

03471



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EFFECTO DEL VANADIO EN LA CINETICA
DE CRISTALIZACION DE CINTAS AMORFAS
DEL SISTEMA FeBSi POR CALORIMETRIA
DIFERENCIAL DE BARRIDO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)**

**PRESENTA:
PATRICIA EUGENIA ALTUZAR COELLO**

DIRECTOR DE TESIS: DR. EN TR. CYCLE RAUL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARAS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

En este trabajo se investiga el efecto del vanadio en la cinética de cristalización de la aleación metálica amorfa ferromagnética:

$\text{Fe}_{80-x}\text{V}_x\text{B}_{12}\text{Si}_8$, con 0.54 y 4.15 % atómico de vanadio.

Cabe señalar que en este tesis se usará el término amorfo y el de no cristalino indistintamente.

La técnica experimental que se usa para llevar a cabo la cristalización de las aleaciones es la de calorimetría diferencial de barrido (DSC), por ser una de las técnicas más útiles para el estudio de transformaciones de fase que ocurren mediante el mecanismo de nucleación y crecimiento.

La ecuación de rapidez de transformación empleada es la de Johnson-Mehl-Avrami de la cual están asociados parámetros que son de fundamental importancia para describir la cinética de cristalización, objeto de este estudio. Los parámetros estimados son: la energía de activación efectiva, E_a , exponente de Avrami, n , y el exponente local de Avrami, n_{local} .

De la interpretación de éstos parámetros se llega a la conclusión de que el vanadio afecta la cinética de cristalización a través de un mismo mecanismo, dentro del intervalo de composición estudiada.

La tesis está organizada de la siguiente forma: el capítulo 1 presenta las características generales de las aleaciones metálicas no cristalinas, el capítulo 2 trata el tema de la cristalización en éstas aleaciones, el capítulo 3 se refiere a la cinética de cristalización, el capítulo 4 corresponde al desarrollo experimental en el cual describo: condiciones experimentales, y método que empleo, en el capítulo 5 presento los resultados y el análisis de éstos, que dan lugar a la última parte de la tesis, las conclusiones.

SIMBOLOS

A continuación se incluye la definición de los símbolos usados en este trabajo:

- Temperatura de cristalización.....T_K
- Primer pico del termograma en DSCT_{x-1}
- Segundo pico del termograma en DSC.....T_{x-2}
- Energía de activación efectiva.....E_{ef}
- Exponente de Avrami.....n
- Exponente local de Avrami.....n_{loc}
- Fracción de volumen cristalizada.....X
- Rapidez de calentamiento.....β
- Calorimetría diferencial de barrido.....DSC
- Microscopía electrónica de barrido.....MEB

INDICE

Simbolos.....	ii	
Resumen.....	iii	
CAPITULO 1		
GENERALIDADES SOBRE ALEACIONES METALICAS		
NO CRISTALINAS		
1.1 Composición.....	1	
1.2 Preparación.....	2	
1.3 Estructura.....	6	
1.4 Propiedades.....	12	
1.5 Aplicaciones.....	14	
CAPITULO 2		
CRISTALIZACION		
2.1 Nucleación.....	16	
2.2 Crecimiento.....	18	
2.3 Tipos de reacciones de cristalización.....	19	
CAPITULO 3		
CINETICA DE CRISTALIZACION		
3.1 Método de Johnson-Mehl-Avrami.....	24	
CAPITULO 4		
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....		27
CAPITULO 5		
RESULTADOS Y DISCUSION.....		36
CONCLUSIONES.....		46
REFERENCIAS.....		47

CAPITULO 1

GENERALIDADES DE ALEACIONES METALICAS NO CRISTALINAS

Introducción

Las aleaciones amorfas son materiales en estado metaestable sin orden a largo alcance, ni periodicidad en sus posiciones atómicas.

La causa de que este tipo de material resulte ser tan atractivo desde el punto de vista científico y tecnológico es por la especial combinación en sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas, además de la economía en la manufactura de éstos materiales.

1.1 Composición

Las aleaciones amorfas se agrupan en dos categorías⁽¹⁾:

a) Metal - Metal

donde el metal puede ser: metal de transición, metales alcalinotérreos, tierras raras, metales nobles.

$Zr_{35}Ni_{27}$, $Ni_{50}Nb_{40}$, $Co_{65}Al_{35}$, $Fe_{50}Nd_{50}$,

$Cu_{20}As_{20}$, $Cu_{3}As_{50}Te_{45}$

b) Metal - Metaloide

con metaloide de: B, C, Si, P

$Fe_{90}B_{20}$, $Fe_{90}B_{12}Si_8$, $Au_{61}Si_{17}$, $Pd_{60}Si_{20}$,

$Fe_{40}Co_{40}B_{20}$, $Pd_{66}Co_{12}Si_{20}$, $Pd_{75}Fe_{25}Si_{20}$, $Fe_{77}B_{14}Si_5Cr_2$

Las aleaciones amorfas con contenido de Fe, Ni o Co del orden del 80 % son ferromagnéticas.

1.2 Preparación

De las investigaciones acerca de la transición de fase líquido-sólido surgen diferentes métodos de preparación de amorfos, por lo que a continuación se describe:

1.2.1 Transición de fase líquido - sólido

Consiste en calentar el material hasta una temperatura mayor a la temperatura de fusión, T_f , punto en el que el material funde, para posteriormente enfriar hasta alcanzar una temperatura menor a la temperatura de transición vítrea, T_g , y el material solidifique al estado amorfo o cristalino. (Fig.1)

Existe una estrategia para la vitrificación del material, y ésta consiste en enfriar lo suficientemente rápido para evitar que se formen centros de nucleación y el material cristalice. (2)

1.2.2 Técnicas de preparación

a) Técnica del inyector de Duwez.

La primera técnica para la preparación de amorfos fué la técnica del inyector de Duwez, donde pequeñas gotitas de líquido son aceleradas y proyectadas sobre una superficie fría. Posteriormente, la superficie de enfriamiento se modificó en dos discos de cobre en rápido movimiento. Sólo pequeñas muestras se pueden producir con éstos dos métodos. (3)

b) Técnica de enfriamiento de vapor.

Otra técnica llamada de enfriamiento de vapor produce películas delgadas de unas cuantas decenas de micras. El vapor de diferentes elementos se produce a partir de filamentos en condiciones de alto vacío con el sustrato enfriado por nitrógeno líquido. (3)

c) Técnica de laminación por rotación.

La técnica de laminación por rotación es una de las más usadas para la fabricación de aleaciones amorfas tanto en la investigación como en la industria.

Se obtienen cintas geoméricamente uniformes de 2-6 mm de ancho por 30-40 μ m de espesor. No se contaminan quimicamente, durante su preparaci3n por oxidaci3n o por impurezas. Adem3s son homog3neas en su composici3n y sus propiedades son reproducibles(2).

La t3cnica consiste en lo siguiente: la aleaci3n se funde en un inyector de cuarzo por efecto del calor generado en un horno de inducci3n. Se aplica presi3n al tubo de cuarzo mediante un gas inerte como el helio y la aleaci3n sale en forma de chorro para depositarse sobre la superficie de un cilindro de cobre giratorio. El cilindro de cobre gira a 3000 revoluciones por minuto, dando lugar a una rapidez de enfriamiento de 10^4 grados por segundo. (Fig.2)

El diametro del orificio del inyector es del orden de 1 mm y la velocidad tangencial del sustrato es de 10 a 50 m/s. Para aumentar el espesor de la cinta y su anchura basta con aumentar la presi3n de eyecci3n del sustrato y el grado de inclinaci3n del inyector. La rapidez de enfriamiento cambia simplemente variando la velocidad de giro del cilindro(3).

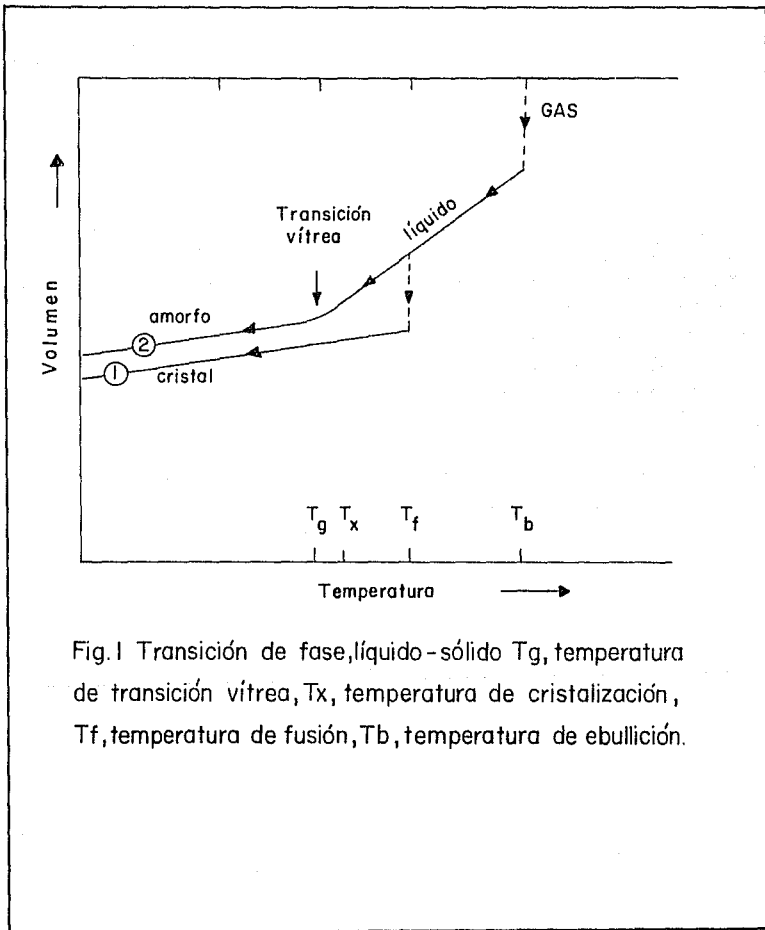


Fig.1 Transición de fase,líquido-sólido T_g , temperatura de transición vítrea, T_x , temperatura de cristalización, T_f , temperatura de fusión, T_b , temperatura de ebullición.

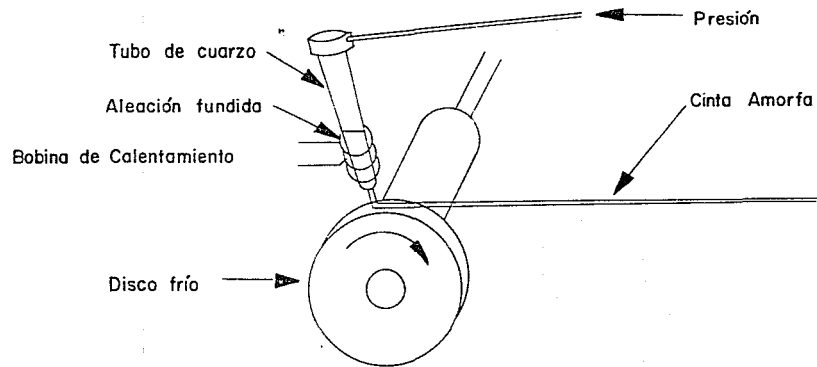


Fig.2 Técnica de laminación por rotación

1.3 Estructura

La mayor parte de las investigaciones en aleaciones metálicas no cristalinas, acerca de la distribución de los átomos en los materiales, ha sido teórico y se orienta a proponer modelos que posteriormente puedan ser verificados experimentalmente⁽³⁾.

a) Modelo de microcristales

Consiste de pequeñas regiones con orden a corto alcance, llamados microcristales (≈ 100 átomos), embebidos en una matriz no cristalina. (Fig.3)

b) Modelo topológico o de empaquetamiento denso al azar de esferas duras.

Corresponde al modelo original de Bernal, (1959)⁽⁴⁾, para metales líquidos monoatómicos. Este modelo es el resultado del empaquetamiento de esferas duras para formar sólo orden a corto alcance. La unidad básica es el de un tetraedro en donde a cada arista se le asocia una esfera, cuidando que la estructura resultante sea lo más compacta posible. (Fig.4a y 4b)

c) Modelo poliédrico.

En este modelo los átomos se unen entre sí alrededor de uno solo, formando capas esféricas. (Fig.5)

d) Modelo del prisma trigonal.

Pannisod y Bakoni, (1983)⁽⁵⁾, han demostrado que el espectro de difracción de rayos X para el sistema amorfo Ni-B con contenido de B del 18 al 40%, es consistente con un modelo en el cual la unidad básica es un prisma trigonal de 9 átomos, con el átomo de Boro al centro del prisma. La estructura es similar a la cristalina en periodicidad pero sólo en un dominio de 1-2 nm⁽⁶⁾ (Fig.6)

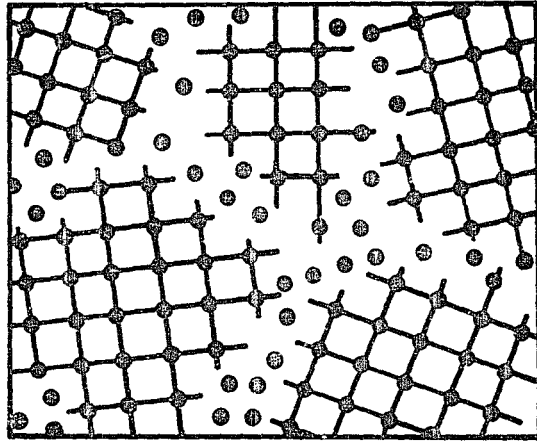


Fig. 3 Modelo de microcristales

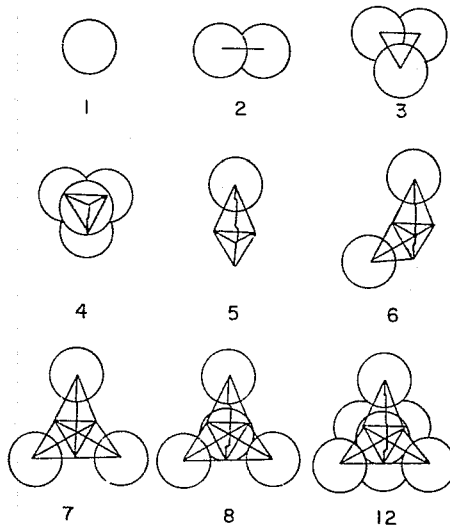
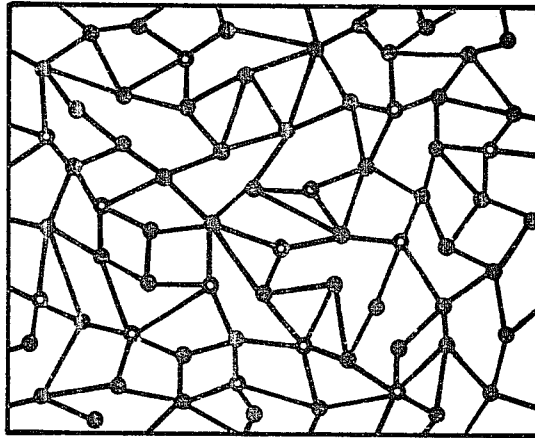


Fig.4a Modelo topológico



4b. Modelo topológico

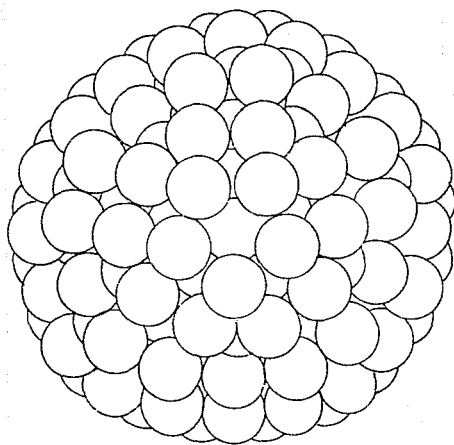


Fig.5 Modelo poliédrico

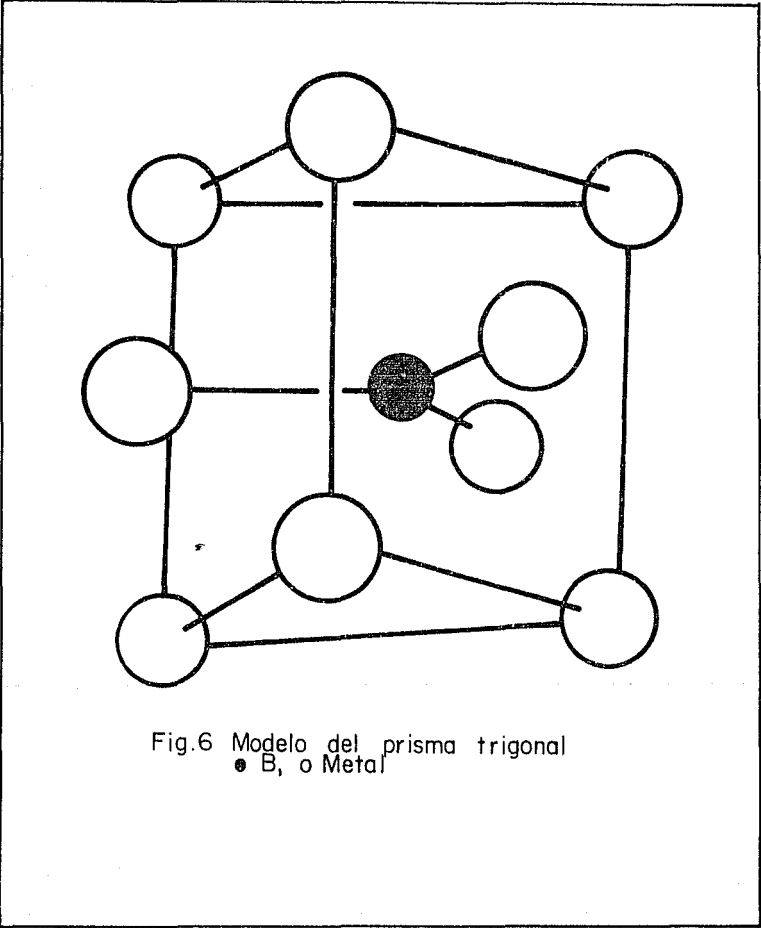


Fig.6 Modelo del prisma trigonal
● B, o Metal

1.4 Propiedades.

a) Propiedades magnéticas:

Una particular conveniencia de los amorfos metálicos es su versatilidad como materiales magnéticos basada en la ausencia de anisotropía magnetocristalina, y de defectos estructurales tales como frontera de grano y dislocaciones.

Las propiedades magnéticas fundamentales de las aleaciones amorfas son la inducción de saturación, B_s , la constante de magnetostricción, χ_s , y la temperatura de Curie, T_c .(6)

Inducción de saturación, B_s :

En general, el valor máximo de inducción magnética, B_s , lo tienen las aleaciones amorfas ricas en Hierro respecto a las de Co y Ni. La adición de elementos no magnéticos tales como Mo, Nb, Zr, Ti o Cr disminuye B_s de 0.03 a 0.1 T/ % atómico.

Constante de magnetostricción, χ_s :

La segunda propiedad fundamental determinada por la composición de la aleación es la deformación a lo largo del eje de magnetización llamada constante de magnetostricción, χ_s , la cual es isotrópica en el estado amorfo.

Para las aleaciones ricas en Hierro, χ_s es positiva, mientras que para las aleaciones ricas en cobalto, χ_s tiene signo negativo.

Temperatura de Curie, T_c :

La temperatura a la cual el material deja de ser magnético o temperatura de Curie, T_c , de aleaciones amorfas se afecta tanto por el contenido de metal como por el de metaloide.

Para las aleaciones de hierro con bajo contenido de metaloide y alto en hierro, se observa disminución anómala en T_c .

Anisotropía magnética:

Como en los amorfos no existe un eje de magnetización preferente, la dirección de la magnetización se puede cambiar fácilmente mediante energía térmica, lo que da lugar a baja anisotropía magnética.

Las aleaciones ricas en Fe tienen propiedades de material magnético blando, mientras las aleaciones ricas en Ni sus propiedades son de material magnético duro. Ambos poseen alta inducción magnética y baja fuerza coercitiva.

b) Propiedades eléctricas:

* Alta resistividad eléctrica
Resultado del desorden estructural

* Propiedades de alta frecuencia.

Las propiedades de alta frecuencia ($f > 50\text{kHz}$) se han atribuido a la presencia de un pequeño número de cristalitos en la matriz amorfa ($\approx 2\%$). La cantidad de cristalitos y su naturaleza son dos factores a controlar para favorecer esta propiedad.

c) Propiedades mecánicas:

* Alto límite de elasticidad.

Las aleaciones amorfas basadas en Fe-Ni y Co cuentan con un límite de elasticidad de 2000 a 2500 N/mm². El valor típico para el módulo de Young es de 150 kN/mm². Lo que significa que pueden someterse 4 o 5 veces más en tensión y esfuerzo elástico sin deformación plástica, respecto al material cristalino del mismo tipo.

* Alta dureza.

* Alto límite a la fatiga

* Alta ductilidad

d) Propiedades químicas:

* Alta resistencia a la corrosión.

A consecuencia de la ausencia de fronteras de grano, dislocaciones o fallas. La resistencia a la corrosión de aleaciones amorfas metal-metaloides aumenta al añadir un segundo metal, en particular el cromo es muy efectivo. (2)

1.5 Aplicaciones.

Transformadores eléctricos:

Los amorfos metálicos de hierro son muy útiles como núcleos de transformadores eléctricos ya que las pérdidas por inversión en la dirección de magnetización son menores respecto al Fe-3%Si, del orden del 40%, lo cual genera mayor eficiencia.

Dispositivos de pulsos eléctricos:

Los amorfos de hierro ofrecen una importante reducción en pérdida de pulsos en el intervalo de amplitud de pulso de 1-10 μ s y mayor eficiencia aún para pulsos de 0 a 0.05 μ s si el espesor de la cinta es de 15 μ m.

Motores eléctricos:

La pérdida por corriente se reduce hasta en un 90% con respecto a la de los motores convencionales. Sin embargo una de las limitaciones es el espesor de la cinta y su dureza.

Sensores de cantidades no eléctricas:

Los amorfos metálicos dan un nuevo impulso al desarrollo de sensores operados bajo el mismo principio magneto-elásticos y además con la ventaja de requerir unos cuantos gramos del material amorfo. Comprende una gran variedad de dispositivos usados para detección y/o medidas de cantidades como son: desplazamiento, distancia, presión, fuerza, velocidad angular, calor, etc.

Cabezas magnéticas de audio y video:

Esta aplicación ya ha sido introducida comercialmente. Requieren de una combinación de propiedades electromagnéticas y mecánicas, como: alta permeabilidad magnética, alta inducción de saturación, baja magnetostricción, alta dureza mecánica. Los amorfos basados en Co son ideales como cabezas magnéticas.

Pantallas magnéticas:

Para una pantalla efectiva, la permeabilidad magnética deberá ser tan alta como sea posible. Los amorfos metálicos, especialmente los que presentan baja magnetostricción, son muy útiles para este propósito. Además de su alta permeabilidad ($\mu_{max} = 600000$ para vitrovac 6025), éstos materiales pueden deformarse mecánicamente durante la fabricación y el servicio, sin deterioro de sus propiedades magnéticas. (6)

CAPITULO 2

CRISTALIZACION DE AMORFOS

La cristalización en aleaciones metálicas no cristalinas pertenece al tipo de reacción heterogénea que procede mediante los mecanismos de nucleación y crecimiento.

2.1 Nucleación.

Hay dos tipos de nucleación: la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea.

Nucleación homogénea: es la que tiene lugar en un material homogéneo perfecto, tal como un líquido puro, en donde la nueva fase se forma uniformemente en todo el volumen de la matriz.

Mientras que la nucleación heterogénea ocurre en imperfecciones, regiones severamente deformadas y otras discontinuidades de la matriz como la frontera de grano o dislocación, los que corresponden a regiones altamente energéticas. (2)

La teoría clásica de la nucleación en un sistema de un componente establece que solamente aquellos átomos o moléculas, activados térmicamente, que alcanzan la medida crítica, r^* , para constituirse en núcleos, serán capaces de crecer espontáneamente, con la reducción correspondiente en el cambio de energía libre.

2.1.1 Teoría clásica de la nucleación

La teoría clásica de la nucleación se formula en términos de la nucleación homogénea según Volmer y Weber en 1925 (3).

Esta teoría establece que para la formación del núcleo existe una barrera energética igual al cambio en la energía libre total, G_T .

Si se supone una partícula esférica de radio, r , se tiene la siguiente expresión:

$$G_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

de donde el primer término representa el cambio negativo de la energía libre de volumen, resultado de la formación del volumen de una fase más estable. El segundo término expresa el cambio positivo de energía libre superficial (tensión superficial, γ), como consecuencia del efecto superficial entre la matriz y la nueva fase. (Fig.7)

Debido a fluctuaciones térmicas, se forma una distribución de tamaños de aglomerados de átomos, que ganan o pierden átomos continuamente.

El fenómeno de nucleación se presenta cuando uno de éstos aglomerados gana más átomos de los que pierde (crece) y alcanza el radio de tamaño crítico, r^* , lo que dá lugar al núcleo de la nueva fase y un máximo en el cambio de energía libre total.

Las partículas subcríticas, $r < r^*$, se denominan embryos, mientras que en el caso opuesto, $r > r^*$ se tienen núcleos. El valor de r^* se encuentra derivando la ecuación (1)

$$r^* = - 2\gamma / \Delta G_v \quad (2)$$

El cambio de energía libre para formar un núcleo de radio crítico, G^* , se encuentra sustituyendo en la misma ecuación el valor de r^* :

$$G^* = 16\pi\gamma^3 / (3\Delta G_v)^2 \quad (3)$$

Las implicaciones de ésta teoría son las siguientes: si el volumen de las partículas disminuye, el término de superficie predomina sobre el término de volumen y las partículas tenderán a disolverse. En cambio, si la energía superficial disminuye, el término de volumen predomina y se formarán más y más núcleos en un volumen y tiempo dado. (7)

La teoría acerca de la nucleación heterogénea no se ha hecho aún, sin embargo se puede relacionar con el caso de la nucleación homogénea satisfactoriamente.

Rapidez de nucleación.

La rapidez de nucleación, C_N , se define como el número de núcleos formados por unidad de tiempo en una unidad de volumen de la matriz.

En aleaciones sólidas la rapidez de nucleación, C_N , es proporcional a:

$$C_N = \exp(-E_D / RT) \quad (4)$$

donde E_D es la energía de activación por difusión, R es la constante universal de los gases y T la temperatura de transformación.

De tal manera, que si la temperatura de transformación, T , crece, la energía de activación, E_D , crece también hasta alcanzar un máximo en la rapidez de nucleación.⁽¹⁹⁾

2.2 Crecimiento del núcleo

En los sólidos el crecimiento está controlado por difusión en el volumen (el transporte de masa) o por la reacción en la frontera de grano.⁽¹⁹⁾

La rapidez de crecimiento del núcleo, C_G , es proporcional a la siguiente expresión:

$$C_G = C_G \exp(-E_G / RT) \quad (5)$$

donde E_G es la energía de activación para el crecimiento.

a) Crecimiento controlado por difusión

Se ha encontrado en reacciones de cristalización donde el gradiente de concentración es muy grande, como es el caso de la reacción de cristalización primaria.

b) Crecimiento controlado por la reacción en la frontera de grano.

Presente en reacciones de cristalización que no implican cambio de composición o bien el gradiente de concentración es tan pequeño que los átomos avanzan en condiciones de estado estacionario.

Ocurre en la reacción de cristalización polimórfica donde tiene lugar la ruptura de grandes áreas de una fase inicial para formar otro arreglo cristalográfico.

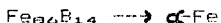
También se da en una transformación cooperativa hacia dos fases de cristalización que implican difusión a largo alcance, de tal forma que la composición promedio en la frontera de grano sea la misma, como es el caso de la cristalización eutéctica.

2.3 Tipos de cristalización en amorfos metálicos

Herold y Koster, (1978)⁽¹¹⁾, resumen los tipos de reacciones de cristalización como: primaria, polimórfica y eutéctica.

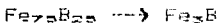
a) Cristalización primaria.

El crecimiento en esta reacción está controlado por difusión, por lo que la fase de cristalización que se forma deberá tener una composición diferente a la matriz.



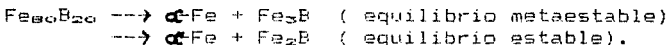
b) Cristalización polimórfica.

El crecimiento está controlado por reacción en la frontera de grano, por tanto la fase de cristalización que se forma tendrá la misma composición que la matriz. Esta reacción ocurre solamente en intervalos de concentración cercanos al elemento puro.



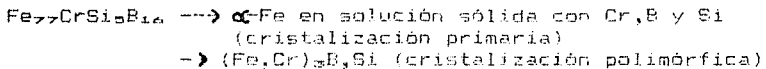
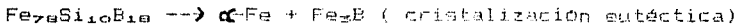
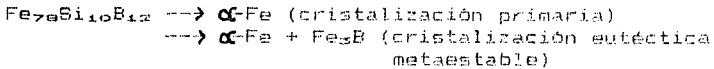
c) Cristalización eutéctica.

El crecimiento está controlado por reacción en la frontera de grano, formandose dos fases de cristalización en forma simultánea. Esta reacción es más lenta que la polimórfica.



Para obtener una representación esquemática de las reacciones de cristalización, ha sido muy útil el siguiente diagrama hipotético de energía libre en función de la composición. (Fig. 8)

La mayoría de los amorfos metálicos cristalizan en dos o más distintas reacciones, por ejemplo:



Hay otros tipos de cristalización denominados: cristalización superficial y la que ocurre durante la preparación de las cintas amorfas llamada cristalización preferente.

Cristalización superficial.

Se ha observado que aún a temperaturas muy por debajo de cualquier evento de cristalización, está presente α -Fe en amorfos metálicos ricos en Hierro, si el contenido del metaloide está por encima del 25%.

Cristalización preferente durante la preparación de la cinta amorfa.

Algunos amorfos metálicos presentan cristalización preferente del lado que estuvo en contacto con la rueda de enfriamiento durante su preparación por el método de laminación por rotación. La nucleación de la fase cristalina parece ser sensible al parámetro de enfriamiento y a cierta predisposición a la nucleación por efecto de la composición.

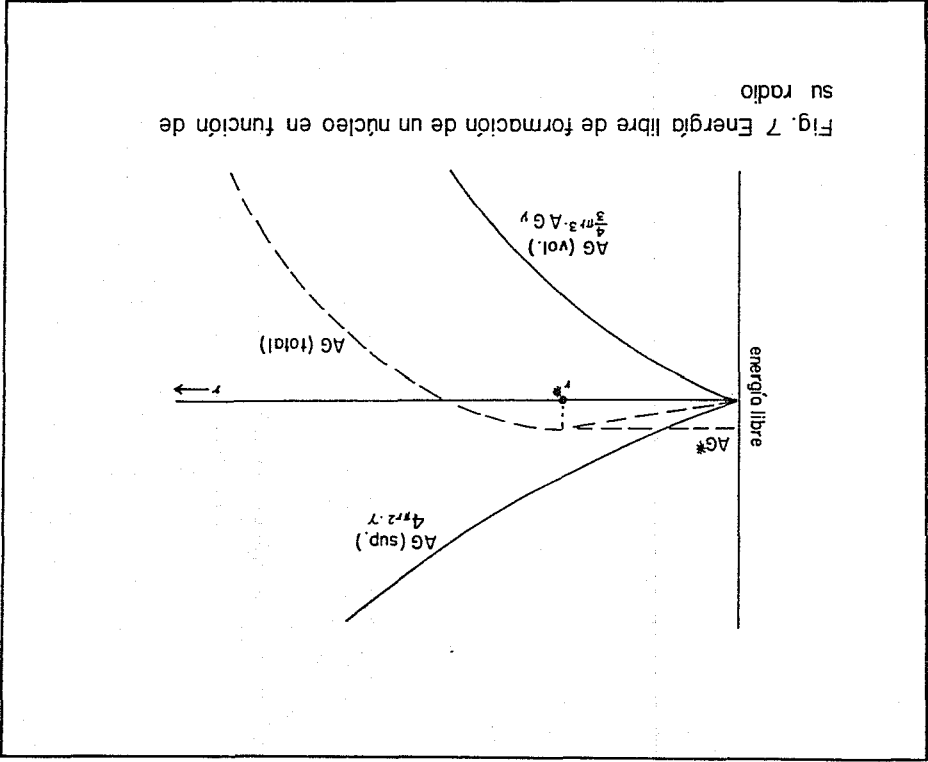


Fig. 7 Energía libre de formación de un núcleo en función de su radio

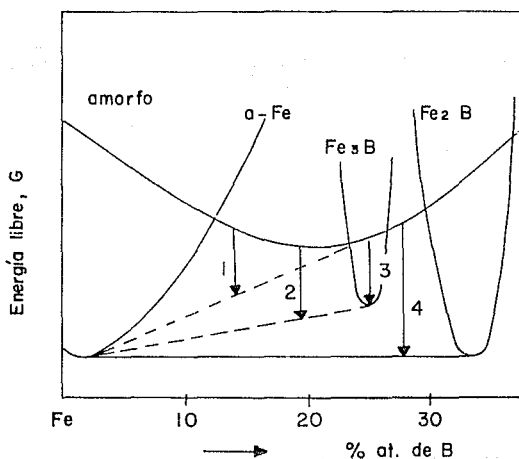
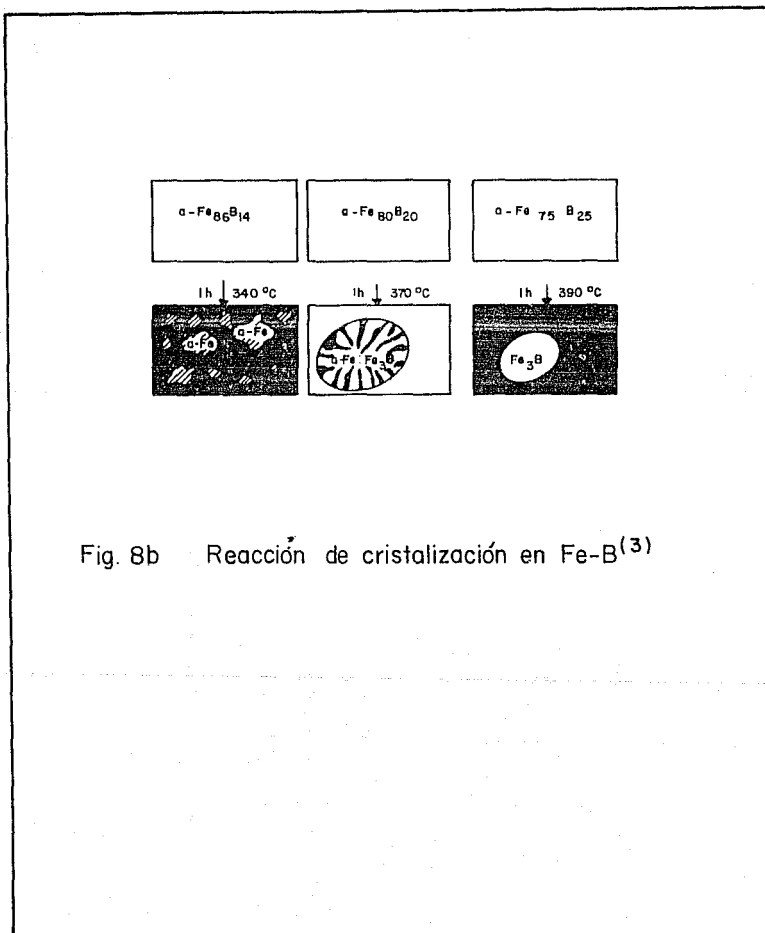


Fig. 8a Diagrama hipotético de la energía libre para la aleación Fe-B en función del % de Boro.⁽³⁾

Las siguientes reacciones de cristalización pueden ocurrir:

- 1) cristalización primaria de α -Fe: (meta estable)
- 2) cristalización eutéctica de α -Fe + Fe₃B; (meta estable)
- 2) cristalización polimórfica de Fe₃B; (meta estable)
- 4) cristalización eutéctica de α -Fe + Fe₂B (estable)



CAPITULO 3

CINETICA DE CRISTALIZACION

3.1 Método de Jonson-Mehl-Avrami:

Uno de los legados del trabajo de Johnson, Mehl y Avrami^(1,2) en cuanto a la cinética de transformación de fase que ocurre mediante el mecanismo de nucleación y crecimiento bajo condiciones isotérmicas es la ecuación de transformación de Johnson-Mehl-Avrami^(1,3):

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

En esta ecuación, x , es la fracción de volumen transformado, t , es el tiempo, n , es el exponente de Avrami que depende del mecanismo de nucleación y crecimiento, y K es una constante de rapidez que depende de la temperatura y se representa por la expresión de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \quad (7)$$

donde, K_0 , es el factor de frecuencia, E , es la energía de activación de transformación, T , es la temperatura de transformación y R , la constante universal de los gases.

3.1.1 Determinación del exponente de Avrami, n .

La rapidez de transformación isotérmica, dx/dt , se encuentra por la primera derivada de x respecto al tiempo en la ecuación (6).

$$dx/dt = Knt^{n-1}\exp(-Kt^n) \quad (8)$$

$$dx/dt = Knt^{n-1}(1-x) \quad (9)$$

Alternativamente, para condiciones isotérmicas, la ecuación de Avrami se puede reorganizar a la forma:

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln K + n \ln t \quad (10)$$

De la cual se obtiene el exponente de Avrami, n , si hay correlación lineal entre:

$$\ln(-\ln(1-x)) \text{ versus } \ln t \quad (11)$$

donde la pendiente es igual a n .

Se puede demostrar⁽¹⁴⁾, que n se descompone en:

$$n = a + bp \quad (11a)$$

a , se refiere a la rapidez de nucleación:

$a=1$, rapidez de nucleación constante (por la ausencia de núcleos).

$a=0$, rapidez de nucleación cero (núcleos preexistentes).

$0 < a < 1$, la rapidez de nucleación disminuye.

$a > 1$, la rapidez en la nucleación aumenta.

b , representa la dimensionalidad del crecimiento:

$b=1$, crecimiento unidimensional (agujas).

$b=2$, crecimiento bidimensional (discos).

$b=3$, crecimiento tridimensional (esferas).

p , define el mecanismo de crecimiento:

$p=0.5$, crecimiento controlado por difusión.

$p=1$, crecimiento controlado por la reacción en la frontera de grano.

3.1.2 Determinación del exponente local de Avrami, n_{loc}

Calka y Radlinki⁽¹⁵⁾ proponen como una alternativa para el caso en que la expresión (11) no presente correlación lineal:

$$\ln(-\ln(1-x)) / \ln t \text{ versus } x \quad (12)$$

donde la pendiente es igual a n_{loc}

3.1.3 Determinación de la energía de activación efectiva, E_{eff}

Marseglia⁽¹³⁾ propone un método no isotérmico a partir de la expresión de Avrami(6), en donde la ecuación de rapidez se puede expresar como:

$$dx/dt = Knt^{n-1}(1-x) + t \frac{dK}{dt}(1-x) \quad (14)$$

Cuando $d^2x/dt^2 = 0$, entonces

$$d^2x/dt^2 = (Kn(n-1)t^{(n-2)} + 2nt^{(n-1)}dK/dt + tnd^2K/dt^2) \\ (1-x) - (Knt^{(n-1)} + tndK/dt)^2 (1-x) \quad (15)$$

$$(An(n-1)t^{(n-2)} + 2nt^{(n-1)}dK/dt + tnd^2K/dt^2) = \\ (Knt^{(n-1)} + tndK/dt)^2 \quad (16)$$

Si $dT/dt = r =$ rapidez de calentamiento y diferenciando K tenemos:

$dK/dt = (dK/dT)(dT/dt)$, y usando la ecuación (7)

$$dK/dt = K (E_r / RT^2) \quad (17)$$

$$d^2K/dt^2 = - 2KE_r^2/RT^3 + k(E_r/RT^2)^2 \quad (18)$$

y después de algunas manipulaciones algebraicas:

$$\ln K_0 - E/RT + n \ln T/r = 0,$$

$$\ln r/T = -E/nRT + \ln K_0/n,$$

$$d \ln(r/T) / d(1/T) = -E/nR \quad (19)$$

en donde una gráfica de $\ln(r/T)$ versus $1/T$ de correlación lineal, la pendiente será, $E/nR = E_{\text{app}}$

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la técnica de cristalización de las cintas o aleaciones metálicas no cristalinas de estudio y la metodología para obtener información sobre la cinética de cristalización.

4.1 Características físicas.

El material amorfo tiene como sistema base al FeBSi con la siguiente composición:



con $x = 0.5, 1, 3, 4.5, 6, 8, 10, 12.5, 15$ % atómico.

Sus dimensiones son de aprox. 2 mm. de ancho y 25 μm de espesor.

Las prepararon en el Laboratoire de Magnétisme et Materiaux Magnétiques Centre National de la Recherche Scientifique de Bellevue, France por R. Krishnan. La técnica de preparación fue la llamada de laminación por rotación.

4.2 Equipo.

Calorímetro diferencial de barrido (DSC).
910 Dupont Thermal Analyst con celda de referencia de aluminio.

Difractómetro de rayos X .
Siemens D 500, con radiación de $\text{CuK}\alpha$.

Microscopio electrónico de barrido (MEB)
Ortec, con cristal analizador.

4.3 Cristalización

La cristalización de las cintas se lleva a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el fin de medir la temperatura de cristalización, T_k . Es importante señalar que el valor de la temperatura de cristalización depende de la rapidez de calentamiento.

4.4 Energía de activación efectiva, E_{eff} .

El material no requirió de ninguna preparación previa al tratamiento térmico. Se pesaron de 3 a 4 mg del material y se cortó en pequeños fragmentos para introducirlos a la celda del DSC.

Según lo establece el método no isotérmico de Avrami⁽¹³⁾, es necesario medir la temperatura de cristalización a diferentes valores de rapidez de calentamiento, que en este trabajo fueron de: 5, 10, 20 y 40 K/min.

La temperatura de inicio en todo tratamiento no isotérmico, en este trabajo, es de 293K y la temperatura final de 678K.

En la Fig.(9), se muestra un termograma típico de cristalización para la cinta de composición $\text{Fe}_{77.5}\text{Vo.}_{2.5}\text{B}_{12}\text{Si}_8$, del cual se observan dos máximos, los cuales aparecen a una cierta temperatura denominada temperatura de cristalización, T_x .

En este trabajo, el 1er. máximo en el termograma se denota por T_x-1 , mientras que al segundo máximo, por T_x-2 .

Por la expresión (19), se espera una correlación lineal de $\ln r/T$ vs. $1/T$, donde la pendiente es igual a E/nR que corresponde a la energía de activación efectiva, E_{eff} .

4.5 Exponente de Avrami, n

Según el método isotérmico de Avrami, es necesario medir la fracción cristalizada, x , a diferentes intervalos de tiempo, de manera que se pueda observar desde el inicio hasta el final de la cristalización.

La temperatura de la isoterma está 40K por debajo de la temperatura de cristalización, T_x-1 , obtenida a una rapidez de calentamiento de 20K/min.

El tiempo de duración de la isoterma fué de: 0, 2, 4, 6 y 8 minutos. La rapidez de calentamiento antes y después de la isoterma fué de 40K/min.

En la Fig.(10) se presentan los termogramas obtenidos por tratamiento isotérmico en la cinta de $\text{Fe}_{77.5}\text{Vo.}_{2.5}\text{B}_{12}\text{Si}_8$.

Para conocer la fracción cristalizada, x , primero se mide el área bajo la curva por el método de triangulación, ver Fig.(11). Posteriormente, se calcula la fracción respecto al área bajo la curva del pico con $t=0$, es decir cuando no se usó ninguna isoterma.

Algunas ocasiones este pico($t=0$), se desvía fuertemente respecto a la medida de las áreas en $t=2, t=4, t=6, t=8$. En este caso es posible corregir por regresión lineal o interpolar a $t=0$, que corresponde a la ordenada al origen.

Hay que hacer notar que lo que se mide experimentalmente corresponde a la fracción que no cristalizó, es decir $(1-x)$.

Por la expresión de Avrami (10) se espera una correlación lineal de $\ln(-\ln(1-x))$ vs. $\ln t$, donde la pendiente es igual al exponente de Avrami, n .

4.6 Exponente local de Avrami, n_{loc}

Este parámetro se obtiene sólo en el caso de que el método de Avrami no resultara por no obtener correlación lineal en la expresión(11).

Calka y Radlinki, proponen obtener una gráfica de la expresión (12), en la que la pendiente, corresponderá al exponente local de Avrami, n_{loc} . La única condición es considerar solamente las fracciones de cristalización entre el intervalo de 0.3 y 0.6, para evitar resultados erróneos por la presencia de desviaciones. Estas se pueden observar fácilmente en la gráfica.

4.7 Identificación del 1er. pico en el termograma, T_x-1 .

El primer pico en el termograma (denominada en este trabajo como T_x-1), se asocia con la 1a. fase de cristalización y su identificación se lleva a cabo por difracción de rayos X.

Para favorecer la formación de la 1a. fase de cristalización, cada cinta se calentó isotérmicamente durante 3 horas.

La temperatura de la isoterma está 60K por arriba de la temperatura de cristalización, T_x-1 , obtenida a 20K/min. La rapidez de calentamiento antes de la isoterma fue de 80K/min.

En la Fig.(12), se presentan los difractogramas de las cintas: $Fe_{74.5}V_{0.5}B_{12}Si_8$, $Fe_{74}V_6B_{12}Si_8$, $Fe_{67.5}V_{12.5}B_{12}Si_8$

4.8 Microanálisis de la cinta $Fe_{77.5}V_{0.5}B_{12}Si_8$.

El microanálisis se lleva a cabo en un microscopio electrónico de barrido con cristal analizador. Se toma la misma muestra, con tratamiento isotérmico efectuado para difracción de rayos X, y se realizan varios microanálisis en los cristales. Se obtiene siempre la presencia de : Fe, V, Si. El boro no se puede detectar por éste método.

La Fig. (13) muestra uno de los espectros para la cinta con 0.5 % de vanadio.

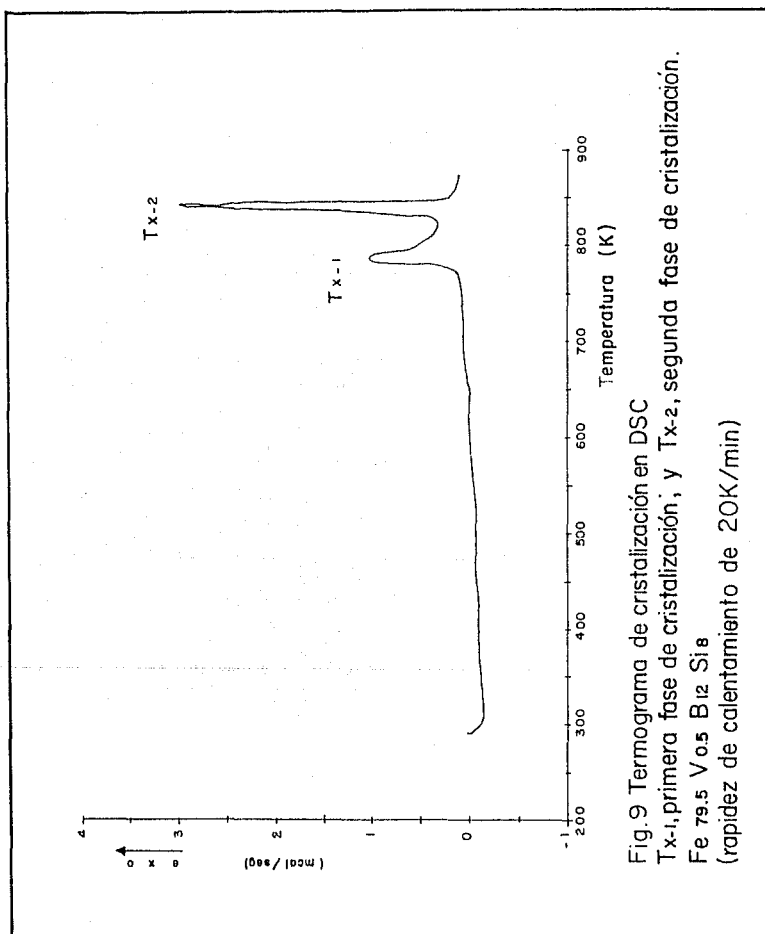
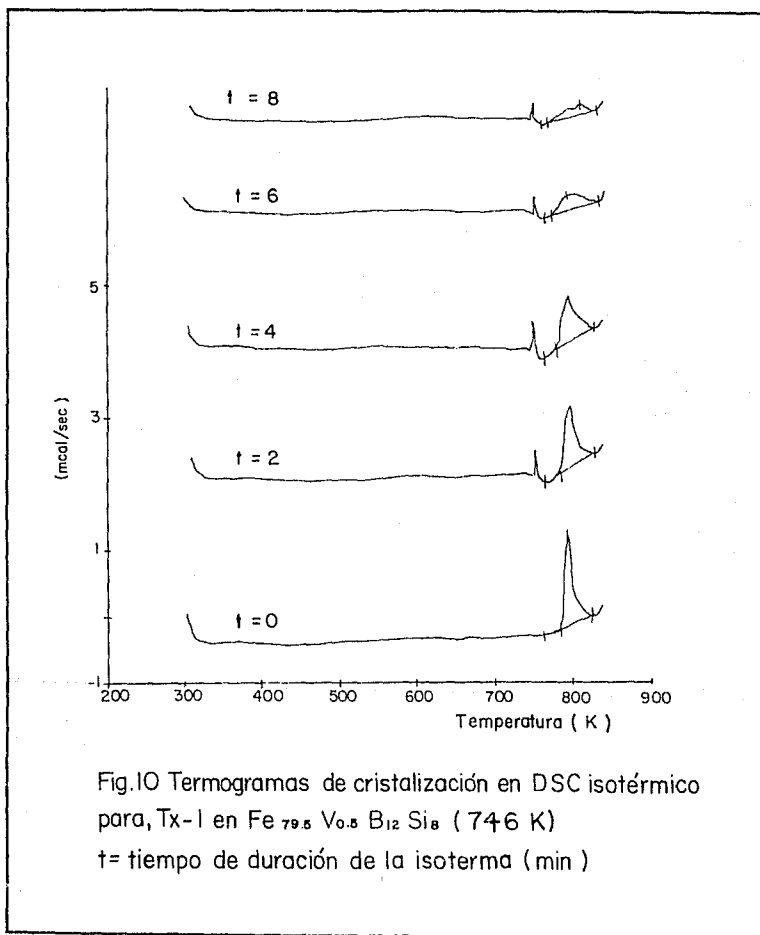


Fig. 9 Termograma de cristalización en DSC
Tx-1, primera fase de cristalización, y Tx-2, segunda fase de cristalización.
Fe 79.5 V 0.5 B 12 Si 8
(rapidez de calentamiento de 20K/min)



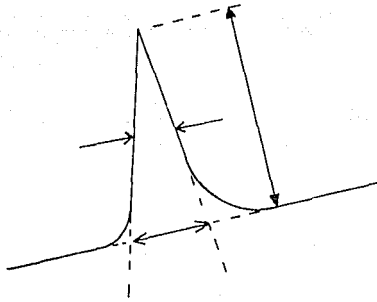
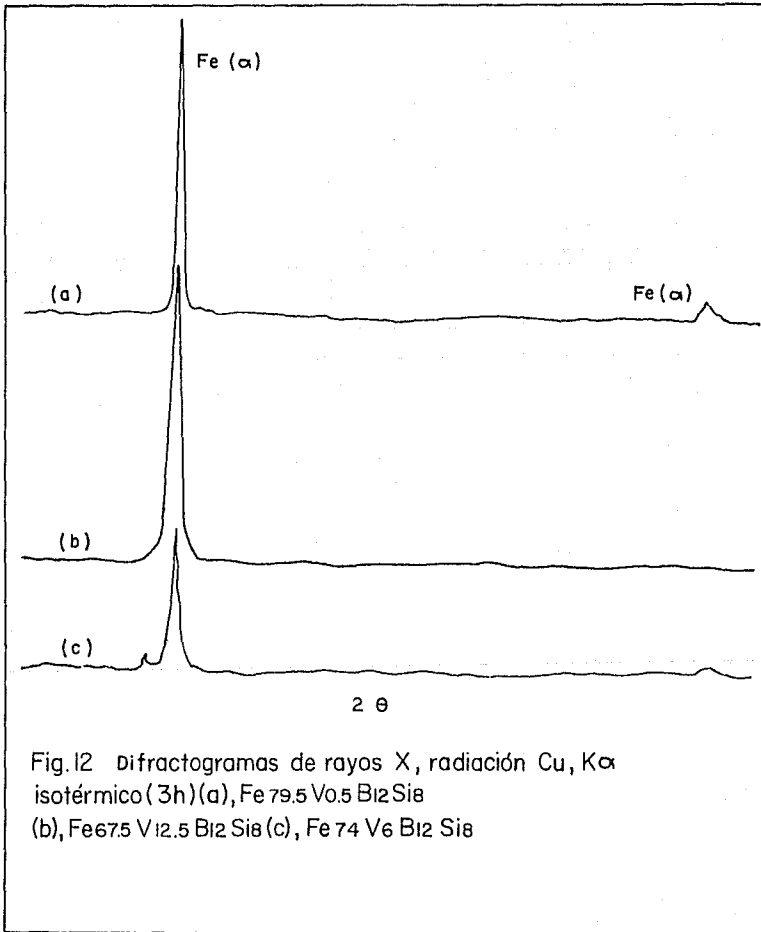
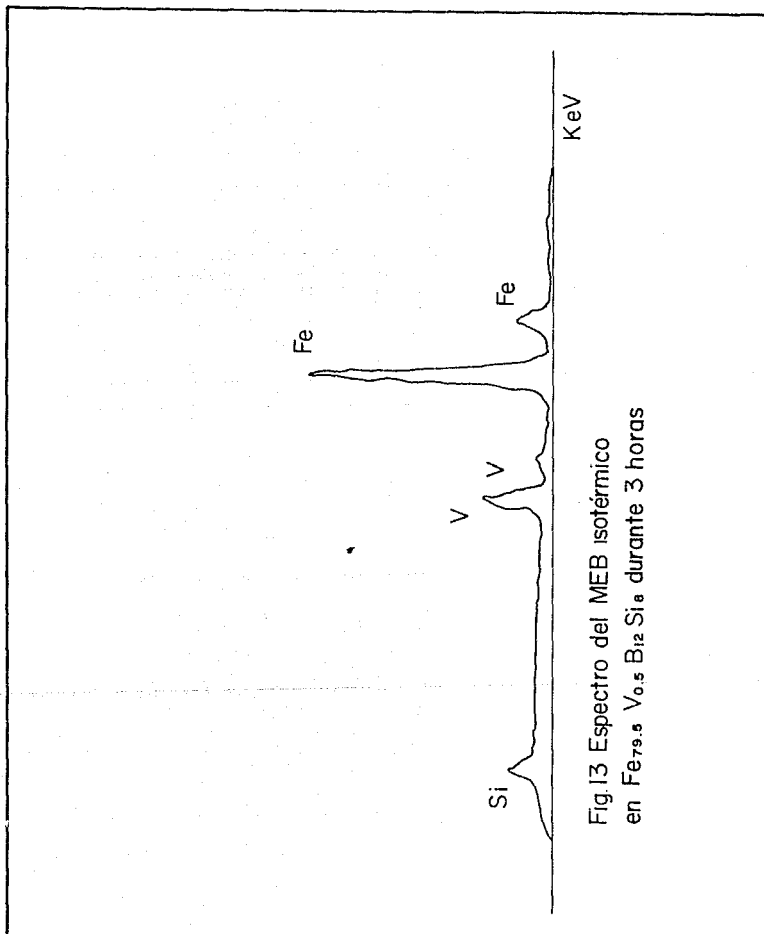


Fig. II Método de triangulación





Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Termogramas.

En los termogramas se observan dos máximos de cristalización exotérmicos, que ocurren entre los 773 y 873K. El primer máximo se interpreta como la primera fase de cristalización, T_{x-1} y el segundo máximo como la segunda fase de cristalización, T_{x-2} . Se muestran los termogramas de cristalización de las cintas amorfas estudiadas (Fig.14)

Es interesante señalar que también aparece un pequeño máximo a $T_x = 700K$ independientemente de la composición de la cinta, ver Fig.(15), el cual podría ser resultado del relajamiento de esfuerzos formados durante la preparación de la cinta. A. Nazareth⁽¹²⁾, encuentra algo similar en aleaciones amorfas del tipo $R_{20}T_{80}$, con $R = Nd, Tb$ y $T = Fe, Co$. Observa durante su cristalización, un máximo pequeño y ancho a $T = 650K$ y explica que se deba al fenómeno de relajamiento de esfuerzos, generados durante la preparación de la cinta. Esto lo comprueba, calentando la muestra durante dos minutos a $T = 600K$ y el máximo desaparece.

5.2 Temperatura de cristalización, T_{x-1} .

La temperatura de cristalización aumenta con el contenido de vanadio, (Fig.16). Lo que se interpreta como un aumento en la estabilidad térmica del material contra la cristalización.

5.3 Energía de activación efectiva, E_{a-1} .

De la expresión (19) se obtiene una correlación lineal con excelentes coeficientes de correlación, Fig.(17) Este valor representa la energía de activación que el material requiere para la formación de la primera fase de cristalización.

Se obtiene una gráfica de la energía de activación efectiva en función del contenido de vanadio, Fig.(18), de donde se observa que los valores son prácticamente del mismo orden de magnitud, $E_{a-1} = 3.67 \pm 0.3$

Esto se interpreta como una evidencia de que en todas las composiciones, la primera fase de cristalización es la misma y por tanto ocurre un mismo mecanismo de cristalización, ya que un cambio brusco en el valor de, E_{cr} , es reflejo de un cambio en el mecanismo de cristalización⁽¹⁶⁾.

5.4 Identificación de la primera fase de cristalización.

La primera fase de cristalización se identifica por difracción de rayos X como Fe(α), en: $Fe_{77.5}V_{0.5}B_{12}Si_8$, $Fe_{74}V_6B_{12}Si_8$, $Fe_{67.5}V_{12.5}B_{12}Si_8$, Fig.(12). Por otra parte, se sabe por la literatura⁽¹⁷⁾, que el Fe(α) es el resultado de la reacción de cristalización primaria con crecimiento controlado por difusión.

Del microanálisis en $Fe_{77.5}V_{0.5}B_{12}Si_8$ por microscopia de barrido, se infiere que al menos para ésta composición, Fe(α) es una solución sólida de Fe con pequeñas cantidades de V, B y Si, Fig.(13)

5.5 Exponente de Avrami, n

La Fig.(19) muestra que se obtiene buena correlación lineal de la expresión (11), de 0.9822, 0.9957 y 0.9990 para: $Fe_{77.5}V_{0.5}B_{12}Si_8$, $Fe_{74}V_6B_{12}Si_8$ y $Fe_{67.5}V_{12.5}B_{12}Si_8$ respectivamente. Los puntos al inicio de la cristalización, $x < 0.2$, no se consideran, por que presentan fuerte desviación. El exponente de Avrami es, $n = 2$

La interpretación tradicional de Christian⁽¹⁴⁾, cuando el valor de n está entre 1.5 y 2.5, es que la cristalización ocurre mediante crecimiento controlado por difusión ($p=0.5$) y la rapidez de nucleación disminuye ($a < 1$).

Por otra parte, la ecuación (11a) implica que para que se cumpla la igualdad: $a > 1$, $p=0.5$ y $b=3$, lo que resulta consistente con la interpretación anterior.

La interpretación es la siguiente: la presencia del vanadio es lo que provoca la reducción en la rapidez de nucleación, lo que repercute directamente en el número de núcleos formados, que muy probablemente serán unos cuantos. Sin embargo, el crecimiento será quien domine y finalmente se obtendrán unos cuantos cristales grandes.

5.6 Exponente local de Avrami, n_{loc}

Del método modificado de Calka⁽¹⁵⁾, se obtiene la Fig.20, resultado de la expresión(12), en la cual se observa también muy buena correlación lineal, con coeficiente de correlación de 0.9847.

Se obtiene $n_{loc} = 2$, para las cintas con contenido de vanadio de $Fe_{77.5}V_{0.5}B_{12}Si_0$, $Fe_{74}V_{6}B_{12}Si_0$, $Fe_{72}V_{8}B_{12}Si_0$ y $Fe_{47.5}V_{12.5}B_{12}Si_0$.

El hecho de obtener n_{loc} , nos permite confirmar que los valores obtenidos para n son los adecuados.

Se observa tanto en la Fig.19 como en la Fig. 20, una fuerte desviación para fracciones cristalizadas menores a 0.3 y mayores a 0.8. Lo que refleja la dificultad experimental en determinar el momento exacto tanto para el inicio de la cristalización como para el final de esta. Es por esto que se recomienda considerar solamente entre $0.3 < x < 0.6$ y así evitar desviaciones que den lugar a errores y confusiones en cuanto al valor de n y n_{loc} (16).

En síntesis:

La cristalización en $Fe_{100-x}V_xB_{12}Si_0$ se lleva a cabo entre los 750K y los 850K.

El análisis de la cinética de cristalización se hizo para el primer pico de cristalización en el termograma, Tx-1 con los siguientes resultados:

El vanadio le confiere al sistema de FeBSi estabilidad térmica en contra de la cristalización, dada la dependencia de la temperatura de cristalización, Tx-1, con el contenido de vanadio.

La primera fase de cristalización se identifica como Fe(o), la cual se sabe que se forma por cristalización primaria con crecimiento controlado por difusión.

El valor de la energía de activación resulta ser tan parecido en todas las composiciones($E_{ef}=3.67+-0.3$), que lo interpretamos como una evidencia de que ocurre el mismo mecanismo de cristalización entre 0.5 y 15 % de vanadio y que por tanto se formará la misma fase de cristalización identificada como Fe(o).

De la interpretación de n , acerca del mecanismo de cristalización, se puede decir que la presencia del vanadio provoca que la rapidez de nucleación disminuya y por tanto se formen solamente unos cuantos núcleos. Esto implica que finalmente se obtengan microestructuras con un reducido número de cristales grandes.

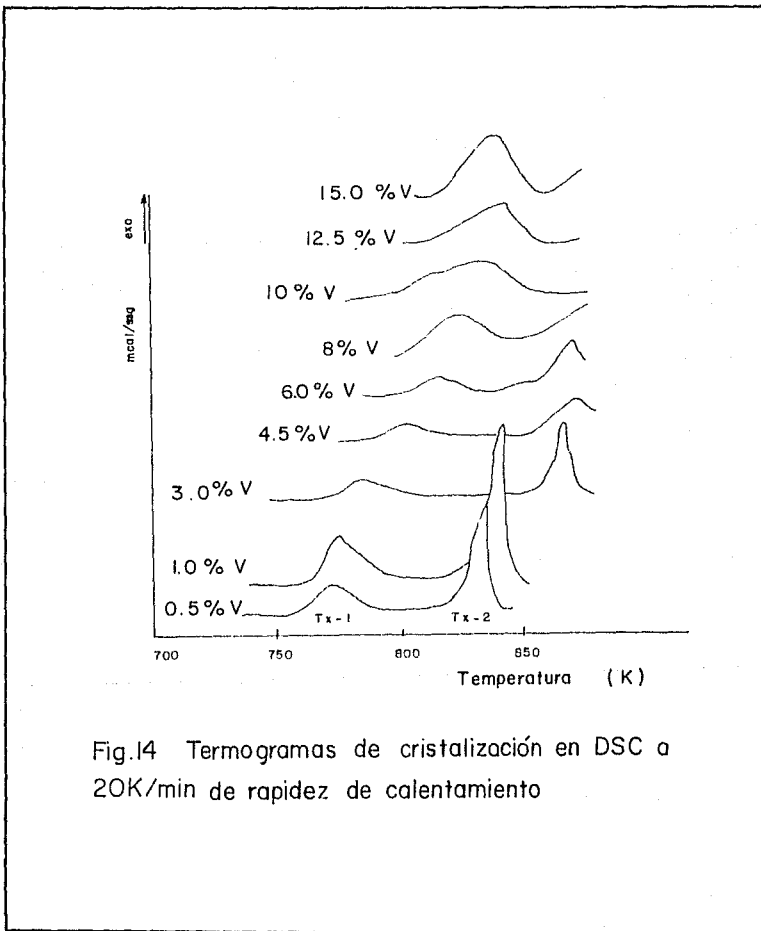


Fig.14 Termogramas de cristalización en DSC a 20K/min de rapidez de calentamiento

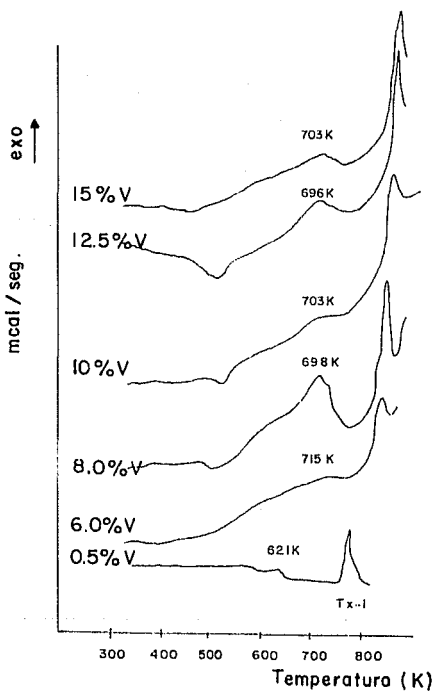
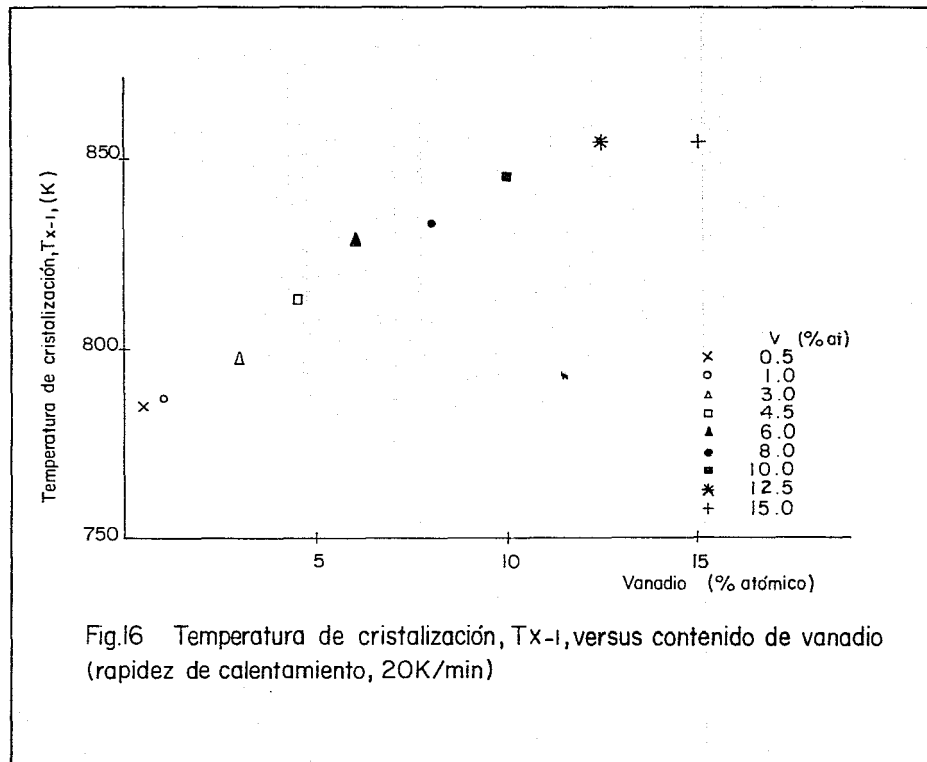
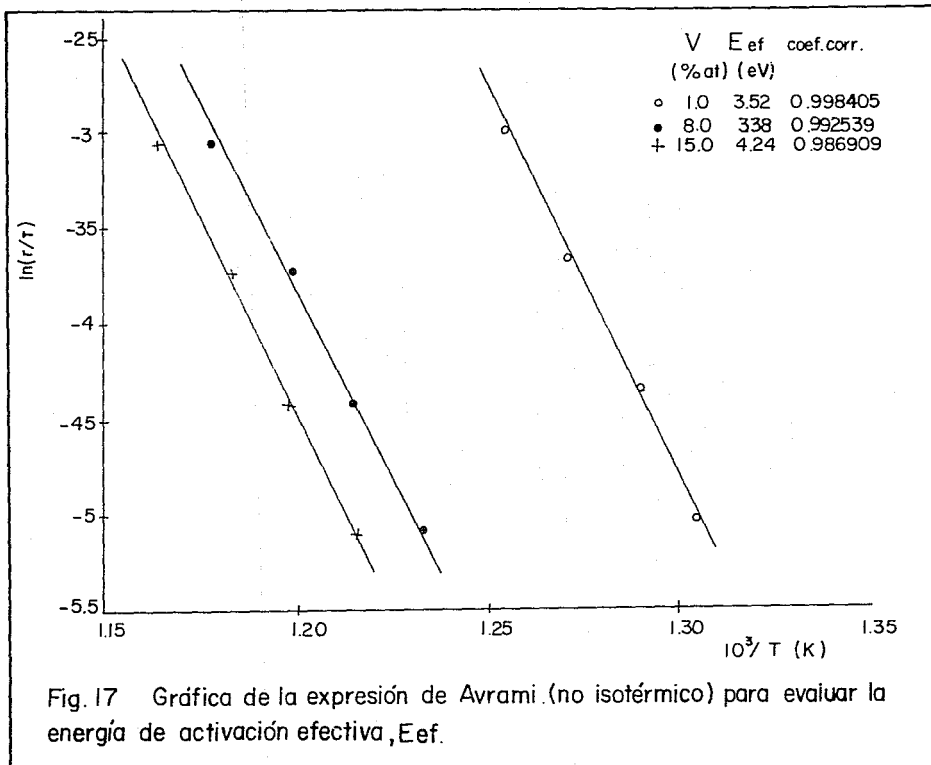


Fig. 15 Termogramas de cristalización en DSC a (20K/min) de rapidez de calentamiento





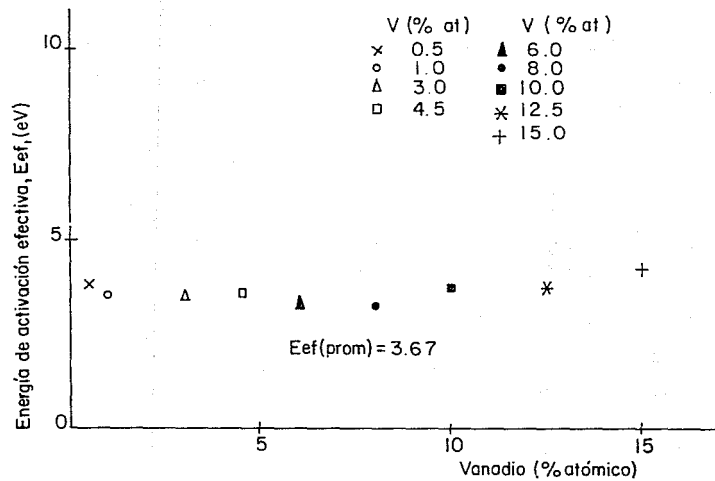
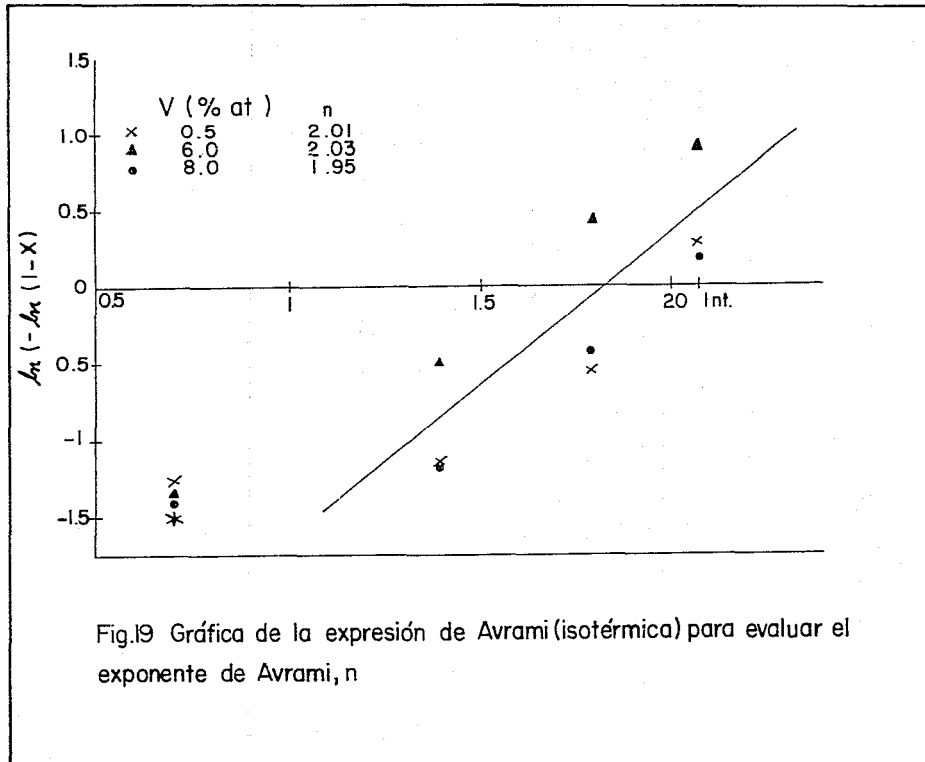


Fig.18 Energía de activación efectiva, E_{ef} , para la cristalización versus contenido de vanadio



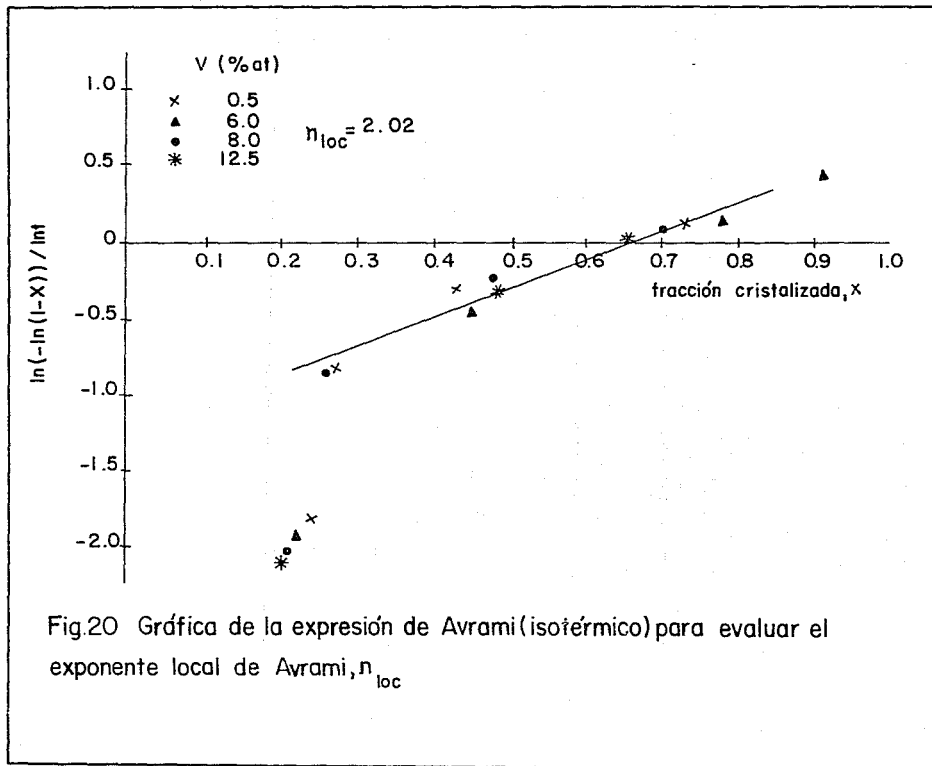


Fig.20 Gráfica de la expresión de Avrami(isotérmico)para evaluar el exponente local de Avrami, η_{loc}

CONCLUSIONES

Del estudio del efecto del vanadio en la cinética de cristalización de aleaciones metálicas no cristalinas de $\text{Fe}_{80-x}\text{V}_x\text{B}_{12}\text{Si}_8$, con $0.50 \leq x \leq 15$ % atómico, se obtienen las siguientes conclusiones:

La reacción de cristalización ocurre entre los 750K y los 850K.

El vanadio le confiere al sistema estabilidad térmica en contra de la cristalización, dada la dependencia de la temperatura de cristalización, T_x , con el contenido de vanadio.

La primera fase de cristalización, que se forma, se identifica como $\text{Fe}(\alpha)$, la cual se sabe que se forma por la reacción de cristalización primaria con crecimiento controlado por difusión.

Por las características del mecanismo de cristalización: la rapidez de nucleación disminuye con el tiempo y el crecimiento está controlado por difusión, sugeridas por n y $nloc$, se esperan microestructuras producto de la cristalización con un reducido número de cristales grandes.

Por la similitud en los valores de la energía de activación, ($E_{ef} = 3.67$), y en n y $nloc$ ($n = nloc = 2$) se infiere que muy probablemente el mecanismo de nucleación y crecimiento de cristalización sea el mismo para la formación de $\text{Fe}-1$, en el intervalo de composiciones estudiadas.

REFERENCIAS

1. Chaudhari, P., et. al. Scientific American, 242, p.90-117, 1980.
2. Zallen, R., The Physics of amorphous solids, John Wiley and Sons, New York, 1a ed., 1983.
3. Malyja, H., Zielinski, P., Summer School on amorphous metals, World Scientific, New York, 1a ed., 1984.
4. Bernal, J.D., Proc. Roy. Soc. A280, p.299, 1964.
5. Pannisod, P., et. al., Phys. Rev. B28, p. 2374, 1983.
6. Hasegawa, R., Glassy Metals: Magnetic, chemical and structural properties, CRC, New Jersey, 1a ed., 1983.
7. Brophy, H., Propiedades termodinamicas, Limusa, México, 1a ed., 1978.
8. Volmer, M., Weber, A., Physik. Chem., 119, p.277, 1925.
9. Verhoeven, J., Fundamentos de metalurgia fisica. Limusa, México, 1a ed., 1987.
10. Sestak, K. et. al., Thermochemica Acta, 7, p. 333-556, 1973.
11. Herold, V., Koster, V., Rapidly Quenched Metals III, The Met. Soc., London, 1a ed., 1978.
12. Avrami, M., Journal of Chem. Phys., 7, p.1103-1112, 1939; 8, p.212-224, 1940; 9, p.177-184, 1941.
13. Marseglia, E., Journal of Non-crystalline solids, 41, p.31-36, 1980.
14. Christian, J., The theory of transformations in metals and alloys, Pergamon, Oxford, 2a ed., 1975.
15. Calka, A., Radlinski, A. P., Materials Science and Eng., 97, p.242-246, 1988.

16. Nazareth, A., et. al., Phys. Rev. B, 40, p.5441-5446, 1989.

17. Ramanan, V.R., Fish, E. G., J. Appl. Phys., 53, p.2273-2275, 1982.

18. Gibson, M. A., Delamore, G. W., Journal of Materials Science, 22, p.4550-4557, 1987.

Parte de esta tesis ha sido publicada:

1. Alfuzar, P., Valenzuela, R., *Materials Letters*,
11,(3,4), p. 101-104 (1991).