrón-óptica. La cámara del espécimen comprende la plataforma donde se coloca el porta-espécimen y su tamaño varía de acuerdo con el microscopio. El tamaño de la muestra que puede introducirse puede ser tan pequeño como de unos cuantos milímetros hasta de un poco más de 12 cm, dependiendo del microscopio.

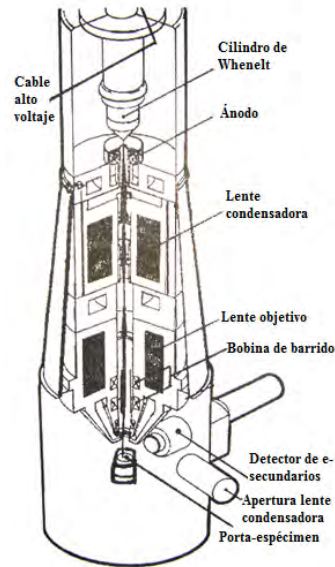


Figura 2.23 Componentes de la columna electrón-óptica del MEB convencional [66].

Sistema de detección. Este sistema se encarga de coleccionar distintas señales que surgen del espécimen debido a la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra. Estas radiaciones proporcionan diferentes clases de información si se coloca un detector específico para cada una de ellas. Los dos principales tipos de detectores que se utilizan son el detector scintillador y el detector de estado sólido.

El detector Scintillador es usado ampliamente para la detección de electrones secundarios y en menor proporción para electrones retrodispersados. Consiste principalmente en una jaula de faraday (colector), scintillador, tubo de cristal o cuarzo, fotomultiplicador y preamplificador. Después de ser colectada la señal, mediante una serie de etapas, es mostrada en la pantalla del monitor como una imagen.

El detector de estado sólido es un semiconductor delgado (varios milímetros) y plano. Generalmente está constituido por dos, uno es usado para la detección de electrones retrodispersados o backscattered (BSE) y el segundo para coleccionar la señal característica de rayos X.

Sistema de vacío. Las bombas de vacío tienen como función producir el alto vacío necesario para que el haz de electrones no sea desviado por los átomos de gas. La figura 2.24 muestra el funcionamiento general del MEB.

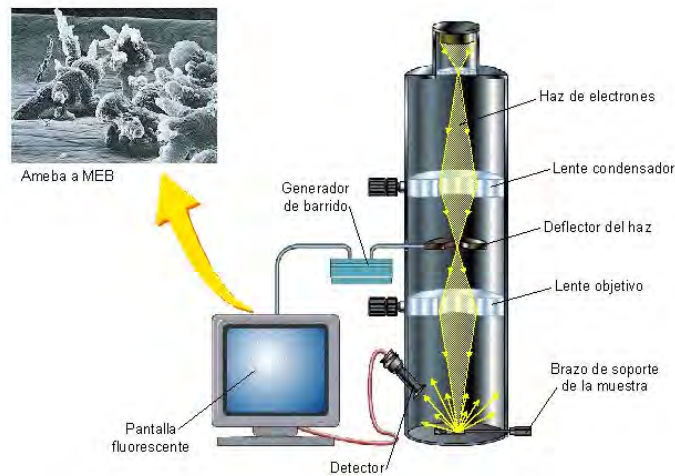


Figura 2.24 Funcionamiento general del MEB [69].

El Microscopio Electrónico de Barrido tiene un campo de aplicación muy amplio, pues aun que es capaz de tomar fotografías tridimensionales debido a su gran profundidad de campo, y así poder apreciar con mucho detalle la morfología de la superficie, es capaz de realizar microanálisis químicos, es decir, se pueden identificar a los elementos químicos presentes en la muestra y cuantificarlos [66].

2.2.2.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

Como se detalló en la sección anterior, el Microscopio Electrónico de Barrido es ampliamente utilizado. Sin embargo, la razón básica para el uso del Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) es que cuenta con una resolución superior, como resultado de su muy pequeña longitud de onda comparada con otras formas de radiación.

En el TEM el haz de electrones que incidente atraviesa la muestra, la señal es capturada en una pantalla fluorescente que está ubicada en la parte inferior de la columna, con lo que es posible observar la estructura interna del material.

La información obtenida es derivada del proceso de dispersión que tiene lugar cuando el haz de electrones viaja a través del material. Hay dos tipos principales de dispersión: elástica, que es la interacción de los electrones y el campo potencial efectivo del núcleo, no involucra pérdida de energía y puede ser coherente o incoherente; y la inelástica, que es la interacción de los electrones y los electrones del espécimen, involucra pérdida de energía y absorción.

Si los centros de dispersión en el espécimen están ordenadamente formados, de manera regular, como en un cristal, la dispersión es coherente y resulta en un patrón de puntos y, si la muestra es policristalina con grano fino, se obtiene un patrón de anillos [70].

2.2.2.2.1 COMPONENTES DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

El primer componente esencial del MET (figura 2.25) es el cañón de electrones, que produce un flujo parcialmente alineado de electrones de una energía requerida. En la mayoría de los instrumentos estos electrones son producidos inicialmente mediante emisión termiónica de electrones de un filamento de tungsteno calentado, el cual se mantiene a 100 KV con respecto al resto del microscopio; estos electrones son posteriormente acelerados por un electrodo Wehnelt a través de un agujero en el ánodo. Estos electrones son después enfocados por un conjunto (usualmente dos) de lentes condensadoras para producir la iluminación deseada del espécimen [70].

El espécimen que será observado se sostiene en un soporte especial y, ya que el interior del microscopio debe de estar a un alto vacío, es introducido por medio de un compartimiento. Una vez dentro, la muestra puede ser movida e inclinada para que puedan ser estudiadas diferentes áreas. La lente objetivo enfoca sobre el espécimen y la lente proyectora (las cuales pueden ser dos, tres o cuatro) transfiere el patrón de difracción o la imagen hacia la pantalla de visualización con varios grados de amplificación. El interior de la columna del microscopio es mantenido bajo vacío por medio de un conjunto de bombas, frecuentemente colocadas para evacuar regiones donde gases pueden ser introducidos o donde se requiere un ambiente particularmente limpio [70].

La muestra debe ser muy delgada, por lo que en ocasiones es necesario un equipo diseñado para adelgazarlas. En esta técnica se puede estudiar la estructura interna del material, mediante la amplificación de la imagen es posible observar cristales del orden nanométrico y obtener el patrón de difracción de electrones, lo que genera una serie de anillos que pueden ser analizados de manera similar al análisis realizado al patrón de difracción por rayos X.

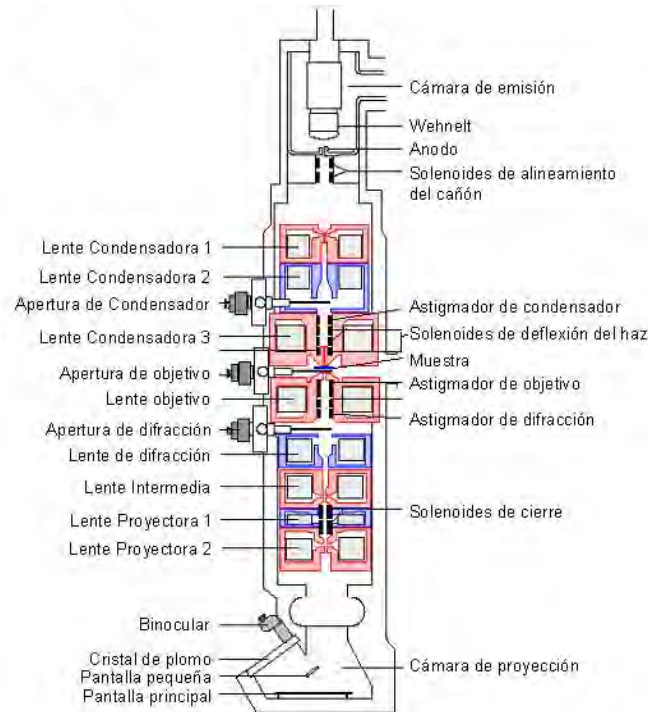


Figura 2.25 Componentes del Microscopio Electrónico de Transmisión [71].

2.3 CALORIMETRÍA

2.3.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) es una técnica experimental de análisis térmico que mide la capacidad calorífica de un sistema como una función de la temperatura en condiciones isobáricas (presión constante). Esta técnica ha sido ampliamente usada para adquirir parámetros termodinámicos, asociados con procesos activados por el cambio de temperatura [72].

Los métodos de análisis térmico implican la manipulación de la temperatura para producir un parámetro medible, del cual se puede derivar información acerca de la estructura y comportamiento del material. La CDB involucra la medida indirecta del flujo de calor durante un evento térmico, dicho evento térmico puede ser endotérmico (por ejemplo la fusión o deshidratación), exotérmico (por ejemplo la cristalización) o puede involucrar un cambio en la capacidad calorífica de la muestra (por ejemplo la transición vítrea). Estos eventos se muestran en la figura 2.26, la cual muestra el análisis de CDB a diferentes velocidades de calentamiento para un vidrio metálico de composición $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.

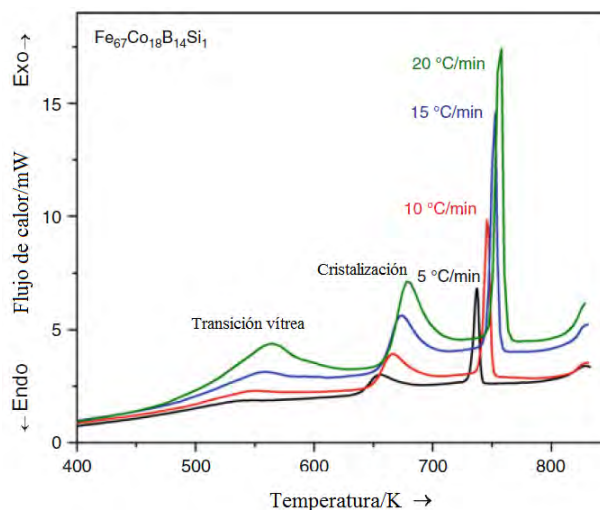


Figura 2.26 Análisis de CDB para el vidrio metálico $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ a cuatro diferentes velocidades de calentamiento [73].

Existen dos formas para el análisis de CDB, el flujo de calor y la compensación de potencia [74]:

Flujo de calor. Es la forma más común usada en la técnica, consiste en que una muestra y una referencia son colocadas simétricamente dentro de un horno. La muestra y la referencia son calentadas de la misma fuente midiéndose el diferencial de temperatura. La señal resultante es convertida a flujo de calor usando la siguiente relación:

$$\Delta Q = \frac{T_s - T_r}{R_T} \quad (2.10)$$

Donde Q es el calor, R_T la resistencia térmica de la celda, T_s la temperatura de la muestra y T_r la temperatura de la referencia.

Compensación de potencia. Comprende un sistema en el cual la muestra y la referencia son colocadas en hornos separados. El diferencial de temperatura entre la muestra y la referencia es (nominalmente) mantenido en cero, mientras que la potencia (suministrada por los calentadores diferenciales) necesaria para mantener la misma temperatura en los dos elementos es medida. En el inicio de un evento entálpico la temperatura de la muestra comienza a desviarse de la temperatura de la referencia, por lo tanto, se aplica energía a uno o a otro elemento con el fin de mantener las condiciones isotérmicas entre los dos. Durante este evento se suministra una cantidad medida de calor por unidad de tiempo a la muestra (en el caso de un evento endotérmico) ó a la referencia (durante un evento exotérmico) para mantener un diferencial de temperatura de cero. La potencia entregada por los calentadores diferenciales está dada por la siguiente expresión:

$$P = \frac{dQ}{dt} = I^2 R \quad (2.11)$$

Donde P es la potencia, I es la corriente suministrada al calentador y R es la resistencia del calentador.

Los datos obtenidos de la CDB son representados en forma cartesiana, es decir, una curva termoanalítica conocida como termograma. El flujo de calor, independientemente del tipo de instrumentación usado, se traza como función de la temperatura (o contra el tiempo para programas de calentamiento isotérmico). El termograma muestra cuando ocurre un evento entálpico; los eventos exotérmicos y endotérmicos son registrados como picos y depresiones. Conforme a la convención, las endotermas usualmente aparecen como picos, aunque cualquier método de trazado es aceptable.

La referencia que se vaya a usar no debe sufrir ninguna transición dentro del rango de temperaturas al que se desee analizar la muestra, también es necesario minimizar los gradientes térmicos dentro de la muestra para asegurar una medida precisa del flujo de calor; esto requiere del uso de pequeñas cantidades (generalmente unos pocos miligramos) de muestra.

La velocidad de calentamiento usada en un experimento convencional de CDB está entre los 10 y 20 °C min⁻¹. Ésta velocidad influye en la naturaleza de la curva. En general, bajas velocidades de calentamiento resultan en una alta resolución (entre los eventos térmicos que ocurren en rangos de temperaturas similares) y una baja sensibilidad, por lo tanto, los eventos más pequeños no pueden ser detectados. Además, si la muestra no es termoestable, los tiempos de análisis más largos pueden resultar en la degradación del material. Lo contrario sucede a altas velocidades de calentamiento, se obtiene un incremento en la sensibilidad a expensas de la resolución [74].

La técnica de CDB es muy útil para obtener parámetros termodinámicos como la temperatura de transición vítrea ó degradación, en el caso de polímeros. También es empleada en la industria alimentaria y farmacéutica.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE LAS CINTAS

Las cintas metálicas fueron producidas utilizando el proceso de colada por flujo plano “PFC” (Planar Flow Casting, por sus siglas en inglés). Se partió de elementos con pureza del 99.9 %, los cuales se fundieron en pequeños crisoles dentro de un horno de arco eléctrico con una composición de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, obteniéndose pequeños lingotes de dicha aleación. En el proceso de PFC la aleación es fundida dentro de una cámara en un crisol de cuarzo, la aleación se funde por medio de bobinas de un horno de inducción que se encuentran alrededor del crisol. Posteriormente, la aleación fundida es inyectada a través de un pequeño orificio denominado boquilla por medio de la presión de un gas, que en este caso fue helio (He) (figura 3.1). La presión de He empuja al metal líquido para impregnar la superficie de un disco de cobre con diámetro de 60 cm, el cual se encuentra girando a una velocidad tangencial de 35 ms^{-1} originando que el metal líquido solidifique y forme de esta manera las cintas (figura 3.2). En el proceso de colada por flujo plano, el crisol no lleva un ángulo de inclinación como en el caso del melt spinning, por lo que se coloca perpendicular con respecto a la rueda de cobre. La punta de la boquilla se colocó a $\sim 1.5 \text{ mm}$ de la superficie del disco.

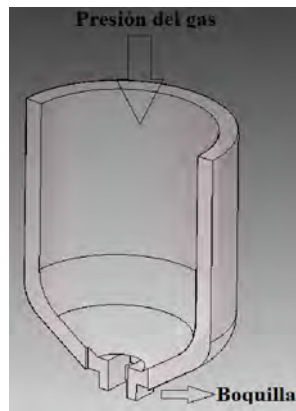


Figura 3.1 Ilustración esquemática de un corte transversal del crisol de cuarzo en el cual se funde la aleación.

La cámara fue purgada y posteriormente se llenó con He a 1 atm, la presión del gas de inyección fue de 0.39 atm, produciendo así cintas con un espesor aproximado de 20 μm y con un ancho cercano a los 3 mm. En la tabla 3.1 se muestran los parámetros utilizados en el proceso.

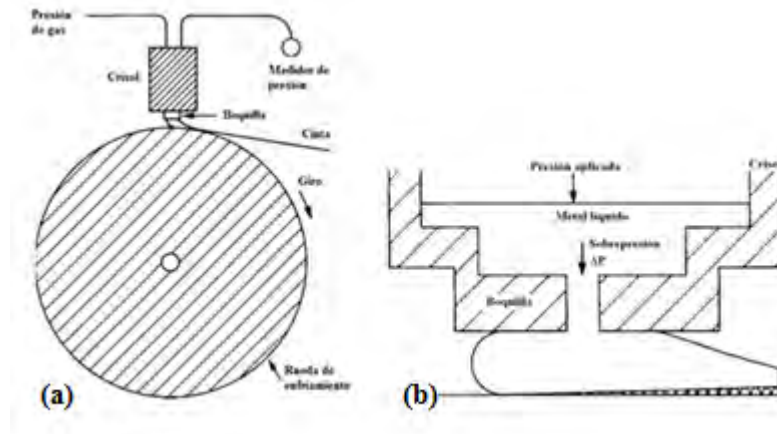


Figura 3.2 Equipo de PFC: (a) sección transversal del equipo mostrando los componentes principales y (b) sección transversal de la boquilla mostrando el flujo plano [23].

Tabla 3.1 Parámetros de colada de las cintas.

Distancia del crisol al disco de cobre	1.5 mm
Distancia de la bobina al disco de cobre	1-2 mm
Presión de helio en la cámara	1 atm
Velocidad tangencial del disco	35 m/s
Ángulo de inyección	$\sim 0^\circ$
Presión de inyección	0.39 atm

3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de las cintas metálicas fueron evaluadas mediante los ensayos de tensión, microdureza y flexión.

3.2.1 ENSAYO DE TENSIÓN

Las propiedades mecánicas obtenidas del ensayo de tensión se obtuvieron utilizando una máquina de tensión universal modelo 5500R (figura 3.3), se utilizó una celda de carga de 50 kg con una frecuencia de datos de 10 pts/s. Se realizaron ensayos al material tanto al obtenido del proceso de fabricación, como al sometido a tratamientos térmicos. En el primer caso, los ensayos fueron realizados a diferentes velocidades de deformación (con una velocidad del cabezal de 0.1 a 1.6 mm/min), mientras que las cintas sometidas a tratamientos térmicos se realizaron a una única velocidad de deformación (velocidad del cabezal de 0.15 mm/min). El ensayo se realizó en el laboratorio de pruebas mecánicas del IIM-UNAM.

Las normas ASTM (American Society for Testing and Materials) que rigen estos ensayos, específicamente la E 8M y E 345-95 (figuras 3.4 y 3.5, respectivamente), establecen ciertos parámetros para el diseño de las probetas que serán sometidas a tensión.



Figura 3.3 Equipo empleado para el ensayo de tensión.

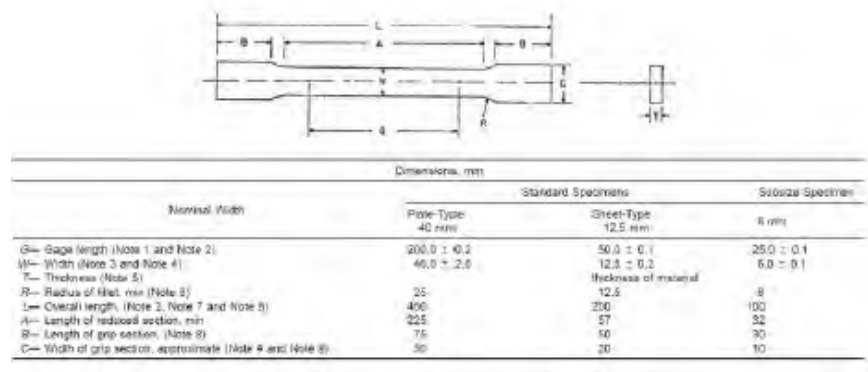


Figura 3.4 Probeta rectangular para ensayo de tensión en base a la norma ASTM E 8M [75].

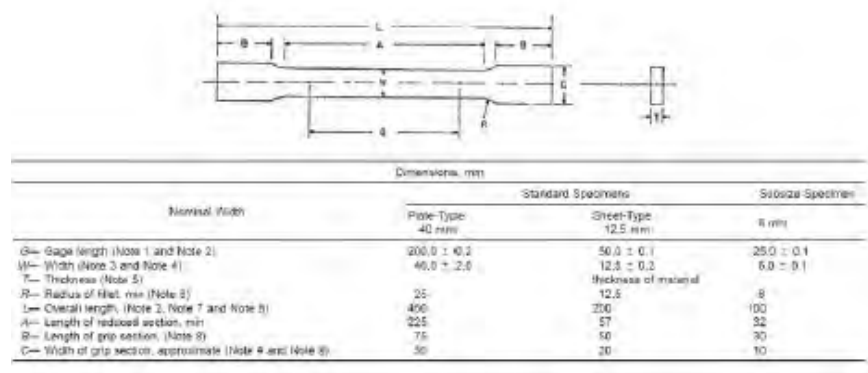


Figura 3.5 Probeta rectangular para ensayo de tensión en base a la norma ASTM E 345-95 [75].

Debido a la geometría particular de las cintas, no se pudieron maquinarse de acuerdo a las normas establecidas. Por lo tanto, los ensayos de tensión se realizaron sin ningún maquinado y con una longitud de trabajo (longitud entre marcas calibradas) de 25 mm. Las cintas se limpiaron con acetona antes de los ensayos, asimismo, se trató de no dañar al material durante el proceso de obtención de las probetas. Cabe mencionar que se empleó papel lija en las mordazas para evitar daños a las probetas, así como para evitar el deslizamiento de las mismas.

3.2.2 ENSAYO DE MICRODUREZA

Los ensayos de microdureza Vickers, H_v , (método especificado en la norma ASTM E 384-99) [75] se realizaron empleando un indentador de diamante en forma de pirámide equilátera con ángulo diedro de 136° (figura 3.6). Para la aleación obtenida del proceso de fabricación las muestras se prepararon montando las cintas en posición horizontal y vertical en resina epóxica, mientras que para la aleación sometida a tratamientos térmicos sólo montaron en posición horizontal, como se ilustra en la figura 3.7. Una vez que las cintas fueron montadas, éstas se pulieron usando lijas de diferente granulometría hasta llegar a una de número 1500 y posteriormente se usó paño para realizar el pulido fino con alúmina de $1\ \mu\text{m}$. El pulido se realizó con el fin de obtener una indentación sobre una superficie lisa y libre de defectos superficiales.

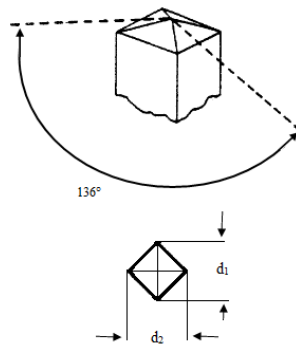


Figura 3.6 Ilustración esquemática de un indentador con forma de pirámide equilátera.

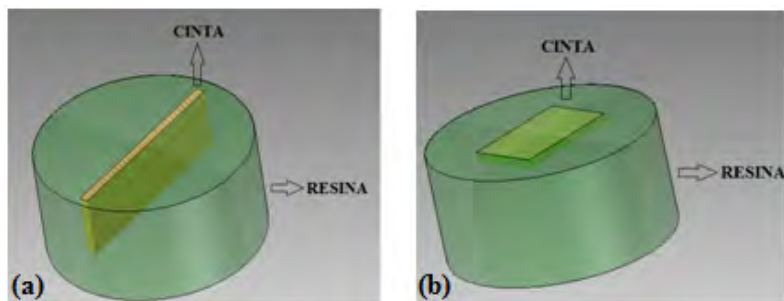


Figura 3.7 Ilustración esquemática de la preparación de las cintas para el ensayo de microdureza: (a) sección transversal y (b) sección horizontal.

Los ensayos fueron realizados en dos microdurómetros diferentes. El primero fue un microdurómetro de la marca Shimadzu (figura 3.8a) y se utilizó para evaluar la dureza de la aleación obtenida del proceso de fabricación. Las indentaciones se realizaron en el IIM-UNAM aplicando cargas de 50 gramos. El segundo microdurómetro se utilizó para evaluar la dureza de la aleación durante los tratamientos térmicos, también fue de la marca Shimadzu (figura 3.8b) y se realizó en la FQ-UNAM aplicando una fuerza de 78 mN.

Para realizar la medida este penetrador se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie de la muestra, bajo una carga constante y con una velocidad controlada. Conforme el penetrador va introduciéndose en el material, el área de contacto aumenta, por lo cual la presión ejercida por el penetrador disminuye hasta llegar a un equilibrio entre la presión del indentador y la reacción de la muestra. Se tomaron mínimo 20 lecturas, el promedio y la desviación estándar se calcularon.

Para calcular la dureza de las cintas, se realizó la microindentación y posteriormente se midió la huella (la longitud d mostrada en la figura 3.6) dejada por el indentador, una vez obtenido el promedio de las dos longitudes se utiliza la expresión 2.8 para calcular el número de dureza:

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} [\text{Kg/mm}^2]$$

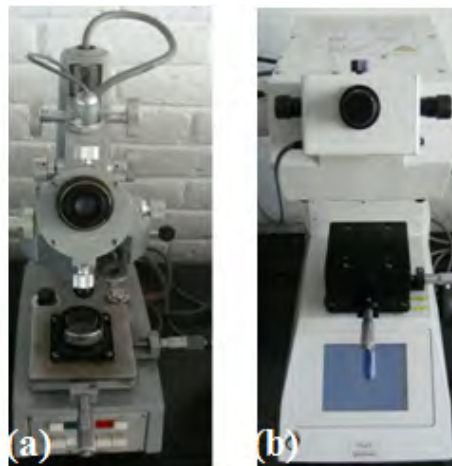


Figura 3.8 Microdurómetros utilizados durante los ensayos de microdureza.

3.2.3 ENSAYO DE FLEXIÓN

El ensayo de flexión en materiales frágiles (que no presentan deformación plástica) se realiza aplicando una carga en tres puntos, lo que causa flexión. Actúa una fuerza que provoca tensión sobre la superficie opuesta al punto medio de la probeta.

En el tipo de materiales como el investigado en esta tesis (en forma de cintas), el ensayo de flexión consiste simplemente en doblar la cinta en un solo punto 180° . Este ensayo se realizó sólo a las cintas sin tratamientos térmicos, debido a que durante los mismos, las cintas presentaron complicaciones al doblarse. Se seleccionaron 10 muestras de 5 cm de longitud y se doblaron 180° hasta unir completamente ambas superficies, en la figura 3.9 se ilustra la forma en que se doblaron estas cintas. Una vez dobladas se observaron en el microscopio electrónico de barrido, colocándolas en un portamuestras de aluminio y pegándoles una cinta de carbono para promover la conducción eléctrica entre la cinta y el portamuestras.

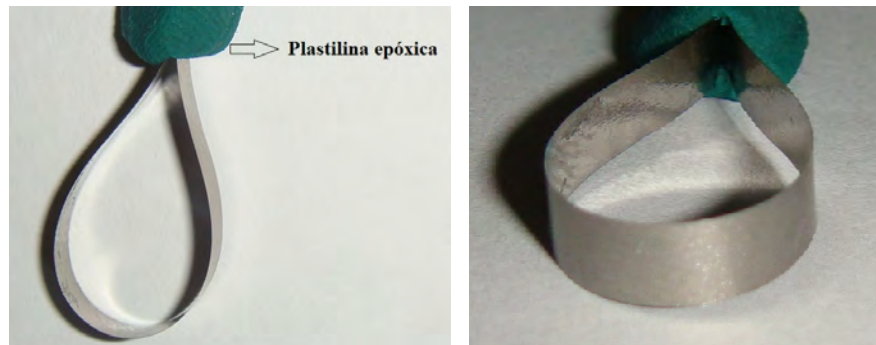


Figura 3.9 Ilustración esquemática de la preparación de las cintas para el ensayo de flexión.

3.3 ESTRUCTURA

3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las cintas fueron analizadas usando difracción de rayos X con el objetivo de analizar su estructura, tanto del proceso de fabricación como durante los tratamientos térmicos. Las muestras fueron preparadas cortando 25 mm de cintas, después se limpiaron con acetona y posteriormente pegadas a un portamuestras de sílice usando cinta doble cara (figura 3.10). El análisis se realizó a ambas caras de la cinta, la parte que estuvo en contacto con el disco y la cara que estuvo libre de contacto, esto es con el fin de ver si hay variación debido a la velocidad de enfriamiento que es ligeramente mayor en la cara que estuvo en contacto con el disco. Las muestras se analizaron en el IIM-UNAM usando un difractómetro Siemens D5000 con radiación k_{α} de Co ($\lambda = 1.790300 \text{ \AA}$) a 34 kV y 25 mA (figura 3.11). El ángulo de barrido fue de 20 a 130 grados.

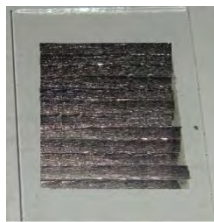


Figura 3.10 Imagen de la muestra analizada por difracción de rayos X.



Figura 3.11 Difractómetro empleado para el análisis de rayos X.

3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a las muestras obtenidas del proceso de fabricación con el fin de observar su estructura. Así mismo, las muestras sometidas al ensayo de flexión también se analizaron mediante esta técnica

Fueron analizadas en el microscopio JEOL STEREOSCAN 440 (figura 3.12), la muestra del proceso de fabricación se preparó pegando una tira de la cinta en un portamuestras para posteriormente ser pulida y limpiada con acetona, una vez que se limpio se colocó en un portamuestras especial usado por el microscopio y se le pegó una tira de cinta de carbono para que sea conductora, las muestras sometidas al ensayo de flexión se cortaron en partes de 10 mm en ambos lados de la zona flexionada y se prepararon de igual forma que la muestra anterior con excepción de que no fueron pulidas sólo se limpiaron con acetona.



Figura 3.12 Microscopio electrónico de barrido empleado para el análisis de las muestras.

3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El análisis por microscopía electrónica de transmisión se realizó con el fin de obtener una mayor información estructural de las cintas, se realizó en el IIM-UNAM en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1200EX (figura 3.13a). Las cintas fueron preparadas tomando 3 mm de longitud, para posteriormente llevar a cabo dos diferentes desbastes. En el primero, la cinta fue pulida con una lija con granulometría de número 1000 y utilizando el equipo drimplegrinder Gatan 659, obteniéndose un espesor de las cintas de aproximadamente 10 μm . En el segundo desbaste se utilizó el equipo de bombardeo iónico, PRECISION ION POLISHING SYSTEM GATAN 691 (figura 3.13b), el cual desbasta la muestra hasta obtener un espesor menor a 300 nm.



Figura 3.13 (a) Imagen del microscopio electrónico de transmisión empleado para el análisis y (b) imagen del equipo de bombardeo iónico en el cual se adelgazó la muestra.

3.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizó en el IIM-UNAM usando un equipo SDT Q 600. La cinta se limpió con acetona para evitar una posible contaminación, posteriormente se tomaron cantidades de aproximadamente de 30 mg.

La muestra fue calentada a diferentes velocidades de calentamiento que fueron de 10, 20 y 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 20 a 900 $^{\circ}\text{C}$, empleando como atmósfera de trabajo argón. La figura 3.14 muestra el equipo utilizado para la realización del análisis calorimétrico y la báscula donde se pesó la muestra.

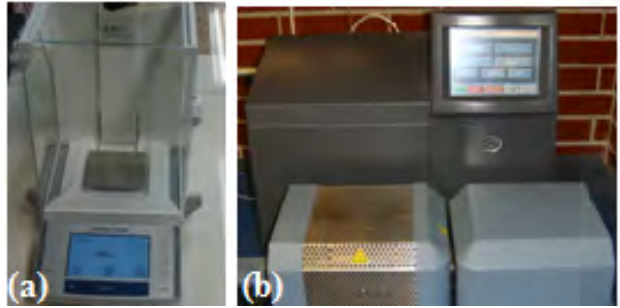


Figura 3.14 (a) Báscula empleada para tomar el peso de la muestra y (b) equipo utilizado para el análisis calorimétrico.

3.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para realizar los tratamientos térmicos fue necesario que las muestras permanecieran en atmósfera controlada para evitar una posible oxidación. Para esto, las muestras fueron encapsuladas en un equipo especial (figura 3.15). Este equipo, el cual se describe con más detalles en el capítulo 6, consta principalmente de un sistema de vacío y un soplete.



Figura 3.15 Equipo empleado para encapsular muestras.

El procedimiento para encapsular es simple, una vez que las cintas se cortan en muestras con un tamaño de 5 cm se limpian con acetona y luego se colocan en tubos de cuarzo. Una vez que las muestras están dentro del tubo de cuarzo, este se conecta al equipo encapsulador por medio de una manguera. Con el tubo de cuarzo conectado al equipo, se hace vacío en el sistema y posteriormente se introduce argón. Una vez realizado esto, se

utilizó el soplete para fundir un extremo del tubo de cuarzo con lo que la muestra quedó sellada (figura 3.16).



Figura 3.16 Imagen de la muestra encapsulada.

Con las muestras encapsuladas, se utilizó un horno de alta temperatura Thermolyne 46100 (figura 3.17) para realizar los tratamientos térmicos. Estos se realizaron bajo calentamiento continuo a una velocidad de 20 °C/min. Se llevaron a cabo 9 diferentes tratamientos térmicos, los cuales se realizaron hasta temperaturas de 510, 530, 535, 545, 550, 564, 600, 670, y 750 °C.



Figura 3.17 Horno donde se llevaron a cabo los tratamientos térmicos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las cintas metálicas obtenidas por medio del proceso de PFC se muestran en la figura 4.1, como se puede apreciar, la geometría de las cintas es uniforme y bien definida durante todo el proceso de colada, manteniendo un espesor de $20\ \mu\text{m}$ y un ancho de aproximadamente 3 mm. Durante el proceso de fabricación, las cintas mantienen el espesor y el ancho constante debido al flujo uniforme y a la boquilla de sección rectangular. La característica que tienen es que son flexibles, es decir, se pueden doblar sin fracturarse, poseen un lustre metálico y no se observan defectos superficiales producidos durante la colada.

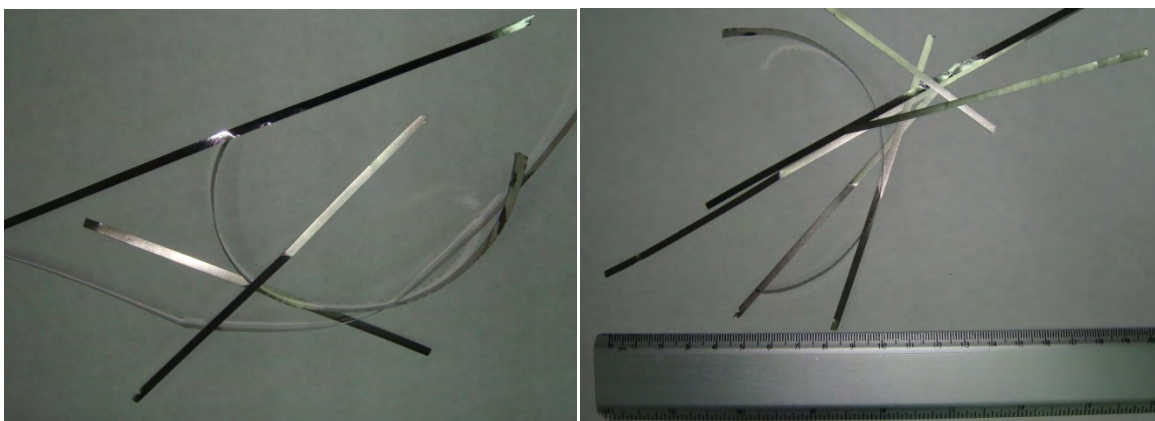


Figura 4.1 Imagen de cintas metálicas obtenidas mediante el proceso de PFC, donde se puede apreciar la geometría y la flexibilidad con la que cuentan.

Cabe mencionar, que las cintas mostraron dos tipos de superficies; una brillante y otra opaca. Este tipo de superficies son características de los procesos de “melt spinning” y “planar flow casting”, donde la superficie opaca es la que está en contacto con la rueda y la superficie brillante es precisamente la que se encuentra libre de contacto con el disco de cobre (figura 4.2). La diferencia entre ambas caras se podría inferir a un cambio en la estructura del material, e incluso, se ha hecho referencia a que tiene que ver con la cristalinidad del material.

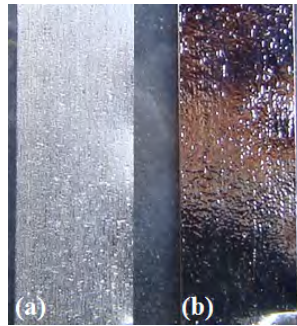


Figura 4.2 Comparación entre ambas superficies de las cintas metálicas: (a) superficie en contacto y (b) superficie libre de contacto con el disco de cobre.

Si no se tiene un buen control de los parámetros de colada durante la obtención de las cintas, en dado caso que se deseara obtener un material completamente amorfo, se puede presentar un gradiente de temperaturas a lo largo del espesor de las cintas. Por lo tanto, habría una diferencia en la estructura del material, es decir, se presentaría una mayor cristalinidad en la superficie que no está en contacto con el disco. Las características superficiales de ambas caras de las cintas no tienen relación con la cristalinidad del material, esto se debe al hecho de que el brillo de la superficie se da por la luz visible, que no puede dar información de la estructura interna del material.

La diferencia que se presenta entre ambas superficies se debe al fenómeno de reflexión, que ocurre cuando la luz incide en una superficie y es desviada por ésta sin cambiar de medio. Como la mayoría de las superficies son irregulares, producen una reflexión difusa que envía la luz reflejada en todas las direcciones, mientras que las superficies lisas producen una reflexión regular que envía la luz reflejada en una dirección bien determinada (figura 4.3).

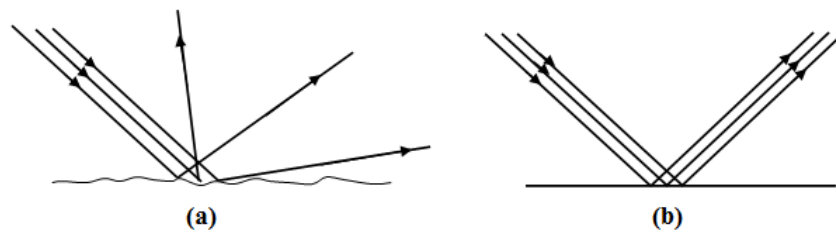


Figura 4.3 Ilustración esquemática del proceso de reflexión: (a) reflexión difusa y (b) reflexión regular.

Si se analizan ambas superficies con mayor detalle, en particular la superficie opaca, se encuentra una superficie irregular (figura 4.4). Se puede apreciar una formación de “depresiones” a lo largo de toda la superficie, por lo que se presenta la reflexión difusa y esto ocasiona que no brille tanto como la superficie opuesta. Estas depresiones se forman durante el proceso de fabricación, y pueden ser relacionadas al gas que queda atrapado durante el contacto entre la aleación fundida y el disco de cobre, o a la formación de burbujas que se crean cuando el vapor adsorbido por la rueda de cobre se expande al entrar en contacto con la aleación fundida.

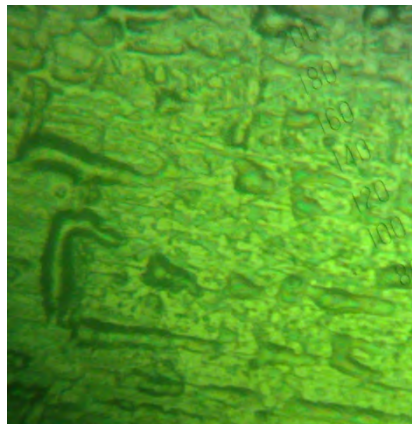


Figura 4.4 Imagen a detalle de la superficie opaca de las cintas, mostrando una geometría irregular.

Debido a que en la presente tesis se realizará el estudio del material, tanto en su condición “as-cast” (término empleado para referirse al material obtenido del proceso de fabricación por fundición, es decir, sin ser sometido a ninguna modificación o ensayo), como durante la evolución estructural debida a los tratamientos térmicos. El presente capítulo se dividirá en dos secciones. En la primera, se realizarán los análisis estructurales y los ensayos mecánicos a las cintas “as-cast”, mientras que en la segunda sección se realizará el análisis de la cinética de cristalización, así como el análisis de las propiedades mecánicas durante la cristalización.

4.1 ESTUDIO DE LAS CINTAS AS CAST

4.1.1 ESTRUCTURA

4.1.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis por medio del microscopio electrónico de barrido se empleó para observar la morfología de la cinta, tanto en su estado original como para el ensayo de flexión. Dado que las micrografías del ensayo de flexión serán analizadas en su respectiva sección, sólo se realizará el análisis a la cinta sin ninguna prueba mecánica.

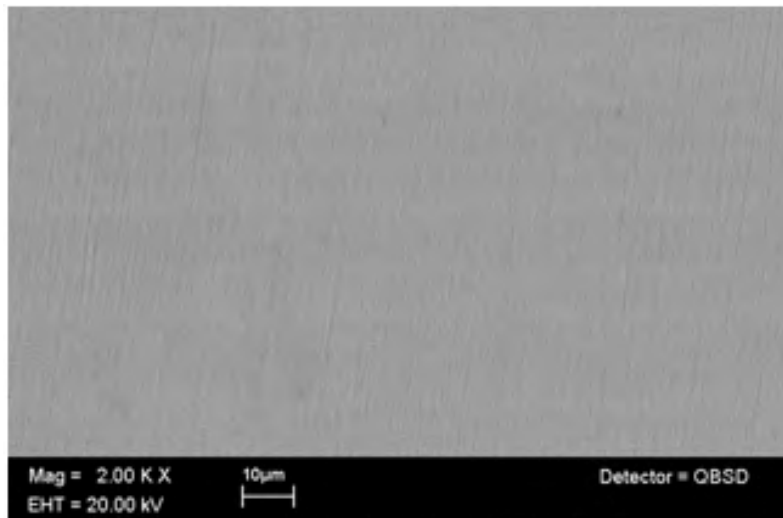


Figura 4.5 Micrografía de las cintas tomada a 2000 X. Las líneas observadas corresponden al pulido realizado.

La figura muestra una serie de líneas verticales que se refieren simplemente a marcas dejadas por el pulido, se puede apreciar una superficie homogénea sin fases presentes ni diferencias en tonalidades grises, lo que indica que no hay una cristalización a escala microscópica, debido a la resolución que nos da el equipo no es posible determinar más a fondo la morfología de las cintas. También se puede señalar que no se observaron defectos superficiales (como poros) que puedan tener algún efecto adverso durante el ensayo mecánico.

4.1.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizó el análisis por rayos X a ambas caras de la cinta para determinar si hubo algún cambio en la estructura debido a que una cara estuvo en contacto directamente con el disco. Las figuras 4.6 y 4.7 muestran el patrón de difracción de rayos X para ambas superficies denominadas libre y en contacto, respectivamente.

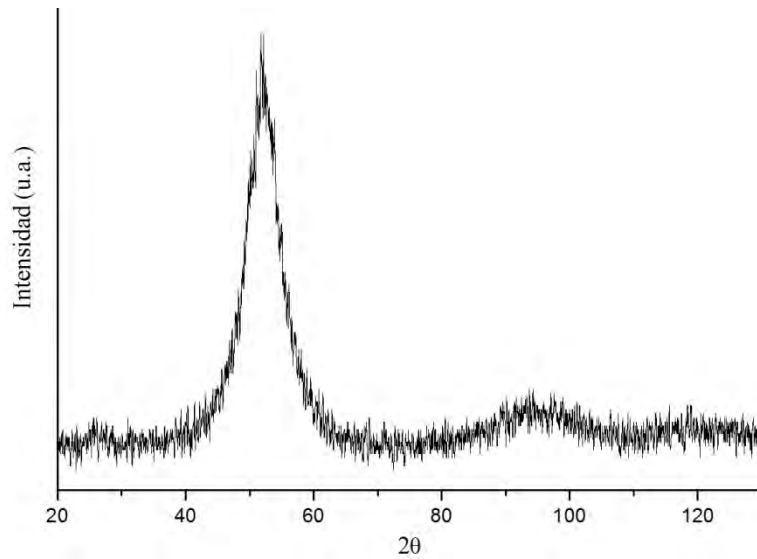


Figura 4.6 Patrón de difracción de rayos X de la superficie libre, con un barrido de 20 a 130 grados.

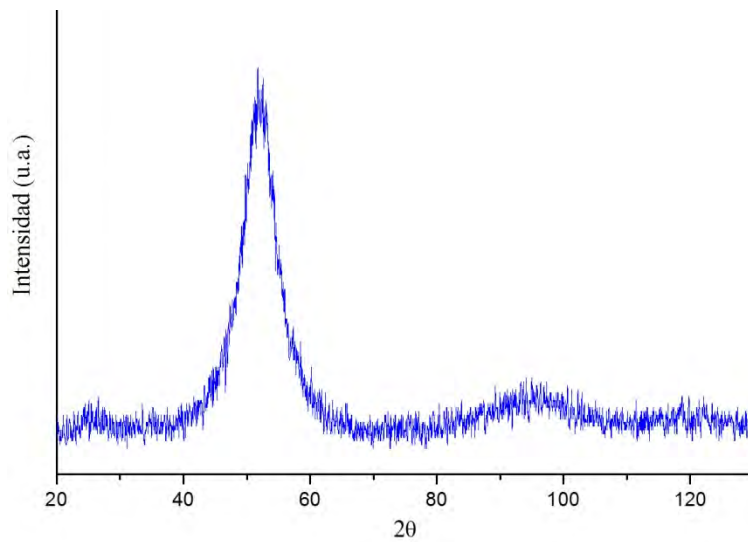


Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos X de la superficie en contacto, con un barrido de 20 a 130 grados.

Para tener una mejor perspectiva de los dos patrones de difracción, se realizó una superposición de ambos patrones, la figura 4.8 muestra la superposición.

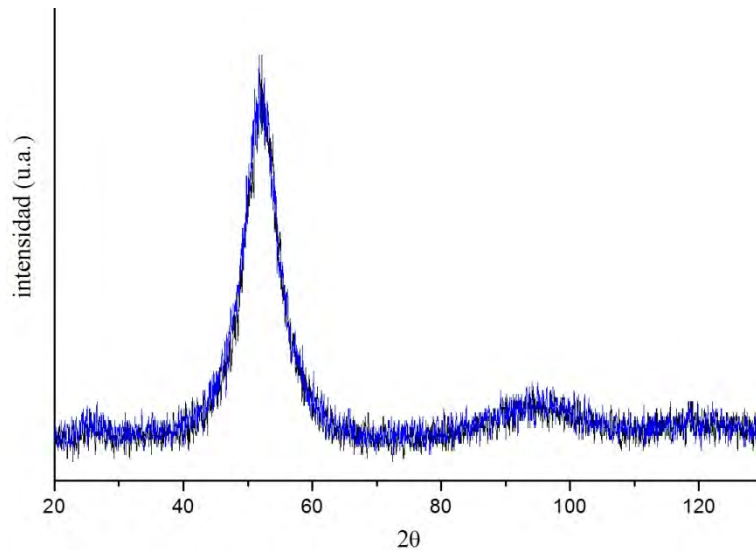


Figura 4.8 Superposición de los dos patrones de difracción.

Como se puede apreciar en la figura 4.8, ambos patrones de difracción son muy similares, esto nos indica que no hubo un cambio significativo durante el proceso de solidificación de las cintas.

La característica que presenta el patrón de difracción de rayos X es un único pico poco intenso, no se aprecian picos correspondientes a fases cristalinas. Ya se mencionó en el capítulo 1 acerca del patrón de difracción de los materiales amorfos, estos presentan un pico característico (poco intenso y bastante ancho) debido al orden de corto alcance de su estructura. Además, trabajos en la literatura acerca de aleaciones con composición un tanto similar [58, 59, 76], muestran un patrón de difracción de la aleación en estado amorfo similar al obtenido en este estudio. Por lo tanto, se puede considerar al material como amorfo, aun que es probable que se pudiesen presentar “clusters” o nanocristales en la matriz amorfa, estos no son detectados mediante esta técnica debido a que no cuentan con una fracción en volumen considerable.

4.1.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Debido a que la difracción de rayos X no tiene la sensibilidad de detectar la presencia de nanocrystalinidad, en caso de que la hubiese, el análisis por microscopía electrónica de transmisión es esencial para estos fines debido a que proporciona imágenes reales de la muestra y se pueden obtener patrones de difracción de electrones. En la figura 4.9 se muestra la imagen de campo claro y el patrón de difracción de electrones obtenidos de las cintas.

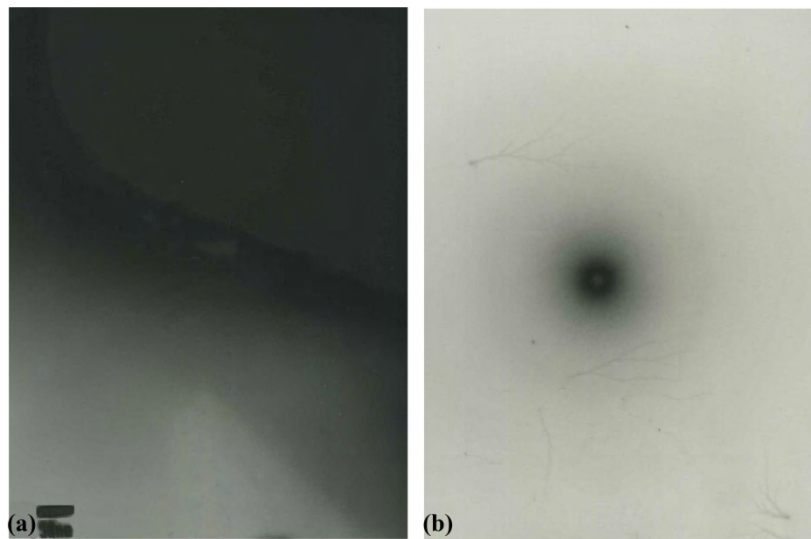


Figura 4.9 Resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión: (a) imagen de campo claro y (b) patrón de difracción de electrones.

El patrón de difracción de electrones presenta anillos difusos, característicos de los materiales amorfos. Así mismo, la imagen de campo claro no muestra cristalinidad, sólo se distingue una fase homogénea sin presencia de cristales. Si bien, el análisis mediante esta técnica no es representativo de toda la muestra, ya que es muy puntual, los resultados presentados corroboran el estado principalmente vítreo de la aleación. Durante el análisis se examinaron varias zonas de la muestra, presentando el mismo comportamiento. Los resultados obtenidos indican un material amorfo, pero esto no quiere decir que no exista cristalinidad en la muestra, es decir, pueden existir cristales pero en una fracción volumétrica demasiado pequeña, así mismo como se pueden formar cúmulos de algún elemento durante el proceso de fabricación.

4.1.1.4 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico se realizó empleando un equipo SDT Q 600, el cual puede realizar simultáneamente el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y el Análisis Termogravimétrico, el cual no se abordará en la presente tesis. El análisis de CDB realizado a las cintas se llevó a cabo hasta 900 °C, ya que se deseaba evaluar el comportamiento del material a altas temperaturas, además de que se realizó bajo calentamiento continuo (20 °C/min).

El análisis térmico muestra la naturaleza de las cintas, ya que se obtiene el historial térmico (mostrando el flujo de calor asociado con las transiciones de fase, como la cristalización, la fusión, etc.). Ya que la modificación del orden de la materia está asociada a la modificación de su energía interna, se presenta una absorción de calor (proceso endotérmico) o una cesión de calor (proceso exotérmico) durante un análisis térmico. La figura 4.10 muestra el termograma de las cintas, obtenido del análisis térmico.

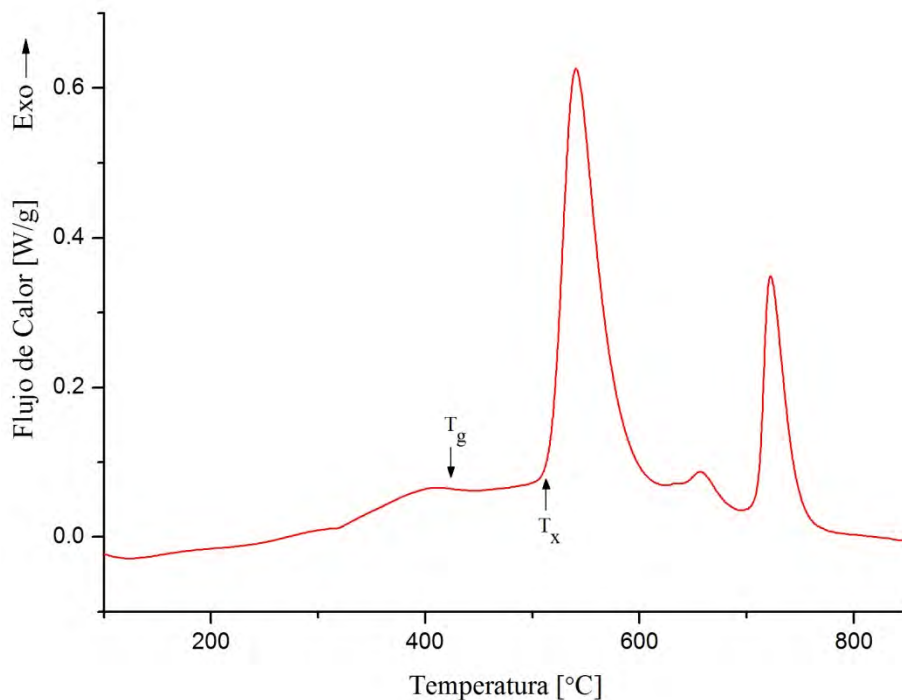


Figura 4.10 Termograma obtenido a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Se pueden apreciar dos picos exotérmicos bastantes claros, lo que indica una liberación de calor asociada con el proceso de cristalización. El comportamiento general del termograma es similar al de un material amorfo, en donde se presenta una transición vítrea (T_g) seguida por uno o más eventos de cristalización (T_x). Si se hace un análisis con más detalle de la zona inicial del termograma (figura 4.11), se encuentran dos eventos principales. Durante el segundo, como ya se mencionó, se libera calor y por ende se asocia con la cristalización del material amorfo. Sin embargo, el primer evento es más complicado de analizar ya que aquí se lleva a cabo la transición vítrea. En el capítulo uno se hizo referencia a dicha transición, la cual podemos entender como el paso del material vítreo a líquido subenfriado.

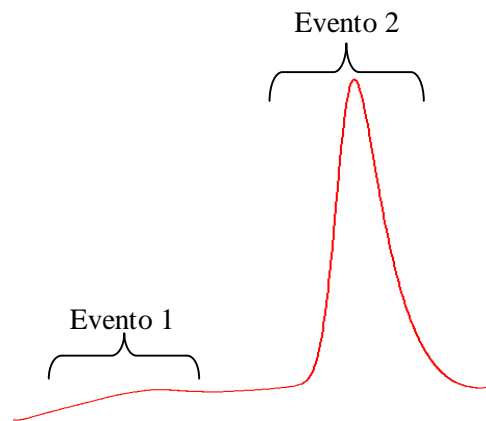


Figura 4.11 Análisis del termograma, donde se muestran los eventos principales.

La transición vítrea ocurre durante del evento 1, sin embargo, es difícil determinarla debido a que no se presenta con claridad. Además de que se lleva a cabo una relajación estructural del material amorfo, este tiende a su configuración más estable sin salir del propio estado amorfo. Para determinar T_g existen varias formas propuestas por diversos investigadores, en este trabajo se determinó a la altura media entre el punto máximo y el mínimo (al final del evento 1)

Por lo tanto, del termograma se puede ver un carácter amorfo de la aleación estudiada y, sumado a los análisis previamente realizados, se puede considerar a la aleación como amorfa.

4.1.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

4.1.2.1 ENSAYO DE TENSIÓN

Los resultados del ensayo de tensión (o tracción) se obtienen en forma de carga aplicada contra elongación de la muestra, sin embargo, es necesario convertir los resultados de carga en esfuerzo (σ) y la elongación en deformación unitaria (ϵ). Aplicando las ecuaciones (2.1) y (2.2) vistas en el capítulo 2 se puede obtener una curva esfuerzo-deformación. Cabe aclarar que las expresiones usadas calculan el esfuerzo y la deformación ingenieriles, en donde el esfuerzo se basa en tomar el área inicial de la muestra como constante, al tomar el área instantánea se obtiene una curva esfuerzo-deformación real. Ya que el comportamiento macroscópico del material ensayado es frágil (no presenta deformación plástica), no hay un cambio significativo entre las curvas ingenieriles y las reales, comúnmente sólo después del inicio de la estricción es cuando se desarrolla una diferencia significativa entre ambas curvas. Con base en esto, se realizó el análisis de los ensayos de tensión a las curvas ingenieriles.

Los ensayos de tensión se realizaron a diferentes velocidades de deformación ($\dot{\epsilon}$), las cuales se calculan dividiendo la velocidad del cabezal entre la longitud calibrada (longitud entre marcas calibradas). Estas velocidades fueron realizadas desde 6.6×10^{-5} hasta 1×10^{-3} (s^{-1}), con el fin de ver el comportamiento del material. Debido a la gran cantidad de velocidades de deformación empleadas, sólo se realizó el análisis a una curva para ilustrar el procedimiento realizado. La figura 4.12 presenta la curva esfuerzo-deformación de la cinta sometida a una velocidad de deformación de $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} s^{-1}$.

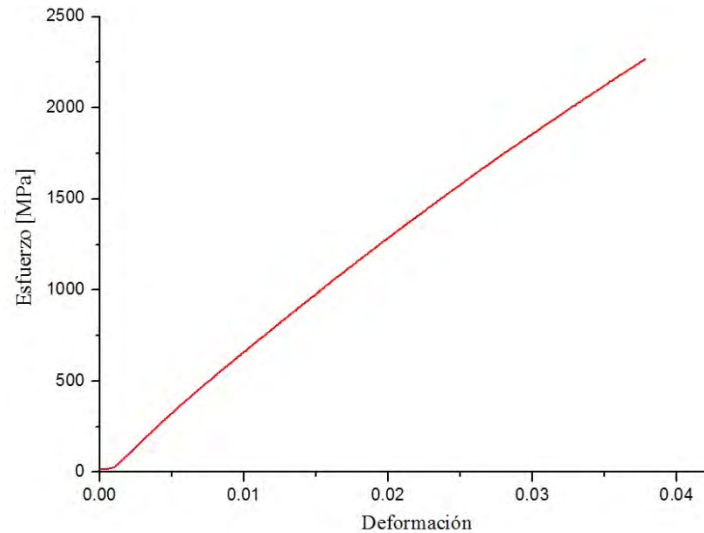


Figura 4.12 Curva esfuerzo-deformación ingenieril para una cinta sometida a un ensayo de tensión.

La curva anterior representa el esfuerzo-deformación ingenieril, se puede apreciar un comportamiento lineal hasta la fractura y no se observa deformación plástica (a escala macroscópica). Por lo tanto, a este tipo de materiales se les denomina frágiles.

Una de las propiedades elásticas más importantes obtenidas de un ensayo de tensión es el módulo de Young o módulo elástico, E , puede ser obtenido al calcular la pendiente de la curva esfuerzo-deformación. Para calcular la pendiente se realizó un ajuste lineal a la curva esfuerzo-deformación, el cual se indica con la línea negra en la figura 4.13.

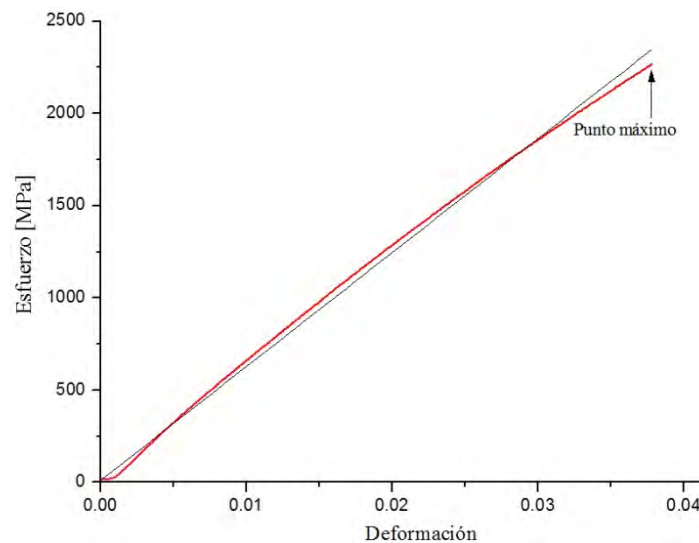


Figura 4.13 Ajuste lineal a la curva esfuerzo-deformación.

Del ajuste lineal se obtiene un módulo elástico de 61.9 GPa. Dado que el comportamiento es lineal y no hay ductilidad, la resistencia a la tensión (esfuerzo máximo), el punto de ruptura y el esfuerzo de cedencia tienen el mismo valor. Este punto está señalado en la figura 4.13, y tiene un valor de 2.2 GPa. A continuación se presentan las curvas del ensayo de tensión en función de la velocidad de deformación.

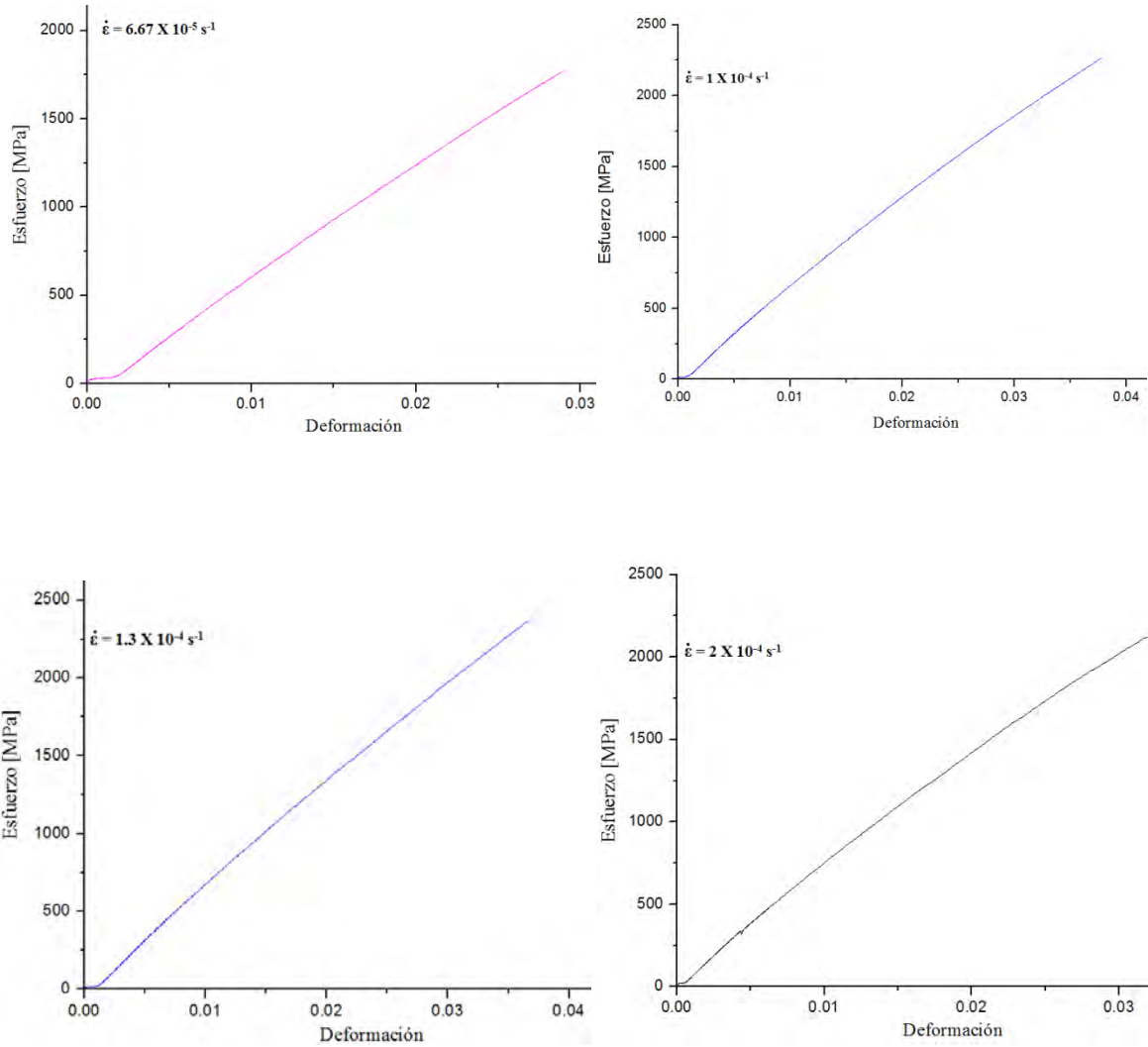


Figura 4.14 Curvas esfuerzo-deformación de la aleación amorfa a diferentes velocidades de deformación, de 6.6×10^{-5} a 1×10^{-3} (s^{-1}).

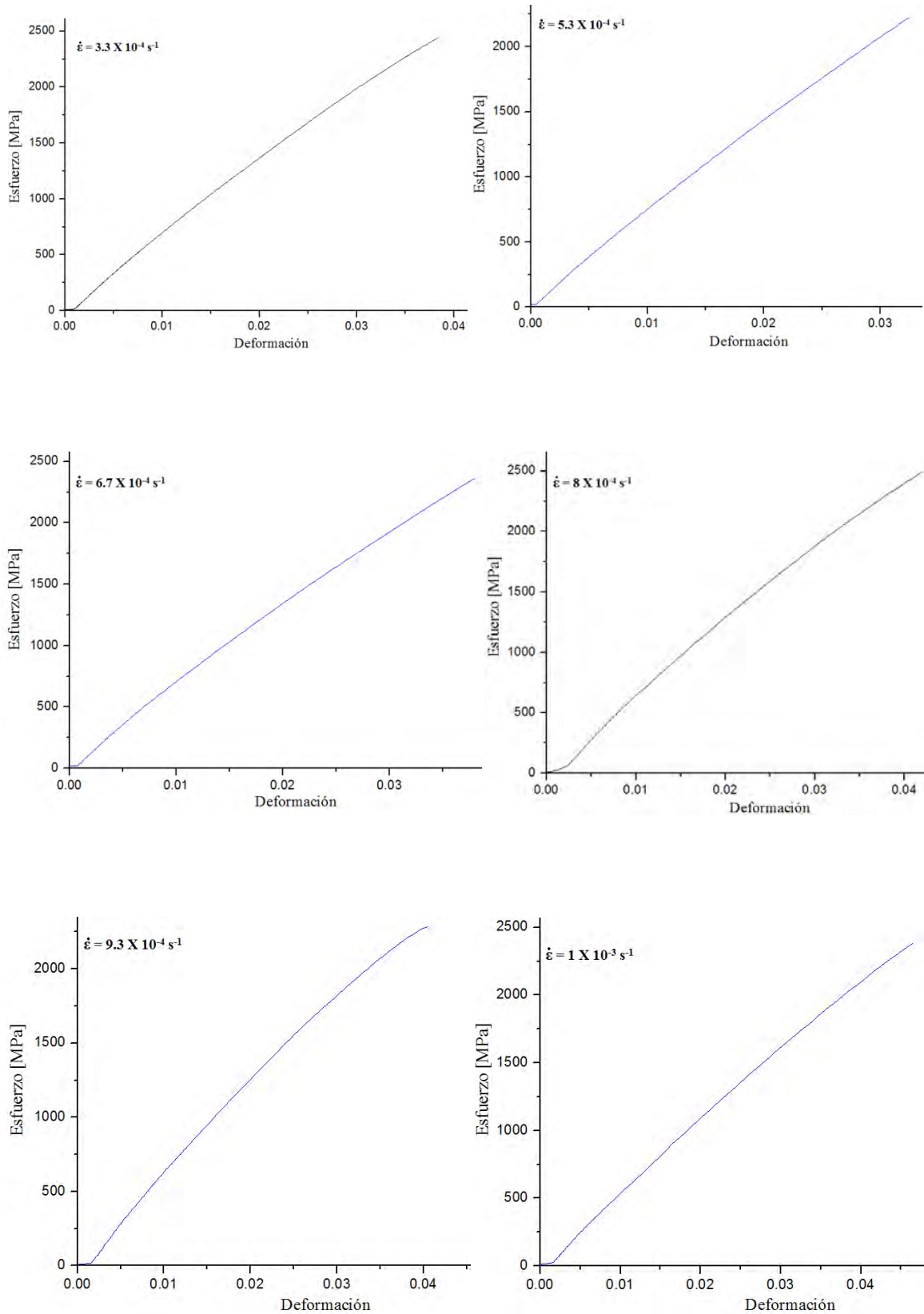


Figura 4.14 Curvas esfuerzo-deformación de la aleación amorfa a diferentes velocidades de deformación, de 6.6×10^{-5} a $1 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ (continuación).

Todas las curvas presentan un comportamiento lineal, independientemente de la velocidad de deformación. Para realizar una mejor comparación entre ellas y poder apreciar el efecto que tiene el aumento de la velocidad de deformación, la figura 4.15 presenta todas las curvas en un solo gráfico. Las curvas se encuentran desplazadas a lo largo del eje de la deformación para evitar la superposición de las mismas.

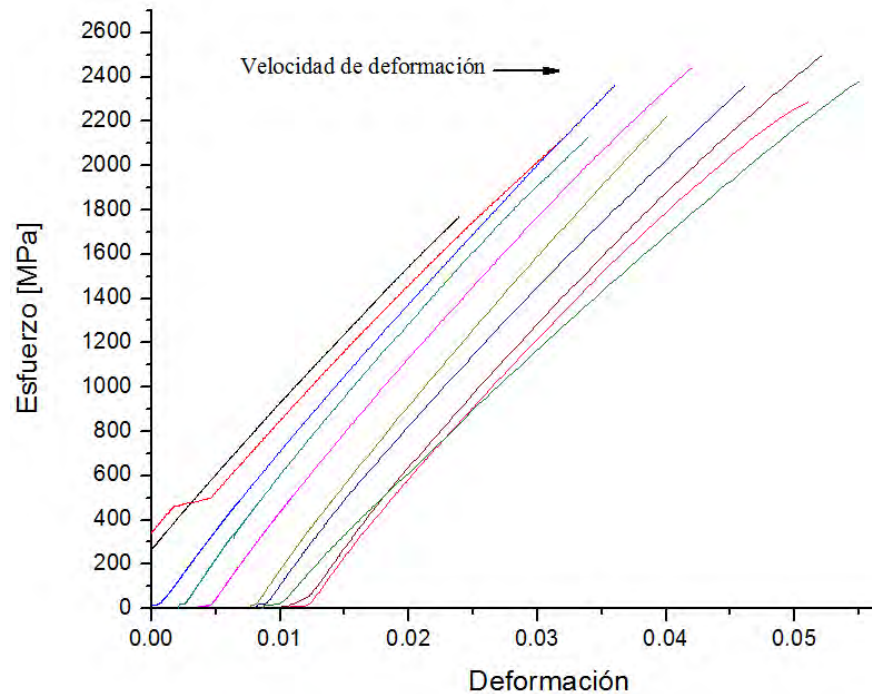


Figura 4.15 Comparación entre las curvas esfuerzo-deformación, la flecha indica la dirección del aumento de la velocidad de deformación.

Se puede apreciar un ligero aumento del punto de fractura conforme la velocidad de deformación aumenta. Esto quizá se deba al mecanismo de fractura que presentan los vidrios metálicos, ya que a velocidades de deformación bajas la superficie fracturada en forma de vetas puede ocasionar que se genere un mayor flujo plástico local y se disipe la energía. Sin embargo, no es muy claro que a velocidades de deformación altas el esfuerzo de fractura aumente, para poder asegurar esto es necesario analizar más a fondo este comportamiento y tener más estadística que la realizada en este estudio.

Otro aspecto importante de todas las curvas es que la pendiente se mantiene casi constante, es decir, todas presentan un módulo elástico similar. Para obtener las

propiedades de los ensayos de tensión, dado que se realizaron varios ensayos, es necesario obtener la media aritmética y la desviación estándar (expresiones 4.1 y 4.2, respectivamente). Con estas expresiones se obtiene la tabla 4.1, que muestra las propiedades más representativas de un ensayo de tensión.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (4.1)$$

$$\sigma_{n-1} = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Tabla 4.1 Propiedades mecánicas de las cintas obtenidas del ensayo de tensión.

Velocidad de deformación [s ⁻¹]	Módulo elástico [GPa]	Desviación estándar [GPa]	Esfuerzo de fractura [GPa]	Desviación estándar [GPa]
6.67 X 10 ⁻⁵	65.59	1.6	1.7	0.22
1 X 10 ⁻⁴	65.6	0.48	2.07	0.12
1.3 X 10 ⁻⁴	64.8	5.42	2.2	0.16
2 X 10 ⁻⁴	67.13	0.93	2.09	0.34
3.3 X 10 ⁻⁴	66.16	3.2	2.35	0.11
5.3 X 10 ⁻⁴	69.7	0.96	2.22	0.17
6.7 X 10 ⁻⁴	68.8	5.01	2.25	0.15
8 X 10 ⁻⁴	63.46	2.23	2.24	0.219
9.3 X 10 ⁻⁴	65.32	3.26	2.1	0.44
1 X 10 ⁻³	66.6	3.67	2.22	0.23

De la tabla puede verse un módulo elástico muy similar, de hecho se puede considerar como constante. En los metales cristalinos el módulo elástico permanece invariante a la velocidad de deformación, este comportamiento también lo podemos ver en la aleación estudiada. Sin embargo, este valor encontrado es muy bajo comparado con el módulo elástico de sus constituyentes (Fe = 211 GPa, Cu = 130 GPa, Nb = 105 GPa, B = 400 GPa y Si = 47 GPa). Ya que el módulo elástico puede ser interpretado como la resistencia de un material a la deformación elástica (mientras mayor es el módulo, menor es la deformación elástica que se origina al aplicar un esfuerzo), y como los vidrios metálicos presentan grandes deformaciones elásticas, por lo tanto es de esperar que el módulo elástico no sea tan elevado. Sin embargo, el aspecto más importante que se puede observar en las curvas esfuerzo-deformación es su alto punto de fractura el cual, independientemente de la velocidad de deformación, está alrededor de los 2 GPa.

Este valor está por encima de muchas aleaciones, tanto convencionales como de alta resistencia. Por ejemplo, aceros de baja aleación (utilizados en la fabricación de partes de automóviles que exigen propiedades superiores de resistencia) presentan límites elásticos del orden de 1.5 GPa, asimismo aceros inoxidable (empleados en cubiertos, cojinetes e instrumentos quirúrgicos) tienen límites elásticos del orden de 1.7 GPa. Este comportamiento se debe a su estructura amorfa, ya que no cuenta con disposiciones ordenadas de los átomos. Por lo tanto, no cuenta con sistemas de deslizamiento ni defectos tales como las dislocaciones que puedan generar deformaciones plásticas. A pesar de estas buenas propiedades, su geometría y su falta de ductilidad limitan su aplicación en el área de diseño.

4.1.2.2 ENSAYO DE FLEXIÓN

El resultado de la prueba de flexión a la que fueron sometidas las cintas se muestra en la figura 4.16, cabe mencionar que se utiliza un criterio diferente para determinar si el material es frágil o dúctil (capacidad de doblarse 180° sin que se fracture) al utilizado en el ensayo de tensión, este criterio en la prueba de flexión ha sido tomado desde 1971 por Masumoto y Maddin. Aunque en el ensayo de tensión se aprecia que no hay deformación plástica, dado el comportamiento de la curva esfuerzo-deformación, a escala microscópica se observa otro resultado. Al flexionar las cintas 180° se aprecia cierta deformación plástica en donde el flujo es localizado en intensas bandas de corte. Estas bandas de corte se forman al momento que inicia el esfuerzo. Esto muestra la capacidad que tienen de mantener deformaciones plásticas locales bajo deformación por flexión.

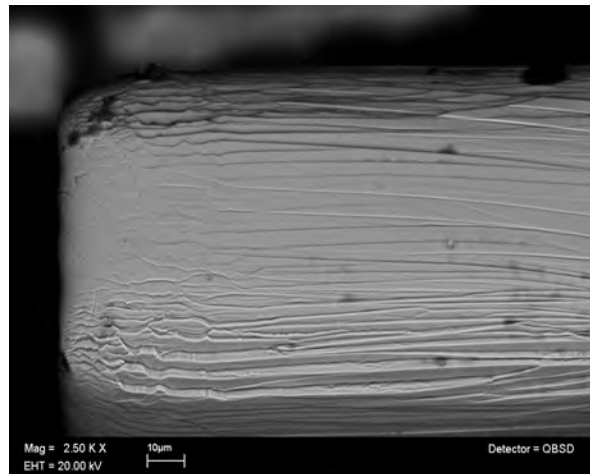


Figura 4.16 Micrografía de la zona flexionada tomada a 2500 X, donde se puede apreciar la deformación plástica localizada en intensas bandas de corte.

Cabe mencionar que los materiales vítreos al momento de la flexión desarrollan este tipo de bandas de corte. Estas bandas muestran cierta deformación plástica que se presenta en la aleación, sin embargo, ésta deformación es localizada y no se aprecia a escala macroscópica. En el capítulo 2 se hizo referencia a las bandas de corte, sin embargo, este tema en particular no se abordó en la presente tesis.

4.1.2.3 ENSAYO DE MICRODUREZA

Los valores de microdureza se obtuvieron al usar el promedio las dos diagonales dejadas en la muestra por el indentador en la expresión 2.8. La figura 4.17 muestra las huellas dejadas durante la indentación, donde se puede apreciar la forma piramidal.

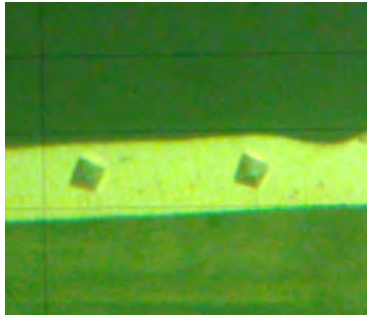


Figura 4.17 Huellas dejadas durante la microindentación.

Los resultados presentados en esta sección fueron realizados en el microdurómetro de la marca Shimadzu del IIM-UNAM. Para las indentaciones se empleó una carga de 50 gramos debido a que una mayor carga deja una huella mayor. En este aspecto, la sección transversal no se cumple con las condiciones necesarias para evaluar la dureza, ya que la huella dejada en el material es aproximadamente de la misma longitud que el espesor de la cinta, por lo que los resultados podrían ser afectados por los extremos de las cintas.

En este trabajo se dejó una separación entre la diagonal y el extremo de la cinta de aproximadamente $5\mu\text{m}$, así mismo, se realizó el ensayo sobre las dos superficies (en contacto y libre de contacto con el disco de Cu). En la figura 4.18 se muestran los resultados del ensayo de microdureza realizado sobre las tres superficies de las cintas. Al igual que en el ensayo de tensión, se obtuvo un promedio y se calculó la desviación estándar.

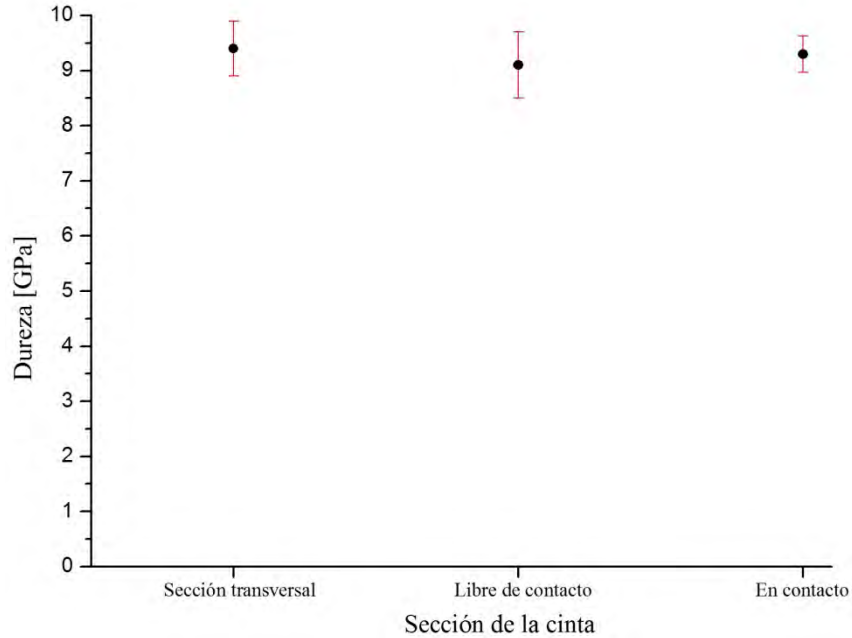


Figura 4.18 Gráfico con los valores de microdureza obtenidos de las tres secciones de las cintas.

Se realizó un promedio de los valores obtenidos tanto en la sección transversal como en ambas caras para tener un único valor medio de dureza de las cintas, el cual se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Promedio de las durezas y su respectiva desviación estándar.

Dureza H_v [GPa]	Desviación Estándar [GPa]
9.26	0.15

Como se aprecia, el número de dureza es grande, esto nos indica el grado de dureza con el que cuentan las cintas. Cabe mencionar que estas durezas son muy similares a las reportadas en composiciones base Fe, un tanto similares.

4.2 CRISTALIZACIÓN Y PROPIEDADES MECÁNICAS

4.2.1 CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

4.2.1.1 ANÁLISIS TÉRMICO

Las propiedades cinéticas de la aleación se caracterizaron mediante el análisis térmico, el cual se llevó a cabo mediante calentamiento continuo a diferentes velocidades de calentamiento β ; 10, 20 y 30 °C/min. Los análisis térmicos se realizaron hasta una temperatura de 800 °C, ya que era necesario analizar al material a altas temperaturas para ver si existía más de un evento de cristalización. La figura 4.19 presenta los termogramas realizados a diferentes velocidades de calentamiento, en donde se señalan las temperaturas de transición vítrea, T_g , la temperatura de inicio de la cristalización, T_x y la temperatura del pico de cristalización, T_p . Así mismo, en la tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos de cada termograma.

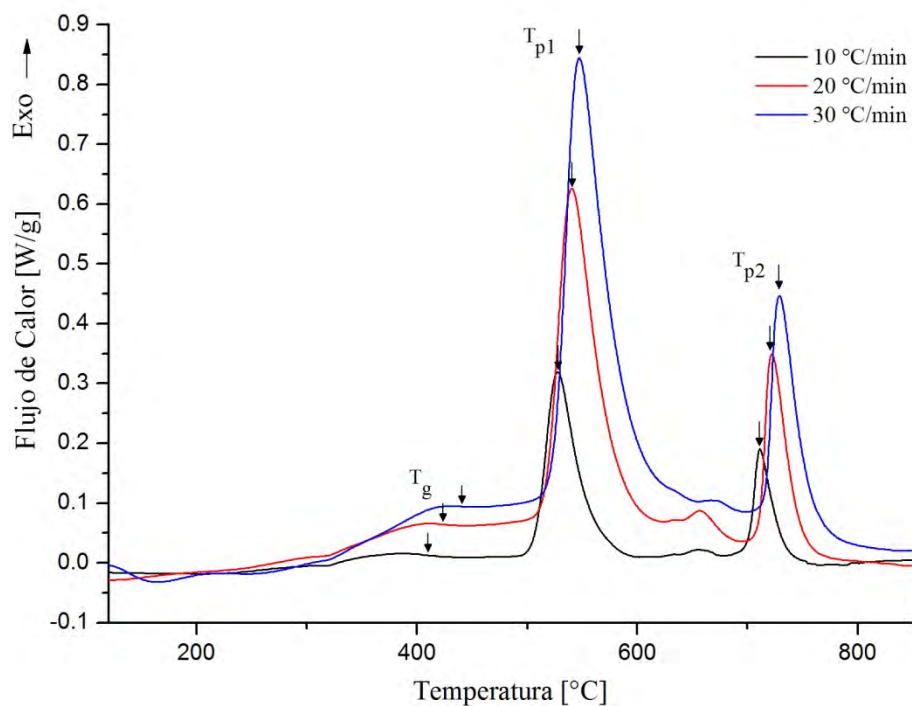


Figura 4.19 Termogramas realizados a diferentes velocidades de calentamiento.

Tabla 4.3 Valores de T_g , T_x , T_p y ΔT_x (región de líquido súperenfriado o subenfriado, $T_{x1}-T_g$) obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

β [°C/min]	T_g [K]	T_{x1} [K]	T_{x2} [K]	T_{p1} [K]	T_{p2} [K]	ΔT_x [K]
10	683	778	973	800	984	95
20	697	784	983	813	994	87
30	715	793	988	820	1002	78

En los termogramas se pueden apreciar dos eventos exotérmicos principales, los cuales están señalados con T_{p1} y T_{p2} , sin embargo, existen más datos que nos muestran estos termogramas; como un pico poco intenso situando entre ambos picos principales. Este evento se analizará con más detalle más adelante, por lo que se hará un análisis de los dos picos principales.

Conforme la velocidad de calentamiento se incrementa, hay un corrimiento de los picos hacia temperaturas mayores; es decir, los valores de T_g , T_x y T_p aumentan. Esto indica la naturaleza cinética de la transición vítrea y de la cristalización. La dependencia de la cristalización con la velocidad de calentamiento se debe al hecho de que la nucleación es un proceso activado térmicamente, mientras que el comportamiento cinético de la transición vítrea se debe al proceso de relajación en la región de dicha transición [77].

Usando los resultados de los análisis térmicos llevados a cabo a diferentes velocidades de calentamiento se calculó la energía de activación de acuerdo a los métodos de Kissinger, Ozawa, Matusita y Sakka y el desarrollado por Augis y Bennet (ecuaciones 1.26, 1.27, 1.28 y 1.29, respectivamente). Las figuras 4.20 a 4.23 presentan los gráficos obtenidos mediante cada método realizado a cada pico de cristalización (P1 y P2).

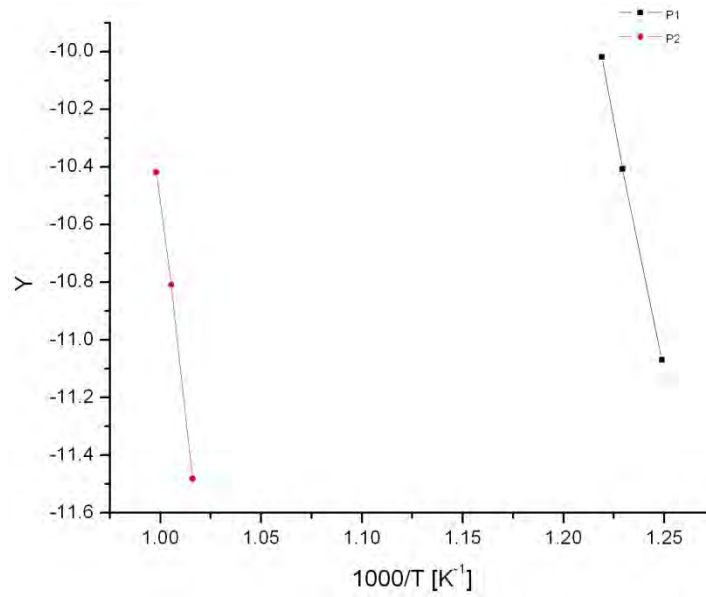


Figura 4.20 Gráfico de Y vs $1000/T_p$ obtenido mediante el método de Kissinger, en donde $Y = \ln(\beta/T_p^2)$.

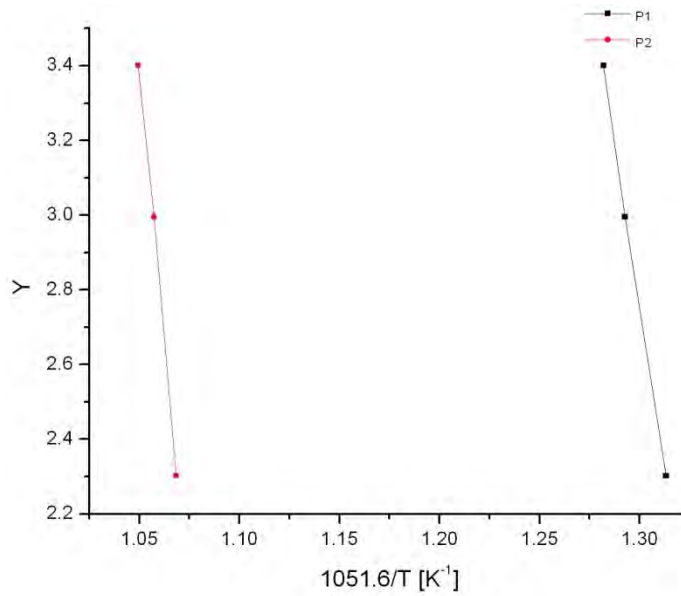


Figura 4.21 Gráfico de Y vs $1051.6/T_p$ obtenido mediante el método de Ozawa, en donde $Y = \ln(\beta)$.

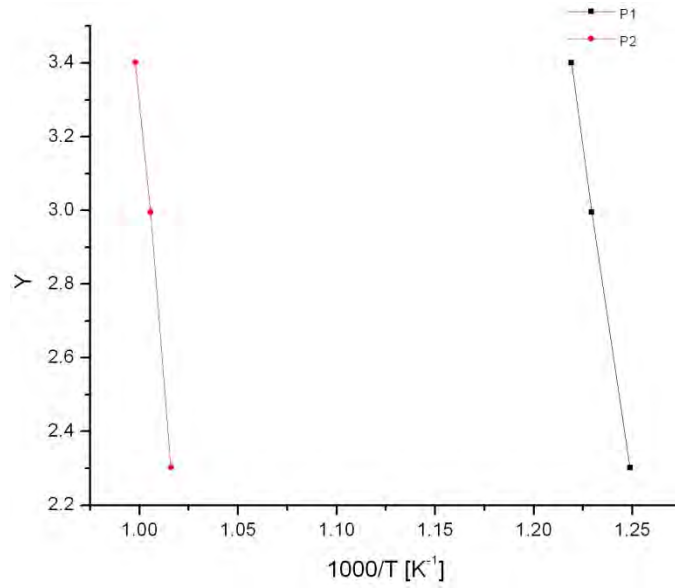


Figura 4.22 Gráfico de Y vs $1000/T_p$ obtenido mediante el método de Matusita y Sakka, en donde $Y = \ln(\beta)$.

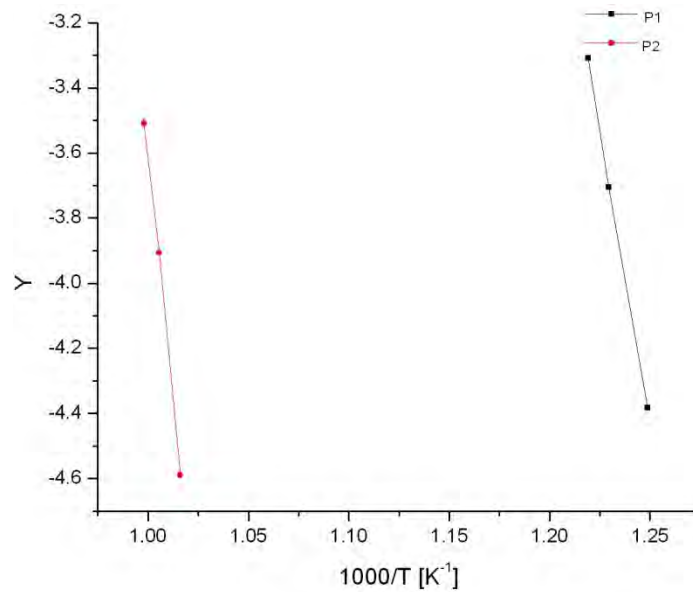


Figura 4.23 Gráfico de Y vs $1000/T_p$ obtenido mediante el método de Augis y Bennet, en donde $Y = \ln(\beta/T_p)$.

Las figuras 4.24 y 4.25 presentan los gráficos de los métodos realizados a cada pico de cristalización.

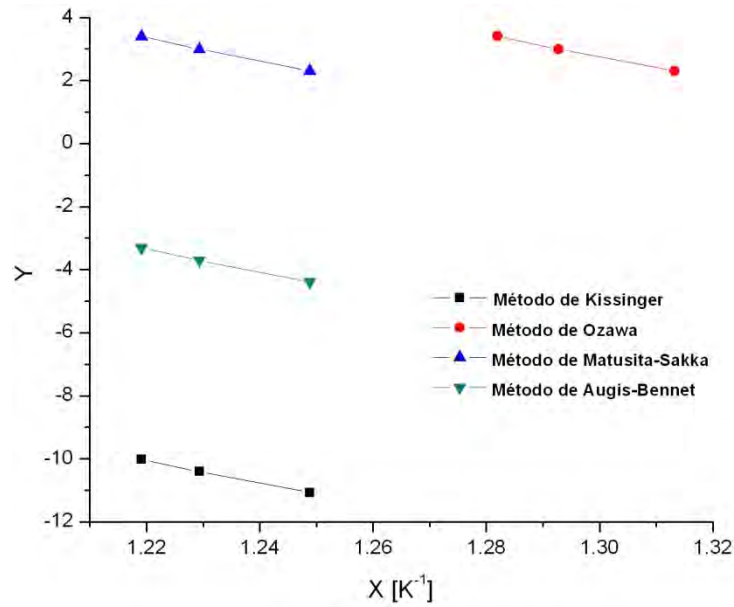


Figura 4.24 Métodos para determinar la energía de activación realizados al primer pico de cristalización.

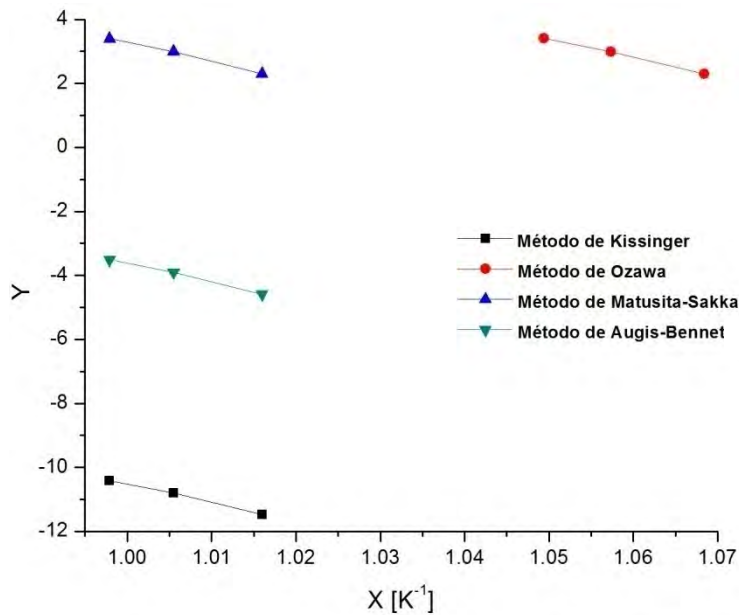


Figura 4.25 Métodos para determinar la energía de activación realizados al segundo pico de cristalización.

Como se puede apreciar en todas las figuras, el comportamiento de cada método es lineal. Por lo tanto, la energía de activación se puede calcular mediante la pendiente de cada recta, es decir, la pendiente es igual a $-E/R$. Despejando la energía de activación se obtiene la tabla 4.4, en donde se comparan los valores de dicha energía con cada método realizado.

Tabla 4.4 Resultados obtenidos del cálculo de la energía de activación a través de diferentes métodos.

Evento	Energía de activación [KJ/mol]			
	Kissinger	Ozawa	Matusita-Sakka	Augis-Bennet
Pico 1	291.87	290.42	305.9	299
Pico 2	491.5	483.06	508.2	500

Los valores obtenidos mediante cada método son similares, las diferencias radican en la forma en que cada autor realiza el análisis para obtener las expresiones usadas anteriormente. Esta energía se interpreta generalmente como un valor umbral, que si se supera, asegura la transformación del material amorfo a cristalino.

Una vez que se obtuvo la energía de activación, es necesario determinar los parámetros empleados en la ecuación Johnson-Mehl-Avrami para la determinación de la fracción cristalizada. Usando las ecuaciones 1.25, 1.31 y 1.32 se obtiene la tabla 4.5, en donde se presentan los valores de los parámetros cinéticos. La velocidad de la fracción cristalizada (dx/dt) se obtuvo mediante la derivada con respecto al tiempo de los termogramas en el punto máximo T_p , así mismo, se empleó un promedio de las energías de activación obtenidas mediante cada método. Primero se hará el análisis al primer pico de cristalización para determinar si el comportamiento de la ecuación Johnson-Mehl-Avrami es aplicable a la aleación estudiada.

Tabla 4.5 Valores de la energía de activación (E), factor de frecuencia (K_0), velocidad de fracción cristalizada (dx/dt) y del exponente de Avrami (m) a diferentes velocidades de calentamiento.

Parámetro	Velocidad de calentamiento [°C/min]		
	10	20	30
$dx/dt \times 10^{-3} [s^{-1}]$	4.86	8.08	10.87
$K_0 \times 10^{17} [s^{-1}]$	1.883	1.807	1.867
$E [KJ/mol]$	296		
m	1.42	1.22	1.11

Con los valores obtenidos en la tabla 4.5 y usando la ecuación Johnson-Mehl-Avrami (ecuación 1.23) se puede obtener la fracción cristalizada en función de la temperatura y del tiempo. Para poder usar esta ecuación es necesario obtener un promedio de los valores presentados en la tabla 4.5. Con estos resultados se obtiene la figura 4.26, en donde se presentan tres curvas de cristalización a diferentes temperaturas.

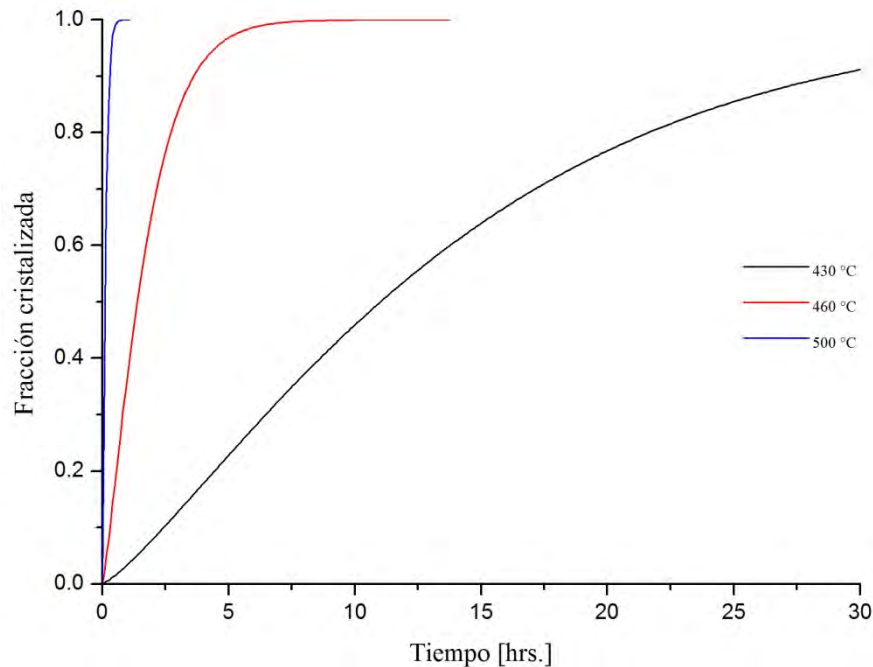


Figura 4.26 Curvas de cristalización obtenidas mediante la ecuación Johnson-Mehl-Avrami a diferentes temperaturas.

Las curvas de cristalización obtenidas mediante la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami varían mucho conforme la temperatura se incrementa. Esta ecuación está basada en condiciones isotérmicas, consiste en calcular la fracción cristalizada a una cierta temperatura constante en función del tiempo. La figura 4.26 muestra que para una temperatura de 430 °C se necesitan 6 horas para obtener el 29 % de material cristalino, para 460 °C se necesitan 47 minutos y para 500 °C se necesitan 4 minutos para obtener el mismo porcentaje de material cristalino. Comparando estos resultados obtenidos con los reportados en el capítulo 1, en base a aleaciones con la misma composición, se encuentran algunas diferencias con respecto a la fracción cristalizada. En la referencia [59] señalan que a una temperatura de 460 °C se necesitan 25 min para obtener una fracción cristalizada del 29 %,

mientras que en la referencia [56] indican que se necesitan 4 horas para obtener un porcentaje de cristalinidad del 23 %. A pesar de que hay algunas diferencias entre los resultados obtenidos con los reportados en la literatura, esto no indica que haya un error con las curvas obtenidas. Estas diferencias se deben a que el análisis térmico realizado a las cintas se llevó a cabo bajo calentamiento continuo para calcular la fracción cristalizada mediante la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami, la cual basa el análisis bajo condiciones isotérmicas. Por otra parte, se obtuvo un promedio de los parámetros cinéticos, lo que contribuye a que no se obtenga un mejor resultado. Además de que la energía de activación y el coeficiente de Avrami no son constantes, es decir, estos varían conforme el material cristaliza. A pesar de que la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami se emplea en el estudio de la cristalización de vidrios metálicos con buenas aproximaciones, las diferencias que se presentan entre los mismos trabajos reportados en la literatura y los datos obtenidos no dieron la confianza de basar la experimentación en dichas curvas, por lo que se optó por un método alternativo.

Existe otra manera de obtener la fracción cristalizada en función del tiempo y la temperatura, la cual consiste en el análisis de los termogramas obtenidos. Ya que la cristalización está directamente relacionada con el área debajo de los picos de los termogramas, mediante la integración de estos es posible calcular dicha fracción. Para esto, se emplea la siguiente relación [58]:

$$\alpha = \frac{A}{A_T} \quad (4.1)$$

Donde α es la fracción cristalizada, A es el área del pico desde el inicio hasta la temperatura seleccionada y A_T es el área total de cada evento de cristalización que se esté analizando. Con base a la relación (4.1) se obtuvieron las curvas de cristalización para los dos eventos principales, las cuales se muestran en las figuras 4.27 y 4.28.

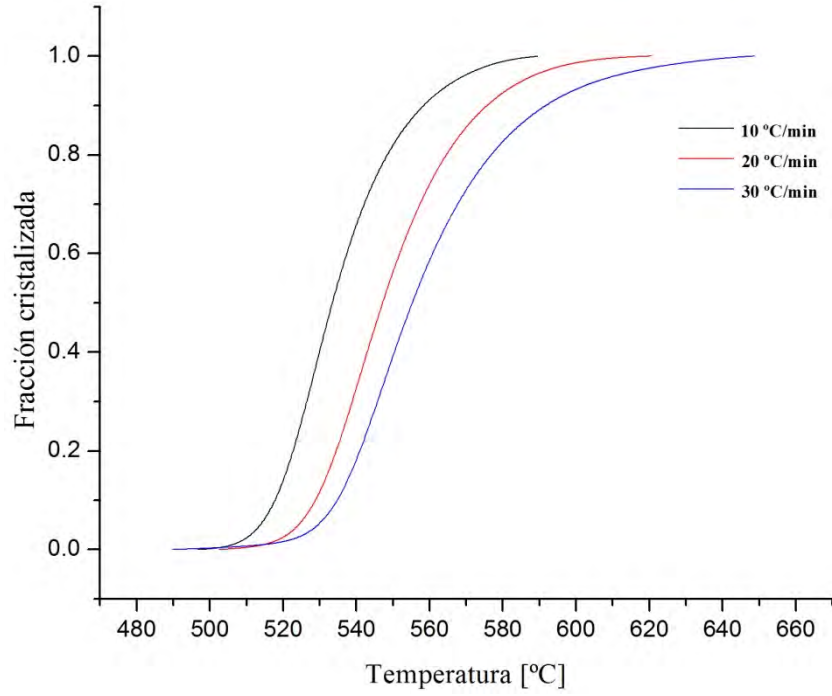


Figura 4.27 Curvas de cristalización del primer evento para las tres velocidades de calentamiento.

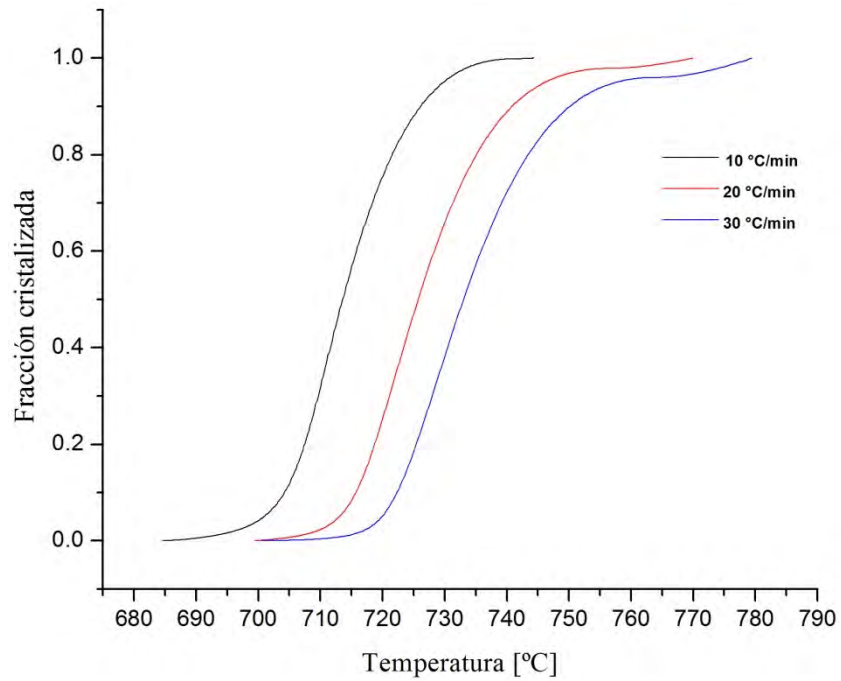


Figura 4.28 Curvas de cristalización del segundo evento para las tres velocidades de calentamiento.

Las curvas anteriores muestran la fracción cristalizada en función de la temperatura, para cada velocidad de calentamiento. Cabe aclarar que estas curvas se obtuvieron mediante calentamiento continuo, es decir, se utilizó una velocidad de calentamiento constante desde temperatura ambiente, por lo tanto, para poder obtener la fracción cristalizada es necesario realizar tratamientos térmicos en condiciones no isotérmicas. En la presente tesis se estudió la cristalización en base a este último método (calentamiento continuo), por lo cual se utilizó una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Esto se debió a que una velocidad de 10 °C/min tiene una pendiente mayor y la cristalización se da en un rango de temperaturas más corto, mientras que a una velocidad de 30 °C/min se pueden tener más errores puesto que esta velocidad es más alta y la transferencia de calor podría ser menos homogénea.

A pesar de que este método para calcular la fracción cristalizada es bastante preciso, ya que se usa directamente el área de los termogramas realizados y estos se obtienen de manera experimental, existen algunos inconvenientes. Estos se deben a la parte experimental durante los tratamientos térmicos, es decir, en las curvas de cristalización presentadas anteriormente se puede apreciar un rango de temperaturas muy corto en el cual ocurre la mayor parte de cristalización (alrededor de 40 °C para un 80 % de cristalización), por lo tanto, durante los tratamientos térmicos es necesario tener un control muy preciso sobre la temperatura. Esto se debe a que si el equipo presenta una variación en la temperatura, se presentará una fracción cristalizada diferente a la esperada. No obstante, en el presente trabajo no se tomaron en consideración variaciones durante la experimentación.

La fracción cristalizada se evaluó considerando a cada pico como el 100 % de la cristalización, esto se puede ver en las curvas de cristalización en donde cada una está evaluada desde cero hasta 1 (que corresponde al 100 % de cristalinidad). Por lo tanto, para obtener la cantidad global de material cristalizado es necesario considerar la suma de los dos picos exotérmicos como la cristalización total. Tomando en cuenta esto, se obtuvieron dos fracciones cristalizadas; una correspondiente a la fracción del evento que se está analizando y otra a la fracción global. La tabla 4.6 presenta las temperaturas a las cuales llegó cada tratamiento térmico, así como las fracciones cristalizadas.

Tabla 4.6 Temperatura a la que llegó cada tratamiento térmico (T), Evento Analizado (EA), Fracción Cristalizada del evento analizado (FC) y Fracción Cristalizada Global (FCG).

T [°C]	EA	FC [%]	FCG [%]
510	-	0	0
530	1	10	8.3
535	1	20	16
545	1	45	34
550	1	55	42.5
564	1	80	60
600	1	98	74.5
670	-	100	76
750	2	97	99

La tabla anterior presenta las fracciones cristalizadas durante los diversos tratamientos térmicos, a 510 °C no se presenta cristalización debido a que esta temperatura está justo en el inicio de la temperatura de cristalización. También se observa que a 670 °C no se indica ningún evento, esto se debe a que esta temperatura se encuentra entre ambos picos de cristalización. Cabe aclarar que a esta temperatura se encuentra un pico exotérmico muy pequeño, el cual se analizará más adelante.

Las temperaturas que fueron seleccionadas para realizar los tratamientos térmicos se tomaron en base a la fracción cristalizada, es decir, se trató de tener una separación considerable entre cada fracción. Una vez que se llevó a cabo la cristalización controlada del material, es necesario analizar los productos obtenidos de dicha cristalización, lo cual se realizará en la siguiente sección.

4.2.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

4.2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La evolución estructural durante los tratamientos térmicos se analizó mediante difracción de rayos X. En la figura 4.29 se presentan los patrones de difracción de rayos X de todos los tratamientos térmicos realizados para tener una perspectiva en torno al cambio de estos durante la cristalización.

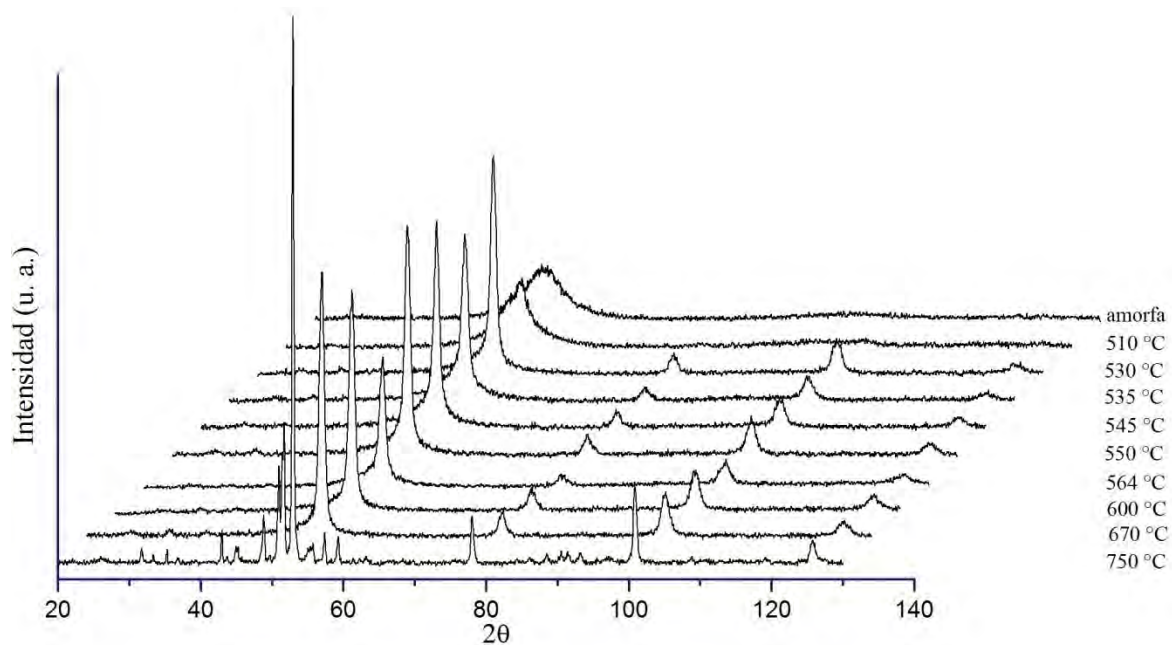


Figura 4.29 Patrones de difracción de las cintas metálicas durante los tratamientos térmicos.

A 510 °C no se aprecian picos de difracción, lo que indica que se sigue conservando el patrón amorfo, sin embargo, el patrón de difracción no es el mismo al del material amorfo. Se aprecia un ligero cambio que puede ser atribuido a que a esta temperatura comienza el proceso de cristalización, por otro lado también se tiene una relajación del material amorfo, es decir, previo a la cristalización el material amorfo tiende a su configuración más estable sin salir del propio estado amorfo. Esto indica que el estado amorfo no es único y se puede apreciar en la forma del patrón de difracción de rayos X.

Una vez que la cristalización tiene lugar se pueden apreciar los picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas. De manera general se pueden observar dos patrones de difracción diferentes, correspondientes a los dos eventos de cristalización. En el primer caso (figura 4.30) se presentan cuatro picos de difracción principales, los cuales se repiten hasta llegar al segundo evento (figura 4.31), en donde el patrón de difracción de rayos X presenta una serie de intensidades nuevas sumadas a las ya anteriores.

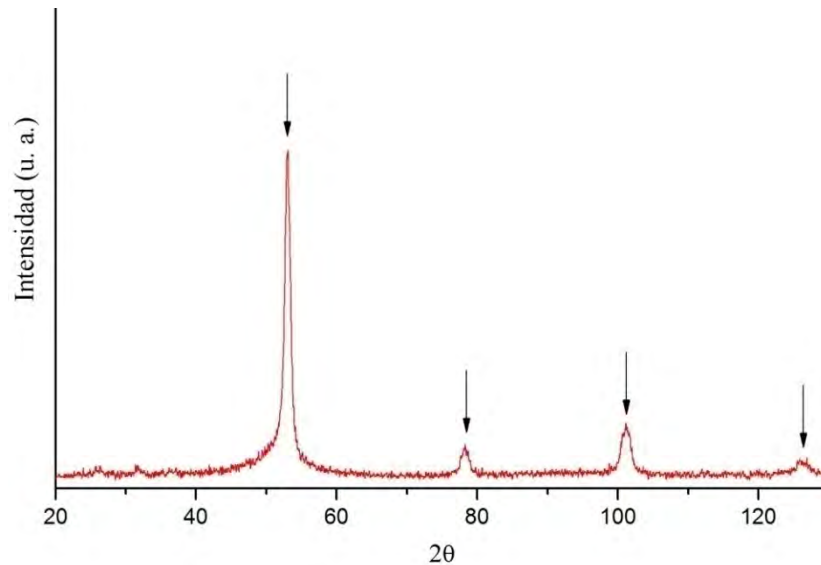


Figura 4.30 Patrón de difracción de rayos X para la muestra tratada térmicamente hasta 530 °C.

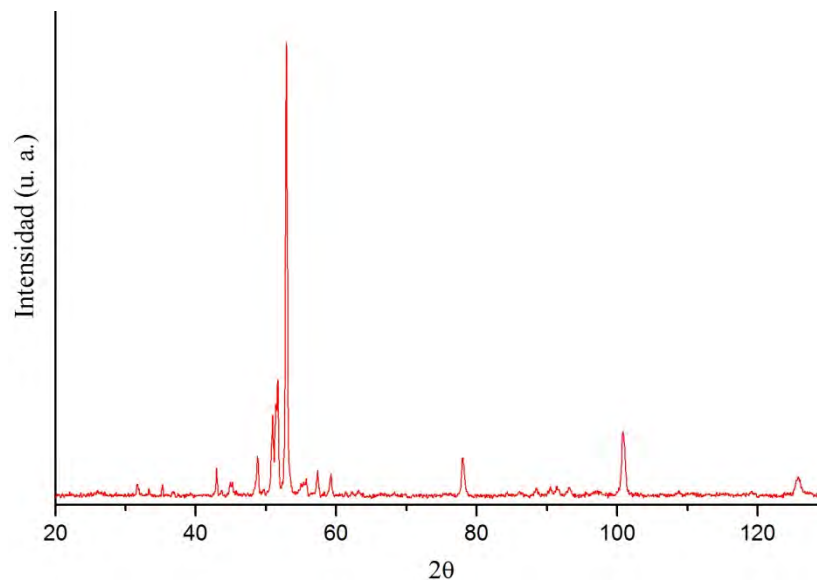


Figura 4.31 Patrón de difracción de rayos X para la muestra tratada térmicamente hasta 750 °C.

Estos dos comportamientos están acorde con el análisis térmico mostrado previamente, en donde los termogramas mostraron dos eventos de cristalización. Cabe aclarar que los dos eventos de cristalización mostrados en los termogramas no quieren decir que sólo se presentarán dos fases durante la cristalización de la aleación amorfa, es decir, durante el primer pico exotérmico mostrado en la figura 4.19 se puede presentar una cristalización primaria de una cierta fase y al mismo tiempo se puede formar alguna otra fase, aunque en menor proporción.

La cristalización de la aleación parte de un estado amorfo, por lo tanto, cada difractograma cuenta con dos contribuciones; la contribución cristalina, que corresponde a la fracción cristalizada previamente calculada y con la contribución amorfa. Esto implica que no es posible calcular el tamaño medio de los cristales empleando la fórmula de Scherrer, ya que es necesario separar ambas contribuciones y usar esta fórmula con la parte cristalina. Debido a la falta de tiempo, no se hizo la separación de ambas contribuciones.

Para determinar los productos cristalinos derivados de los tratamientos térmicos es necesario analizar los patrones de difracción de rayos X y compararlos con las fichas JCPDS (Join Committe on Powder Diffraction Standards) reportadas en la literatura. Debido a la gran cantidad de elementos y a la complejidad de la aleación para determinar las posibles fases presentes, se utilizarán las energías de mezclado y los radios atómicos (figura 4.32) para descartar las menos probables. La energía de mezclado consiste básicamente en que mientras menor sea esta energía mayor será la afinidad que tendrán los elementos de unirse, en tanto que los radios atómicos influyen en el movimiento de los átomos. Los radios atómicos están representados como superíndices, mientras que las energías de mezclado están indicadas sobre las rectas que unen cada elemento. Del esquema se puede observar que el Fe-Si, Fe-B, Nb-Si y Nb-B cuentan con energías de mezclado muy negativas.

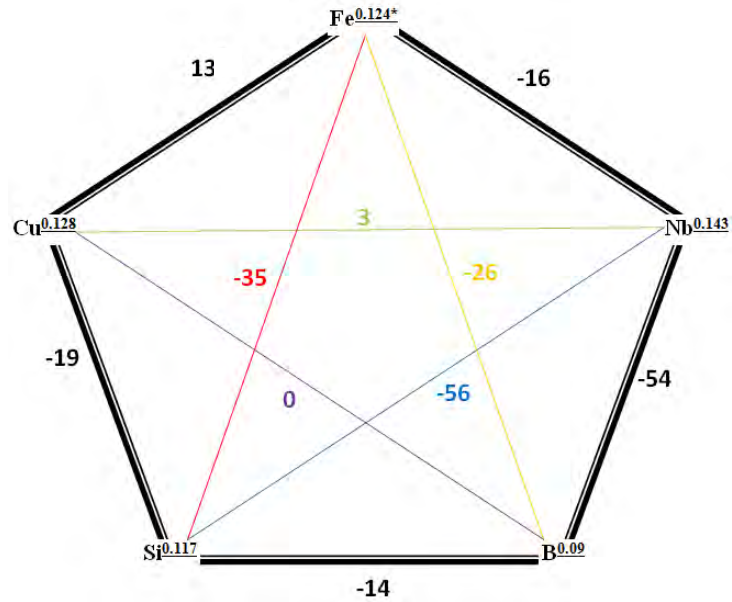


Figura 4.32 Esquema representativo de las energías de mezclado (KJ/mol) y de los radios atómicos (nm) para la aleación Fe-Si-B-Nb-Cu [78].

Con base a esto, se indexaron los patrones de difracción para identificar las fases formadas durante la cristalización. Primero se analizará el patrón de difracción del primer evento de cristalización, el cual se muestra en la figura 4.33.

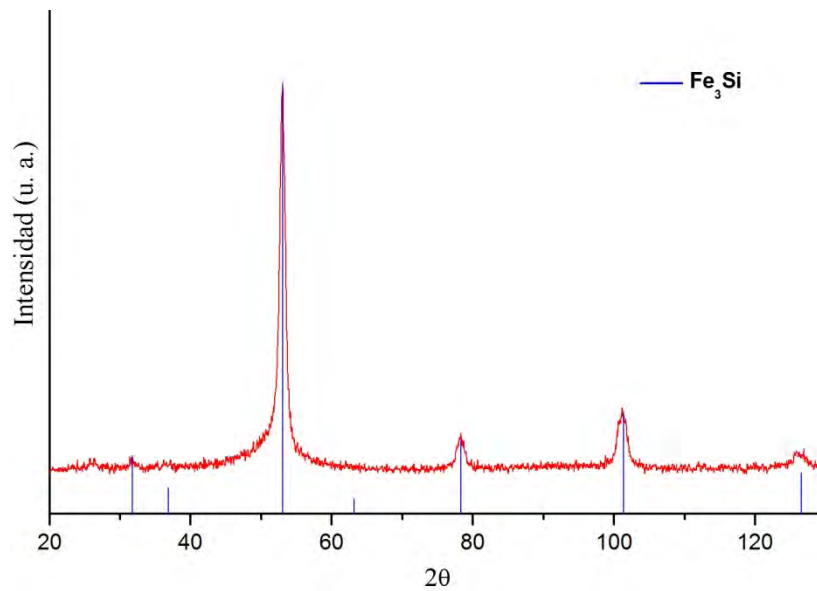


Figura 4.33 Comparación entre el difractograma del primer evento de cristalización con la fase Fe_3Si .

La figura anterior compara el patrón de difracción de rayos X de la aleación tratada térmicamente hasta los 530 °C con la fase Fe₃Si. Se hizo el análisis de otras fases y se descartaron las menos probables, resultando la mostrada. Durante este evento de cristalización se lleva a cabo una cristalización primaria de cristales de Fe-Si embebidos en una matriz amorfa. Conforme la temperatura de tratamiento térmico se incrementa, también lo hace la fracción cristalizada y los patrones de difracción cambian; estos, al reducir la contribución amorfa, comienzan a reducir su ancho. Sin embargo, no es posible calcular el tamaño promedio de los cristales debido a la contribución amorfa, ya que para realizar esto es necesario calcular el ancho a la altura media de los picos y este ancho debe de ser atribuido únicamente a la fracción cristalina.

Se analizó sólo un difractograma debido a que su comportamiento es idéntico durante los tratamientos térmicos, sólo varían debido a la cantidad de fracción cristalizada y esta variación se ve reflejada en la intensidad y en el ancho de los picos. La determinación de la fase que se forma durante la cristalización primaria en aleaciones tipo FINEMET tiene algunas variaciones en la literatura, es decir, algunos trabajos publicados [56, 58, 79] mencionan la formación de una solución sólida de Fe, α -Fe(Si). Mientras que por el contrario, en algunas otras publicaciones [59, 62, 80] hacen referencia a la formación de la fase Fe₃Si. Esto se puede explicar en base al contenido de Si de la aleación, en donde investigaciones [30, 81, 82] señalan que la variación en el porcentaje de Si promueve la formación de una u otra fase; mientras que porcentajes de hasta 10 % en peso de Si forman la fase α -Fe(Si), con porcentajes de entre 10 y 30 % de Si se forma la fase Fe₃Si.

De los resultados obtenidos por difracción de rayos X se puede concluir que durante la cristalización primaria se forman dos fases, la matriz amorfa residual y la fase cristalina Fe₃Si, que se espera que se encuentre en la escala nanométrica debido al Cu y Nb. El proceso de evolución estructural que precede a la cristalización primaria consiste en la segregación de átomos de Cu, debido a la baja solubilidad de este elemento en la matriz de base Fe, que actúan como centros de nucleación heterogénea para los cristales primarios, ya que la nucleación heterogénea necesita mucho menos energía que la nucleación homogénea. Cabe mencionar que la precipitación de estos cúmulos de Cu se puede dar

incluso durante la producción de las cintas, es decir, durante el proceso de solidificación rápida. Por lo tanto, durante los tratamientos térmicos se presenta la formación de nuevos cúmulos de Cu, así como el crecimiento de los ya existentes.

Por otro lado, durante el proceso de cristalización de la fase Fe-Si, los átomos de Nb y B son rechazados hacia la fase amorfa residual. La lenta difusión de los átomos de Nb provoca que la mayoría de estos átomos se concentren cerca de los límites de grano, formando una capa que actúa como una barrera de difusión que restringe el crecimiento de los cristales. Por lo tanto, la rápida velocidad de nucleación sumada con un bajo crecimiento origina la formación de nanocristales.

La fase intermetálica Fe_3Si tiene una estructura del tipo DO_3 , de la cual en la figura 4.34 se representa una celda unitaria. La superestructura formada consiste de cuatro subredes interpenetrantes cúbicas centradas en las caras, tres de estas subredes son ocupadas por átomos de Fe y la cuarta subred por átomos de Si.

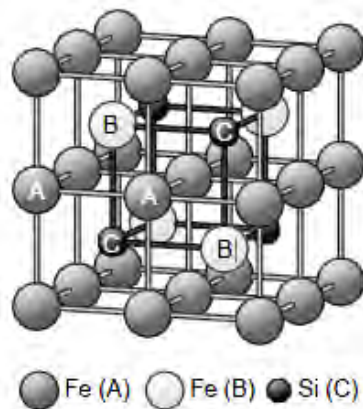


Figura 4.34 Representación esquemática de una celda unitaria de la estructura DO_3 [83].

El segundo evento de cristalización es más complicado de analizar y el menos estudiado en la literatura debido a que durante este evento se pierden las buenas propiedades magnéticas, siendo de poco interés científico el estudio de esta aleación. Los trabajos publicados en torno a este segundo evento de cristalización en aleaciones tipo FINEMET sugieren la formación de boruros, así como de una fase de cobre. En el trabajo publicado por la referencia [58] determinan la formación de las fases $\text{Fe}_{3.5}\text{B}$ y Fe_{23}B_6 , en el

caso de las referencias [30, 81] señalan la formación de la fase Fe_2B , mientras que la referencia [82] indica que pueden formarse diversas fases tales como Fe_2B , Fe_3B , $\text{Fe}_3(\text{Si},\text{B})$, Fe_{23}B_6 ó incluso se puede presentar una mezcla de estas fases. Por otra parte, en el trabajo con referencia [79] obtienen la fase Fe_{23}B_6 e indican la formación de Cu puro con una estructura cúbica centrada en las caras. La formación de esta fase de Cu se puede explicar de acuerdo a la referencia [30], donde señalan que los cúmulos de Cu que no fueron usados como sitios de nucleación de los cristales de Fe-Si crecen alcanzando tamaños de aproximadamente 5 nm.

Con base a lo reportado en la literatura, y empleando el esquema de la figura 4.32, se indexó el difractograma de la muestra tratada térmicamente hasta los 750 °C. La figura 4.35 presenta el difractograma con las probables fases presentes.

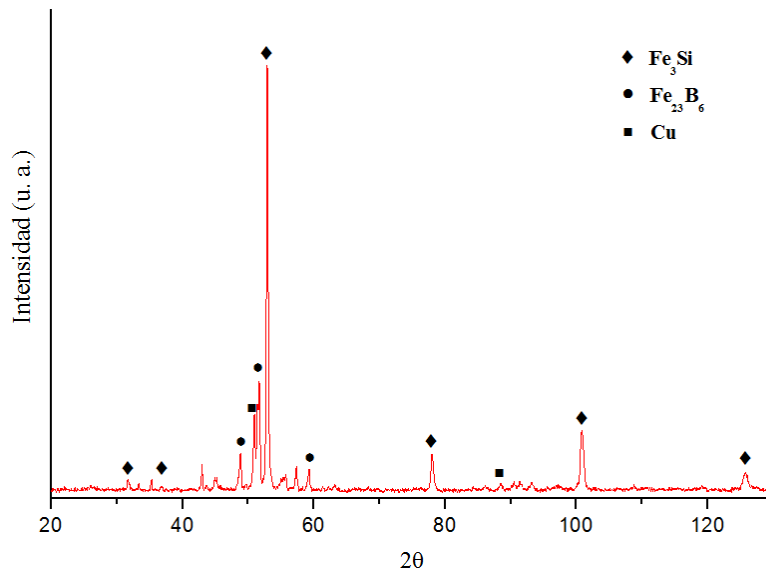


Figura 4.35 Fases presentes durante el segundo evento de cristalización.

La figura anterior muestra las posibles fases presentes durante el segundo evento de cristalización, en donde se observa la precipitación de Cu y la formación de boruros. Cabe mencionar que la determinación del compuesto Fe_{23}B_6 no se hizo de manera exhaustiva, esto se debió a la variedad de compuestos que tienen ángulos de reflexión similares y a la complejidad en analizar cada uno de ellos. Asimismo, se indica la fase Fe_3Si formada durante el primer evento de cristalización.

El difractograma presentado en la figura 4.35 corresponde a la muestra totalmente cristalina, es decir, la muestra se trató térmicamente hasta los 750 °C, temperatura que corresponde al final del segundo evento de cristalización. Por lo tanto, es posible calcular en tamaño de grano promedio de la fase cristalina Fe₃Si formada durante el primer evento de cristalización empleando la fórmula de Scherrer [84],

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_{1/2}\cos\theta} \quad (4.3)$$

Donde D es el diámetro medio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación empleada, $B_{1/2}$ es el ancho a la altura media del pico y θ es el ángulo de difracción. Con base a la expresión 4.3 se calculó el tamaño de los cristales de Fe₃Si, los cuales dieron un tamaño promedio de 33 nm. Hay dos puntos importantes que tienen que ver con el tamaño obtenido de los cristales; el primero consiste en que para calcular el tamaño promedio de los cristales se utiliza el ancho de los picos de difracción obtenidos del difractograma, pero el ancho de estos picos se debe a la contribución de tres factores: contribución instrumental, contribución por microdeformaciones y la contribución debida a los cristales. Por simplicidad, las primeras dos contribuciones se despreciaron.

En relación al segundo punto, este se refiere a que el tamaño de los cristales no está en el rango de 10 a 20 nm que se reporta la literatura. Aquí, cabe aclarar que el tratamiento térmico se realizó hasta los 750 °C y que la formación de los cristales Fe₃Si finalizó alrededor de 600 °C. Por lo tanto, hay un rango de temperatura a la cual los cristales formados durante el primer evento de cristalización están sometidos, y por ende, estos cristales pueden tender a crecer.

Como no es posible emplear la fórmula de Scherrer durante el primer evento de cristalización para calcular el tamaño de los cristales, debido a que sigue habiendo una fase amorfa que tiene una contribución en el ancho de los picos, se empleará la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión para determinar el tamaño de estos cristales.

4.2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Como ya se estudió previamente, la aleación cristaliza completamente en dos etapas. Durante la primera, se forman los nanocristales de Fe_3Si pero sigue habiendo una fase amorfa residual que cristaliza durante la segunda etapa. Con la técnica de difracción de rayos X se estudió la evolución estructural durante la cristalización, sin embargo, no fue posible calcular el tamaño de los cristales durante la primera etapa, por lo ya previamente discutido. La técnica de microscopía electrónica de transmisión permite medir directamente los cristales presentes en la muestra mediante la imagen de campo claro, esto es debido a que proporciona una imagen de la estructura interna del material. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante esta técnica.

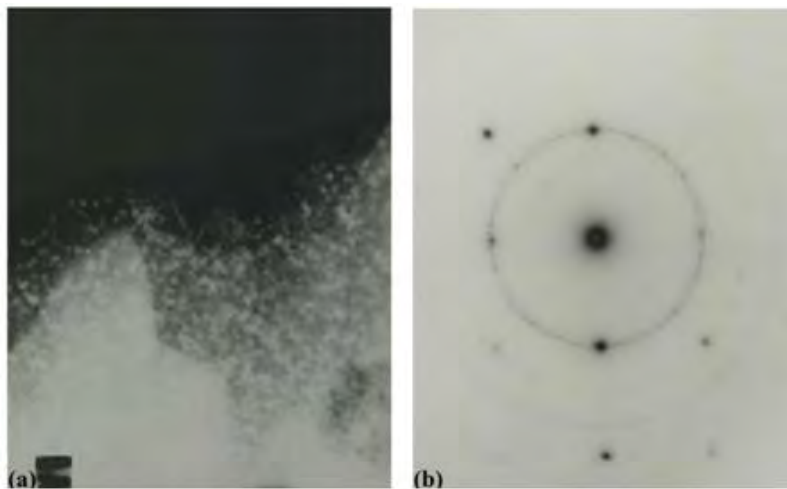


Figura 4.36 Resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión durante el primer evento de cristalización: (a) imagen de campo claro y (b) patrón de difracción de electrones.

La imagen de campo claro muestra los cristales formados durante el primer evento de cristalización, en donde se puede observar que tienen un tamaño promedio de 15 nm. El patrón de difracción de electrones presenta una serie de anillos bien definidos debido a la cristalinidad de la aleación. Por lo tanto, con esta técnica se determinó que el tamaño máximo que alcanzan los cristales durante el primer evento es de aproximadamente 15 nm, que es inferior al tamaño calculado mediante difracción de rayos X.

4.2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

La caracterización mecánica de aleación en condición amorfa no mostró ductilidad, esto se debe a que en un material cristalino la energía necesaria para activar los sistemas de deslizamiento es inferior a la energía necesaria para ocasionar la grieta. Por lo tanto, un material amorfo (que no cuenta con sistemas de deslizamiento) no puede disipar la energía mediante deformación por lo que, al llegar a un cierto grado de esfuerzo, se produce la grieta que corre sin restricción a través del material provocando una fractura frágil.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, la muestra fue sometida a tratamientos térmicos para inducir una cristalización controlada y caracterizar su comportamiento mecánico. Esto se realizó con la finalidad de que los cristales formados ayuden a mejorar la ductilidad, es decir, que pongan resistencia al corrimiento de las grietas formadas y así incrementar la deformación plástica.

4.2.3.1 ENSAYO DE TENSIÓN

Durante los tratamientos térmicos la aleación se comenzó a fragilizar, lo que representó un inconveniente al realizar los ensayos de tensión. La dificultad radicó en la sujeción, en donde una presión alta provocaba la fractura de las probetas (figura 4.37), mientras que una presión baja ocasionaba el deslizamiento de las mismas. Debido a esto, hubo cierta variación en los resultados obtenidos mediante este ensayo, la cual se discutirá más adelante.



Figura 4.37 Fractura de la probeta en la zona de la sujeción.

Los ensayos de tensión se realizaron a una única velocidad de deformación que fue de $1 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, ya que lo que se deseaba analizar era el comportamiento de la aleación durante la cristalización de la misma. A continuación se presentan las curvas del ensayo de tensión en función de la fracción cristalizada global (α). Cabe mencionar que sólo se presentan tres curvas de toda la serie ensayada, esto para visualizar las diferencias que mostraron debido a la fragilidad que se presentó durante los tratamientos térmicos.

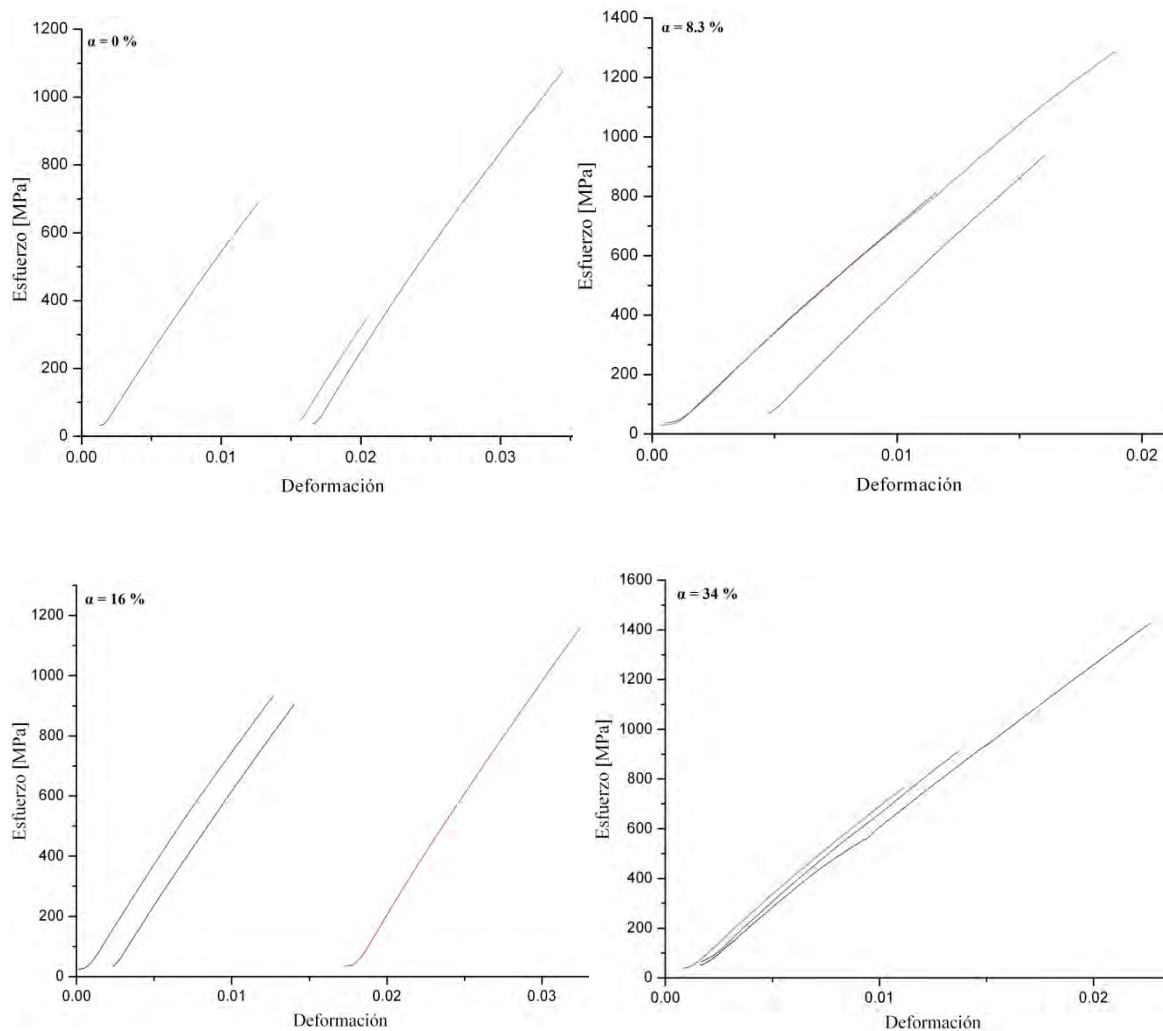


Figura 4.38 Curvas esfuerzo-deformación de la aleación durante la cristalización.

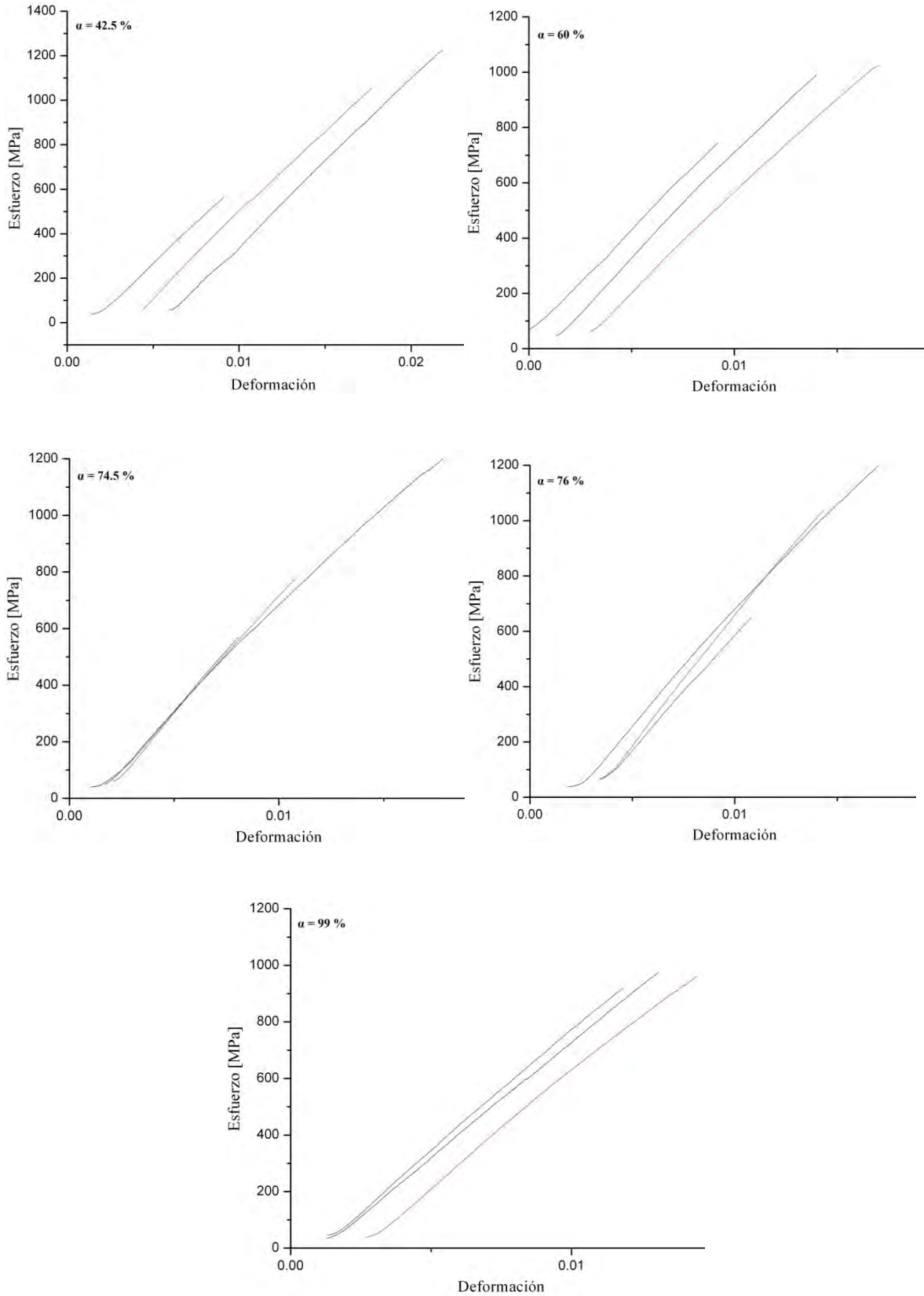


Figura 4.38 Curvas esfuerzo-deformación de la aleación durante la cristalización (continuación).

En las curvas se puede apreciar la variación que se presentó debido a que los tratamientos térmicos fragilizaron las muestras, volviéndolas quebradizas. Esta variación se puede explicar debido a que una presión alta de las mordazas (en la zona de sujeción) provocaba pequeñas fracturas en las muestras, que al ser sometidas a esfuerzos pequeños se fracturaban, mientras que una presión baja no fracturaba las muestras pero ocasionaba que se deslizaran en la zona de sujeción. Por otro lado, una presión adecuada hacía que las lijas, situadas en las mordazas, tuvieran la suficiente fuerza de fricción para evitar tanto el deslizamiento como una fractura.

Lo más importante de las curvas esfuerzo-deformación es el comportamiento que presentaron, en donde se aprecia la forma lineal en todas ellas. Independientemente de la fracción cristalizada todas las curvas presentaron un comportamiento frágil, similar al del estado amorfo. A continuación se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de tensión durante la cristalización, en donde se obtuvo un promedio del módulo elástico, mientras que para el esfuerzo de fractura se tomó el mayor obtenido.

Tabla 4.7 Propiedades mecánicas de las cintas durante la cristalización obtenidas del ensayo de tensión.

Fracción cristalizada α [%]	Módulo elástico [GPa]	Desviación estándar [GPa]	Esfuerzo de fractura [GPa]
0	61.1	2.3	1.1
8.3	73.8	2.8	1.3
16	74.6	3.6	1.2
34	73.7	2.2	1.4
42.5	73.8	1.1	1.2
60	75.2	3.8	1.1
74.5	77.1	5.3	1.2
76	86.9	5.1	1.2
99	87	3.4	0.9

De la tabla se puede ver el incremento del módulo elástico conforme la fracción cristalizada se incrementa, mientras que el esfuerzo de fractura se mantiene en un rango cercano a 1GPa, muy por debajo de su contraparte amorfa.

Con los tratamientos térmicos se introdujo una cristalización controlada que se esperaba diese deformación plástica a la aleación, sin embargo, esto no ocurrió. Se esperaba que los cristales formados aleatoriamente en toda la matriz amorfa obstruyeran el corrimiento de las grietas, es decir, que al chocar con los cristales fueran desviadas incrementando la deformación plástica. Por lo tanto, la cristalización no mejoró las propiedades mecánicas de la aleación. Si bien, el módulo elástico se incrementó ligeramente, la pérdida en el esfuerzo de fractura, en la deformación y la falta de ductilidad demuestran esto.

El deterioro de las buenas propiedades mecánicas de la aleación amorfa se puede atribuir a la fragilización. En el estado amorfo la aleación presentó una alta deformación elástica y un esfuerzo de fractura elevado, mientras que durante la cristalización estas propiedades disminuyeron y en cambio la muestra se volvió frágil. El proceso mediante el cual los vidrios metálicos se vuelven frágiles no está claro en la literatura, sin embargo, haciendo un análisis de la evolución estructural durante los tratamientos térmicos se puede inferir esta fragilidad. Como se mencionó anteriormente, durante la cristalización se forman cúmulos de cobre que se encuentran distribuidos densamente en todo el volumen ocasionando que se generen campos de distorsión en la matriz amorfa, lo que es probable que haya ocasionado que se endurezca y esto conlleve a la fragilidad. Este proceso es similar al endurecimiento por precipitación llevado a cabo en aleaciones cristalinas, en donde una aleación sobresaturada forma precipitados al envejecerse a una temperatura ambiente o superior. Estos precipitados producen campos de deformación que impiden el movimiento de las dislocaciones, lo que incrementa la dureza de la aleación.

4.2.3.2 ENSAYO DE MICRODUREZA

El procedimiento para obtener el valor de microdureza fue el mismo que el realizado a las cintas amorfas, sin embargo, sólo se analizó la sección transversal y se empleó una fuerza de indentación de 98.07 mN. A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante los tratamientos térmicos.

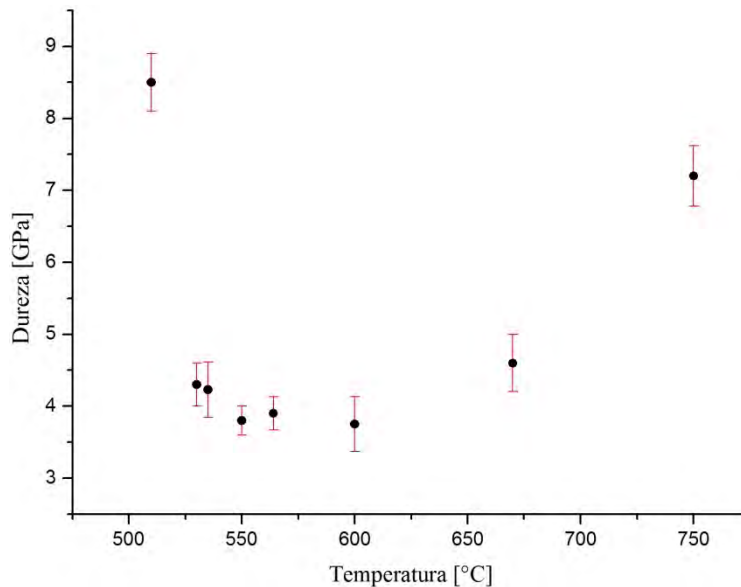


Figura 4.39 Gráfico con los valores de microdureza durante los tratamientos térmicos.

Se puede observar una disminución del valor de la dureza conforme la temperatura se incrementa. Quizá un factor para este comportamiento haya sido el que la aleación se volvió muy quebradiza, por lo tanto, durante la indentación se pudo fracturar ocasionando un valor bajo de dureza. Asimismo, se presentan fluctuaciones en este valor debido a la evolución estructural que se presenta durante los tratamientos térmicos; mientras que al inicio se presenta una disminución, a los 750 °C se observa un incremento en la dureza, en este punto se está analizando el segundo evento de cristalización que corresponde a la formación de boruros que son duros y por ende tienden a endurecer a la aleación.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

1. Con el proceso de colada por flujo plano fue posible producir cintas metálicas con una morfología uniforme y con defectos superficiales casi nulos; indicativos del estricto control al producir el material.
2. La caracterización estructural realizada a las cintas sin tratamientos térmicos mostró la naturaleza vítrea de la aleación obtenida.
3. Del análisis térmico se observó que la cristalización de la aleación se llevó a cabo en dos etapas, formándose nanocristales de Fe_3Si con un tamaño promedio de 15 nm en la primera de ellas y boruros con precipitados de cobre en la segunda.
4. En relación a las propiedades mecánicas, tanto la microdureza como el ensayo de tensión, presentaron valores decrecientes conforme la cristalización de la aleación se incrementó. En el estado amorfo la aleación no presentó ductilidad, es decir, no se deformó plásticamente durante los ensayos de tensión, lo que se atribuye al desorden atómico inherente a estas aleaciones y que tiene como consecuencia la falta de sistemas que permitan disipar energía. Por otra parte, durante la cristalización la aleación se volvió extremadamente quebradiza, lo que se atribuye a la formación de cúmulos de Cu en la matriz amorfa. Por lo tanto, la cristalización de la aleación estudiada deteriora las propiedades mecánicas y limita de manera considerable su aplicación en el área del diseño.

ANEXO

DISEÑO DE INFRAESTRUCTURA

Debido a las condiciones especiales que se necesitaron para poder realizar ciertas partes de la experimentación, se presentó la oportunidad de contribuir en el desarrollo de infraestructura que fuese capaz de cumplir con estas condiciones. El trabajo consistió en el desarrollo de dos equipos, desde los conceptos básicos de diseño hasta la elaboración del modelo final.

El proceso general de diseño involucra diversas etapas secuenciales e interrelacionadas, que llevan a convertir una necesidad en un plan funcional. El diseño se basó en las necesidades específicas de cada equipo, siendo prioridad el funcionamiento del mismo. Debido a la gran cantidad de planos y piezas elaboradas, no se podrán analizar a detalle todas ellas, por lo cual, se presentaran de manera general. Los equipos desarrollados fueron: un horno de inducción tubular y un equipo para encapsular muestras, ambos para ser operados en atmósfera controlada.

A. HORNO DE INDUCCIÓN TUBULAR

El primer equipo consiste en un horno de inducción, el cual se colocará de manera horizontal, trabajará bajo vacío y con atmósfera controlada. Este equipo está diseñado para ser usado de tal forma que permita fundir aleaciones metálicas en una serie de crisoles que estarán colocados a lo largo de un tubo de cobre. Asimismo, es necesario que durante el proceso de fundición se pueda mover el tubo de cobre, ya que la bobina que estará alrededor de éste y permanecerá fija. Por lo tanto, se diseñó una base móvil que permite mover los crisoles de manera horizontal. Para llevar a cabo esto, se divide el diseño en dos secciones: sección 1, es la parte superior que está compuesta por la mesa y el dispositivo para realizar la fusión de los materiales, y sección 2, se compone de la base que será la encargada de soportar al equipo.

El objetivo de un diseñador es convertir una necesidad en un plan funcional, para lograr esto, es necesario comenzar a trabajar en bosquejos que se realizan a mano y sobre ellos realizar modificaciones, dada la complejidad que implica poder plasmar estos en el presente trabajo solo se presentarán algunos planos e imágenes del equipo terminado con sus respectivas explicaciones. Cabe mencionar que los nombres dados a cada elemento (pieza 1, pieza 2, etc.) se eligieron por facilidad.

A.1 SECCIÓN 1

Pieza 1. Esta pieza será la encargada de sostener al tubo de cuarzo, además se colocarán los dispositivos de medición tales como el manómetro, el sensor para medir vacío llamado pirani, las válvulas para la entrada y salida de argón y algún otro implemento que se desee utilizar. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la pieza se realizó con una longitud considerable para poder colocar las conexiones hacia estos dispositivos. Las figuras A.1 y A.2 muestran las características de esta pieza.

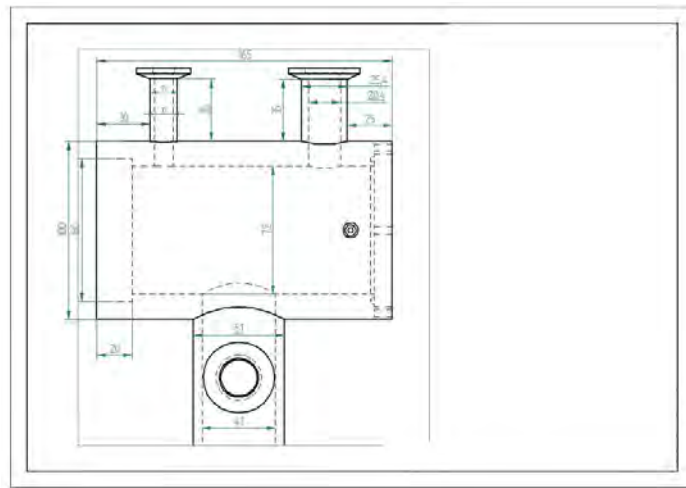


Figura A.1 Características de la parte superior de la pieza 1.

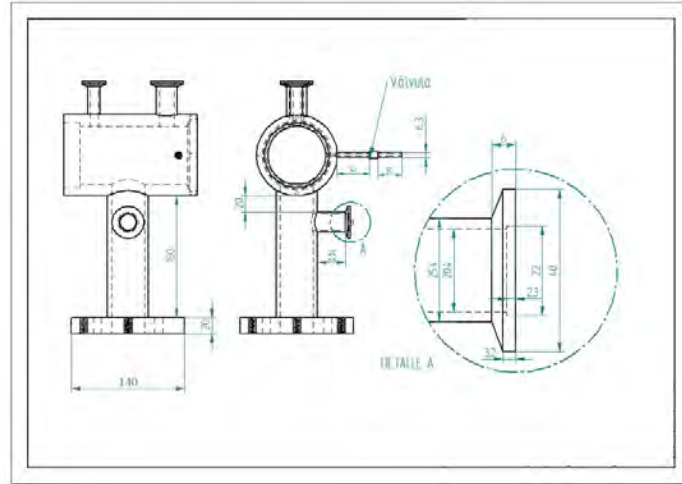


Figura A.2 Características de la parte inferior de la pieza 1.

Pieza 2. Es la continuación de la pieza 1, consiste en un disco que lleva dos conexiones de las cuales una será empleada por la bomba de vacío. Asimismo el disco lleva una ranura en la parte central que será usada por un “*oring*” (empaqué de naturaleza polimérica), el cual sellará ambas piezas en el momento que sean unidas.

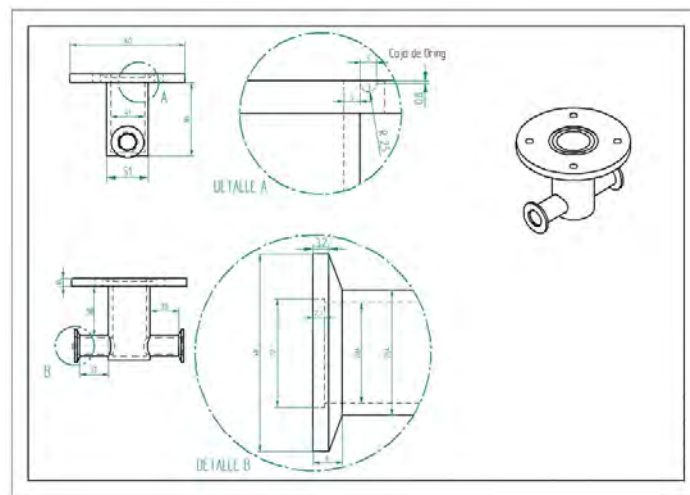


Figura A.3 Características de la pieza 2.

Pieza 3. Es la encargada de sostener al tubo de cuarzo en el extremo opuesto de la pieza 1, usa un *oring* interno para sellar ésta con el tubo de cuarzo.

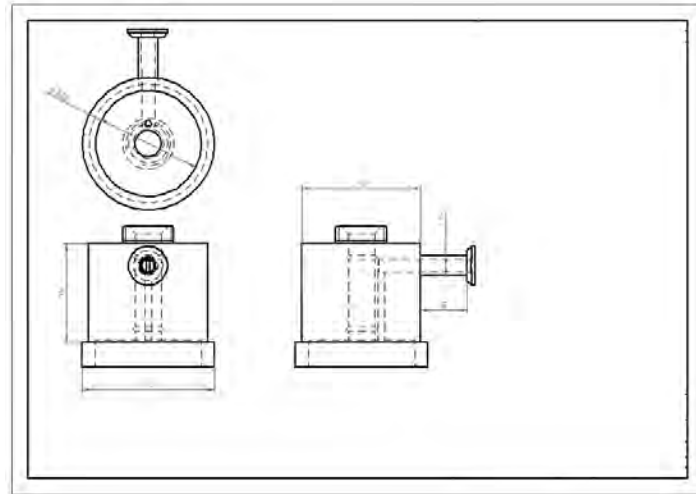


Figura A.4 Características de la pieza 3.

Pieza 4. Es el soporte de la pieza 3, cuenta con una abrazadera y con una cuerda para fijarla a la mesa.

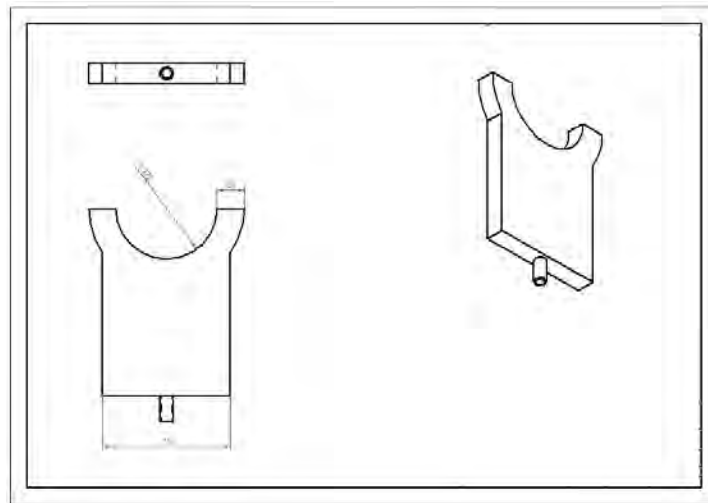


Figura A.5 Características de la pieza 4.

Pieza 5. Consiste de 3 elementos, el que va colocado en la parte central es el encargado de contener al material que será fundido, por lo que cuenta con cavidades para dicho propósito. La parte central está barrenada para que pueda circular el agua de enfriamiento, los otros dos elementos son extensiones de la parte central y los cuales se fijan en las piezas 1 y 3.

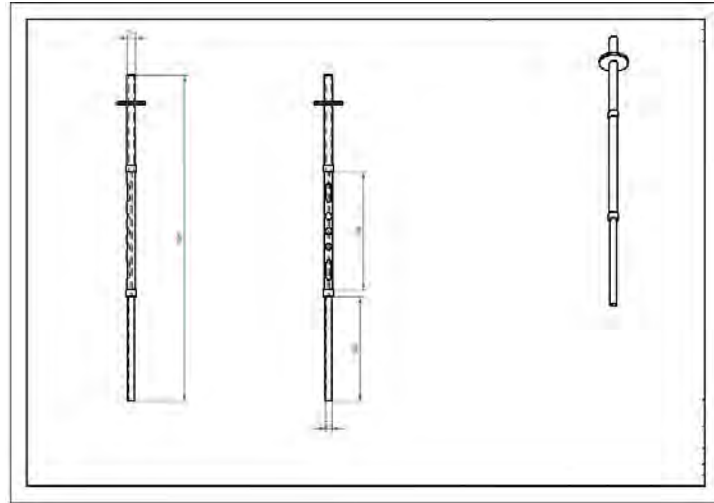


Figura A.6 Características de la pieza 5.

Pieza 6. Es la mesa encargada de sostener a las piezas anteriores, así como de mover al equipo en dirección horizontal. Está maquinada de tal manera que la pieza 1 puede ser colocada en un extremo, además cuenta con una serie de barrenos para sujetar a las piezas 4 y 7.

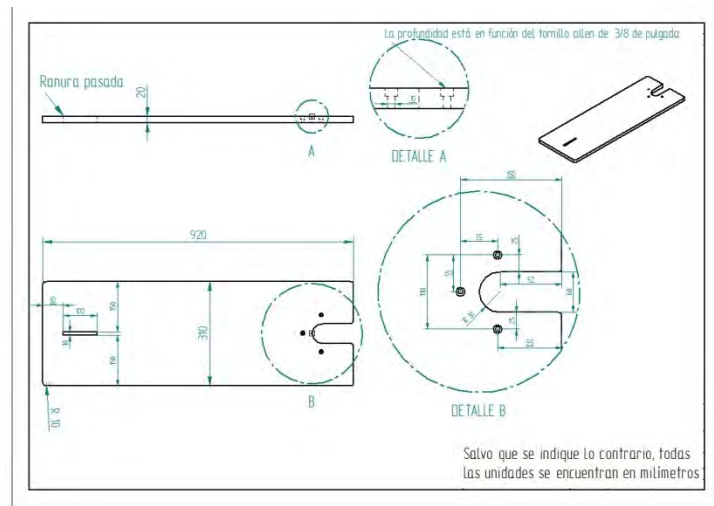


Figura A.7 Detalles de la parte frontal de la mesa.

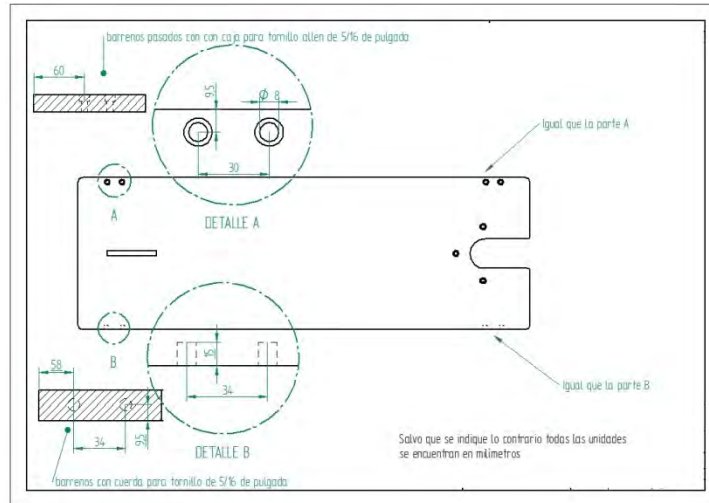


Figura A.8 Detalles de la parte lateral de la mesa.

Pieza 7. Son los elementos que se fijan a la mesa. En ellos se fija una polea que lleva un balero, con lo cual podrán deslizar sobre la base.

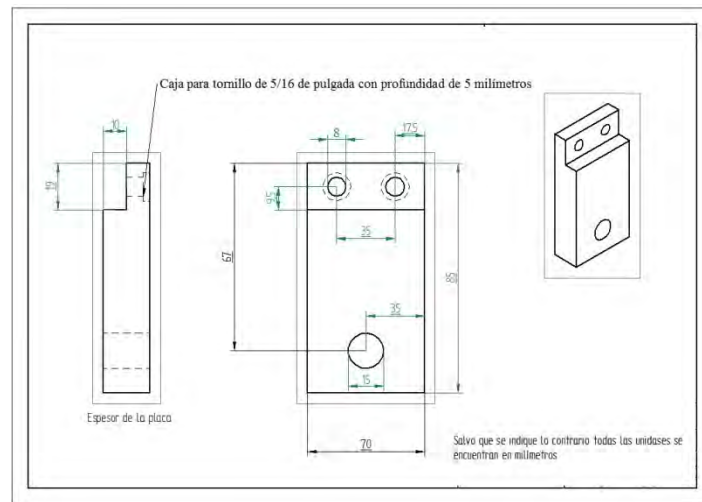


Figura A.9 Características de la pieza 7.

A.2 SECCIÓN 2

Pieza 8. Consiste en la base, que soportará a todo el equipo. Está elaborada de PTR (perfil tubular rectangular) y en ella se fijará el volante y la bomba de vacío.

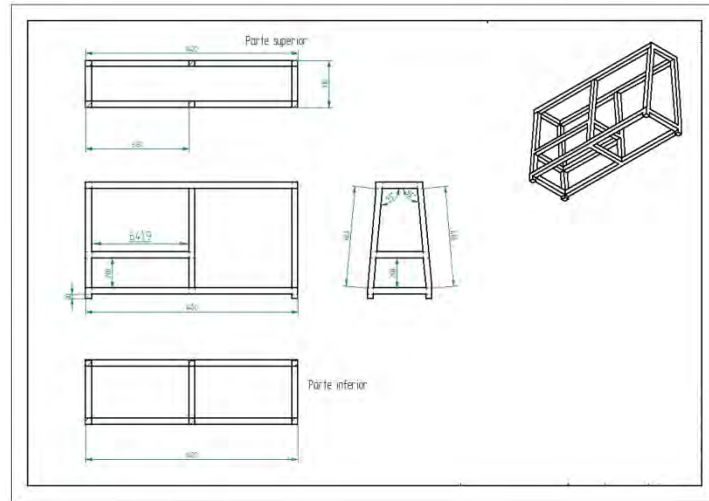


Figura A.10 Características de la base.

Pieza 9. Es el volante encargado de mover a todo el equipo, dentro de ésta pieza se incluyen diferentes elementos como el engrane, la base para sujetarlo a la pieza 8 y el eje.

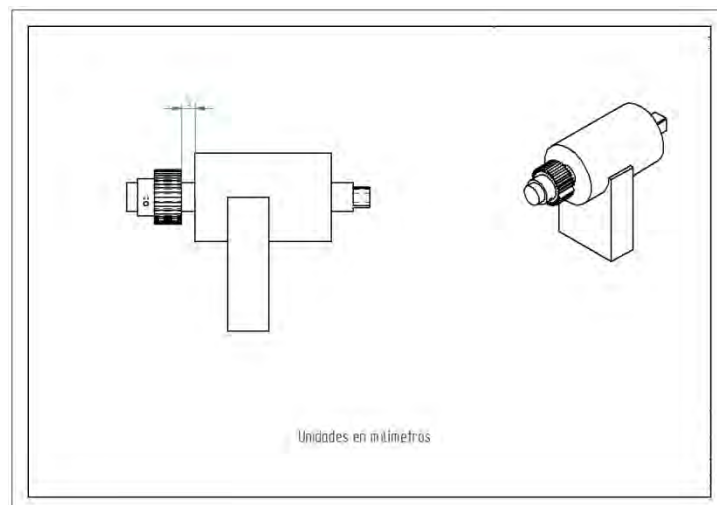


Figura A.11 Características del volante.

Una vez realizados los diseños se pasa a la etapa de modelado, en la cual se corroboran las medidas y la geometría final que tendrá el equipo. Se realizan los ensambles de las diversas piezas para visualizar la geometría que tendrá el equipo terminado. A continuación se presentan las imágenes de las piezas ensambladas, así como del equipo ya manufacturado.

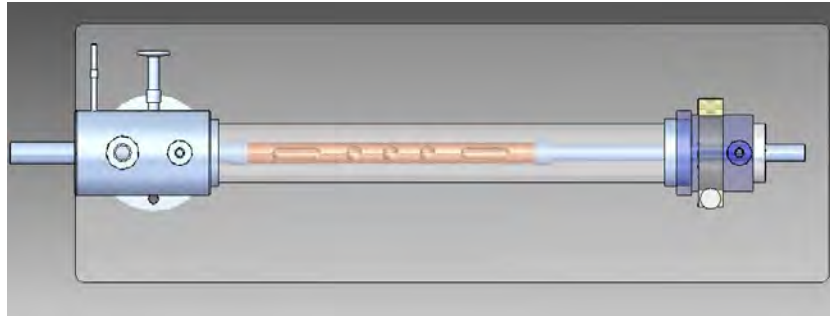


Figura A.12 Ensamble de la sección 1, mostrando la vista superior.

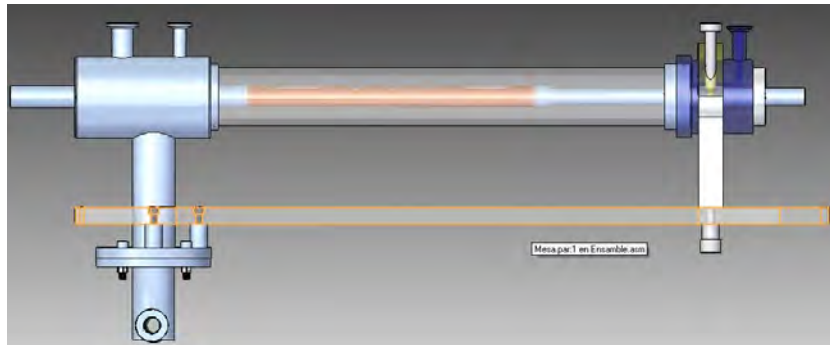


Figura A.13 Ensamble de la sección 1, mostrando la vista lateral.

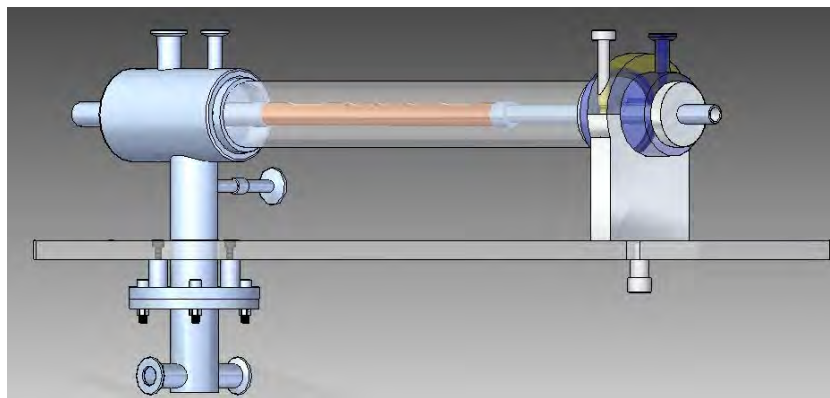


Figura A.14 Ensamble de la sección 1, mostrando una vista de perfil.

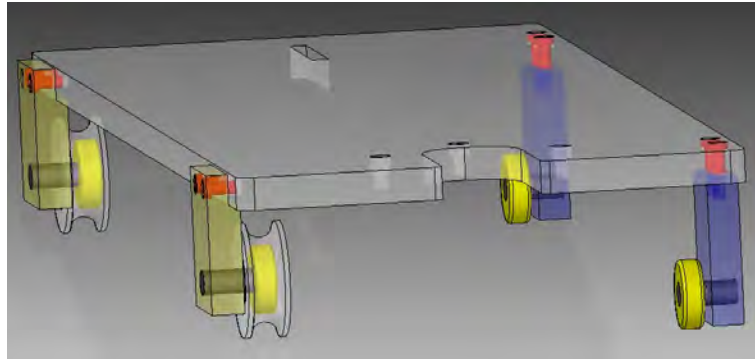


Figura A.15 Ensamble de la mesa con los soportes que deslizarán sobre la base.

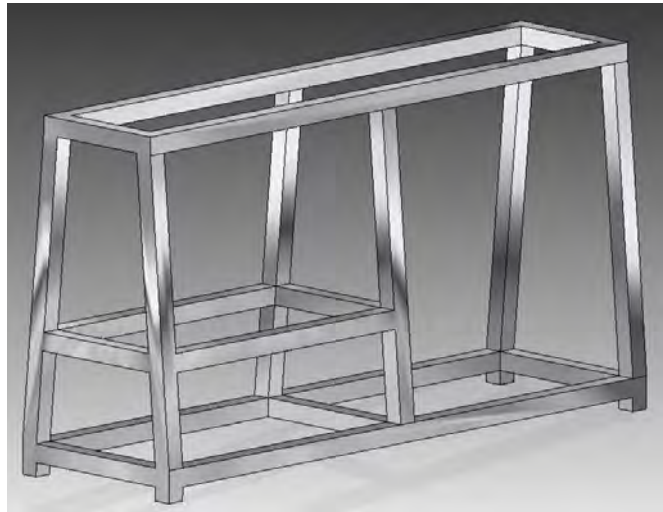


Figura A.16 Base del equipo, donde se muestra la forma angular con la que cuenta.

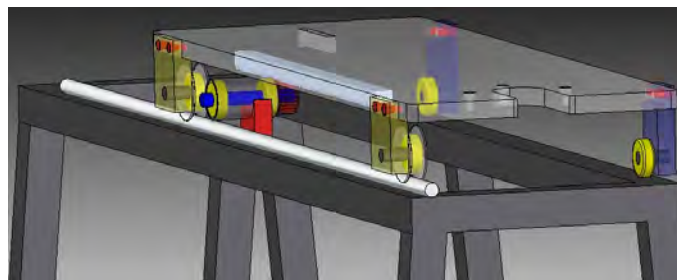


Figura A.17 Ensamble del equipo, mostrando el eje donde deslizará la mesa.

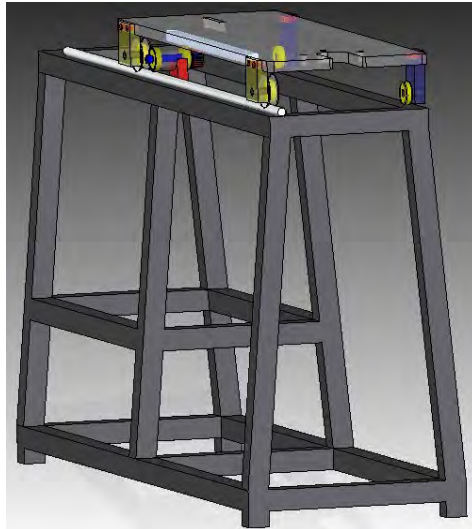


Figura A.18 Ensamble del equipo completo.

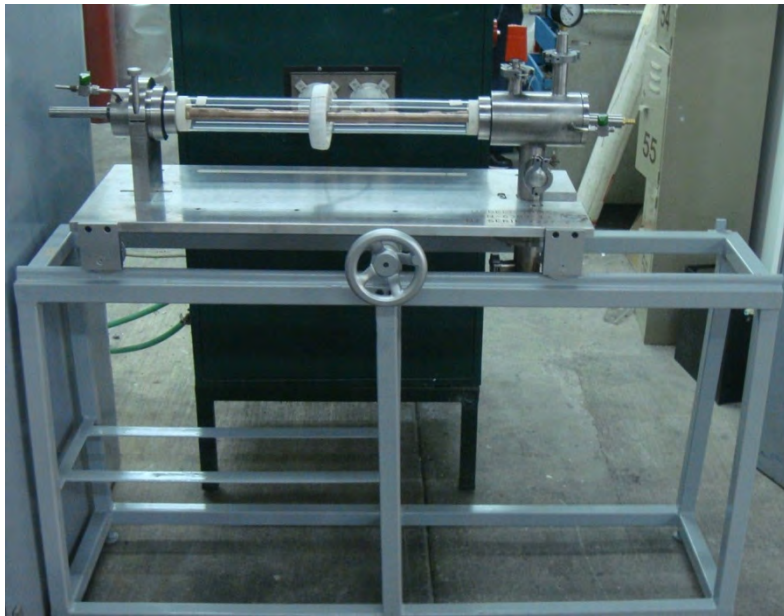


Figura A.19 Horno de inducción tubular manufacturado.

El principio de funcionamiento del horno de inducción consiste en hacer circular una corriente alterna por una bobina, hecha con tubo de cobre, lo que genera un campo magnético. A su vez, el material a fundir que se encuentra en pequeños crisoles localizados a lo largo del tubo de cobre se coloca en el centro de la bobina. El campo magnético induce corrientes eléctricas denominadas de Foucault en el interior del material, lo que ocasionan que el material se funda por el efecto Joule. Los crisoles se realizaron en un tubo de cobre

debido a que éste material cuenta con una alta conductividad térmica, lo que evita que se caliente a causa del material fundido al hacer circular agua a través de él. La temperatura a la cual puede llegar este horno depende de varios factores, tales como la geometría de la bobina (el número de espiras y el diámetro de éstas) y el sistema de alimentación, que es el encargado de proveer la potencia eléctrica para la fusión del material. Independientemente de estos factores, con este horno se esperan fundir materiales con bajo punto de fusión.

Las ventajas tecnológicas de un horno de inducción consisten en que son bastante limpios, evitan pérdidas por oxidación (en caso de que trabaje bajo atmósfera controlada), pueden fundir materiales de manera rápida y en general son poco riesgosos.

B. ENCAPSULADOR DE MUESTRAS

El segundo equipo consiste en un dispositivo que sea capaz de encapsular muestras, es decir, es necesario que el dispositivo se mantenga bajo atmósfera controlada (Ar) y que se pueda conectar a un tubo de cuarzo (SiO_2) en donde serán colocadas las muestras. Al mismo tiempo se debe colocar un soplete de oxiacetileno que será el encargado de fundir al tubo de cuarzo para que la muestra quede encapsulada.

El diseño es más simple que el primer equipo y consta de dos partes principales, la primera es un tubo con sus respectivas conexiones para los diversos elementos a usar, tales como válvulas y manómetros, y la segunda es la base que consistirá en una mesa con dos compartimientos para colocar la bomba de vacío y los tanques para poder usar el soplete, uno de oxígeno y el otro de acetileno.

B.1 SECCIÓN 1

Pieza 1. Consiste en el tubo principal, el cual contiene las extensiones donde se conectarán todos los elementos para trabajar tales como el manómetro, el sensor para medir vacío, las válvulas, la bomba para realizar el vacío, así como la manguera donde se conectará el tubo de cuarzo. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la pieza se realizó

con una longitud considerable para poder colocar las conexiones hacia todos los dispositivos. Las figuras B.1 y B.2 muestran las características de esta pieza.

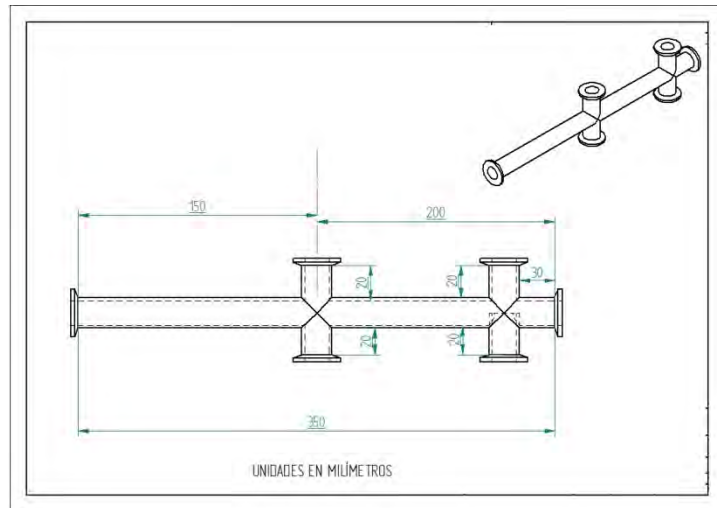


Figura B.1 Características de la pieza 1.

Pieza 2. Es una pequeña extensión de la pieza 1, en la cual se conectará el sensor para medir vacío, así como la bomba de vacío.

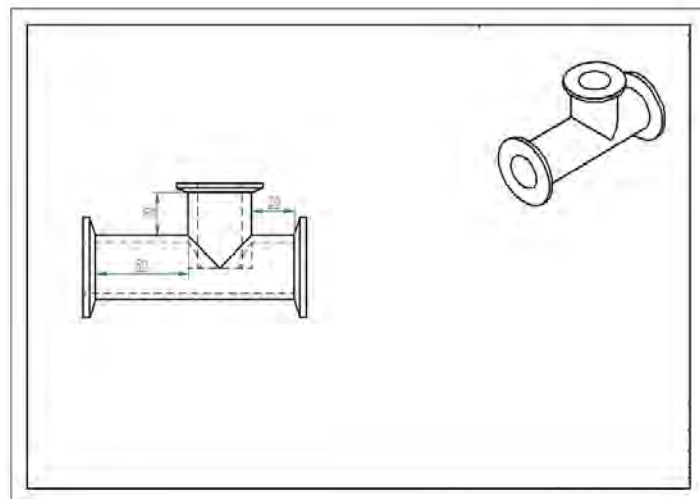


Figura B.2 Características de la pieza 2.

Pieza 3. Es la base para sostener a la pieza 1, cuenta con una serie de barrenos para sujetarla a la mesa y al mismo tiempo no permitir el movimiento de la pieza 1.

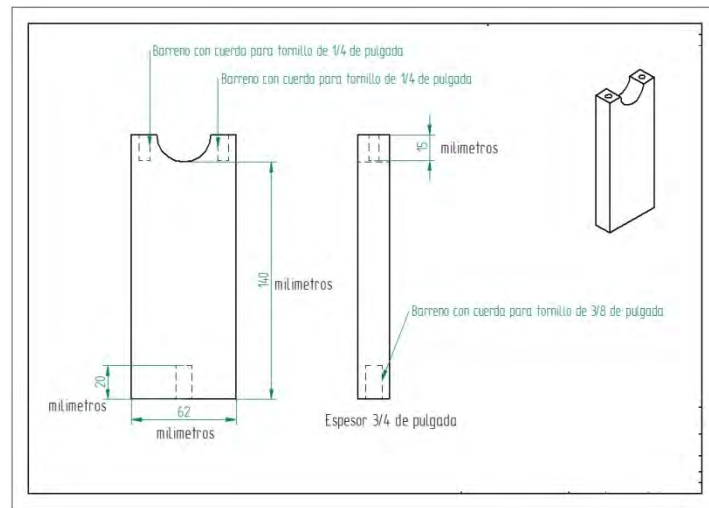


Figura B.3 Características de la parte inferior de la pieza 3.

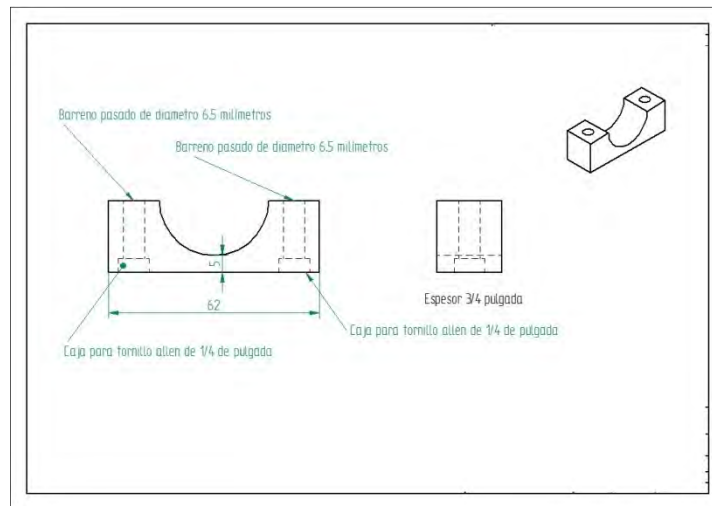


Figura B.4 Características de la parte superior de la pieza 3.

Pieza 4. Es una pequeña barra que se colocará en medio de ángulos, va fija a la mesa donde una abrazadera, que estará sujetando al soplete, se fijará a esta barra.

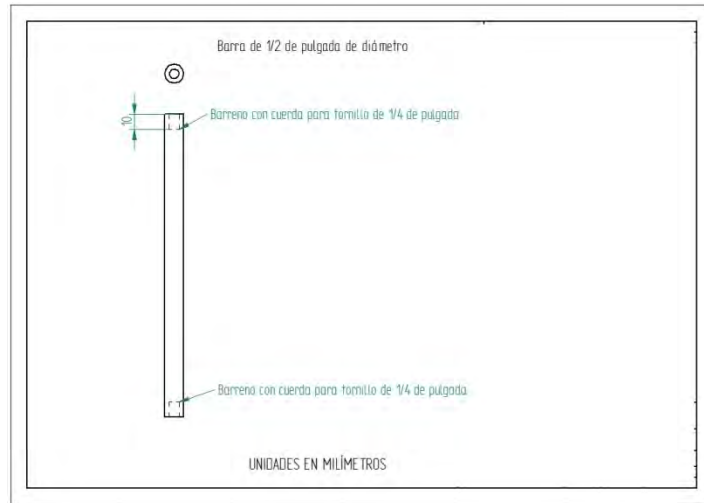


Figura B.5 Características de la barra.

B.2 SECCIÓN 2

Pieza 5. Consiste en la mesa que soportará a la pieza 1, además cuenta con una serie de ángulos en los cuales se sujetarán los tubos que sostendrán al soplete.

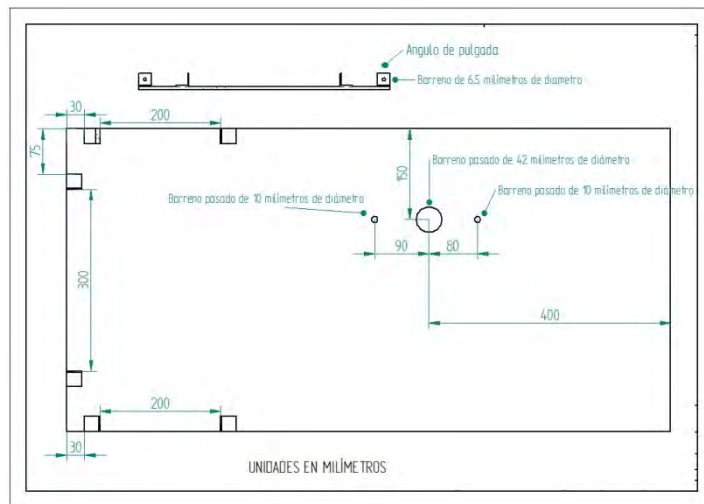


Figura B.6 Características de la mesa.

Pieza 6. Es la base que sostendrá al equipo completo. Consiste en un rectángulo de PTR, el cual tendrá dos compartimientos en los que se colocarán los tanques que usará el soplete y la bomba para hacer el vacío. Está cubierta por lámina y tiene dos puertas.

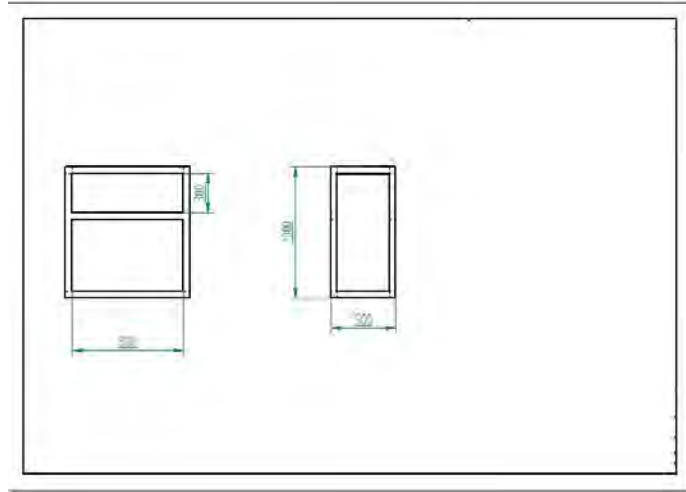


Figura B.7 Características de la base.

A continuación se muestran los ensambles de las correspondientes partes, así como las fotos del equipo manufacturado.

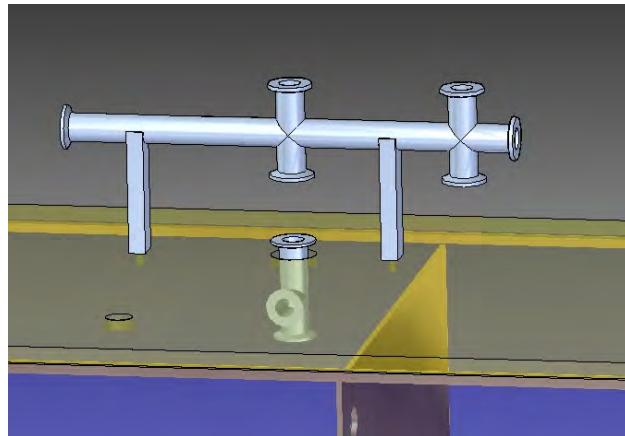


Figura B.8 Ensamble de la pieza 10 a la mesa, mostrando la vista frontal.

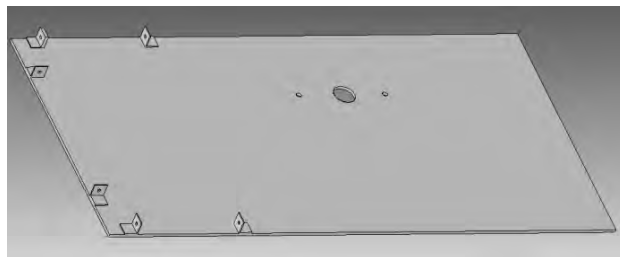


Figura B.9 Mesa del equipo, donde se muestran los ángulos realizados.

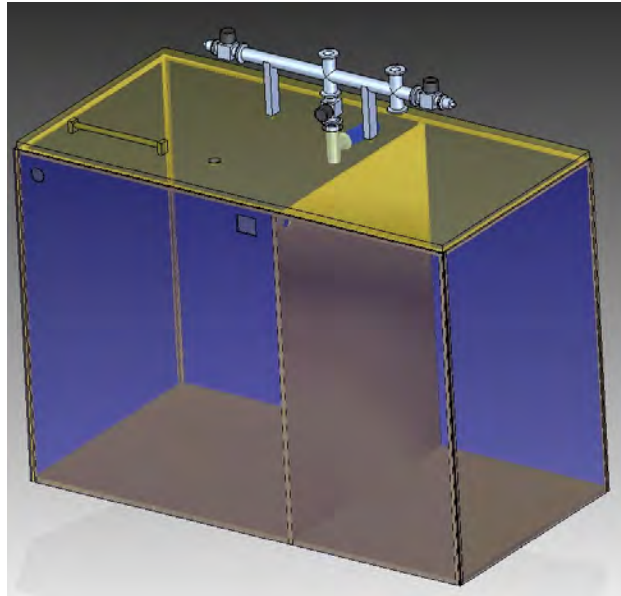


Figura B.10 Ensamble del equipo completo.



Figura B.11 Encapsulador de muestras manufacturado.



Figura B.12 Compartimiento para los tanques que usará el soplete.

El funcionamiento del equipo consiste en que la muestra se introduce en un tubo de cuarzo, éste se conecta al equipo y se procede a realizar vacío. Posteriormente se introduce un gas inerte y se procede a fundir el tubo de cuarzo con el soplete. Debido a que se trabaja con un soplete de oxiacetileno la temperatura de trabajo puede llegar a estar arriba de los 3000 °C, por lo que no hay ningún inconveniente para fundir el cuarzo. El equipo se ajusta a las necesidades que se presenten, ya que también se pueden fundir otros elementos como el vidrio. Además los diámetros de los tubos pueden variar, desde muy pequeños hasta varios centímetros. La ventaja de este equipo es que permite encapsular las muestras en gas inerte, lo que evita que se oxiden al ser sometidas a tratamientos térmicos.

La característica principal de fabricar los equipos, en vez de comprarlos, es la ventaja de poder aplicar la ingeniería a favor de la institución, así como de reducir considerablemente los costos. Con lo presentado en esta sección se mejoró la infraestructura del IIM, además de que esto demuestra la capacidad de poder realizar nuestra propia tecnología.

REFERENCIAS

- [1] Paper of Seminar of Materials Science Division. *Metallic Glasses*. September 18-19 (1976). American Society of Metals. 348p.
- [2] Duwez P. *A typical example of metastability: Metallic glasses*. J. Vac. Sci. Technol. B1 (2) (1983) 218-221.
- [3] B. P. Escuer. *Microstructural characterization and modeling in primary crystallization*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona. 2007.
- [4] M. Fernández C. *PROCESOS DE IMANACIÓN EN MATERIALES AMORFOS LOCALMENTE TRATADOS*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 2002.
- [5] Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. *New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure*. J. Appl. Phys. 64 (10) (1988) 6044-6046.
- [6] Carl C. Koch, et al. *Structural Nanocrystalline Materials*. Cambridge University Press. U. S. A. 2007. 364p.
- [7] D. Callister W. Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Vol. 1. Reverté. México. 2007. 788p.
- [8] R. Askeland D. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales 3ed*. International Thompson Editores. México. 1998. 788p.
- [9] F. Smith W., Hashemi J. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales 4ed*. McGraw Hill. México. 2006. 1036p.
- [10] I. Gusev A., A. Rempel A. *Nanocrystalline Materials*. Cambridge International Science Publishing. 2004. 346p.
- [11] Anantharaman T. R (editor). *Metallic Glasses Production, Properties and Applications*. Trans Tech SA. Netherlands. 1984. 302p.
- [12] Cullity B. D., *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley. U.S.A. 1956. 514p.
- [13] E. Brown M. (editor). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Elsevier.

- Amsterdam. The Netherlands. 1998. 691p.
- [14] Zallen R. *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons. U. S. A. 1998. 304p.
- [15] Abrosimova G. E. *Evolution of the structure of amorphous alloys*. Physics-Uspekhi. 54 (12) (2011) 1227-1242.
- [16] A. V. Julio C. *Propiedades Mecánicas de las Aleaciones Intermetálicas Nanoestructuradas Al₃Ti-X, donde X = Fe, Cr, Mn*. Tesis de Maestría en Ciencias (Materiales). Instituto Politécnico Nacional. México. 2005.
- [17] B. R. María J. *Obtención y propiedades magnéticas de amorfos metálicos en polvo*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 2002.
- [18] Universidad Politécnica de Cataluña. Página web disponible en:
<http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/8245?locale=es>.
- [19] P. L. Gabriela. *Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO₂ y Fe/SiO₂*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba. 2008.
- [20] Elliot S. R. *Physics of amorphous materials*. Longman Group Limited. New York. U. S. A. 1983. 386p.
- [21] Springer Images. Página web disponible en:
http://www.springerimages.com/Images/MaterialScience/1-10.1007_sl1663-008-9158-2-0.
- [22] A. G. Juan M. *Propiedades magnéticas y magnetoelásticas de aleaciones amorfas y nanocristalinas ricas en hierro*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 2000.
- [23] H. Steen P. *Fluid Mechanics of Spin Casting of Metals*. Annu. Rev. Fluid Mechanics. 29 (1997) 373-397.
- [24] Sheng G., Yong L. *Estimation of critical cooling rates for formation of amorphous alloys from critical sizes*. Journal of Non-Crystalline Solids. 358 (2012) 2753-2758.
- [25] H. Lienhard J. (IV), Lienhard J. H (V). *A Heat Transfer Textbook 3ed*. Phlogiston Press. Cambridge, Massachusetts. U.S.A. 2008.749p.
- [26] Cardarelli F. *Materials Handbook 2ed*. Springer-Verlag. London Limited. 2008.

- 1340p.
- [27] Nishi T., et al. *Thermal Conductivities of Molten Iron, Cobalt, and Nickel by Laser Flash Method*. Metallurgical and materials transactions A. 34A (2003) 2801-2807.
- [28] G. H. Monica M. *Producción y Caracterización de Aleaciones Amorfas Magnéticamente Blandas en Forma de Cintas de CoFeBSi y FeBSi*. Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
- [29] G. del M. y S. Montserrat. *Propiedades magnéticas de materiales nanoestructurados: vidrios metálicos recristalizados y partículas pequeñas de hexaferrita*. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 1991.
- [30] E. McHenry M., A. Willard M., E. Laughlin D. *Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets*. Progress in Materials Science. 44 (1999) 291-433.
- [31] P. Mondal S., et al. *Influence of Annealing Conditions on Nanocrystalline and Ultra-Soft Magnetic Properties of Fe_{75.5}Cu₁Nb₁Si_{13.5}B₉ Alloy*. J. Mater. Sci. Technol. 28 (1) (2012) 21-26.
- [32] Suzuki K., Herzer G. (2006). *Soft Magnetic Nanostructures and Applications, Advanced Magnetic Nanostructures*, S. David, S. Ralph (Ed.), ISBN 10: 0-387-23316-4, Springer.
- [33] M. Akihiro, et al. *Applications of Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M=Zr, Nb) Alloys "NANOPERM"*. IEEE Transactions on Magnetics. 33 (5) (1997) 3793-3798.
- [34] Hitachi Metals, Ltd. *FINEMET Catalog 2007: FINEMET EMC Components*. Japan.
- [35] S. Chen H. *Glassy metals*. Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 353-431.
- [36] Lesz S., Nowosielski R. *Structure and physical properties of Fe-based metallic glasses with Ni and Co addition*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 48 (2) (2011) 145-152.
- [37] H. Wang W. *The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses*. Progress in Materials Science. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.07.001.
- [38] Egami T., Iwashita T., Dmowski W. *Mechanical Properties of Metallic Glasses*. Metals. 3 (2013) 77-113.

- [39] F. Hosford W. *Mechanical Behavior of Materials*. 2nd ed. Cambridge University Press. U. S. A. 2010. 419p.
- [40] R. Greer J., M. De Hosson J. Th. M. *Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect*. *Progress in Materials Science*. 56 (2011) 654-724.
- [41] J. Leamy H., S. Chen H., T. Wang T. *Plastic Flow and Fracture of Metallic Glass*. *Metallurgical transactions*. 3 (1972). 699-708.
- [42] H. Wang W., C. Dong, H. Shek C. *Bulk metallic glasses*. *Materials Science and Engineers R44* (2004) 45-89.
- [43] A. Pampillo C. *Flow and fracture in amorphous alloys*. *Journal of materials science*. 10 (1975) 1194-1227.
- [44] G. Yury (Editor). *Nanomaterials Handbook*. Talor and Francis. U. S. A. 2006.
- [45] -Y. Um C. et al. *Effect of cristal fraction on hardness in FINEMET and NANOPERM nanocomposite alloys*. *Journal of Applied Physics*. 97 (2005).
- [46] Lai-Chang Zhang (2012). *Crystallization Behavior and Control of Amorphous Alloys, Advances in Crystallization Processes*, Dr. Yitzhak Mastai (Ed.), ISBN: 978-953-51-0581-7, InTech.
- [47] B. G. Javier S. *Cristalización de Aleaciones FeCoNbB(Cu): Microestructura y Propiedades Magnéticas*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. España. 2002.
- [48] D. Ayers J., et al. *Morphology of surface crystallites on amorphous Fe₈₇Zr₇B₅Cu₁*. *Journal of materials science*. 30 (1995) 4492-4506.
- [49] S. Jaroslav, S. Peter (Editor). *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials*. Vol. 9. Springer. 2013. 484p.
- [50] E. McHenry M., et al. *The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials*. *Scripta Materialia*. 48 (2003) 881-887.
- [51] Metha N., Singh K., S. Saxena N. *Comparative analysis of thermal crystallization in Cu₅₀Ti₅₀ and Cu₅₀Zr₅₀ metallic glasses*. *Physica B*. 403 (2008.) 3928-3931.
- [52] Yan W., Kai X., Qiang L. *Comparative study of non-isothermal crystallization kinetics between Fe₈₀P₁₃C₇ bulk metallic glass and melt-spun glassy ribbon*. *Journal*

- of Alloys and Compounds. 540 (2012) 6-15.
- [53] Barman A., et al. *Comparative Studies of Different Methods for Determining Crystallization Kinetics of Metallic Glass*. Trans Indian Inst Met. 65(6) (2012) 565–570.
- [54] T. Savalia R., et al. *Study of formation of nano-quasicrystals and crystallization kinetics of Zr–Al–Ni–Cu metallic glass*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 78 (2004) 745-751.
- [55] O. Olofinjana A., S. Tan K. *Thermal de-vitrification and formation of single phase nano-crystalline structure in Fe-based metallic glass alloys*. Journal of Materials Processing Technology. 191 (2007) 377–380.
- [56] Kaloshkin S., et al. *Curie temperature behaviour at relaxation and nanocrystallization of Finemet alloys*. Journal of Alloys and Compounds. 509S (2011) S400-S403.
- [57] Wollgarten M., et al. *Decomposition and crystallization of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ and Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} metallic glasses*. Intermetallics. 12 (2004) 1251-1255.
- [58] A. Shivaee H., M. Hosseini H. R. *Advanced isoconversional kinetics of nanocrystallization in Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ alloy*. Thermochemica Acta. 494 (2009) 80–85.
- [59] V. Kaevitser E., et al. *The study of structural relaxation kinetics in amorphous alloy Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ using Curie temperature measurements*. Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 683–687.
- [60] Peña R. V. A. et al. *Nanocrystallization process in Finemet-type alloys followed by in situ Fe Mossbauer spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 23–27.
- [61] C. M. María Teresa, et al. *Crystallization kinetics and microstructure development in metallic systems*. Progress in Materials Science 47 (2002) 559–619.
- [62] Hono H., H. Ping D. *Atom probe studies of nanocrystallization of amorphous alloys*. Materials Characterization. A review article.
- [63] M. Gere J. *Mecánica de Materiales* 6ed. Thomson International. 1997. 940p.
- [64] C. Hibbeler R. *Mecánica de Materiales* 6ed. Pearson Prentice Hall. México 2006.

- 876p.
- [65] S. Pisarenko G., P. Yákovlev A., V. Matvéev V. *Manual de resistencia de materiales*. Editorial Mir Moscú. U.R.S.S. 1979. 694p.
- [66] G. Mancera G., N. Amaya E. *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. México. 2009. 97p.
- [67] D. Tilley R. J. *Crystals and crystal structures*. John Wiley & Sons. England. 2006. 255p.
- [68] Guinebretière R. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. iSTE. U.S.A. 2007. 351p.
- [69] Mahara. Página web disponible en:
<https://mahara.org/view/view.php?id=50413>.
- [70] Thomas G., J. Goringe M., *Transmission Electron Microscopy of Materials*. John Wiley & Sons. New York. USA. 1979. 388p.
- [71] Universidad de Huelva. Página web disponible en:
<http://www.uhu.es/pablo.hidalgo/docencia/tecnicas/archivos/>
- [72] S. Celej M., et al. *Differential scanning calorimetry as a tool to estimate binding parameters in multiligand binding proteins*. Anal. Biochem. 350 (2006) 277–284.
- [73] T. Patel A., P. Arun. *Study of kinetics of glass transition of metallic glasses*. J Therm Anal Calorim. 110 (2012) 567–571.
- [74] J. Coleman N., Q. M. Craig. *Modulated temperature differential scanning calorimetry: a novel approach to pharmaceutical thermal analysis*. International Journal of Pharmaceutics. 135 (1996) 13-29.
- [75] Annual Books of ASTM Standards 2000. *Metals Test Methods and Analytical Procedures*. Editorial Staff. Section three. Vol. 03.01.
- [76] Lesz S., et al. *Effect of Cu addition on the GFA, structure and properties of Fe-Co-based alloy*. Archives of Materials Science and Engineering. 55 (2012) 70-77.
- [77] L. Hu, F. Ye. *Crystallization kinetics of Ca₆₅Mg₁₅Zn₂₀ bulk metallic glass*. Journal of Alloys and Compounds. 557 (2013) 160-165.
- [78] Takeuchi A., Inoue A. *Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size*

- Difference, Heat Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element.* Materials Transactions. 46 (2005) 2817-2829.
- [79] K. Y. He., et al. *A structural investigation of a $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ nanocrystalline soft magnetic material.* Journal of Applied Physics. 75(1994) 3684-3686.
- [80] P. Rodríguez V. A. *Nanocrystallization process in Finemet-type alloys followed by in situ Fe Mössbauer spectroscopy.* Journal of Alloys and Compounds. 379 (2004) 23-27.
- [81] Mitra A., Palit S., Chatteraj I. *Crystallization and magnetic behavior of Fe-Nb-CuSi-B alloys.* Philosophical Magazine B. 77 (1998) 1681-1691.
- [82] Greneche J. M. *Nanocrystalline iron-based alloys investigated by Mössbauer spectrometry.* Hyperfine Interactions 110 (1997) 81-91.
- [83] Starke U., et al. *Structural and compositional reversible phase transitions on low-index Fe_3Si surfaces.* Europhysics Letters. 56 (2001) 822-828.
- [84] H.P. Klug and L.E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials.* Second Edition. John Wiley, 1974. 996p.