

Tesis Doctoral

Nuevos criterios para modificar la capacidad de amorfización de aleaciones metálicas

Mingolo, Nélida

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mingolo, Nélida. (1992). Nuevos criterios para modificar la capacidad de amorfización de aleaciones metálicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n2472_Mingolo

Cita tipo Chicago:

Mingolo, Nélida. "Nuevos criterios para modificar la capacidad de amorfización de aleaciones metálicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992. http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n2472_Mingolo

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

: : : : :
Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

NUEVOS CRITERIOS PARA MODIFICAR LA CAPACIDAD
DE AMORFIZACION DE ALEACIONES METALICAS

por

Nélida Mingolo

Director de Tesis : Dr. Hugo Sirkin

Lugar de trabajo : Laboratorio de Sólidos Amorfos
Departamento de Física
Facultad de Ingeniería
Universidad de Buenos Aires

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de
Doctor en Ciencias Físicas

Marzo 1992

Tesis.
2472
ej. 2



Dedico este trabajo a los físicos desaparecidos

!

ALVAREZ ROJAS Federico Eduardo

BADILLO Jorge Luis

BARROCA Graciela Mabel

BENDERSKY Daniel Eduardo

BONAFINI Jorge

CARABELLI Gabriela

ESPECHE Enrique Ernesto

GIORGI Alfredo Antonio

GORFINKEL Jorge Israel

HUARQUE Julia Natavidad

IKONICOFF Ignacio

LUDDEN Federico Gerardo

MARTINEZ Eduardo Alberto

MISSETICH Antonio

PASQUINI Eduardo Alfredo

RUS Daniel Lázaro

STRAJILEVICH Gerardo

VARGAS AIGNASE Guillermo Claudio

a la memoria de mi querida docente: Aida N. WILHELM

a mi PADRE.



RESUMEN

Se demostrará en el presente trabajo que se puede modificar la capacidad de amorfización de una aleación por el agregado de partículas perturbadoras de la cristalización.

Para incorporar las partículas a la aleación se selecciona un elemento con una fuerte afinidad con una de las componentes de la aleación de partida. De esta manera se generan asociaciones que constituyen las partículas perturbadoras. En nuestros experimentos se utilizó Mg_2Sn y Mg_2Pb como partículas perturbadoras con parámetros de red muy distintos a los de la fase Mg_7Zn_3 . También se seleccionó el Mg_2Sn para perturbar la fase β -Sn en la aleación Sn-Zn.

En la parte experimental de este trabajo se describirán las técnicas de fabricación y caracterización de las fases amorfas y de las partículas perturbadoras. Se desarrollará una sistemática que permitirá determinar cuales son los mecanismos en juego y su importancia relativa (concentración y tamaño de partículas, velocidad de enfriamiento, corrimiento en la composición, temperatura de partida, etc.).

Por medio de un modelo cinético se mostrará que las partículas perturbadoras modifican la velocidad de nucleación y que el efecto en la velocidad de crecimiento no es significativo. El modelo predice que el efecto será más importante cuanto mayor sea la fracción en volúmen de las mismas. Experimentalmente se mostró la existencia de una cantidad óptima en volúmen de dichas partículas.

El efecto de las partículas perturbadoras es agregar un término de superficie a la energía de Gibbs del núcleo cristalino. Dicho término es proporcional a la fracción en volúmen de partículas, inversamente proporcional al radio de las partículas y creciente con la energía de superficie entre la fase de las partículas perturbadoras y la fase cristalina de la aleación que se pretende amorfizar. Para que el término de energía de superficie sea favorable es necesario seleccionar las partículas perturbadoras de modo que su estructura cristalina y parámetro de red sean muy distintos a los de la fase cristalina que se quiere obstaculizar.

El agregado de partículas mejora la amorfización en forma apreciable cuando son agregadas a aleaciones que son buenas formadoras de vidrio según se desprende del modelo cinético presentado.

PROLOGO

La aleación binaria Mg-Zn ha sido producida amorfa en un rango de composiciones que va desde 24%at.a 32%at.de Zn [1-3]. Este tipo de aleaciones han resultado particularmente útiles para la comprensión de los mecanismos básicos involucrados en la formación de fases amorfas en metales [4-20].

En el presente trabajo se propone añadir Sn a esta aleación binaria. El origen de esta propuesta surge del hecho que termodinámicamente se ve favorecida la asociación del Mg con el Sn, produciéndose uniones tipo Mg_2Sn . Si estas uniones no interactúan químicamente con el sistema binario pueden influir en el proceso de nucleación y crecimiento. Para estudiar este efecto se fabrican estas aleaciones ternarias en distintas composiciones y el enfriamiento rápido desde el estado líquido se lo efectúa con dos técnicas de fabricación.

Además de la ventaja termodinámica en la generación de asociaciones, el Sn nos permite estudiar las aleaciones por espectroscopía Mössbauer, dado que es una técnica muy sensible a la observación de los entornos del estaño. La caracterización de las muestras se efectuó por difracción de rayos X. Finalmente para testear la hipótesis de trabajo se le agrega a la aleación binaria un elemento distinto (Pb) que genera asociaciones de Mg_2Pb ó se mantiene el tipo de asociación y se cambia la aleación binaria (Sn-Zn). A partir de los resultados experimentales obtenidos, se propone un modelo cinético que los explique, y prediga un plan para la fabricación de futuras

aleaciones.

En el capítulo I se introducirán conceptos generales referidos a los materiales amorfos, su evolución histórica y una breve reseña de las teorías más aceptadas para predecir la formación de fases amorfas.

En el capítulo II se efectuará una revisión de la teoría de nucleación y crecimiento, cuyos resultados serán utilizados en el capítulo IV.

En el capítulo III se describirán los resultados experimentales. Se dedica la sección 1 a la descripción de las técnicas de producción de muestras y la sección 2 a las técnicas estructurales de caracterización. La sección 3 ofrece un detalle de las composiciones de las aleaciones producidas, identificación de fases presentes y la correlación de los resultados obtenidos para las distintas muestras.

En el capítulo IV se discuten los resultados obtenidos experimentalmente en términos de un modelo cinético propuesto. Las conclusiones se presentan en el capítulo V.

Como auxiliar de la lectura, se confeccionó una figura que permite una rápida visualización de las composiciones relativas de las aleaciones preparadas. Como dicha figura es citada con frecuencia, se la incorporó a la contratapa de este trabajo para su rápida referencia. La explicación de la misma se realiza en la sección III.3.2, donde es necesaria por primera vez.

En el apéndice E se adjuntan copias de publicaciones que han surgido de resultados parciales en el curso del presente trabajo de tesis.

INDICE

RESUMEN.....	1
PROLOGO.....	2
INDICE.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABLAS.....	8
SIMBOLOS UTILIZADOS.....	9
I. <u>INTRODUCCION</u>	10
I.1 Materiales no cristalinos, criterios.....	10
I.2 Breve reseña histórica.....	13
I.3 Capacidad de amorfización.....	16
II <u>CINETICA DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO CRISTALINO</u> ..	24
II.1 Formación de núcleos críticos.....	24
II.2 Teoría elemental de nucleación y crecimiento.....	26
II.3 Velocidad de crecimiento.....	29
II.4 Velocidad de enfriamiento crítica.....	30
III <u>EXPERIMENTAL</u>	39
III.1 Técnicas de producción.....	39
III.1.1 Producción de la aleación madre.....	39
III.1.2 Enfriamiento rápido por "splat".....	42
III.1.3 Enfriamiento rápido por "melt spinning".....	44
III.1.4 Velocidad de enfriamiento	46

III.2	Técnicas de caracterización	48
III.2.1	Espectroscopía Mössbauer.....	48
III.2.2	Difracción de rayos X.....	51
III.2.3	Técnicas microscópicas.....	53
III.3	Resultados experimentales.....	55
III.3.1	Identificación y caracterización de partículas perturbadoras (Mg_2Sn).....	55
III.3.2	Aleaciones preparadas.....	62
III.3.3	Elección de la temperatura inicial del líquido.....	67
III.3.4	Descripción de resultados.....	70
IV	<u>DISCUSIONES</u>	97
	VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO CRITICA. INFLUENCIA DE LA ADICION DE PARTICULAS PERTURBADORAS	
IV.1	Fracción volumétrica óptima de partículas.....	98
IV.2	Efecto de tamaño de las partículas perturbadoras.	100
IV.3	Corrimiento en la temperatura de fusión efectiva.	103
IV.4	Efectos sobre la velocidad de nucleación y crecimiento.....	107
IV.5	Interpretación de los resultados experimentales..	113
V.	<u>CONCLUSIONES</u>	122

APENDICES

A	Datos útiles Mg-Zn y Mg ₂ Sn.....	125
B	Particularidades de la fase Mg ₇ Zn ₃	126
C	Diagramas de fases de las aleaciones: Mg-Zn, Mg-Sn, Zn-Sn, Mg-Pb, Zn-Pb.....	129
D	Deconvolución de espectros Mössbauer.....	131
E	Lista de trabajos publicados.....	133

<u>REFERENCIAS</u>	134
--------------------------	-----

AGRADECIMIENTOS

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I		
I.1	Tipos de desorden.....	22
I.2	Halos de difracción característicos de amorfos..	22
I.3	Celdas amorfas.....	23
CAPITULO II		
II.1	Variación de la energía libre de Gibbs por la solidificación de un núcleo de radio r.....	34
II.2	Sobrenfriamiento vs. radio crítico.....	35
II.3	Velocidades de nucleación y crecimiento vs. sobrenfriamiento.....	36
II.4	Velocidad de nucleación vs. sobrenfriamiento para distintas T_g	37
II.5	Curva TTT y curva de enfriamiento crítica.....	38
CAPITULO III		
III.1	Esquema del equipo de "splat".....	83
III.2	Esquema del equipo de "melt".....	84
III.3	Modelos de sólidos amorfos.....	85
III.4	Esquema del goniómetro de difracción de rayos X.	86
III.5	Espectros Mössbauer más representativos.....	87
III.6a	Espectros Mössbauer completos de dos muestras...	88
III.6b	Función de distribución de espectros Mössbauer..	89
III.7	Resultados del SEM.....	90
III.8	Figura de difracción del TEM.....	91
III.9	Difracción de rayos X vs. temperatura inicial...	92
III.10	Difracción de rayos X de muestras producidas por "splat", a) serie c, A y C.....	93
	b) muestra con Pb.....	93
III.11	Difracción de rayos X de muestras producidas por "melt", serie a-e.....	94
III.12	Difracción de rayos X de muestras producidas por "melt", serie A-D.....	95
III.13	Difracción de rayos X de la muestra de Sn-Zn producida por "melt".....	96
CAPITULO IV		
IV.1	Esquema del modelo de partículas perturbadoras..	116
IV.2	Fracción de átomos en la superficie vs. radio de la partícula.....	117
IV.3	Curvas TTT para distintas fracciones de PP.....	118
IV.4	Curvas TTT sólo afectando el crecimiento.....	119
IV.5	Velocidad de enfriamiento crítica vs. fracción de PP.....	120
IV.6	Velocidad de enfriamiento crítica vs. temperatura de transición vítrea T_g	121
APENDICE B: Estructura cristalina del Mg_7Zn_3		128
APENDICE C: Diagramas de fase.....		129
FIGURA C (CONTRATAPA): Composición de aleaciones.		

LISTA DE TABLAS

TABLA III.1	Corrimiento isomérico de las aleaciones que contienen Sn.....	61
TABLA III.2	Composición de las aleaciones preparadas.....	66
TABLA III.3	Resultados obtenidos con aleaciones enfriadas por "splat" con distintas temperaturas de partida.....	69
TABLA Ap. B	Coordenadas atómicas de los sitios de la fase $Mg_{61}Zn_{20}$	128

SÍMBOLOS UTILIZADOS

PP	Partículas perturbadoras
ABO	Aleación binaria original
MR	Matriz remanente
TFV	Tendencia a formar vidrios
IS	Corrimiento isomérico
x	Fracción atómica de Sn en aleaciones Mg-Zn-Sn
y	Fracción atómica de Zn en la ABO de aleaciones Mg-Zn-Sn
u	Fracción atómica de Zn en la MR de aleaciones Mg-Zn-Sn
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tx	Temperatura de cristalización
Tn	Temperatura de la nariz en un diagrama TTT
Tf	Temperatura de fusión
Trg	Tg/Tf
Tr	T/Tf
Δ Tr	1-Tr
Tfn	Tf corregida por la presencia de PP
θ_r	1-Tfn/Tf
tn	tiempo de la nariz en un diagrama TTT
r_c	Radio crítico
r_{cn}	r_c corregido por la presencia de PP
r^*	r_{cn}/r_c
G	Energía libre de Gibbs
ΔG_v	Variación de G de volumen al cristalizar
ΔG_c	ΔG para el radio crítico
ΔG_i	ΔG de superficie entre PP y MR al cristalizar
ΔG_{cn}	ΔG_c corregido por la presencia de PP
ΔG_{vn}	ΔG_v corregido por la presencia de PP
η	Viscosidad
σ	Densidad de G de superficie
σ_{c1}	σ en la interfaz cristal/líquido
σ_{cp}	σ en la interfaz cristal/PP
σ_{lp}	σ en la interfaz líquido/PP
P	$(\sigma_{cp} - \sigma_{lp})/\sigma_{lc}$
ΔH_f	Entalpía de fusión
I	Velocidad de nucleación
u	Velocidad de crecimiento
Rc	Velocidad crítica de enfriamiento
X	Fracción cristalizada
f	Fracción volumétrica de PP
F	Fracción atómica de PP
Ω	Volúmen atómico
r_o	Radio de las PP
R_o	$2\sigma_{c1}/\Delta H_f$
Ns	Número de átomos en la superficie de la PP
Nt	Número de átomos en la PP
α	$3R_{op}/(2r_o)$

I. INTRODUCCION.

I.1 Materiales no cristalinos.

Dentro de esta categoría se ubican los materiales que poseen algún grado de desorden. El desorden no es una propiedad unívocamente definida, debe ser comparada respecto de algún patrón, por ejemplo el cristal perfecto. Un cristal perfecto es aquél en el cual sus átomos (o grupos de átomos o "motivos") se distribuyen en un arreglo que se repite periódicamente en las tres dimensiones hasta el infinito. Con esta definición, un cristal imperfecto sería un cristal finito cuyos bordes son superficies, o que posee defectos como vacancias o átomos extraños, intersticiales o dislocaciones (no periódicas). Sin embargo el tipo de desorden que se pretende describir es más drástico que pequeñas perturbaciones a la cristalinidad perfecta [22].

Dicho desorden se presenta en distintas formas, siendo las más comunes (ver figura I.1):

a) topológico

El desorden topológico (o geométrico) es un desorden posicional que se refleja en la pérdida de periodicidad traslacional. Es el tipo de desorden que nos interesará en el presente trabajo. Existen grados de desorden topológico, algunos amorfos presentan un considerable orden local (orden de corto rango), pero la propiedad más común es que ninguno posee orden de largo alcance.

b) spin

Este desorden se caracteriza por preservar la red cristalina perfecta, pero cada átomo posee un spin o momento magnético orientado al azar. Dentro de esta categoría, los vidrios de spin poseen los dos desórdenes ya mencionados.

c) sustitucional

Se presenta en aleaciones en las cuales la red de base se mantiene perfecta pero los átomos de soluto reemplazan a los átomos de la red con una distribución al azar.

d) vibracional.

El concepto de cristal perfecto es válido sólo para temperatura cero. A una temperatura finita la vibración de los átomos alrededor de su posición de equilibrio destruye la periodicidad. Es importante notar que este tipo de desorden no es una variante del topológico ya que los átomos vibran alrededor de sus posiciones cristalinas de equilibrio, las cuales no están topológicamente desordenadas.

Existe una cierta confusión en el uso de los términos amorfo, no-cristalino y vidrio. Seguiremos las siguientes definiciones [22,23]:

amorfo: no posee orden de largo alcance característico de un cristal. Es sinónimo de "no cristalino".

vidrio: es un amorfo sólido que posee una transición vítrea.

transición vítrea: fenómeno por el cual la fase amorfa exhibe un cambio más o menos abrupto en las derivadas de las magnitudes termodinámicas (calor específico, expansión térmica) de un valor

típico del cristal a valores del líquido.

Otra definición utilizada para "vidrio", que difiere de la anterior, es: un amorfo producido por enfriamiento desde el estado líquido. La primera definición tiene la ventaja que el amorfo se encuentra en un estado de equilibrio interno por encima de la transición vítrea, por lo que los vidrios pueden ser obtenidos en un estado reproducible.

El término amorfo no excluye a los líquidos, y dado que se pretende estudiar los amorfos sólidos se hace necesario dar al término sólido un significado preciso. Especialmente porque se pretende estudiar la obtención de vidrios desde el estado líquido.

Sólido: por convención es un material cuya viscosidad excede 10^{13} poise. Veamos que significa esta magnitud. La viscosidad está definida por $\eta = \sigma_x / (dv_x/dz)$, donde σ_x es la tensión de corte en la dirección x que causa un gradiente de velocidades dv_x/dz . Una fuerza de 100N aplicada por un día a 1cm^3 de material de $\eta = 10^{13}$ poise produce una deformación de 0,09mm, valor que es medible experimentalmente. Para dar un orden de magnitud para la comparación, la mayoría de los líquidos a temperatura ambiente tienen $\eta \sim 10^{-2}$ poise [22,23].

Finalmente, la ausencia de periodicidad (u orden de largo alcance) en un sólido amorfo se evidencia claramente en un experimento de difracción, donde en vez de observar puntos o líneas angostas característicos de muestras mono o policristalinas, aparecen halos anchos y difusos como se muestran en la figura I.2. La aparición de estos halos es

entonces un prerequisite para la caracterización del material amorfo.

1.2. Breve reseña histórica.

Al principio de los sesenta, dos grandes eventos contribuyeron al conocimiento de los materiales amorfos [24].

Bernal desarrolló el modelo de "empaquetamiento compacto de esferas rígidas" a menudo llamado modelo de Bernal. Originalmente fue desarrollado como un modelo geométrico para el estado líquido. Sin embargo, es de utilidad aun hoy para el entendimiento de los amorfos metálicos.

Pol Duwez avanzó en el desarrollo de esta área de dos maneras. Inventó una gran cantidad de aparatos de producción de amorfos por enfriamiento desde el líquido y produjo una enorme variedad de metales amorfos. En efecto, encontró las aleaciones Ta_0M_2o (T= metal de transición, M= metaloide) que poseen eutécticos pronunciados en sus diagramas de fase coincidentes con regiones de estabilidad.

En años subsiguientes aparecieron conferencias dedicadas exclusivamente a los amorfos.

En los setenta creció su interés tecnológico por la invención de la técnica de "melt-spinning". Esta técnica permitió producir cintas amorfas en forma continua. En años siguientes, su aplicación fue creciendo con la aparición de materiales con marcas registradas. Güntherodt y sus colaboradores consiguieron producir no solo cintas sino bandas

de hasta un metro de ancho [24].

Las propiedades más importantes en que se basaron las aplicaciones son: elasticidad, ductilidad, resistencia a la rotura, tenacidad, resistencia a la corrosión, homogeneidad química, y principalmente las magnéticas que encuentran su ventaja por la falta de anisotropía magneto cristalina que combinada con la mayor resistividad eléctrica respecto a los cristales se refleja en la baja pérdida en los transformadores y motores.

Todo el arsenal de métodos experimentales fueron aplicados al estudio de metales amorfos, tanto de la muestra como un todo (estudios macroscópicos), como de los entornos próximos de un átomo (estudios microscópicos).

METODOS

MACROSCOPICOS

calorimetría
propiedades mecánicas
conductividad térmica
conductividad eléctrica
superconductividad
magnetización
.....

MICROSCOPICOS

RMN
EXAFS
Difracción de rayos X
aniquilación de positrones
muones
espectroscopia Mössbauer
microscopía por efecto túnel
.....

Como resultado de estudios microscópicos hay acuerdo en la existencia de un cierto orden de corto rango en los metales amorfos. Existe aun controversia acerca de los tipos de unidades elementales de su estructura [24]. Se han propuesto: tetraedros, prismas trigonales, celdas elementales BCC y FCC, estructura de Bernal entre otras (algunas de estas estructuras se ilustran en la figura I.3). Esta área resultó un campo fértil para la simulación por computadora, y una gran variedad de unidades

elementales han sido simuladas.

Sin embargo, aun conociendo cual es la unidad elemental más adecuada, queda todavía por encarar el problema de como construir la estructura completa. Todas las interpretaciones de datos experimentales han sido hechas teniendo un modelo en mente, a partir de allí se es capaz de ajustar los datos, o sea: modelo ----> ajuste ----> datos

Sin embargo, no ha habido éxito en mostrar que un lote de datos nos lleve en forma univoca a un modelo universalmente aceptado. O sea: Dato ----> interpretación ----> modelo

Estos hechos nos llevan a tener en cuenta un aspecto filosófico: "hemos sido educados en un mundo cristalino. El estado cristalino, incluyendo sus defectos tales como vacancias, dislocaciones , bordes de grano, etc. forman nuestras bases del conocimiento de los metales. Los libros de texto son escuetos en temas relacionados con los estados líquido y amorfo, por lo limitado de su comprensión. Enfrentados al estado amorfo, hemos perdido la base segura de nuestro patrón cristalino. Sin embargo, una y otra vez tendemos a comparar nuestros resultados con los del cristal. Somos felices si descubrimos alguna similitud y casi automáticamente concluimos: cuasicristalino, microcristalino, pseudocristalino" [25].

No se pretende en esta introducción hacer una revisión exhaustiva de las propiedades de los materiales no cristalinos, que por otro lado abundan en la literatura [19,26-38].

I.3 Capacidad de amorfización de aleaciones metálicas.

Los vidrios pueden formarse fácilmente en algunos materiales no metálicos (por ejemplo silicatos y polímeros) pues la naturaleza de los mismos, impone límites muy severos a las velocidades a las cuales se producen los arreglos atómicos y moleculares, manteniendo el equilibrio termodinámico durante el enfriamiento. Esto hace que aún a velocidades de enfriamiento tan bajas como $10^{-2}K/s$ el líquido solidifica en forma de vidrio. En cambio los líquidos metálicos no tienen ligaduras direccionales, de modo que los arreglos atómicos ocurren muy rápidamente, cristalizando aún para velocidades altas ($>10^6K/s$) [23].

Para cristalizar un líquido debe ser sobrenfriado por debajo de la temperatura de cristalización de equilibrio, pues debe vencer una barrera energética para la formación de núcleos estables. El grado de sobrenfriamiento resultante depende de varios factores: la viscosidad inicial del líquido y cómo varía con la temperatura, la dependencia con la temperatura de las energías libres del líquido sobrenfriado y de la fase cristalina, la densidad volumétrica y la eficiencia de nucleación heterogénea de partículas, la velocidad de enfriamiento.

Cuando se sobrenfría, la fuerza impulsora para nuclear crece continuamente, pero en contraste decrece rápidamente la movilidad atómica, mecanismo que domina de modo que el líquido congela prácticamente su estructura en forma homogénea, a una

temperatura denominada de transición vítrea T_g . En la práctica esta temperatura y la estructura del vidrio obtenida no son únicas, ya que depende de la velocidad de enfriamiento (o sea de la técnica empleada para enfriar). Esto se manifiesta en efectos de relajación de los vidrios recocidos.

El proceso de vitrificación de un vidrio consiste en evitar la nucleación y crecimiento de cristales durante el sobrenfriado. La tendencia a formar vidrio (TFV) de un material está determinada por la cinética de nucleación y la de crecimiento en los estadios tempranos.

No resulta aún claro porqué producir metales puros amorfos requiere de muy altas velocidades de enfriamiento ($\sim 10^{13}K/s$)[23]. Por lo general se obtienen por técnicas de condensación en las cuales el depósito se efectúa átomo a átomo y el calor de condensación es rápidamente removido por el sustrato. En muchos de estos casos, sin embargo, la temperatura de cristalización T_x resulta ser alta ($>530K$).

El efecto del agregado de átomos de soluto al metal puro, en especial si tienen distinto tamaño y carácter químico, requiere que el arreglo atómico se produzca por difusión durante la cristalización, lo que estabiliza al vidrio. A medida que se aumenta la concentración de soluto crece T_g y generalmente T_x se aproxima a T_g .

De modo que al alear la temperatura de fusión (T_f) decrece con la concentración del soluto, achicándose el intervalo entre T_f y T_g y por ende aumentando la probabilidad de sobrenfriar sin inducir la cristalización, o sea aumenta la TFV.

En este marco se puede concluir que las aleaciones con mayor TFV son aquellas que poseen uno o más eutécticos profundos. La TFV crece con el cociente $T_g/T_r = T_{rg}$ denominado temperatura de transición vitrea reducida.

Teorías para la formación de vidrios metálicos

a) Criterios semiempíricos

Como ya se dijo la relación entre T_r y T_g juega un rol importante en la cinética de formación de vidrio en aleaciones. Pero teniendo en cuenta que se ha observado que T_g varía suavemente con la composición, la dependencia con la composición de la TFV está fuertemente dominada por T_r .

Se han propuesto varios métodos semiempíricos para relacionar la TFV de sistemas metálicos con la depresión sufrida por T_r . En una primera aproximación Marcus y Turnbull [39] definieron el parámetro $\Delta T/T_{or}$, donde ΔT es expresado como la desviación de T_r de la temperatura del líquido ideal T_{or} la cual está dada por:

$$T_{or} = \Delta H_{fA} T_{fA} \left[\Delta H_{fA} - R \ln(1-x) T_{fA} \right]^{-1} \quad \text{I.3.1}$$

donde ΔH_{fA} y T_{fA} son los calores de fusión y temperatura de fusión del metal solvente y x la fracción molar de soluto. Se sugiere que valores altos y positivos de este parámetro indican una alta TFV. Se han encontrado muchas excepciones a este criterio, especialmente en aleaciones en las cuales uno de sus componentes es un metal de transición.

Se ha observado también que para muchas aleaciones eutécticas buenas formadoras de vidrio (del tipo metal-metal y metal-metaloide) la relación entre la temperatura eutéctica T_e y la temperatura de fusión del componente mayoritario T_{rA} es $T_e/T_{rA} \approx 0,6$ [40]. Donald y Davies [41] han propuesto que la TFV de las aleaciones está relacionada con el parámetro

$$\Delta T^* = \frac{T_{r_{mix}} - T_r}{T_{r_{mix}}} \quad \text{I.3.2}$$

que representa el apartamiento fraccional de la temperatura de fusión respecto a la temperatura de fusión ($T_{r_{mix}}$) dada por la regla de las mezclas simples: $T_{r_{mix}} = \sum x_i T_{r_i}$ (x_i y T_{r_i} son la fracción molar y la temperatura de fusión de cada componente en la mezcla). Se comprobó que 68 aleaciones ternarias y binarias con $\Delta T^* > 0,2$ amorfizaron completamente a velocidades de enfriamiento del orden de 10^6K/s con solo ocho excepciones a la regla. Este criterio es de mucha utilidad ya que requiere conocer tan solo las temperaturas de fusión, es de uso práctico y ha permitido predecir la TFV de muchas aleaciones binarias y ternarias.

A modo de ejemplo, este criterio aplicado a los eutécticos de las aleaciones binarias utilizadas en esta tesis arroja los siguientes valores de ΔT^* : 0,3 para Mg-Zn; 0,11 para Mg-Sn y 0,13 para Sn-Zn. De estas tres aleaciones solo vitrifica el Mg-Zn, y el cálculo predice un rango de amorfización que coincide con los resultados experimentales (Apéndice E-1). Para efectuar estos cálculos se ha tenido en cuenta que, para los dos primeros casos, el eutéctico no se produce entre los elementos

puros sino entre un elemento puro y una fase intermetálica, de modo que el cálculo más adecuado se hace entre la temperatura de fusión del elemento puro y la de la fase intermetálica.

b) Criterios químicos

Otro criterio para predecir la TFV establece que se requiere una diferencia de diámetros atómicos de al menos 10% . El efecto del tamaño atómico ha sido discutido cinéticamente y termodinámicamente [28]. Cálculos computacionales usando esferas rígidas con radios diferentes indican un volúmen en exceso negativo y entropía positiva a presión constante dando lugar a una energía libre de la mezcla menor si se compara con la de esferas rígidas de igual radio. Más aún, llenando los espacios entre esferas empaquetadas al azar con átomos de radio pequeño podría resultar en un empaquetamiento aún más compacto. Por esto es que parecería que tamaños atómicos no uniformes retardarían el crecimiento cristalino y estabilizarían el amorfo, pues al decrecer el volúmen libre aumenta la viscosidad y disminuye el coeficiente de difusión. Sin embargo esto no ocurre en muchas situaciones experimentales, según Alder [42] porque las diferencias en los tamaños en mezclas de líquidos ordinarios es un efecto secundario frente a la diferencia entre potenciales atractivos. Está bien establecido que a medida que las diferencias de tamaño y valencia entre átomos aumentan, aumenta la interacción atómica (expresada por la entalpía libre negativa). Hafner [19,43] ha podido mostrar que las fases amorfas estables se obtienen cuando la función de distribución de pares tiene un máximo para el líquido a la distancia en que

el potencial interatómico de a pares tiene un mínimo, lo que permite predecir desde primeros principios la TFV de metales simples.

c) Criterios cinéticos

Si bien el uso de uno o dos parámetros para predecir la TFV es útil e ilustrativo son criterios que tienen un alto grado de sobresimplificación. Una mejor aproximación al problema de la predicción de la TFV es a través de la cinética de cristalización, dado que se está interesado en evitar una cristalización detectable. Para una mayor comprensión de este tema dada su relevancia para esta tesis, se dedica a su revisión la sección II de este trabajo.

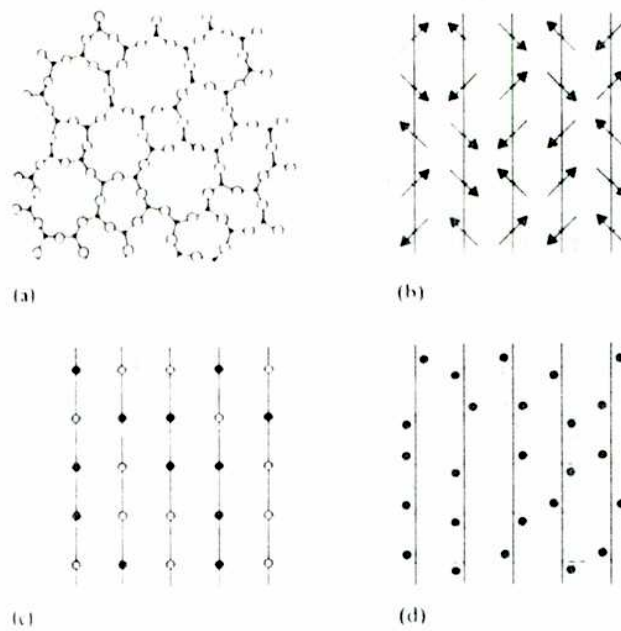


FIGURA I.1 Tipos de desorden [22].
 a) desorden topológico (sin orden de largo rango).
 b) desorden de spin (en una red regular).
 c) desorden sustitucional (en una red regular).
 d) desorden vibracional (alrededor de las posiciones de equilibrio en una red regular).

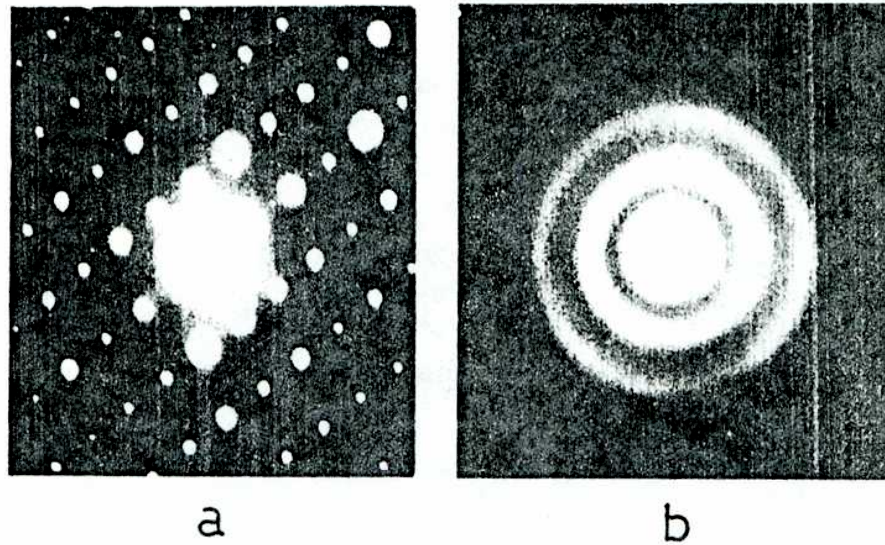


FIGURA I.2 Fotografías características de figuras de difracción de electrones por trasmisión. a) para una muestra cristalina. b) para una muestra amorfa. [31]

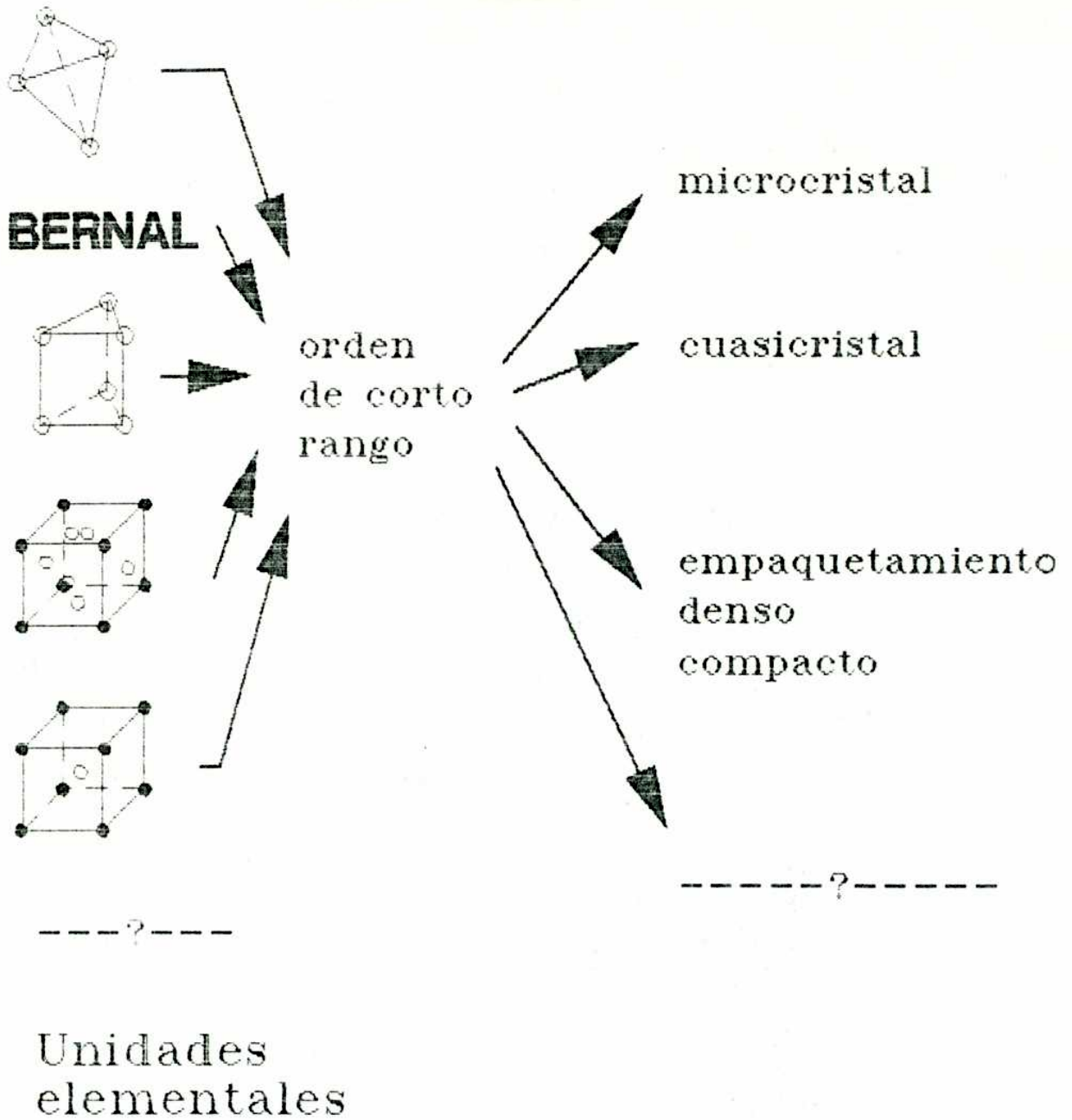


FIGURA I.3 Tipos de unidades elementales propuestas para el orden de corto rango, con que los distintos modelos construyen el material desordenado.[24]

II. CINÉTICA DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO CRISTALINO

El primer requerimiento para la formación de vidrio es evitar la nucleación y crecimiento de cristales, mientras el líquido es sobrenfriado. En este sentido la transición vítrea es un fenómeno cinético (de no equilibrio).

II.1. Formación de núcleos críticos.

Un líquido tiene una estructura desordenada que se refleja en su función de distribución radial (RDF). Dado que los vidrios son estructuralmente continuos, su RDF es bastante similar a la del líquido del que provienen. A medida que se baja la temperatura del líquido esta función presenta picos cada vez más agudos, esto es, la configuración local se vuelve más ordenada. Pero la RDF representa un promedio espacial y temporal, mientras que la distribución alrededor a un átomo particular fluctúa en el tiempo. En un dado tiempo el orden local es más parecido al cristalino y a veces tiende a parecerse al ordenamiento de un gas. Cuando la temperatura se aproxima a la de fusión, conglomerados de mayor tamaño son núcleos potenciales para comenzar la cristalización [44-46].

El cambio en la energía libre para la formación de un núcleo (supuesto esférico) de radio r en forma isotérmica, proviene de la contribución de dos términos, uno proporcional al volumen y el otro proporcional al área [44]

$$\Delta G = f(T) r^3 + g(T) r^2 \quad \text{II.1.1}$$

y para una dada temperatura

$$\Delta G = a r^3 + b r^2 \quad \text{II.1.2}$$

donde a y b son constantes. En la figura II.1 se muestra cualitativamente el aspecto de ΔG para distintas temperaturas.

El término de superficie es siempre positivo pues es la energía que se debe consumir para formar la superficie del cristal en el seno del líquido, siendo $b \sim \sigma$ (tensión superficial). El término de volumen es positivo por encima de la temperatura de fusión, se anula a dicha temperatura y es negativo para el líquido sobrenfriado. Esto hace que ΔG tenga un máximo si hay sobrenfriamiento para un radio $r=r_c$. Los núcleos con $r < r_c$ tienden a desaparecer y los de radio mayor crecen. A medida que aumenta el sobrenfriamiento, r_c decrece, habiendo de esta manera mayor cantidad de núcleos con capacidad de crecer (figura II.2). En el rango de temperatura en que el crecimiento de los potenciales núcleos es apreciable, r_c ronda las diez distancias atómicas. A temperaturas del orden de la temperatura de fusión, r_c es demasiado grande como para que exista una probabilidad significativa de formación de núcleos críticos por agitación térmica. La velocidad de nucleación (y por ende la de cristalización) es muy chica. A medida que se disminuye la temperatura, la velocidad de nucleación crece rápidamente. Si se disminuye aún más la temperatura, el tamaño de los núcleos críticos se hace aún menor, pero la agitación térmica disminuye aún más rápidamente, por lo que la velocidad de nucleación pasa por un máximo. Este hecho se describe cualitativamente en la figura II.3.

II.2. Teoría elemental de nucleación y crecimiento.

Supongamos que en el líquido sobrenfriado se forman núcleos cristalinos esféricos de radio r . La variación de la energía de Gibbs a temperatura constante está dada por la ecuación II.1.2. Esta expresión tiene un máximo cuando

$$r = r_c = -\frac{2b}{3a} \quad \text{II.2.1}$$

para el cual

$$\Delta G_c = \frac{4}{27} \frac{b^3}{a^2} \quad \text{II.2.2}$$

Una vez superado el radio crítico r_c el núcleo crece espontáneamente. La velocidad de nucleación homogénea es aquella con la que se forman los núcleos críticos. Esta velocidad de nucleación por unidad de volumen, I , puede ser obtenida de una simple aplicación de la mecánica estadística, para mostrar que si la energía crítica de formación de un núcleo es ΔG_c , entonces en equilibrio la concentración de núcleos de tamaño crítico N_c en el volumen unitario está dada por [44]

$$N_c = N_1 e^{-(\Delta G_c/RT)} \quad \text{II.2.3}$$

donde N_1 es el número de sitios en el volumen unitario en el cual la nucleación podría comenzar. La velocidad de nucleación I es el producto de esta concentración de núcleos críticos por la velocidad de adición atómica a los núcleos para hacerlos supercríticos.

$$I = N_c \frac{dn}{dt} \quad \text{II.2.4}$$

Se ha supuesto entonces que la adición de un átomo a un núcleo crítico ya lo hace estable y crece, restableciéndose en el líquido remanente la concentración de equilibrio de núcleos críticos.

La velocidad de adición atómica (o la probabilidad de que un átomo sea adsorbido por unidad de tiempo) se puede vincular con la difusión macroscópica a través de la relación [47]

$$D = \frac{dn}{dt} \frac{d^2}{6} \quad \text{II.2.5}$$

donde d es la longitud del salto del átomo (del orden de la distancia interatómica). Reemplazando en la ecuación 2.4 usando 2.3 y 2.5, la velocidad de nucleación queda pues proporcional a la difusividad y a la densidad de núcleos críticos:

$$I = K D e^{-\Delta G_c/RT} \quad \text{II.2.6}$$

donde K es una constante que depende del material y D es el coeficiente atómico medio de difusión a través de la interfase líquido/núcleo. Es natural suponer que a mayor movilidad atómica, mayor es la fluidez (menor la viscosidad). En efecto, se ha demostrado, por análisis cinético, que el coeficiente de difusión en el líquido es proporcional al producto entre la fluidez y la temperatura [34]. Esta relación puede ser extendida a la zona de formación de vidrio con muy buena aproximación (empíricamente $>10^{10}$ poise) [28].

Reemplazando en la ecuación 2.6 queda

$$I = K' \frac{T}{n} e^{-\Delta G_c/RT} \quad \text{II.2.7}$$

Para obtener la dependencia con la temperatura de la velocidad de nucleación resta hallar ΔG_c y n como funciones de T . Para ΔG_c retomamos la ecuación 2.2 donde para núcleos esféricos es $b=4\pi\sigma$ (siendo σ la densidad de energía de superficie de la interfaz líquido/cristal) y $a=-4/3 \pi\Delta G_v$, con lo que queda[44-46]

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad \text{II.2.8}$$

y para la energía libre de volumen ΔG_v , se utiliza la aproximación de Hoffman [48]

$$\Delta G_v = \Delta H_f \Delta T_r T_r \quad \text{II.2.9}$$

donde ΔH_f es la entalpía de fusión por unidad de volumen, $T_r=T/T_f$ es la temperatura adimensionalizada y $\Delta T_r=1-T_r$ es el sobrenfriamiento relativo (T_f es la temperatura de fusión).

Remplazando la ecuación 2.9 en 2.8 queda

$$\frac{\Delta G_c}{RT} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta H_f)^2} \frac{1}{RT_r} \frac{1}{\Delta T_r^2 T_r^3} \quad \text{II.2.10}$$

Empíricamente se encuentra[34,49,50] que para metales, aparece la nucleación copiosa para $\Delta T_r=0,18$; sobrenfriamiento para el cual $\Delta G_c/RT \approx 60$. Por lo tanto, dentro de los errores experimentales [51]

$$\frac{\Delta G_c}{RT} = \frac{1,07}{\Delta T_r^2 T_r^3} \quad \text{II.2.11}$$

donde la constante 1,07 tendría que ser refinada de disponerse de mejores datos experimentales y podría depender ligeramente del material.

Para la dependencia con la temperatura de la viscosidad en un líquido, un modelo ampliamente aceptado[52-55] es la expresión de Vogel-Fulcher

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right) \quad \text{II.2.12}$$

donde η_0 y A son parámetros que surgen de ajustar los datos experimentales y T_0 se toma aproximadamente igual a la temperatura de transición vítrea T_g [56].

Utilizando las ecuaciones 2.7, 2.11 y 2.12 se puede calcular la dependencia con la temperatura de la velocidad de nucleación I . En la figura II.4 se muestra la velocidad de nucleación en función de la temperatura para muestras con distintos valores de T_g . Se ve claramente que cuanto más alta es T_g , las altas viscosidades resultantes impiden más eficazmente la nucleación. Si bien en todos los casos la nucleación copiosa aparece aproximadamente para $T_r \approx 0,8$, el valor máximo al que llega I varía muchos órdenes de magnitud entre una curva y otra.

II.3. Velocidad de crecimiento.

Asumiendo [47] que la interfase sólido/líquido crece en forma continua, un modelo plausible para el crecimiento de la fase sólida es aquel para el cual cada átomo tiene que superar una barrera a la energía de activación, para atravesar el borde. La frecuencia de salto de una fase a la otra es $\Omega \exp(-\Delta g^*/RT)$ mientras que la transición inversa es $\Omega \exp[(-\Delta g^* + \Delta Gv)/RT]$

donde ΔG_v es la energía impulsora de la transición de fase y los términos de frecuencia Ω se asumen iguales. Para un ancho de la interfase d la velocidad de crecimiento queda

$$u = \Omega d e^{-\frac{\Delta g'}{RT}} [1 - e^{-\frac{\Delta G_v}{RT}}] \quad \text{II.3.1}$$

Al igual que con la velocidad de nucleación (sección II.2), la frecuencia de salto puede escribirse en términos de la viscosidad como:

$$u = K'' \frac{T}{n} [1 - e^{-\frac{\Delta G_v}{RT}}] \quad \text{II.3.2}$$

donde K'' es una constante que depende del material. Para ΔG_v se utiliza la aproximación de suponerlo lineal con el sobrenfriamiento $\Delta G_v = \Delta H_f \Delta T_r$ con lo que resulta [28]

$$u = K'' \frac{T}{n} [1 - e^{-\frac{\Delta H_f \Delta T_r}{RT}}] \quad \text{II.3.3}$$

II.4. Velocidad de enfriamiento crítica.

Para conseguir que un material vitrifique por enfriamiento continuo desde su estado líquido, debe ser enfriado lo suficientemente rápido desde la temperatura de fusión T_r , de modo que la cristalización sea evitada. Bajo estas condiciones la viscosidad η crece continuamente hasta que el material, en su temperatura de transición vítrea T_g , se convierte en sólido, en un valor elegido en forma convencional como 10^{13} poisse [34].

Para materiales metálicos n es muy bajo inicialmente, al enfriarlo por debajo de T_r , y la cristalización es muy rápida y difícil de evitar. Que un vidrio se forme depende fuertemente de la velocidad a la que es enfriado, del valor inicial de su viscosidad y de su variación con la temperatura.

Se han propuesto muchos criterios para describir la capacidad de vitrificar de un material. El criterio actualmente más aceptado [51] es considerar la velocidad mínima R_c requerida para evitar la formación de una fracción detectable X de cristal. En este caso se tienen en cuenta simultáneamente la cinética de nucleación y crecimiento cristalino, siendo el criterio realista y práctico.

La fracción X cristalizada asumiendo crecimiento controlado por difusión (válido para aleaciones metálicas) y velocidades de nucleación y crecimiento constantes, está dada por

$$X(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t r^3(t') I dt' \quad \text{II.4.1}$$

donde t' es el tiempo que transcurre hasta que el núcleo crece al tamaño r . Para fracciones de cristalización bajas se encuentra la expresión de Johnson-Mehl-Avrami[47] en la que se supone que I es la velocidad de nucleación estacionaria para formar núcleos de tamaño crítico r_c y el radio $r=ut$ aproxima el tamaño de cada cristalito asumiendo la velocidad de avance del frente como constante (no dependiente de la forma). Con estas consideraciones la ecuación 4.1 queda

$$X(t) = \frac{4\pi I u^3}{3} \int_0^t t'^3 dt' \approx [It] \cdot [ut]^3 \quad \text{II.4.2}$$

que puede reagruparse para interpretar que la fracción X cristalizada a la temperatura T después de un tiempo t, es proporcional al número de núcleos formados en dicho tiempo multiplicado por el volumen de cada cristalito, asumiendo crecimiento constante.

Sustituyendo I, u (ecuaciones 2.7, 2.11 y 3.3) en la ecuación 4.2 el tiempo necesario para generar una pequeña fracción de material X está dado por

$$t \sim \left[\frac{X}{Iu^3} \right]^{1/4} = \frac{K_0^n}{T} \left[\frac{\exp\left[\frac{1.07}{T_r^3(1-T_r)^2} \right]}{\{1 - \exp[-\Delta H_f(1-T_r)/(RT)]\}^3} \right]^{1/4} \quad \text{II.4.3}$$

Usando esta ecuación se puede computar una curva TTT (tiempo-temperatura-transformación) expresando el tiempo t (para transformar una fracción pequeña detectable X de cristal, la cual es elegida arbitrariamente como 10^{-6}) en función de T_r . También se ha tenido en cuenta la expresión de Vogel-Fulcher para la viscosidad. En la figura II.5 se muestra una curva TTT, con su típica forma de letra C. Dicha curva tiene en cuenta los efectos de nuclear y crecer. En la región que va de T_r a T_n se aumenta el sobrenfriamiento y por ende se gana energía de activación, favoreciendo la nucleación. Pero en esta dirección la difusión se hace más lenta. La competencia entre estos dos mecanismos origina la nariz (punto de coordenadas (t_n, T_n) en la figura II.5). La temperatura T_n queda definida así como aquella para la cual se minimiza el tiempo para formar la fracción dada de cristal. Por ende, el mínimo requerimiento para

obtener amorfo es no llegar al borde de la nariz, o sea la velocidad de enfriamiento debe ser mayor que la que corresponde a la línea quebrada en la figura II.5. Por lo que la velocidad de enfriamiento crítica, R_c , se calcula como

$$R_c = \frac{T_r - T_n}{t_n} \quad \text{II.4.4}$$

que da una estimación de la velocidad mínima a la que se puede enfriar para evitar tocar la nariz de la curva TTT y producir la cristalización.

Es decir [23,44], si un líquido es enfriado a una velocidad mayor que R_c , hasta una temperatura por debajo de la de transición vítrea T_g , la configuración queda congelada para formar un vidrio. En la práctica esta descripción es simplista dado que se está usando un único diagrama de transformación isotérmica para describir un proceso de enfriado continuo. Para tener en cuenta este aspecto se han fabricado diagramas CCT [23] (transformaciones a enfriamiento continuo). Sin embargo, la única diferencia entre los dos diagramas es un corrimiento de la transformación a tiempos más largos, para una dada temperatura.

Considerando que este tipo de cálculos lleva a numerosas incertezas y suposiciones, para su implementación en computadora, y dado que sólo interesa en el presente trabajo, los cambios relativos en la nariz debido al agregado de un tercer elemento en aleaciones binarias, se trabajará solamente con diagramas tipo TTT.

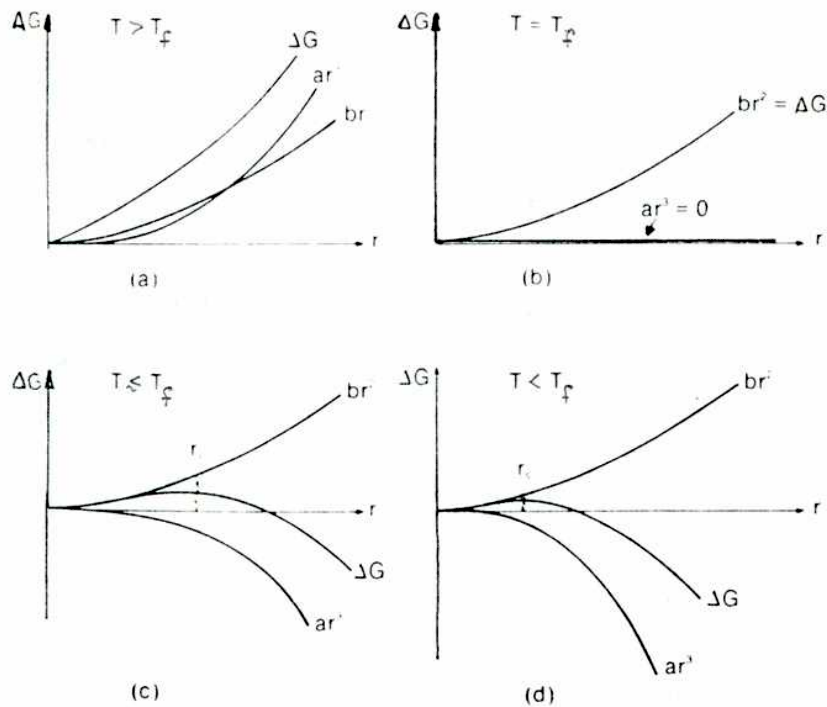


FIGURA II.1: Dependencia con el radio del término de volúmen, de superficie y la energía libre total por solidificación de un núcleo de radio r . Se ha ejemplificado para distintas temperaturas respecto de la temperatura de fusión T_f . Por encima de T_f ambos términos son positivos, anulándose el término de volúmen para $T=T_f$. A mayor sobrefriamiento el término de volúmen se hace más negativo, achicando el radio crítico para el cual ΔG tiene un máximo.

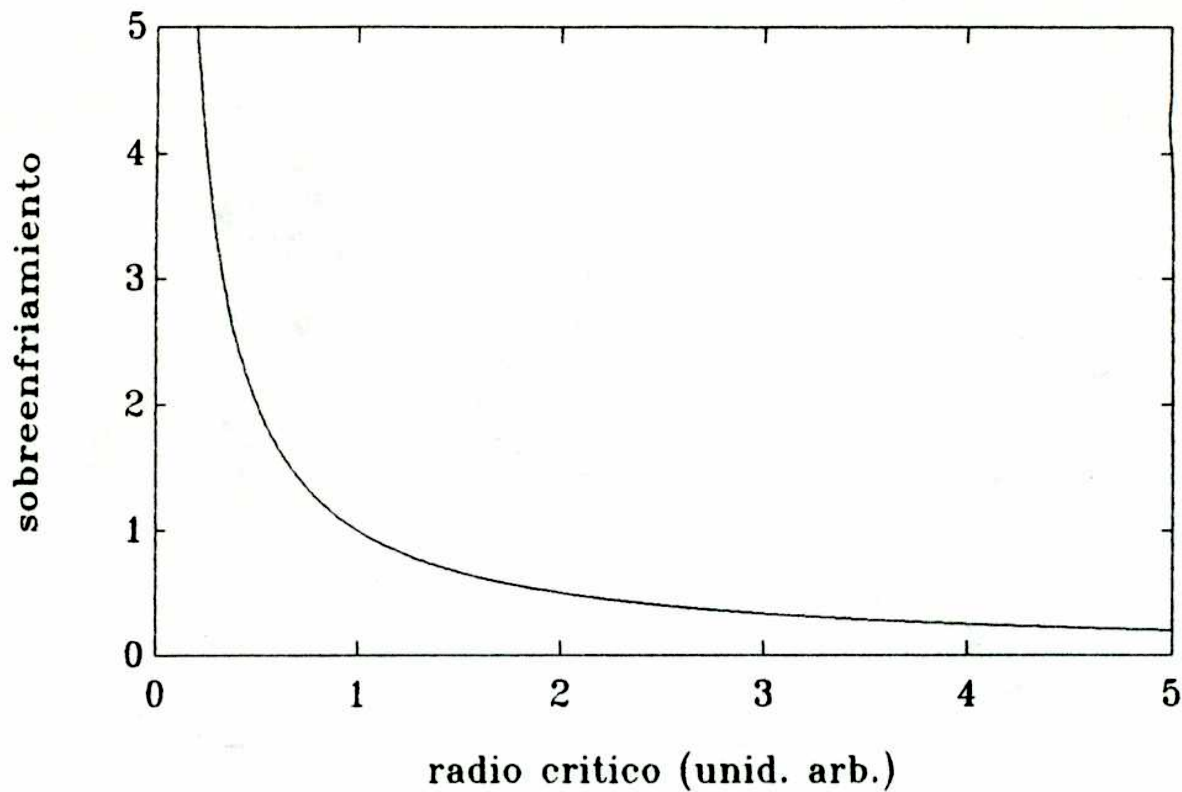


FIGURA II.2: Curva típica de sobreenfriamiento necesario (en unidades arbitrarias) para un dado valor de radio crítico. Obsérvese la rápida disminución del radio crítico al aumentar el sobreenfriamiento.

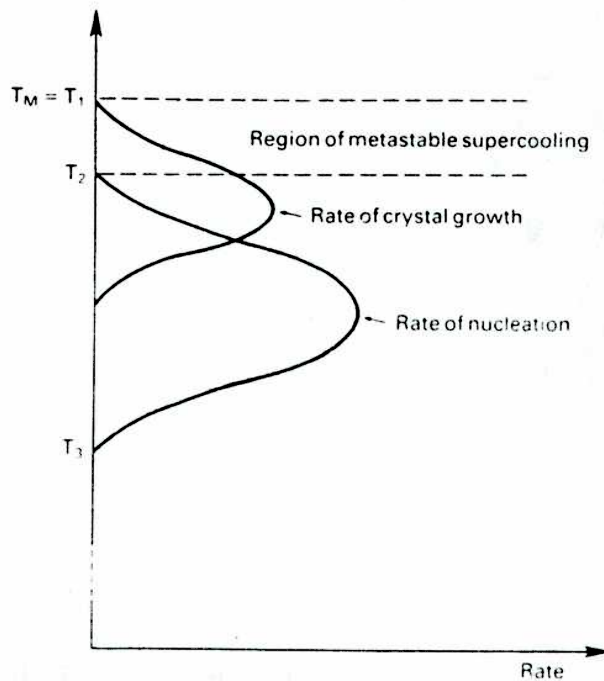


FIGURA II.3: Ilustración en forma esquemática de las velocidades de crecimiento del cristal y de nucleación en función de la temperatura por debajo de la de fusión [44]. Notar que las velocidades tienen un máximo, y debajo de ciertas temperaturas sus valores decrecen. Esto se debe al aumento de la viscosidad que dificulta la difusión necesaria para nucleación y crecer.

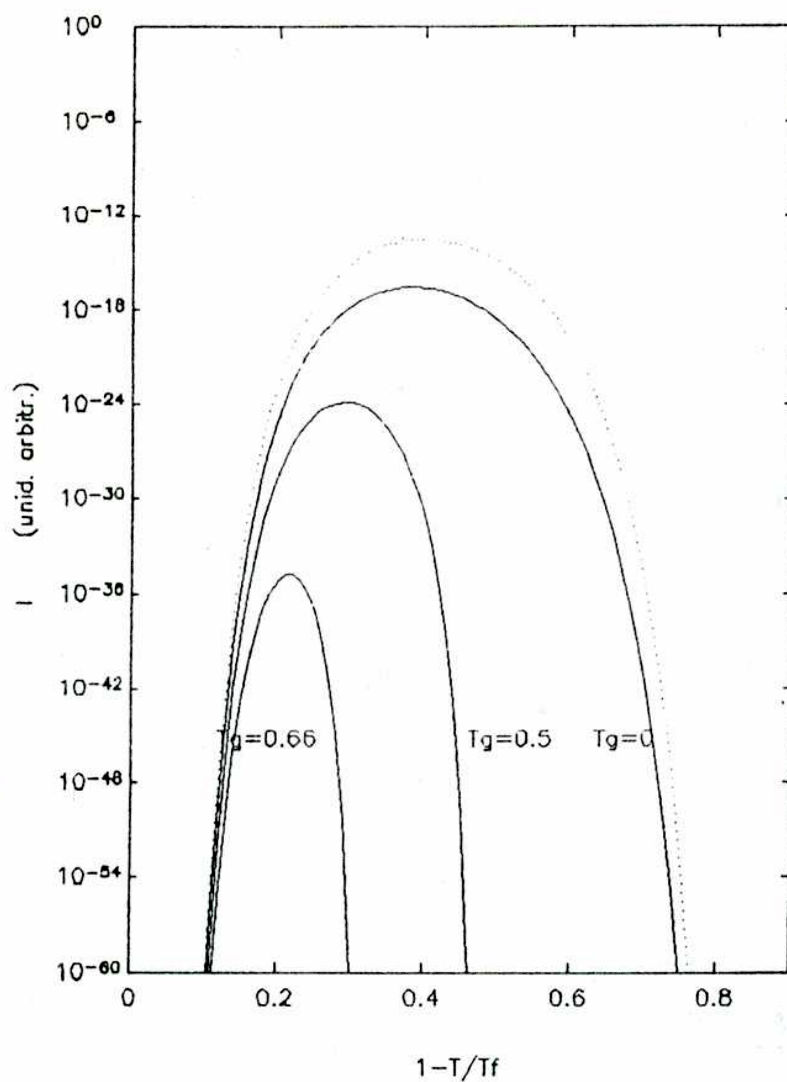


FIGURA II.4: Velocidades de nucleación en función del sobrefriamiento relativo obtenidas a partir de la ecuación II.2.7 (usando II.2.11 y 12). Las distintas curvas llenas corresponden a distintas temperaturas de transición vítrea T_g dada en unidades relativas a la temperatura de fusión. La curva punteada es la que se obtendría si la viscosidad fuera constante.

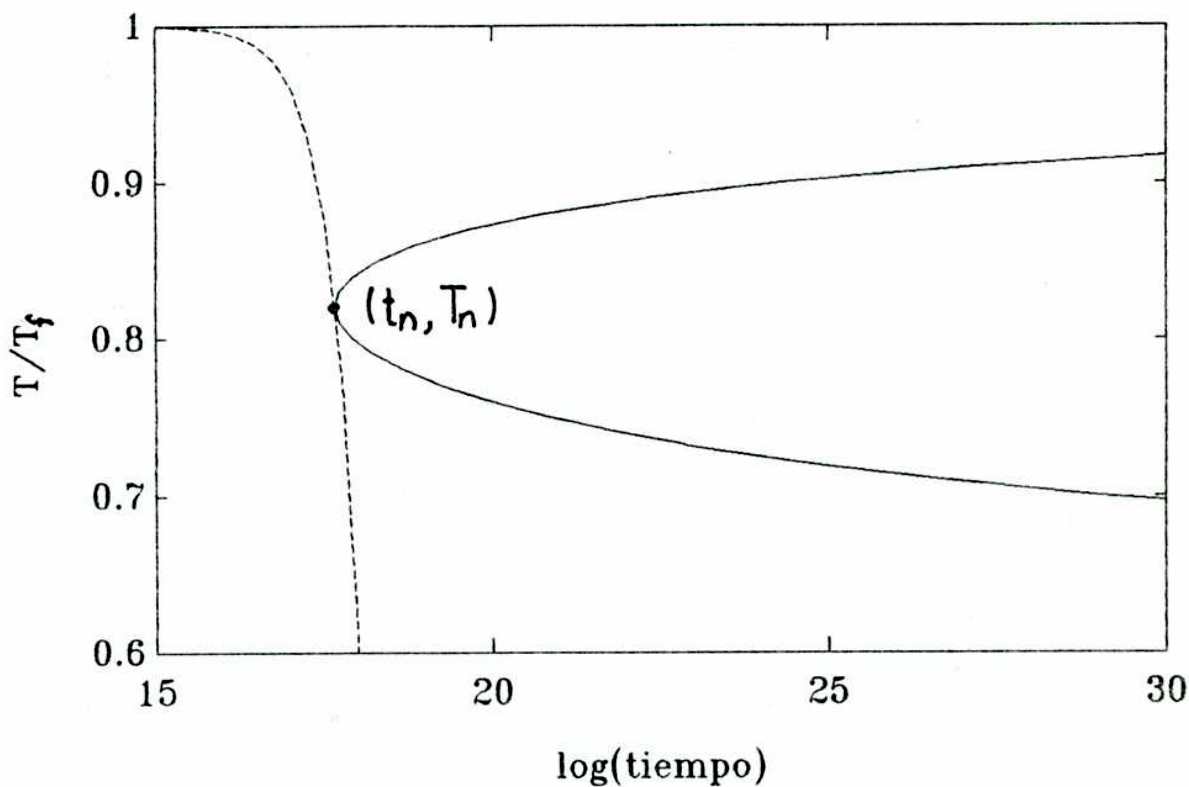


FIGURA II.5: Línea llena: curva TTT (tiempo- temperatura- transformación) típica (se utilizaron los parámetros termodinámicos de la fase cristalina Mg_7Zn_3). Línea cortada: curva de enfriamiento continuo a la velocidad crítica de enfriamiento (aquella que toca la nariz y resulta tangente a la curva TTT) pasando por $T=T_f$ en $t=0$. A velocidades de enfriamiento menores la curva TTT es cortada, por lo que aparece una fracción cristalina mayor que X (la utilizada para trazar la curva). Las coordenadas (t_n, T_n) corresponden a la nariz.

III. EXPERIMENTAL

III.1 Técnicas de producción.

III.1.1 Producción de la aleación madre.

En lo que sigue entenderemos por aleación madre (lo que en la literatura inglesa se denomina "as cast") al lingote de aleación , con la concentración deseada, que luego de ser analizada su composición y verificada su homogeneidad, será fraccionada y utilizada como material de partida para la producción del material enfriado rápidamente.

Por las características particulares de las aleaciones elegidas, el proceso de producción requiere una serie de recaudos que se detallarán más adelante.

Todas las muestras producidas para este trabajo contienen Mg, Zn y Sn. Los dos primeros elementos son más volátiles (10torr y 100torr de presión de vapor respectivamente, a la temperatura de fusión de la aleación; compárese con la presión de vapor del Sn que a esta temperatura es de 10^{-7} torr), lo que requiere fundir en contenedores con volúmenes chicos para llegar con menos pérdidas a la presión de equilibrio.

Además el Mg es fácilmente oxidable por lo que se opta por trabajar en atmósfera inerte y agregar una lámina de Zr que adsorbe el oxígeno residual ("getter").

Se desechó fundir la aleación en cápsulas de cuarzo (único vidrio que puede ser llevado a la temperatura de fusión de la aleación) por ser atacado por los vapores de Mg.

Por las razones expuestas la sistemática de fundición de las aleaciones fué la siguiente:

- Limpieza mecánica de crisoles y contenedores.
- Desgasado térmico de los mismos a una temperatura entre 200° y 500°C haciendo simultáneamente vacío. Este desgasado a alta temperatura acelera la desorción de gases del interior de los contenedores, que por ser de acero 304 no conviene someterlos a temperaturas mayores por oxidarse a los 890°C.
- Los elementos puros utilizados (pureza 4N) son previamente pulidos y decapados para garantizar la ausencia de óxidos.
- Con el material limpio y fraccionado se pesan las componentes para obtener la concentración deseada de la aleación.
- Para evitar la contaminación del material a alear, se lo introduce inmediatamente en el contenedor con una lámina adsorbente de Zr. A todo este sistema se le hace vacío hasta 5×10^{-5} Torr y un desgasado a temperatura inferior a 100°C.
- Se efectúan varias purgas con Ar de alta pureza con vaciados sucesivos a una presión de 5×10^{-5} torr. La presión final obtenida es de 3×10^{-5} torr.
- Se carga al sistema con Ar a una presión de aproximadamente 3atm.
- Teniendo el horno precalentado a 800°C se lo desliza hasta la zona del contenedor.
- El material es fundido por cuatro horas, agitando con un vibrador para garantizar la homogeneidad en la concentración a lo largo del lingote.
- Por la configuración del sistema elegido en el proceso de

fabricación de la aleación madre, no es posible un templado rápido (que garantizaría el crecimiento de granos finos y la consiguiente homogeneidad a lo largo de la muestra). Tampoco fue posible enfriar por aire corriendo rápidamente el horno del contenedor, ya que el crisol de grafito tiene un coeficiente de dilatación distinto del de la aleación, y como resultado de esto aparecen fragmentos de grafito dentro del material. Por ello el enfriado del sistema debió hacerse lentamente dentro del horno (en una hora bajaba de 700°C a 300°C). A pesar de la baja velocidad de enfriamiento cortes longitudinales en el lingote muestran un perfil homogéneo.

-Para garantizar la calidad de la aleación madre así obtenida, además de la observación metalográfica, se evalúa la evaporación del material por diferencia de peso. En ningún caso se ha observado una pérdida en peso mayor que 0,3%. No es posible descontar numéricamente esta pérdida ya que los elementos puros que pueden haber evaporado son tanto el Zn como el Mg. De todos modos esta diferencia traducida a porcentaje atómico da un corrimiento relativo en la composición aún menor, que no es significativo para los experimentos planeados.

-También se efectuaron mediciones por difracción de rayos X que permite descartar la presencia de impurezas y registrar la historia del material que posteriormente será sometido a enfriado rápido.

III.1.2. Enfriamiento rápido por "splat".

Es uno de los métodos pioneros de producción de amorfos que fué diseñado en su forma original por P. Duwez en 1959. Es el primer método que provee velocidades de enfriamiento mayores que 10^6K/s . Con este método se producen láminas delgadas de material. Este tipo de muestra resulta adecuado para la investigación básica, tal como estudios de su estructura por difracción de rayos X, determinación de propiedades magnéticas y eléctricas [29] y caracterización por microscopía electrónica de transmisión de las partes más delgadas sin necesidad de adelgazar [57], sin embargo por lo general su forma no la hace apta para uso industrial [58].

El aparato utilizado fue diseñado y construido por Sirkin [59]. Un esquema de dicho aparato se puede ver en la figura III.1. El material a enfriar se coloca en un gotero (G) que se encuentra dentro de un horno de resistencia (H) que permite fijar la temperatura de partida de la muestra. Cuando el material llega a la temperatura deseada se hace girar G de modo que la zona libre del mismo (Oa) coincida con un orificio fijo (O) de salida y la gota cae por gravedad. En su caída la gota interrumpe un haz de luz (F) que es detectado por una batería de optotransistores (OP). Cuando se interrumpe la luz sobre los optotransistores se detecta una señal que adecuadamente retardada acciona un electroimán (El) que desplaza el pistón móvil (Pm) sobre el fijo (Pf) atrapando la gota líquida entre ambos. Todo el sistema se halla dentro de un recinto cerrado al

que se le hace vacío (V) y se carga con argón (A) con el objeto de evitar la contaminación del material.

El crisol fue construido en grafito pues no reacciona con el material a fundir. Este crisol posee varias cavidades, en una de las cuales se ubica una muestra testigo que permite estimar la evaporación por pérdida de peso en el proceso de calentamiento. Dicha estimación es en exceso ya que la muestra enfriada rápidamente no permanece en el horno durante el enfriamiento del mismo. Para disminuir el error se obtuvieron las curvas de calentamiento y enfriamiento del horno, lo que permitió determinar que no existe una pérdida en peso mayor al 1% por evaporación. Los pistones son de cobre para garantizar una buena conductividad térmica.

En este equipo la pérdida de calor de la gota en su caída es despreciable [59] lo que garantiza que toda la energía es llevada por el sustrato.

Teniendo en cuenta las características de las aleaciones elegidas para el presente estudio (detalladas en la sección III.1.1) fue necesario tomar especiales precauciones en esta etapa del proceso de fabricación:

- Lijado de las muestras. La carga del material es de unos 10mm³ por cavidad del crisol.
- Limpieza con alcohol y secado por soplado de aire de las muestras y todas las partes expuestas al vacío.
- Se hace vacío y varios lavados consecutivos con argón de alta pureza, con el objeto principal de bajar el contenido de oxígeno que reacciona fácilmente con el magnesio. Se incluye además una

lámina de Zr a fin de adsorber el oxígeno residual en el proceso de calentamiento. En esta etapa el vacío que se alcanza es de 0,4torr.

-Se carga el sistema con Ar a 1atm de presión y se procede a calentar el horno a la temperatura deseada. Cuando se llega a dicha temperatura (medida por medio de una termocupla interior en contacto con el crisol), y el material está líquido, se procede a girar el gotero y accionar el equipo del modo ya descrito tratando de minimizar el tiempo que está la muestra en estado líquido para evitar la evaporación. Todo el proceso acarrea del orden de 15 horas. El espesor de las muestras producidas por este método es de aproximadamente 80um. Esta técnica tiene la ventaja de permitir fijar la temperatura del líquido de partida, la cual fue seleccionada como se discutirá en la sección III.3.3.

III.1.3 Enfriamiento rápido por "melt spinning"

Las aleaciones producidas por esta técnica fueron fabricadas en el Centro Atómico Bariloche en el laboratorio de superconductividad a cargo de los doctores M.E. de la Cruz y F. de la Cruz.

Este sistema combina las ventajas del horno de arco con la técnica del cilindro rotante [60]. Las partes principales del aparato pueden verse en la figura III.2. El dispositivo posee

dos cámaras, en la superior se encuentra el horno de arco con un ánodo de cobre refrigerado. El cilindro de cobre rotante está ubicado en la cámara inferior. Las dos cámaras están interconectadas por un orificio, sobre el cual se coloca la muestra que va a ser fundida para su posterior enfriamiento. Las dos cámaras que se conectan solo por el orificio pueden ser bombeadas independientemente con la muestra ya ubicada y pueden ser llenadas con el gas elegido. La muestra actúa como tapón de modo que se puede establecer una diferencia de presión entre cámaras. Una vez establecida la diferencia de presión, se hace rotar el cilindro por medio de un motor a la velocidad elegida, el material es fundido y succionado a través del orificio y enfriado sobre el cilindro de cobre. El diámetro del cilindro rotante de cobre es de 9cm. La distancia entre el cilindro y el orificio es de 0,15cm. La velocidad de rotación de la rueda utilizada en la preparación de la muestra varió entre 6000 y 7000rpm y el diámetro del orificio de 0,05cm.

Las cintas obtenidas eran en general bastante uniformes en espesor, de aproximadamente 20um y ancho de aproximadamente 1mm.

Esta técnica permite la preparación de cintas a partir de pequeñas cantidades de material preservando su pureza. Por otro lado cambiando los parámetros característicos (diámetro del diafragma, velocidad del cilindro, diferencia de presión) es posible preparar cintas de distintos materiales. Sin embargo, a diferencia de la técnica de "splat" no es controlable la temperatura del líquido de partida ya que este es eyectado en el momento que se produce el arco.

III.1.4 Velocidad de enfriamiento.

El objetivo de cualquier técnica de enfriamiento rápido es colocar a la aleación líquida en contacto limpio con un sustrato de alta conductividad térmica que garantice una alta velocidad de enfriamiento con el objeto de proporcionar una distribución eficiente y uniforme del material fundido y con un íntimo contacto térmico. Cuanto mayor es la velocidad crítica para una dada aleación, menor debería ser su espesor al solidificar [23].

La velocidad de enfriamiento es también función del coeficiente de transmisión del calor h (mide la eficiencia con que el calor es conducido) a través de la (las) interfase(s) con el sustrato. Donde no exista resistencia interfacial a la conducción del calor (condición de enfriamiento ideal), la velocidad de enfriamiento queda determinada por la conductividad y el espesor del medio líquido (para sustratos de alta conductividad térmica). En la práctica no son alcanzadas estas condiciones ideales excepto para el caso de "laser glazing" donde existe un sustrato del mismo material.

El parámetro h ha sido estimado experimentalmente por Davies et.al. [23] para el $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, lo que les permitió trazar curvas de velocidad de enfriamiento en función del espesor de material obtenido, para las técnicas de "melt" y "splat" obteniéndose velocidades de $10^6 K/seg$ para espesores de $80\mu m$ y de $10^7 K/seg$ para $20\mu m$, tomando el límite de enfriamiento ideal, mientras que el rango experimental resulta

ser un poco más bajo, o sea, para un espesor de 80um la velocidad de enfriamiento se encuentra acotada entre 0,2 a 0,9 ($\times 10^6$)K/seg y para 20um va de 1 a 5 ($\times 10^6$)K/seg. Para cualquiera de los dos valores obtenidos (límite ideal y rango experimental) estos dos espesores tienen una diferencia de un orden de magnitud en sus velocidades de enfriamiento.

Si bien no fue posible efectuar estas evaluaciones para materiales producidos en nuestro laboratorio, es razonable suponer que para una dada composición las muestras producidas, por los dos tipos de técnicas (por "splat" (~80um) y por "melt" (~20um)), tengan también una diferencia en un orden de magnitud en sus velocidades de enfriamiento, ya que para ambas los sustratos son del mismo material (Cu). Por otro lado, es de notar que la velocidad que surge para las muestras de "splat" coincide con la parametrización efectuada para el equipo existente en el laboratorio [59].

Es precisamente la diferencia en las velocidades de enfriamiento de ambas técnicas lo que motivó su uso. La lectura del texto llevará a una mayor comprensión de este punto. Como se verá, la técnica de "splat" resultó insuficiente en cuanto a su velocidad de enfriamiento, pero permitió corroborar la propuesta postulada en el presente trabajo.

III.2 Técnicas de caracterización.

III.2.1 Espectroscopia Mössbauer.

Para el estudio de las fases presentes que contienen Sn, se utilizó la espectroscopia Mössbauer aprovechando que este es uno de los pocos elementos que presenta un isótopo adecuado para este tipo de estudio. Esta técnica resultó un vital complemento de la difracción de rayos X para detectar la tendencia a la asociación del Sn con otro elemento de la aleación, detección que por otro método no ha sido posible.

En el tipo de aleaciones utilizadas, de las tres posibles interacciones hiperfinas, sólo está presente el corrimiento isomérico (IS). Este corrimiento en la energía de absorción nuclear, da información sobre la densidad electrónica en el núcleo. Sólo los electrones tipo s contribuyen a este corrimiento, pero su densidad puede verse modificada por el apantallamiento de electrones de otras capas. Por esto el corrimiento isomérico da información sobre la estructura química local y caracteriza el entorno del átomo de Sn permitiendo identificar la fase.

Las mediciones fueron efectuadas en geometría de transmisión usando el isótopo Sn^{119} en una fuente de estañato de bario (SnBaO_3). Todas las experiencias fueron realizadas con fuente y absorbente a temperatura ambiente. Las estimaciones de los errores cometidos con nuestro equipamiento se hallan detalladas por Sirkin [59], y llevan a una incerteza de 0,02mm/s en la

determinación del IS.

Para el estudio de la fundición madre de una aleación las muestras son molidas y compactadas con polvo de grafito para evitar efectos por textura. En cambio las muestras enfriadas rápidamente son suficientemente delgadas como para ser observadas directamente por Mössbauer en el modo transmisión con la ventaja de no alterar su estructura en un proceso de molienda por el trabajado en frío o su eventual calentamiento.

Los espectros medidos de muestras que contenían estaño fueron ajustados por Lorentzianas por el método de cuadrados mínimos, por medio de un programa disponible en el laboratorio que permite ajustar el ancho, la posición y la intensidad de los picos de absorción. La dispersión standard obtenida para cada ajuste resulta ser un factor de mérito adecuado para seleccionar el mejor ajuste para cada muestra. La intensidad de los picos depende, además de la estructura de la muestra, de la cantidad de material utilizado, por lo que es una cantidad no comparable en forma absoluta. Sin embargo, se han hecho comparaciones relativas de esta magnitud para muestras que poseen más de una fase conteniendo Sn, aunque, es de notar que esta cantidad no da información sobre la abundancia de cada fase en la muestra, pues pueden tener distinto coeficiente de absorción.

Los espectros presentaron dos situaciones típicas, un pico fácilmente identificable con una fase cristalina (Mg_2Sn) o bien líneas espectrales anchas. La falta de resolución en estas líneas llevó a otros autores a la aplicación de distintos modelos para la interpretación de los espectros [25]. En general

existen tres aproximaciones: 1) microcristales, 2) moléculas, unidades moleculares, agrupaciones de compuestos químicos ("clusters") o embriones, 3) empaquetamiento compacto al azar. La relación entre ellos se muestra en el esquema de la figura III.3, donde en los vértices se representan a los modelos simples.

Consideremos primero el vértice superior del triángulo (modelo de microcristales: pequeños cristales separados por bordes de grano). Comenzando por un microcristal en el punto 1 y reduciendo el tamaño del mismo, se llega al vértice inferior izquierdo, el que representa el modelo de celdas unitarias como una clase de unidades moleculares empaquetadas en algún arreglo. También se podría comenzar por un borde de grano como el 2. En general, un borde puede descomponerse en un conjunto de dislocaciones. Estos defectos presentan un desorden similar al que se encontraría en una estructura de tipo Bernal y se sabe que los cinco huecos poliédricos de la estructura de Bernal son la estructura central de las dislocaciones. Siguiendo a la derecha del triángulo, la fracción de volumen sólido ocupado por los bordes de grano crece hasta llegar al vértice derecho que representa la estructura de Bernal (esquemática por un tetraedro). Este símbolo fué elegido pues el tetraedro es el arreglo más denso de cuatro átomos y predomina en la estructura de Bernal.

Estos tres modelos y modificaciones de los mismos se han usado con el fin de interpretar los resultados de la espectroscopía Mössbauer en aleaciones amorfas. "La elección del

modelo depende fundamentalmente de la persona que lo interpreta"[25]. Con estos argumentos en mente no se pretendió asignar, sólo a partir de la espectroscopia Mössbauer, un estado de agregación determinado para el estaño. Si fué posible, sin embargo, identificar las fases presentes y el orden químico local.

III.2.2 Difracción de rayos X.

Las primeras mediciones fueron efectuadas utilizando una cámara de Debye Scherrer. Esta consiste fundamentalmente en un cilindro hueco que sostiene una película fotográfica adosada a la pared interior, un colimador de entrada que define la geometría del haz primario y un tubo de salida que recoge el haz transmitido. La muestra se coloca en el centro de la cámara, en un portamuestra que puede girar a una velocidad aproximada de una vuelta por minuto. A través del colimador de entrada, el haz de rayos X incide sobre la muestra y da origen a los conos de difracción. Estos inciden normalmente sobre la película radiográfica. Las muestras eran molidas y tamizadas de modo que el polvo resultante tuviera partículas menores que 50 μ m [61]. El polvo se aglomeraba con un pegamento amorfo de modo que la geometría resultante fuera la de un alambre de 0,5mm de diámetro por 10mm de largo.

En una segunda etapa de este trabajo las mediciones fueron efectuadas en un difractómetro Siemens D-500 en el modo de

reflexión. El difractómetro consta de un tubo de rayos X de posición fija de ánodo de Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha}=1,54\text{\AA}$) de 1200W de potencia, un anillo interior en el que se halla dispuesto el portamuestras y un anillo exterior (brazo de detección) sobre el que se encuentra el detector (contador de centelleo de INa). El anillo interno se desplaza siempre con la mitad de la velocidad angular del brazo de detección, lo que determina que si el ángulo que forman el portamuestra con el haz incidente es θ , el ángulo entre el haz incidente y el reflejado es 2θ (por esto se lo denomina "difractómetro $\theta-2\theta$ "). Un bosquejo de la disposición experimental se exhibe en la figura III.4.

Para obtener los espectros de difracción de las aleaciones madres las muestras se prepararon por el siguiente procedimiento:

- se muele y tamiza la muestra de modo de obtener un polvo con partículas menores que 50 μm .
- se deposita el polvo sobre un portaobjetos de vidrio para microscopio de modo de cubrir un área de aproximadamente 1 cm^2 .
- se moja con una gota de alcohol, que al evaporar deja al polvo compactado y adherido al vidrio sin orientación preferencial y permitiendo el subsecuente montaje vertical.

Los espectros eran tomados típicamente con un potencial acelerador de 40kV y una corriente de 20mA. Se utilizó una velocidad de goniómetro de 0,5°/min (en 2θ) y ajustando los parámetros de modo de obtener una resolución angular mejor que 0,1°.

Las muestras producidas por "splat" tenían aproximadamente 1cm^2 de área por $70\mu\text{m}$ de espesor, lo que permitía montarlas apoyadas sobre un portamuestras de vidrio adheridas con grasa de vacío, o adheridas a cuatro hilos de algodón suspendidos de un marco de aluminio. Ni el vidrio ni la grasa utilizados introducen picos espúreos en las mediciones.

Las muestras producidas por "melt" fueron montadas en forma similar, pero, debido a su menor espesor y forma irregular, se las disponía en varias capas.

Para las muestras enfriadas rápidamente los espectros eran tomados típicamente con una velocidad del goniómetro de $0,1^\circ/\text{min}$ (en 2θ) para permitir un mayor tiempo de acumulación y visualizar los halos poco intensos característicos de los materiales amorfos.

III.2.3. Técnicas microscópicas.

Para la observación y caracterización microscópica de las muestras se utilizaron los siguientes equipos:

-Microscopio metalográfico.

-Microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips EM500 con analizador de rayos X dispersivo en energía (EDAX), mapeo por elemento y determinación numérica de la composición (equipo perteneciente a la CNEA, Gerencia de Desarrollo) [62].

-Microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips EM300 con observación por imagen o difracción (CNEA, Gerencia de

Desarrollo) [63].

Estos equipos fueron utilizados con los siguientes objetivos:

- Detección de partículas formadas en el enfriado rápido. Por microscopía electrónica de barrido en el SEM, mapeo por elemento en el SEM y difracción de electrones en el TEM.
- Homogeneidad de la aleación madre. Por microscopía metalográfica y mapeo en el SEM.
- Estudio estructural de muestras enfriadas rápidamente. Por difracción de electrones y microscopía en el TEM.

Durante estas observaciones se presentaron los siguientes inconvenientes:

- El microscopio metalográfico tiene una muy baja resolución, que solo permite una caracterización macroscópica de las fases cristalinas y medición del tamaño de grano en las aleaciones madres.
- El microscopio de barrido (SEM) calienta la muestra por efecto Joule [64] estableciendo un límite para metales de pobre conducción térmica de $1\text{mW}/\mu\text{m}$ para el coeficiente potencia del haz/diámetro del haz (si no se desea un aumento de temperatura mayor de 10K). En las condiciones en que es operado el equipo no era posible mejorar una resolución de $1\mu\text{m}$ sin riesgo de recristalizar muestras amorfas.
- El microscopio de transmisión (TEM) requiere un espesor de muestra que solamente se encontraba en los bordes (para el enfriamiento por "splat"). Al no ser dichos bordes representativos del volumen de la muestra sería necesario

desarrollar una técnica de adelgazamiento. Esto es un tema de estudio en si mismo ya que el ataque que produce el adelgazamiento no debe desprender las partículas que pudieran formarse en el enfriado rápido, no deben calentar la muestra ni debe producir reacciones que pudieran alterar la estructura.

III.3. Resultados experimentales.

III.3.1. Identificación y caracterización de las partículas perturbadoras (Mg_2Sn).

Los ajustes a los datos experimentales obtenidos por Mössbauer se listan en la Tabla III.1.

De los datos obtenidos para los espectros de las fundiciones madre de las aleaciones que contienen estaño, se infiere que los átomos de Sn están asociados solamente con los de Mg para formar Mg_2Sn cristalino. En efecto, presentan un único pico Mössbauer con un IS en el entorno del valor característico del compuesto (1,85mm/s) [65] y todas las líneas correspondientes a este compuesto en los espectros de difracción de rayos X [66] (ver sección III.3.3). Se pudo observar un ligero aumento del IS linealmente con la concentración de Sn (apéndice E-1).

Para las muestras enfriadas rápidamente, en general se encontraron buenos ajustes proponiendo dos picos, uno coincidente con el pico de la fase cristalina Mg_2Sn (1,85mm/s)

que llamaremos pico α y otro con un corrimiento isomérico algo por encima de 2mm/s, que denominaremos pico β (ver tabla III.1 y figura III.5).

En las muestras con bajo contenido de Sn domina el pico β e incluso a veces alcanza con un solo pico. Por rayos X no se puede identificar ninguna fase que contenga Sn. A medida que se incrementa el contenido de Sn, crece el pico α a expensas del pico β , que en algunas muestras llega a desaparecer.

Si bien los ajustes para muestras enfriadas rápidamente se hicieron con dos picos, los espectros muestran un solo pico ensanchado. Esto podría corresponder a una distribución de Lorentzianas de ancho natural debidas a que cada átomo de Sn ve un entorno ligeramente distinto. Estas diferencias pueden deberse a que las asociaciones de Mg_2Sn forman partículas pequeñas con muchos átomos en la superficie, o a una estructura desordenada de dicha fase. El ajuste por varios picos sería entonces tan solo una limitación del programa utilizado. Con esto en mente se intentó un ajuste del espectro como convolución de una distribución con una Lorentziana de ancho natural, como se describe en el apéndice D.

En la figura III.6-a se muestran los espectros de las muestras c y d (con 5% y 7,5% at. de Sn respectivamente). Con dichos espectros y siguiendo el procedimiento descrito en el apéndice D se obtuvieron las distribuciones indicadas en la figura III.6-b. Por el ruido de la medición fué necesario usar un parámetro $\sigma=16$ para el filtro Gaussiano, que da una resolución de 9 canales, que equivale a 0,4mm/s. Como esta es la

separación entre los dos picos del ajuste anterior, no se puede ser concluyente sobre la existencia o no de dos picos. Sin embargo, por el menor ruido estadístico, para la muestra d es posible mejorar la resolución usando $\sigma=24$. La distribución resultante muestra un pico que comienza a desdoblarse. Sería necesario mejorar la relación señal/ruido para poder hacer un ajuste concluyente. Desafortunadamente, por las características de estas muestras, los espectros mostrados requirieron de tiempos de acumulación del orden de dos semanas o más. Como la relación señal/ruido crece como la raíz cuadrada del tiempo de acumulación, esto llevaría a tiempos experimentales prohibitivos.

Como se dijo, todas las muestras provenientes de una aleación madre contienen al Sn en una única asociación con el Mg en la forma de la fase cristalina Mg_2Sn . Las muestras templadas rápidamente fueron producidas utilizando como material de partida las fundiciones madre colocándolas previamente a una temperatura por encima de la de fusión (aproximadamente $800^\circ C$ para todas las muestras descritas en el presente trabajo).

Según Steeb et al. [67] en el líquido de aleaciones de Mg-Sn existen agrupaciones de átomos con orden de corto rango similar al observado en el Mg_2Sn cristalino. Asimismo Jönson et.al. [68] muestran que estas asociaciones sobreviven al templado rápido.

Debido a que la temperatura de fusión del Mg_2Sn es de $771^\circ C$ se concluye que en las muestras con bajo contenido de Sn enfriadas rápidamente, el Sn ha de estar presente asociado con

Mg formando asociaciones distorsionadas o pequeñas (dado que no se observan reflexiones de Bragg) con orden de corto rango similar al del Mg_2Sn cristalino. Probablemente agregaciones retenidas del líquido, lo que hace razonable asignarle valores entre 2.1 y 2,3mm/s para el IS de dichas asociaciones con Sn. Esta asignación se sustenta en que estos valores son característicos de entornos metálicos para el Sn [69], y que el Mg_2Sn es semiconductor en el estado sólido y metálico en el estado líquido [70].

En aleaciones de $MgCuSn$ se ha encontrado un corrimiento isomérico idéntico [71] que refuerza suponer que esta contribución es debida a ligaduras entre el Sn y su elemento común, el Mg. Más aún los resultados de los recocidos apuntan en la misma dirección, ya que Sommer [72] mostró que tratamientos isotérmicos a $120^\circ C$ en aleaciones de Mg-Sn sólo produce efectos de relajación, y las muestras de $MgCuSn$ luego de un tratamiento similar dieron lugar a la aparición de Mg_2Sn cristalino [71].

Los intentos de observar estas asociaciones del Mg con el Sn por microscopía electrónica en las muestras enfriadas rápidamente han sido infructuosos hasta el presente. Con el microscopio electrónico de barrido tanto la observación de la imagen como el mapeo por elemento no evidenciaron ninguna inhomogeneidad (ver figura III.7) por lo que se concluyó que las asociaciones de Mg-Sn son más pequeñas que la resolución del instrumento. Con el microscopio electrónico de transmisión, en el modo difracción sólo se pudieron explorar los bordes más delgados de las muestras, en estos bordes solo se detectó halo

amorfo (figura III.8). No se dispone hasta el momento de un método de adelgazamiento que no altere la estructura y permita observar la zona central de la muestra.

En resumen, en aquellas muestras enfriadas rápidamente y con bajo contenido de Sn, se infiere que todos los átomos de Sn se encuentran presentes en pequeñas asociaciones que poseen orden de corto rango similar al del Mg_2Sn , distribuidas en una matriz remanente (MR) total o parcialmente amorfa. A medida que se aumenta la concentración de Sn, estas asociaciones aumentan su tamaño, dando lugar a la aparición de una fase cristalina Mg_2Sn . Precisamente se encontró que para la aleación con 7,5%atómico de Sn, estas asociaciones coexisten con la cristalina Mg_2Sn , como se puede observar de las dos líneas Mössbauer (Figura III.5). Para concentraciones mayores todos los átomos de Sn se encuentran en una fase cristalina con la estequiometría del Mg_2Sn .

Por lo dicho anteriormente, en lo que sigue de este trabajo se asumirá que las aleaciones ternarias compuestas de dos partes (a semejanza de un pseudobinario). Este hecho se puede resumir en:



donde la aleación binaria de composición $Mg_{1-y}Zn_y$ se denominará de ahora en más Aleación Binaria Original (ABO). Al agregarse el Sn, éste se asocia con el Mg para formar el Mg_2Sn y la aleación ternaria de Mg-Zn-Sn queda formada por una mezcla

de Mg_2Sn y una matriz binaria remanente de composición $Mg_{1-u}Zn_u$ que se denominará Matriz Remanente (MR). La MR es entonces aquella parte del material que no contiene Sn y está compuesta por una o varias fases cristalinas o amorfas dependiendo de la composición y velocidad de enfriamiento. Nótese que la MR estará corrida en composición respecto a la ABO debido a la reducción relativa de Mg tomado por el Sn para formar las partículas de Mg_2Sn , denominadas de ahora en más partículas perturbadoras (PP).

TABLA III.1

Aleación (Tabla III.2)	IS mm/s	Absorción relativa	Tipo de muestra
b c d e f g	1,78 1,82 1,80 1,82 1,83 1,85		ALEACIONES MADRE
b c d e f g A	2,17 2,11 1,85;2,27 1,85 1,88 1,90 1,86	2,5	ALEACIONES PRODUCIDAS POR "SPLAT" T _{inicial} =800°C
c d e A B	2,06 1,84;2,21 1,86;2,23 1,97 1,85;2,24	2,16 1,53 0,66	ALEACIONES PRODUCIDAS POR "MELT"

Nota: IS indica el corrimiento isomérico del ajuste del espectro Mössbauer. Si hay dos números, corresponden a los dos picos utilizados en el ajuste. IS del Mg₂Sn cristalino= 1,85mm/s [65]. Absorción relativa= absorción del pico cristalino/absorción del segundo pico.

III.3.2. Aleaciones preparadas.

Una vez demostrado que el agregado de Sn a aleaciones conteniendo Mg da lugar a la aparición de PP de Mg_2Sn . Se pretende mostrar que dichas partículas perturbadoras modifican la capacidad de amorfización de la matriz remanente (MR). En particular para esta tesis se utilizaron aleaciones de Mg-Zn. Se prepararon varias series de muestras cuyas composiciones se resumen en la tabla III.2. Las sucesivas series apuntaban a contestar preguntas concretas sobre los mecanismos en juego tales como: si existe una concentración óptima, si pequeñas cantidades podían ser contraproducentes por producir centros de nucleación heterogénea, si el corrimiento en composición de la MR respecto a la ABO era determinante de la facilidad con que amorfiza la muestra, entre otras, que serán discutidas más adelante.

Para facilitar la discusión de las distintas series, producidas además por métodos distintos de enfriamiento, se decidió representar las composiciones de las muestras como puntos en un gráfico del parámetro u en función de y (porcentaje atómico de Zn en la MR en función del mismo porcentaje en la ABO). Dicho gráfico se muestra adherido a la contratapa para facilitar su visualización durante las discusiones y se denominará en el texto figura C. De modo que la abscisa indica la aleación de partida y la ordenada la remanente. El parámetro u puede ser calculado a partir del parámetro x (que indica el porcentaje atómico de Sn) y del parámetro y . La relación entre

ellos está indicada en la figura C, donde se observa que u es lineal con y , con una pendiente que depende de x . Las rectas indicadas corresponden pues a concentraciones atómicas de Sn constantes, lo cual permite comparar fácilmente el contenido de Sn entre las distintas muestras. Así, una serie ubicada en una recta vertical corresponde a aleaciones con la misma ABO y distintas cantidades de Sn (crecientes hacia arriba); muestras sobre una recta horizontal tienen composición de la MR constantes y composición de Sn creciente hacia la izquierda. La región sombreada en el esquema indica el rango de composiciones para las cuales Calka et al. [1] obtuvo material amorfo con aleaciones binarias de MgZn. Este es el rango más amplio referido en la literatura, y otros autores [2,3] han obtenido muestras amorfas en rangos diferentes dependiendo de la técnica de preparación. En particular ninguna de las muestras binarias ($x=0$) preparadas en nuestro laboratorio por la técnica de "splat" han resultado totalmente amorfas. Este hecho debe ser tenido en cuenta en todo el análisis que se hace en este trabajo. El hecho de que el método de enfriamiento utilizado no provea un sobrenfriamiento suficientemente rápido, como para obtener muestras totalmente amorfas, resultó ser ventajoso. En efecto, permitió comparaciones relativas del desorden de las matrices remanentes obtenido para distintas cantidades de partículas perturbadoras.

Las muestras preparadas según las composiciones detalladas en la Tabla III.2 se agrupan básicamente en dos series:

1) Muestras con la misma ABO en la composición $y=0,7$ (que

corresponde aproximadamente al eutéctico del binario), con distintas cantidades de Sn ($x=0,025$; $0,05$; $0,075$; $0,10$; $0,125$ y $0,15$) con el objeto de obtener distintas composiciones de MR y analizar el efecto combinado del agregado de PP y corrimiento en composición. Esta serie se denotó con letras minúsculas en la figura C.

2) Muestras con MR idéntica, obtenidas partiendo de distintas ABO según el agregado de Sn. Se las denotó con letras mayúsculas. Estas muestras permiten separar el efecto del corrimiento en la composición de la MR del efecto de las PP. Se eligió una composición de la MR de fácil amorfización.

Estas dos series permiten además comparaciones de a pares de muestras con idéntico contenido de Sn. Uno de estos pares (con $x=0,10$) permite comparar el efecto del corrimiento en composición de la MR con un alto contenido de Sn. La muestra indicada como D permitirá completar las conclusiones de esta comparación. El par con $x=0,025$ se utilizó para determinar si el bajo contenido de Sn puede no sólo ser insuficiente para perturbar la cristalización, sino además funcionar como centro de nucleación heterogénea para la MR, teniendo un efecto opuesto al buscado.

Como se discutió anteriormente, la elección de las partículas perturbadoras se efectuó de modo que contuvieran al Sn, permitiendo así su caracterización por espectroscopía Mössbauer. Se eligió así una aleación con buena capacidad de amorfización y gran afinidad química de uno de sus elementos con el Sn (el calor de formación del Mg_2Sn es de $6,2\text{kcal/g atom.}$).

Para mostrar la generalidad del método se preparó otra aleación con $y=0,30$ pero con partículas formadas aprovechando la afinidad química del Pb con el Mg (el calor de formación del Mg_2Pb a temperatura ambiente es de $4,2\text{kcal/g atom.}$ [70]) y con la fracción adecuada de Pb de modo de obtener una fracción en volúmen de partículas intermedia entre las muestras c y d.

Finalmente, se prepararon muestras por el método de "melt-spinning" en las concentraciones indicadas en la figura C (círculos). Se buscó en esta técnica de producción, la generación de una mayor velocidad de enfriamiento, de modo de obtener muestras amorfas en composiciones adecuadas que no contenían Sn.

Se buscó reproducir el mecanismo en una aleación de Sn-Zn que, según la información disponible en la literatura, no ha podido ser obtenida en su fase amorfa por enfriado rápido desde el estado líquido. Esta aleación sólo ha sido obtenida en la fase amorfa por condensación a 4K [73]. Se preparó por el método de "melt-spinning" en una composición tal que diera una fracción en volúmen $f=1/8$ para el Mg_2Sn y una matriz remanente de Sn-Zn en su composición eutéctica.

TABLA III.2

Aleación	y	u	x
a	0,30	0,30	0
b	0,30	0,316	0,025
c	0,30	0,335	0,05
d	0,30	0,358	0,075
e	0,30	0,386	0,10
f	0,30	0,420	0,125
g	0,30	0,464	0,15
A	0,21	0,27	0,10
B	0,26	0,27	0,025
C	0,27	0,27	0
D	0,21	0,21	0

Nota: la relación entre las variables x , y , u está dada en la figura C.

Se prepararon además otras dos muestras:

I) Con el agregado de Pb como elemento con fuerte asociación con el Mg (en vez de Sn). La composición de la ABO era $y=0,30$. Se agregó un 6% atómico de Pb.

II) A una aleación de Sn-Zn se le agregó Mg como elemento perturbador por su tendencia a asociarse con el Sn. Se buscó que la matriz remanente tuviera la composición eutéctica $Sn_{85}Zn_{15}$ más una fracción en volumen $f=1/8$ de Mg_2Sn .

III.3.3 Elección de la temperatura inicial del líquido.

Una de las técnicas de enfriado rápido utilizada ("splat") permite el control de la temperatura inicial desde la cual se arroja la gota líquida. Para la elección de dicha temperatura se deben tener en cuenta diversos factores. Por un lado las temperaturas más altas aceleran la evaporación y eventual contaminación del material. Además, a medida que se aumenta la temperatura de partida, podría disminuir la velocidad de enfriamiento por un calentamiento prematuro del sustrato. Esto último se comprobó arrojando muestras de aleaciones que no contienen Sn, desde distintas temperaturas. Por ejemplo la muestra de temperatura inicial 800°C (aproximadamente 450°C por encima de su temperatura de fusión) presenta todas las líneas correspondientes a la fase Mg_7Zn_3 mientras que partiendo de 600°C la muestra resultó parcialmente amorfa (halo y algunas líneas débiles).

Por otro lado, las aleaciones madre de las muestras conteniendo Sn tienen a este elemento en la fase intermetálica Mg_2Sn que funde a 778°C (apéndice C). No se conoce el diagrama ternario Mg-Zn-Sn, por lo que fué necesario realizar una secuencia de muestras a distintas temperaturas de partida para determinar la temperatura óptima, es decir aquella que da lugar a partículas o asociaciones de Mg_2Sn más pequeñas (que como se discutirá más adelante son más eficientes como perturbadoras de la nucleación de la fase cristalina Mg_7Zn_3).

Los ensayos realizados se resumen en la tabla III.3 donde se describen las posiciones de los picos Mössbauer obtenidos del ajuste así como el aspecto de los espectros de difracción de rayos X obtenidos con cámara de Debye. Con posterioridad (desafortunadamente con las muestras ya envaejecidas) se pudo utilizar un goniómetro para registrar los espectros de las tres muestras más significativas, que se ilustra en la figura III.9. Para la temperatura de 800°C la matriz remanente es más amorfa. Tanto por encima como por debajo de dicha temperatura aumenta la fase cristalina del Mg-Zn. Se seleccionó por ello a la temperatura de 800°C como la de partida para el conjunto de muestras realizadas según se describió en la sección anterior.

TABLA III.3

Aleación (Tabla III.2)	T inicial (°C)	IS (mm/s)	Difracción de rayos X (cámara de Debye)
b	950	1,78;2,21	12 líneas de Mg ₇ Zn ₃
b	850	1,80;2,12	y una línea ancha
b	800	2,17	para las 3 muestras
c	950	1,87;2,25	halo; 1 Mg ₂ Sn; 1 Mg ₇ Zn ₃ 2 NI.
c	830	1,76;2,16	
c	800	2,11	halo; 2 Mg ₇ Zn ₃ ; 1 Mg ₂ Sn varias NI débiles
c	700		halo; 1 Mg ₂ Sn gruesa; 1 Mg ₇ Zn ₃ gruesa; 2 NI.
c	665	1,79;2,19	halo; 5 Mg ₇ Zn ₃ ; 1 gruesa Mg ₂ Sn.
d	950	1,85;2,16	11 Mg ₂ Sn; 1 Mg ₇ Zn ₃
d	800	1,85;2,27	7 Mg ₂ Sn; 1 Mg ₇ Zn ₃ ; 3 NI.

Nota: en la descripción de los espectros de difracción de rayos X el número que precede a la fórmula de la fase indica el número de líneas de dicha fase identificadas (por ejemplo 5 Mg₂Sn indica que se identificaron 5 líneas de dicha fase). NI= líneas no identificadas.

IS indica el corrimiento isomérico del ajuste del espectro Mössbauer. Si hay dos números, corresponden a los dos picos utilizados en el ajuste.

III.3.4 Descripción de los resultados.

En esta sección se describirán las fases detectadas en las aleaciones madre, a partir de las cuales se prepararon las muestras por enfriamiento rápido; luego se detallarán las observaciones estructurales efectuadas en las muestras producidas por "splat" y finalmente se repetirá el análisis para las muestras producidas por "melt-spinning".

Fundiciones madre:

El grupo indicado con letras minúsculas en la figura C corresponde a las composiciones $(Mg_{0.7}Zn_{0.3})_{1-x}Sn_x$ que se caracterizan por la cantidad de Sn adicionado (x). Para $x=0,025$ la matriz remanente atraviesa, al ser enfriada desde el líquido, la región del diagrama de fases en que existe la fase denominada Mg_7Zn_3 [74] (tabla III.2 y Apéndice C). Dicha fase se forma con facilidad, como se corroborará con las muestras enfriadas rápidamente, y es retenida a temperatura ambiente pues su cinética de transformación hacia las fases de equilibrio es lenta [74]. En esta aleación también se identificó la fase Mg_2Sn .

En todas las aleaciones con $x \geq 0,05$ fue identificada por difracción de rayos X la descomposición en $Mg + Mg_2Zn_3 + Mg_2Sn$, no apareciendo el compuesto Mg_7Zn_3 .

La espectroscopía Mössbauer para todas las muestras conteniendo Sn mostró un único pico con un corrimiento isomérico (IS) en el entorno de 1,85mm/s, que corresponde a la fase cristalina del Mg_2Sn (Tabla III.1). Tanto los análisis hechos

por rayos X como por Mössbauer indican que el Sn está solamente asociado al Mg para formar Mg_2Sn . Esto es esperable, dado que en los estudios efectuados por Steeb y colaboradores [67,75], en aleaciones de Mg-Sn, encuentran en el líquido agrupaciones atómicas similares al compuesto sólido Mg_2Sn .

Aleaciones enfriadas por "Splat":

El método de enfriamiento utilizado (splat) no posee una velocidad de enfriamiento suficientemente rápida como para obtener la aleación $Mg_{0.7}Zn_{0.3}$ completamente amorfa. Este hecho ha resultado de utilidad para mostrar que la capacidad de amorfización de aleaciones de MgZn puede ser mejorada por la presencia de partículas perturbadoras (Mg_2Sn). Esto se muestra por el hecho que con la adición de Sn, se obtuvieron muestras con mayor grado de desorden, a pesar de que la composición de su MR se halla corrida hacia una zona más rica en Zn, que resultados previos indican es menos favorable para amorfizar[2].

Los estudios de difracción de la mayoría de estas muestras fueron hechos en cámara de Debye-Scherrer. Los más representativos fueron repetidos con goniómetro y se ilustran en la figura III.10-a. El hecho de poder repetir mediciones sin que se altere la estructura de la muestra indica una gran estabilidad, por el agregado de Sn, que merecería un estudio futuro.

Estudios efectuados por difracción de rayos X en la aleación $Mg_{0.7}Zn_{0.3}$ en muestras producidas por "splat" indican que son parcialmente amorfas, presentando un halo para 2θ entre

36,4° y 39,4° superpuesto con una línea ancha ($2\theta=37^\circ$) y unas pocas líneas débiles correlacionadas con los planos más separados de la fase Mg_7Zn_3 . Esto indica que con una velocidad de enfriamiento intermedia, la formación de la fase cristalina Mg_7Zn_3 compite con la formación del vidrio.

Una observación similar puede ser hecha con la aleación b (con $x=0,025$), para la cual la composición de la MR yace en el rango de composiciones en que existe la fase de equilibrio Mg_7Zn_3 . A diferencia de la fundición madre, no se ha identificado por difracción de rayos X ninguna fase que contenga Sn. El espectro de absorción Mössbauer para esta muestra presenta un pico con un $IS=2,17\text{mm/s}$ (Tabla III.1), un 20% mayor que el de la correspondiente fundición madre. Esta diferencia puede ser atribuida a la presencia de Mg_2Sn en una configuración no cristalina (probablemente agrupaciones retenidas desde el estado líquido). De lo dicho se puede inferir que la composición de la MR es similar a la de la fundición madre correspondiente.

La difracción de rayos X para la muestra c ($x=0,05$) presenta un halo con 2θ entre $34,7^\circ$ y $38,2^\circ$ y otro muy débil en la región del prepico previamente reportado [1,4,5]. La línea más intensa de la fase Mg_7Zn_3 es apenas visible y aparece superpuesta con el halo y se ven dos líneas muy débiles correspondientes a los planos cristalinos más separados de dicha fase. Sólo persiste la línea más intensa de Mg_2Sn , apenas caracterizable comparando los espectros con los de la fundición madre. Espectros Mössbauer de esta muestra (figura III.5) presenta una

única línea con $IS=2,11\text{mm/s}$, también corrido respecto a la fundición madre correspondiente.

Para la muestra *d* ($x=0,075$) los espectros por rayos X presentan un gran número de líneas correspondientes a la fase Mg_2Sn y una línea ancha débil ubicada en un entorno de la posición de la línea más intensa de la fase Mg_7Zn_3 . El ensanchamiento de esta línea indica pérdida de orden de largo alcance. La desaparición de fases conteniendo Zn que aparecen en la fundición madre, también sustenta la suposición de la existencia de una matriz remanente desordenada. El espectro Mössbauer de esta muestra (figura III.5) fue ajustado por dos picos, uno con $IS=1,85\pm 0,02\text{mm/s}$ y otro con $IS=2,27\pm 0,03\text{mm/s}$ (Tabla III.1).

Los espectros de difracción para la muestra *e* ($x=0,1$) presentan 9 líneas identificadas del Mg_2Sn , 1 del Mg y varias líneas débiles en la zona del halo de la fase amorfa del Mg_7Zn_3 . Por otro lado las muestras *f* y *g* ya presentan espectros de difracción similares a las aleaciones madre pero con diferencias en las intensidades relativas de las líneas, como consecuencia del enfriamiento rápido.

Los espectros Mössbauer para las muestra *e*, *f* y *g* ($x\geq 0,1$) fueron ajustados por un único pico angosto correspondiente a la fase Mg_2Sn , con un corrimiento isomérico aumentando lentamente para mayores contenidos de Sn y que resultó ser siempre mayor que para las fundiciones madre correspondientes. Los resultados se resumen en la tabla III.1

Algunos de los resultados Mössbauer más representativos se

ilustran en la figura III.5. Estos resultados sugieren que, en todos los casos, el Sn está asociado con el Mg en un arreglo similar. Para $x \geq 0,1$ este arreglo se atribuye a la fase Mg_2Sn caracterizado por una unión química tipo covalente con una componente metálica fuerte. Para $x \leq 0,05$ el incremento del corrimiento isomérico es atribuible a la existencia de asociaciones pequeñas tipo Mg_2Sn (distorsionados respecto de la fase cristalina). El valor de los corrimientos isoméricos observados es característico de entornos metálicos [69].

De los datos de rayos X se puede inferir que, en las muestras enfriadas rápidamente, aparecen halos que indican la presencia de una fase amorfa. Estos halos tienen aproximadamente la misma posición y ancho que el pico principal y el prepico observados en muestras amorfas de Mg_7Zn_3 [4] indicando la presencia de una fase amorfa en la MR. Este hecho se verifica para composiciones de la MR ubicadas fuera del rango de amorfización de la aleación binaria Mg-Zn [1,2,3,76] lo que permite concluir que el rol de las partículas perturbadoras (Mg_2Sn) es obstruir la cristalización de la MR.

Las muestras con alto contenido de Sn ($x \geq 0,075$), enfriadas rápidamente por "splat", exhiben una segregación gradual de Mg_2Sn cristalino y un incremento de la fase Mg_2Zn_3 , consistente con lo observado para las fundiciones madre.

La presencia simultánea de halos y líneas puede ser explicada de dos maneras: existe una superposición de la fase cristalina Mg_7Zn_3 con una fase amorfa que contiene Mg y Zn, o bien hay una transición continua, por el agregado de Sn, entre

el estado amorfo y el cristalino, como han asumido Mizoguchi y otros [77] a partir de estudios de relajación estructural y que está de acuerdo con la similitud topológica entre ambos estados, según lo muestra Rudin [5].

Por lo descripto hasta el momento para aleaciones con la misma ABO (serie a-g en figura C) se puede observar que el agregado de Sn en muestras enfriadas rápidamente por el método de "splat", modifica la capacidad de amorfización de la MR de dos formas: introduciendo partículas perturbadoras de Mg_2Sn que dificultan la cristalización y corriendo la composición de la matriz remanente hacia zonas más ricas en Zn. La ABO elegida para la serie a-g produce corrimientos en la composición de la MR hacia zonas no favorables para la amorfización. Esto podría explicar la presencia de un óptimo para $x=0,05$, ya que mayores cantidades de Sn corren la composición de la MR fuera del rango de fácil amorfización de la aleación de Mg-Zn, dando lugar a la aparición de fases cristalinas.

Se podría interpretar que el corrimiento en composición compite con el efecto perturbador producido por la presencia de asociaciones de Mg_2Sn , dando lugar a una concentración óptima de Sn para la formación de vidrio. Pero no se puede descartar que otros mecanismos puedan dar lugar a la existencia de un óptimo de Sn independientemente del corrimiento en composición. La fabricación de la serie ABC (figura C) tiene por objeto dilucidar este punto. Notar que esta serie tiene en común que sus MR poseen composición idéntica y que está dentro del rango favorable para la formación del vidrio.

Por espectroscopia Mössbauer se observa que la muestra A tiene un $IS=1,85\pm 0,02$ mm/s al igual que la muestra e (que tiene igual cantidad de Sn pero distinta MR). Este corrimiento isomérico corresponde al de la fase cristalina del Mg_2Sn .

Para la composición A se prepararon tres muestras por enfriado rápido. Para cada muestra se tomaron tres espectros de difracción en tres escalas diferentes para tener mayor resolución en las distintas fases que aparecen (pues el Mg_2Sn tiene una estructura cristalina cúbica con picos muy intensos que enmascaran las fases que contienen Mg y Zn). En esta composición se identificaron: (figura III.10-a) Mg_2Sn (todas las líneas hasta intensidad 4, según reportado en [66]; Mg (las tres líneas más intensas)[66] y Mg_7Zn_3 [Apéndice B] (solo un doblete, escasamente resuelto, en la posición $39,3^\circ$ y $38,6^\circ$ en 2θ con intensidades 20 y 25 respectivamente, referida a la línea más intensa del Mg_2Sn). En esta composición también aparecen nueve líneas no identificadas. La más intensa está en $2\theta=35,77^\circ$ con intensidad 5 en la misma escala anterior. Por espectroscopia Mössbauer se sabe que estas líneas no pertenecen a una fase que contenga estaño, por lo que es razonable asumir que provienen de alguna fase de Mg y Zn aun no reportada.

Esta muestra también fue observada por microscopia electrónica (figura III.8), en el modo difracción por transmisión mostrando una estructura completamente amorfa. La observación solo fue posible en los bordes de la muestra, por no disponer de una técnica adecuada de adelgazamiento de muestras, que no altere su estructura. Dado que por difracción de rayos X

fueron identificadas fases cristalinas, se puede inferir que la microscopía electrónica no provee información significativa en la medida que solo se pueda observar el borde de la muestra. No se puede utilizar por ello esta técnica, para caracterizar las partículas de Mg_2Sn .

La aleación con composición D en la figura C fue producida para conocer el comportamiento de la ABO de la muestra A. Obviamente esta muestra, al ser enfriada rápidamente, resulta ser cristalina por estar fuera del rango de amorfización y no tener Sn. Se han identificado nueve líneas de Mg con una textura similar a la reportada en la referencia [2] y todas las líneas correspondientes a la fase Mg_7Zn_3 .

Espectros de difracción de rayos X efectuados en la aleación C muestran que en esta composición se hallan presentes todas las líneas de la fase cristalina Mg_7Zn_3 . Una porción de su espectro se muestra en la figura III.10-a.

Comparando D con a: se puede ver que dos aleaciones binarias que no contienen asociaciones perturbadoras cristalizan en la fase de alta temperatura Mg_7Zn_3 , con segregación de Mg para la aleación D (fácilmente predecible por el diagrama de fases, figura apéndice. A pesar de que la composición de la aleación a se encuentra en la región sombreada de la figura C la velocidad de enfriamiento no fue suficientemente rápida por esta técnica de enfriamiento, como para impedir la cristalización.

Comparando A con C (figura III.10-a): la muestra C presenta un espectro de difracción similar al de la fase cristalina Mg_7Zn_3 [Apéndice B] con un pico en $39,3^\circ$, más alto que el de

38,6°, ambos claramente resueltos. La muestra A presenta un doblete poco resuelto en la misma posición que estas líneas, pero con distintas intensidades relativas. Este doblete es característico de una recristalización temprana del amorfo $Mg_{70}Zn_{30}$ [5,9]. De hecho, este par de líneas aparece cada vez que las líneas características de la fase Mg_7Zn_3 cristalina desaparecen pero no se consigue la amorfización total (que tendría que dar lugar al patrón de difracción reportado por Nassif et al. [4]). Entonces, se puede aseverar que la cristalización de la MR en la fase Mg_7Zn_3 se ha desarrollado más fácilmente en la muestra sin partículas perturbadoras de Mg_2Sn (C). Recordar que ambas muestras tienen la misma composición para la matriz remanente.

Comparando A con e: se encuentra que solo existe una diferencia entre ambos. La composición A contiene trazas de Mg y la e, de Mg_7Zn_3 . Esto puede ser explicado a partir de que en el estado sólido a alta temperatura la concentración de la matriz remanente se encuentra entre Mg y Mg_7Zn_3 para la composición A y entre Mg_7Zn_3 y Mg_2Zn_3 para la aleación e [Apéndice C]. Es de notar que ambas muestras tienen diferentes composiciones pero la misma concentración de Sn. Esta diferencia implica que dos matrices remanentes de diferentes composiciones con la misma cantidad de asociaciones perturbadoras (30% de los átomos están en esta configuración) tienen un desorden similar. La similitud indica que el corrimiento en la composición tiene un efecto sensiblemente menos importante que el producido por la perturbación de las partículas.

Comparando A con c: de los resultados se concluye que la muestra c es más desordenada que la muestra A (figura III.10-a). Nótese que la composición de la MR de la muestra c se encuentra fuera de la región sombreada en la figura C, mientras que la muestra A se halla dentro de esta región, pero tiene una mayor fracción de Sn. De allí se puede inferir que existe una óptima cantidad de Sn (alrededor del 5%atómico de Sn) necesaria para mejorar la capacidad de amorfización de la MR.

De la comparación de las muestras denominadas A, C, D, c y e se concluye que el corrimiento en composición juega un rol menor en la capacidad de amorfización, y que la perturbación debida a la presencia de partículas de Mg_2Sn es el mecanismo dominante en la determinación del grado de desorden introducido. De hecho, muestras con el mismo número de partículas dan grado de desorden similares de la MR independientemente de tener o no composición favorable.

Como complemento de las mediciones realizadas se buscó otro elemento con gran afinidad con el magnesio, pero con una energía de formación algo menor. Para estos fines se seleccionó al Pb, que tiene un calor de formación a temperatura ambiente para el Mg_2Pb de 4,2kcal/g atom [70] mientras que para el Mg_2Sn es de 6,1kcal/g atom. Se eligió la concentración del 6%atómico de Pb, de modo que diera una fracción en volumen de PP intermedia entre las muestras c y d. La observación por rayos X mostró un espectro similar al de la muestra c (figura III.10-b), correspondiendo a una matriz remanente amorfa. No se visualizaron picos de Mg_2Pb .

Aleaciones enfriadas por "melt spinning".

Como ya se mencionó antes, esta técnica de fabricación provee una mayor velocidad de enfriamiento, de modo que las muestras en la composición $Mg_{0.7}Zn_{0.3}$ (aleación a) se pueden obtener en la fase amorfa sin el agregado de partículas perturbadoras. Por este motivo esta técnica no permite demostrar tan claramente la eficacia del agregado de PP en aleaciones de Mg-Zn, pero en cambio resulta complementaria a la técnica de "splat" para dilucidar algunos interrogantes que surgen:

- 1) Si las PP se forman con una técnica en la que no hay un buen control de la temperatura de partida de la fundición.
- 2) Si, dada la mayor velocidad de enfriamiento, aún se puede ver el efecto de las PP en cuanto a favorecer la aparición de la fase amorfa.
- 3) Si el efecto del corrimiento en composición puede dar lugar a la amorfización de la matriz remanente, para el caso en que dicho corrimiento se produzca en la dirección correcta.
- 4) Si pequeñas concentraciones de PP pueden funcionar como centros de nucleación, favoreciendo la cristalización en vez de dificultarla.

Con estos interrogantes en mente se prepararon las muestras indicadas con un círculo en la figura C, esto es las composiciones a-e y A-D.

Los espectros Mössbauer de la secuencia c-e resultaron similares a los obtenidos para las muestras preparadas por "splat", indicando la presencia de asociaciones de Mg_2Sn que

tienden a crecer para las composiciones más ricas en Sn.

Los espectros de rayos X se muestran en las figuras III.11 y III.12. La figura III.11 corresponde a la secuencia a-e y muestra que la técnica de "melt" da fase amorfa aún sin el agregado de Sn (aleación a), y que también son amorfas las muestras b y c. En la muestra d (con 7,5%at. de Sn) ya se aprecian picos cristalinos de la fase Mg_2Sn pero la matriz remanente sigue siendo amorfa. La muestra e (10% de Sn) ya presenta picos cristalinos asignados a la MR, lo cual es consistente con el elevado corrimiento de la composición de la MR fuera del rango de amorfización de la aleación binaria.

La figura III.12 corresponde a la secuencia A-D. La muestra D, que está fuera del rango experimental reportado para la amorfización de esta aleación binaria, indica la presencia de picos cristalinos asignados a la fase α del Mg. Es decir, la aleación segregó el excedente de Mg y dió una fase amorfa de Mg-Zn. Con el agregado de un 10% atómico de Sn (muestra A) la composición de la matriz remanente se corre dentro del rango de amorfización. En este caso no se segrega el Mg y se obtiene una muestra casi totalmente amorfa (aparecen algunos picos muy débiles, una línea correlacionable con la fase Mg_2Sn , una línea no identificada de una fase no reportada y a un doblete de líneas en la zona del halo amorfo del Mg_7Zn_3). Se muestra así que el efecto complementario de correr la composición puede favorecer la amorfización de la manera trivial, pero sin disminuir la velocidad crítica de enfriamiento requerida para la nueva composición.

Las aleaciones B y C resultaron amorfas, lo cual era esperable por la velocidad de enfriamiento y la composición de la MR. Sin embargo cabe notar que las muestras con bajo contenido de Sn (b y B) resultaron amorfas, mientras que por la técnica de "splat" la muestra b resultó más cristalina que la a. Esto indica que las PP en baja concentración no actúan como centros de nucleación como podía suponerse a partir de los resultados anteriores. El resultado de "splat" se explica pues por la existencia de una concentración óptima de PP por encima del 2,5% atómico de Sn, y por el corrimiento en la composición de la MR en la muestra b, que resultó más perjudicial que la presencia de un número insuficiente de PP.

Si comparamos finalmente las muestras A y c (figuras III.11 y 12) se puede observar que esta última no presenta picos cristalinos, siendo por lo tanto más desordenada que la A. Dado que la muestra c tiene una composición de la MR más desfavorable para la amorfización, se infiere que aún a estas velocidades de enfriamiento más altas las PP siguen teniendo un efecto en facilitar la amorfización.

Con el fin de estudiar el efecto de las partículas perturbadoras sobre aleaciones que no dan fase amorfa por las técnicas de enfriamiento rápido desde el estado líquido se preparó una aleación con la composición Sn-Zn eutéctica con el agregado de PP (Mg_2Sn). Estas muestras fueron enfriadas por el método de "melt-spinning" por ser entre los disponibles el que provee la mayor velocidad de enfriamiento. Como se puede ver en el diagrama de difracción de rayos X en la figura III.13, esta

aleación no resultó amorfa, aparecieron las líneas más intensas del β -Sn y una línea (la más intensa) del Zn. No se observaron líneas del Mg_2Sn .

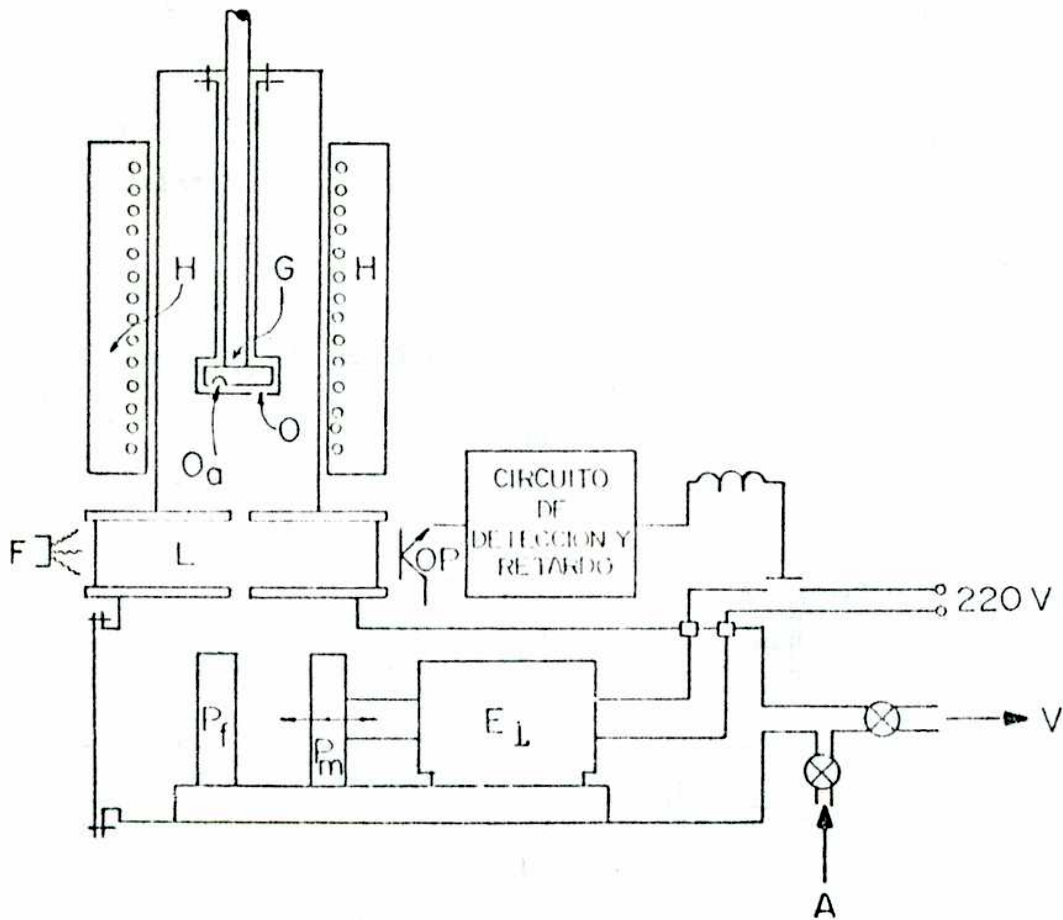


FIGURA III.1: Equipo de "Splat" [59]. H, horno; G, gotero; O, orificios de salida; F, foco luminoso; OP, optotransistores de detección; Pf, pistón fijo; Pm, pistón móvil; EL, electroimán; A, entrada de gas inerte; V, vacío.

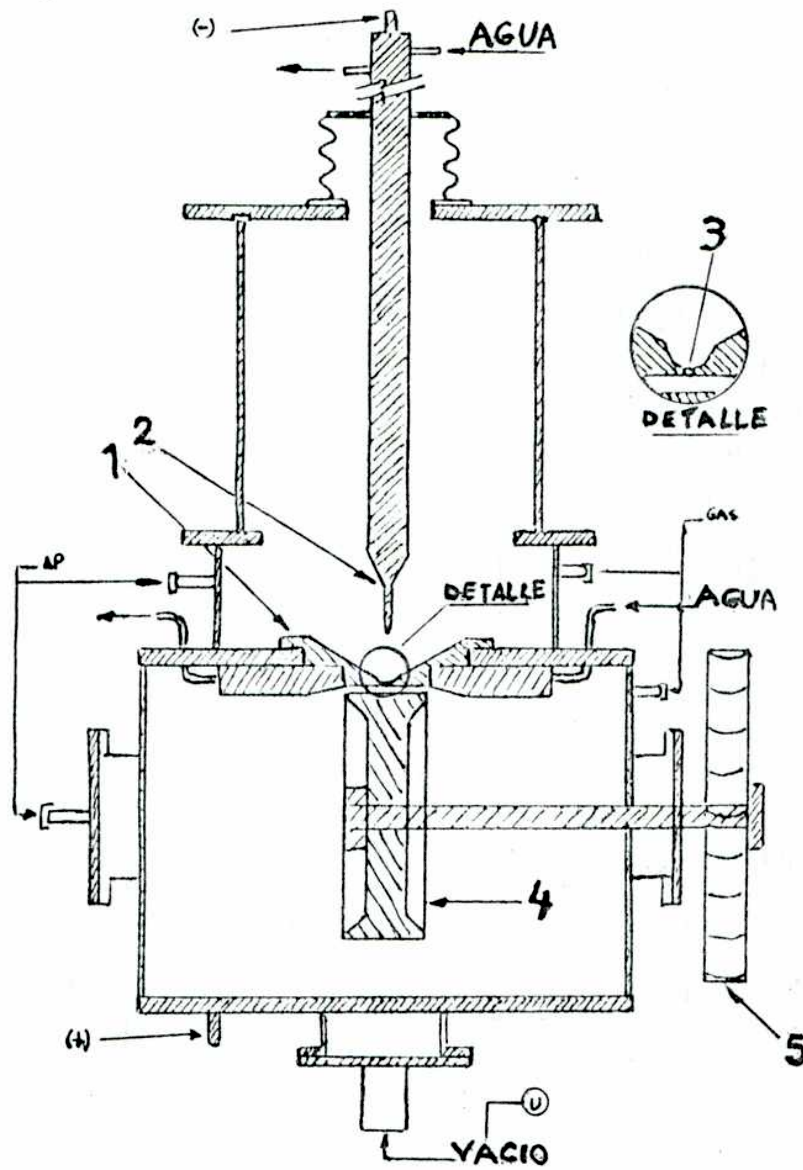


FIGURA III.2: Equipo de enfriado rápido por "Melt-spinning"
 [60] (1) Anodo refrigerado. (2) Cátodo. (3) Orificio. (4) Rueda de enfriamiento de cobre. (5) Polea de trasmisión.

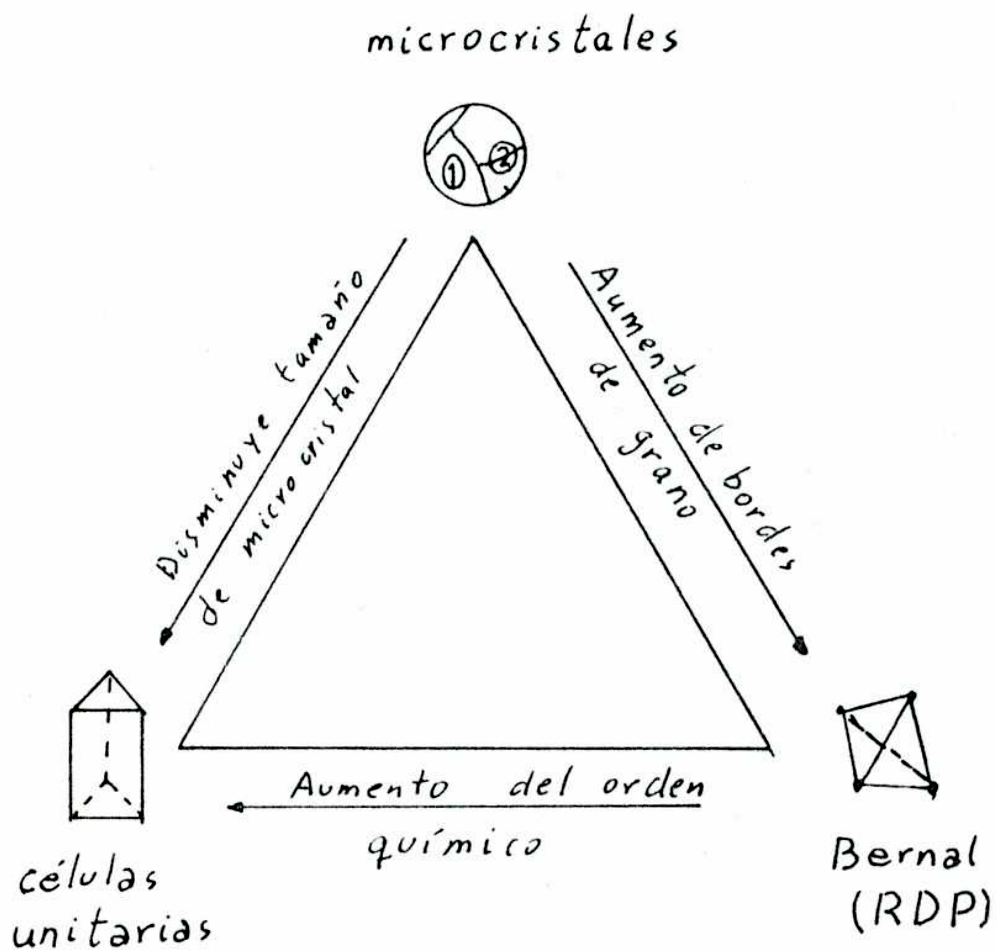


FIGURA III.3: Modelos de sólidos amorfos [24]. El esquema muestra en los vértices las tres situaciones límite con que se puede modelar la estructura de un sólido amorfo: microcristales, empaquetamiento compacto al azar y agrupación de unidades moleculares. Se puede pasar de uno a otro en forma continua de modo que una situación real puede encontrarse en cualquier punto intermedio.

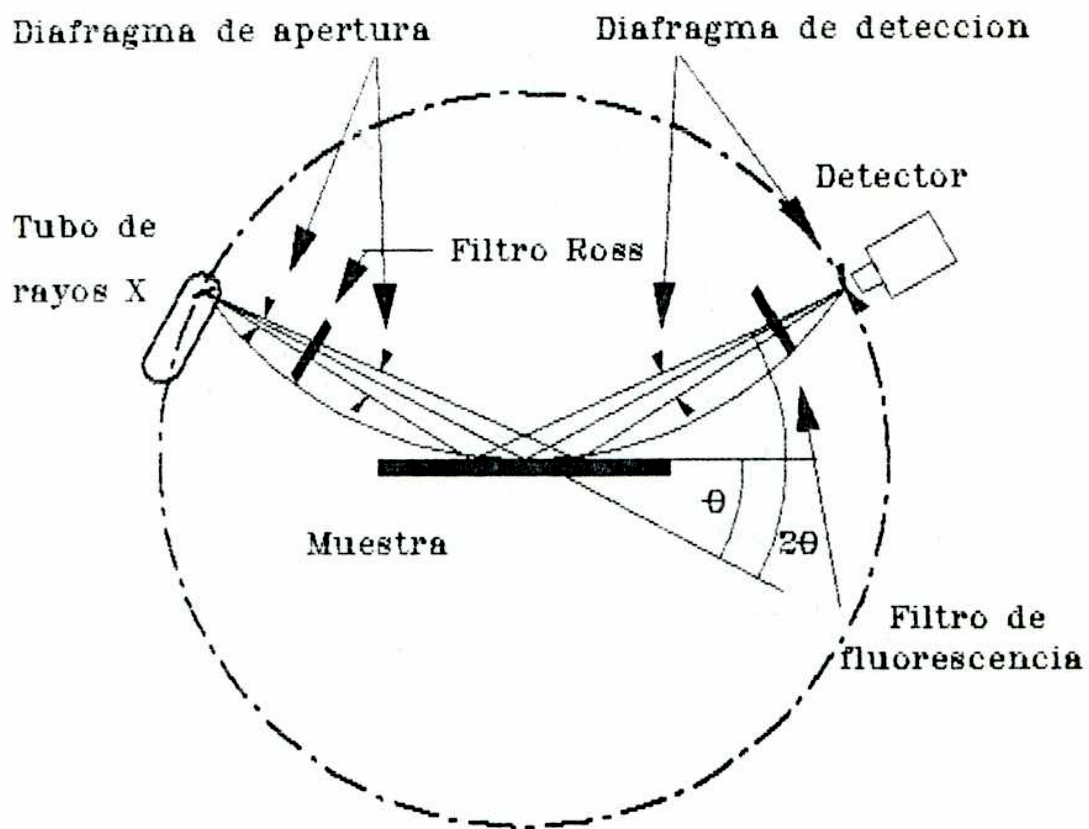


FIGURA III.4: Esquema del goniómetro de difracción de rayos X utilizado.

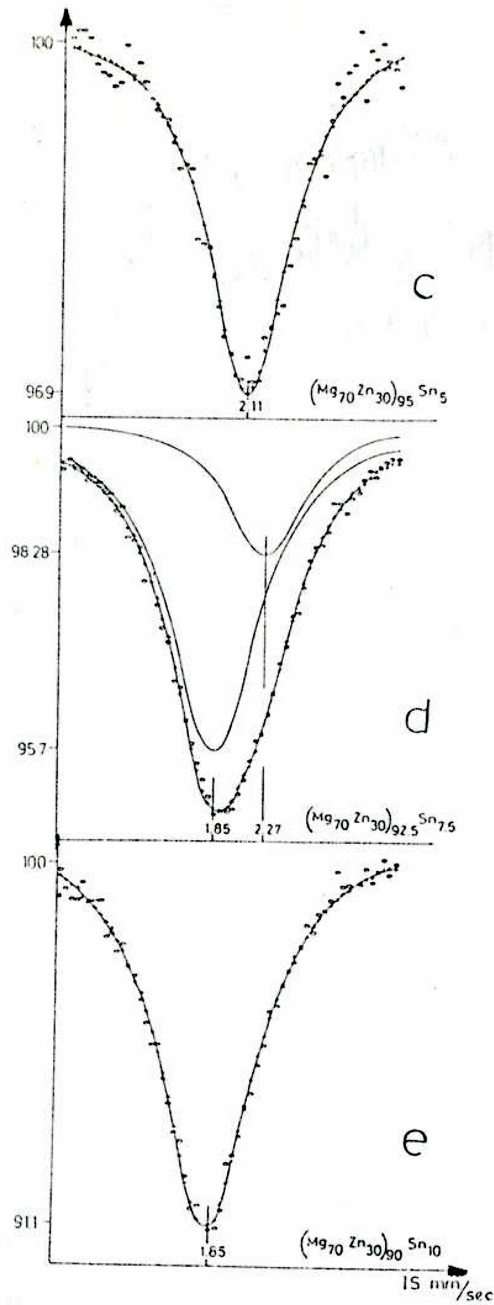


FIGURA III.5: Espectros Mössbauer más representativos de muestras enfriadas por "splat" (sólo se muestra la zona del pico). Las letras identifican las muestras según la figura C. o: puntos experimentales. +: ajuste. Las líneas llenas corresponden a los picos utilizados para el ajuste. Notar la transición de un pico alrededor de $IS=2,1\text{mm/s}$ para las muestras con bajo contenido de Sn, a $IS=1,85\text{mm/s}$ correspondiente al Mg_2Sn cristalino para las muestras con alto contenido de Sn.

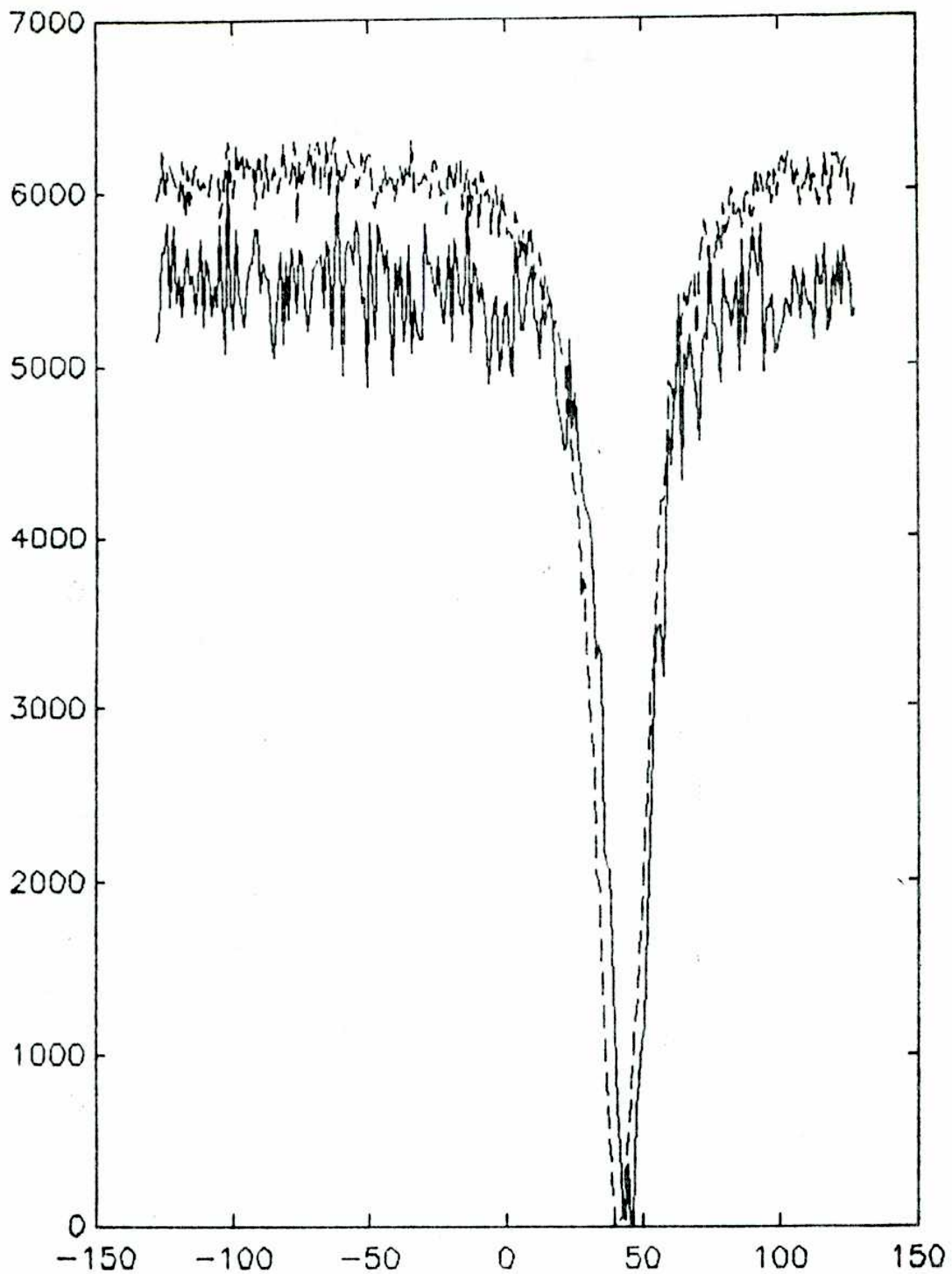


FIGURA III.6-a: Espectros Mössbauer completos para las muestras *c* (línea llena) y *d* (línea cortada). Fueron graficados en unidades arbitrarias a fin de comparar la posición relativa de los picos y el ruido de la medición para cada caso. La conversión de canales a velocidad es 0,04685mm/s por canal.

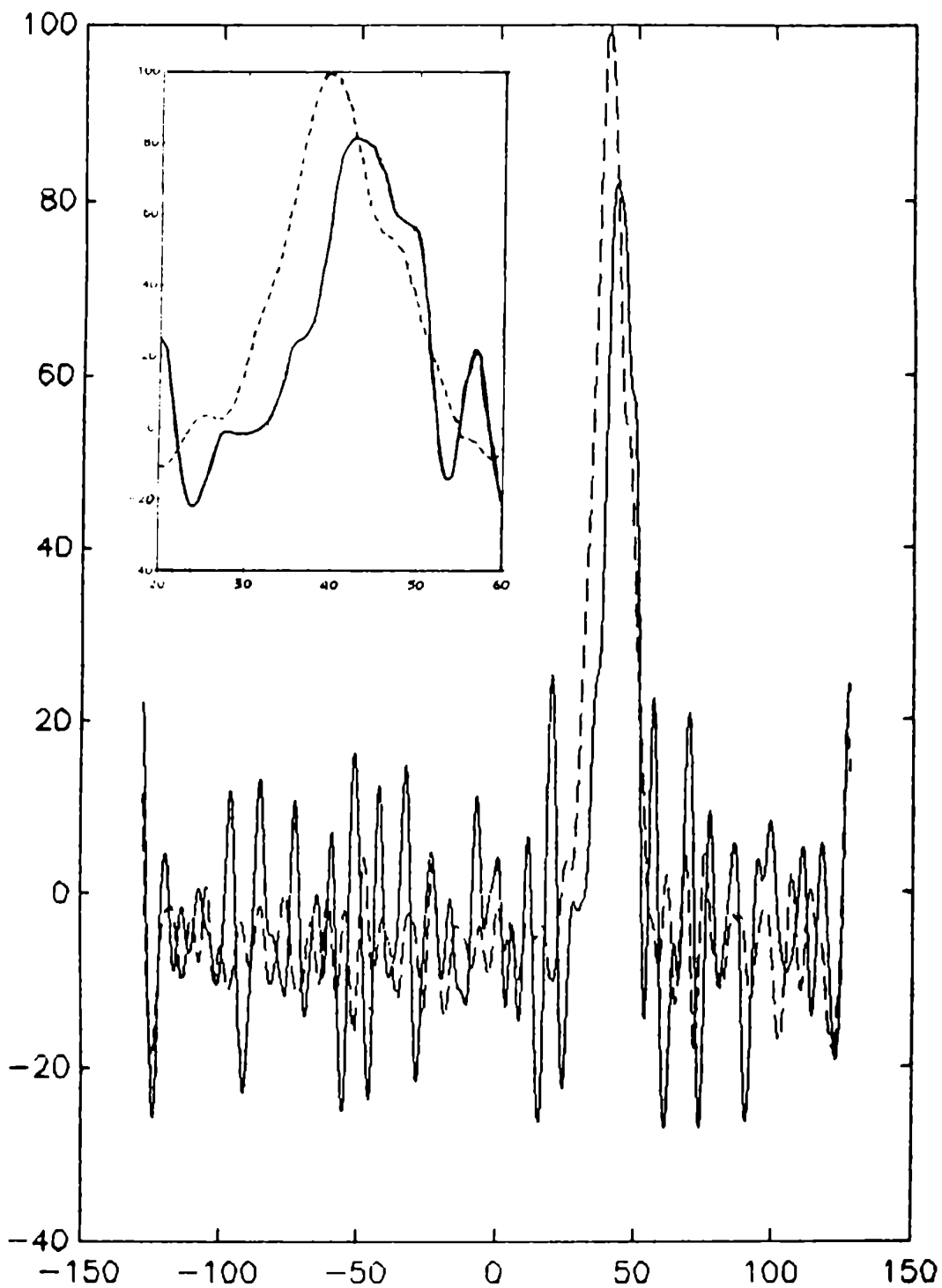


FIGURA III.6-b: Función de distribución asignada a los espectros Mössbauer de la figura III.6a en unidades arbitrarias, luego de deconvolucionar con una Lorentziana de ancho natural y filtrar las altas frecuencias. Inserto: zona del pico.

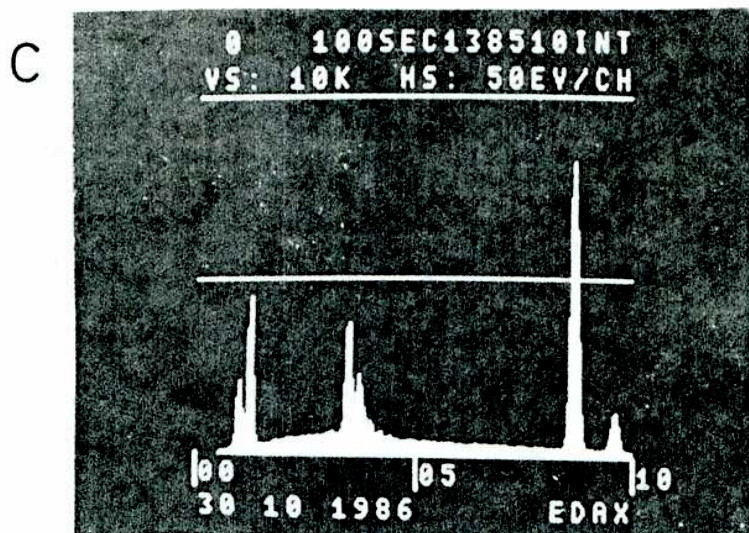
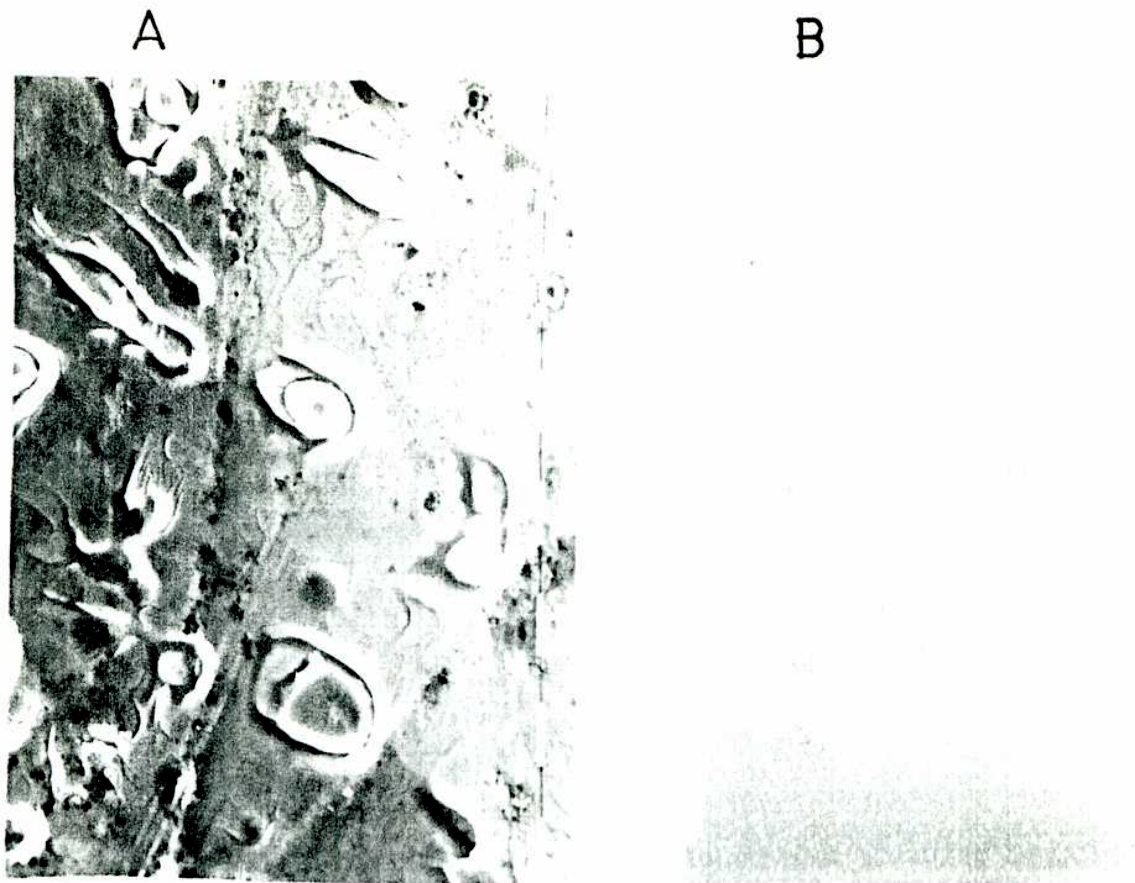


FIGURA III.7: Resultados con el microscopio electrónico de barrido (SEM) con la muestra α . A) imagen directa por electrones retrodispersados (escala: segmento blanco=10 μ m). B) Mapeo de Sn por fluorescencia de rayos X. C) Espectro típico obtenido en cualquier punto por analizador de rayos X dispersivo en energía (EDAX). Aparecen las líneas de los tres elementos (Sn, Mg, Zn).

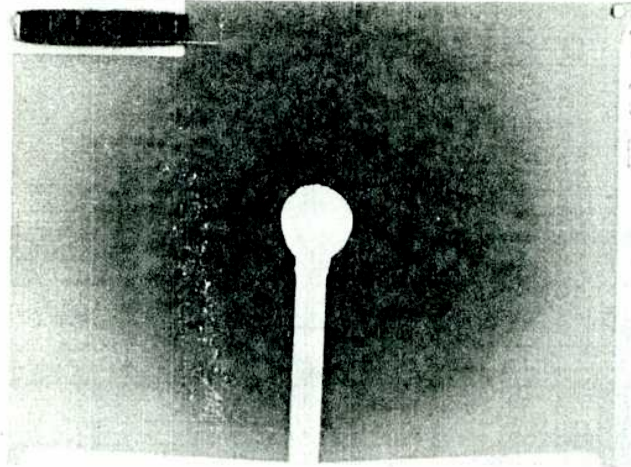


FIGURA III.8: Figura de difracción por microscopio electrónico de transmisión para la muestra A enfriada por "splat". Por no disponerse de una técnica de adelgazamiento adecuada se trabajó en los bordes de la muestra. Se presenta un halo característico de una muestra amorfa. Por los resultados por Rayos X se concluye que la región no es representativa del volúmen.

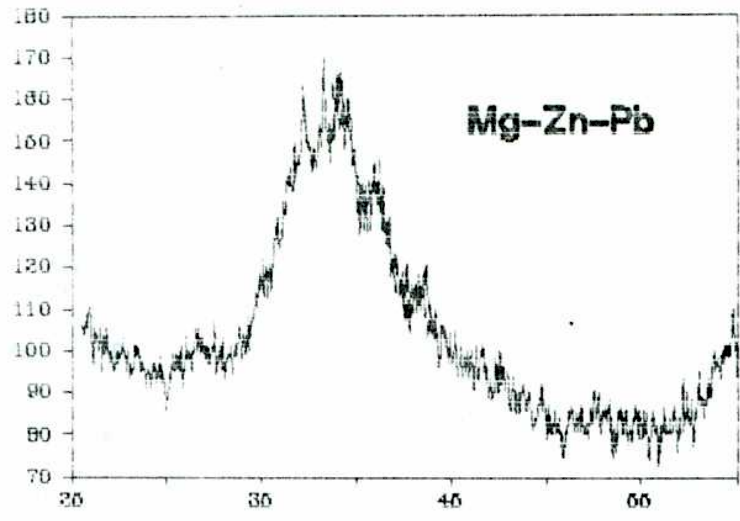
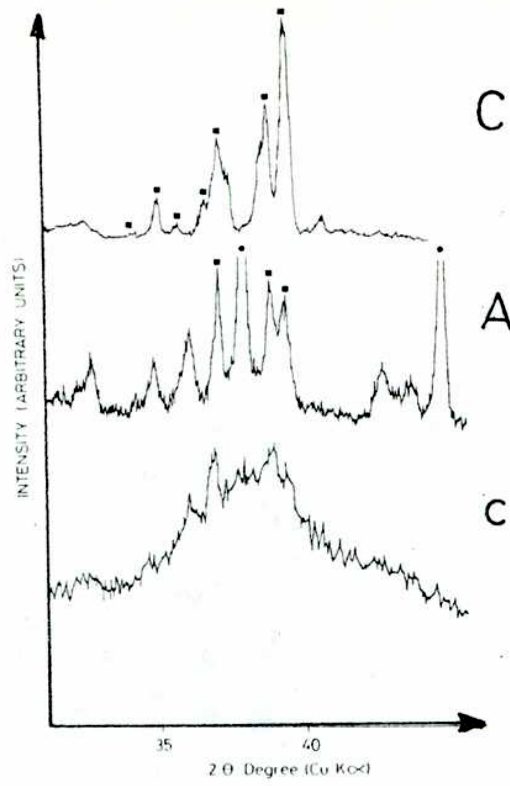


FIGURA III.10: Figuras de difracción de rayos X para muestras representativas del resultado obtenido por "splat". Se utilizan unidades arbitrarias para la intensidad a fin de exponer las distintas muestras con amplitudes similares para las fases correspondientes a la matriz remanente. Se restringió el eje de las abscisas a la región donde aparecen los aspectos más relevantes. a) Serie C-A-c. Las letras identifican a las muestras según el esquema de la figura C. Los círculos identifican a los picos asignados al Mg_2Sn y los cuadrados a la fase Mg_7Zn_3 . b) Espectro de difracción de la muestra perturbada con Pb.

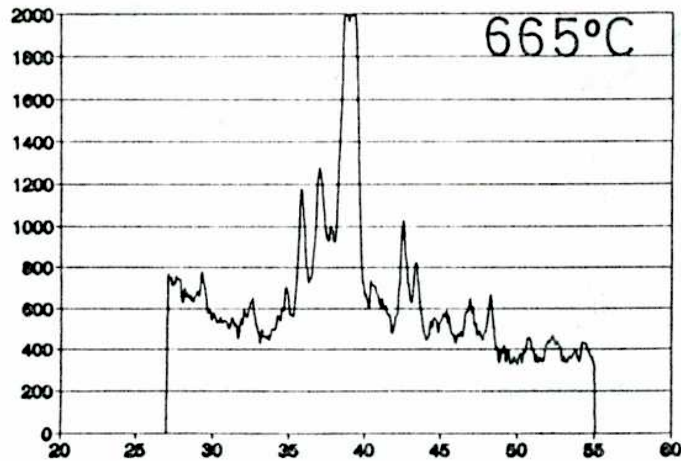
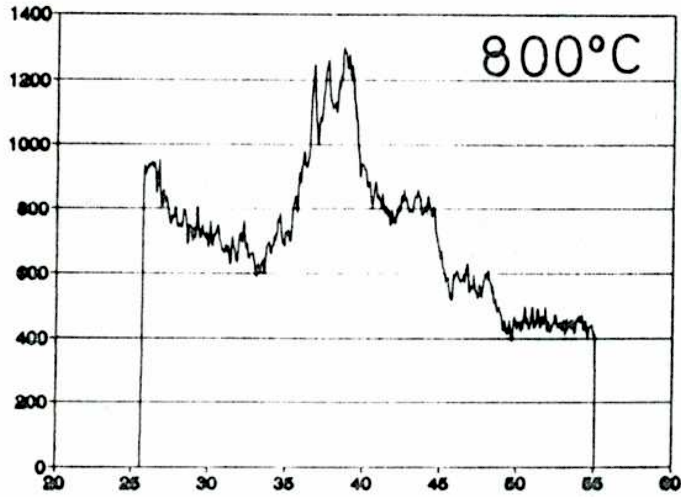


FIGURA III.9: Figuras de difracción de rayos X para muestras de composición c enfriadas desde distintas temperaturas de partida. Obsérvese como aumenta el desorden en la muestra enfriada desde 800°C .

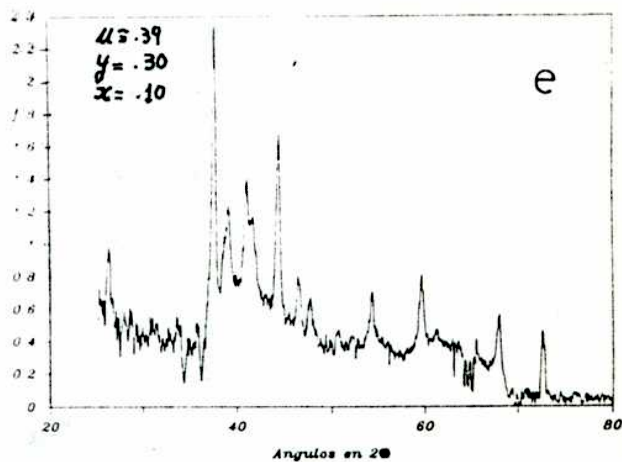
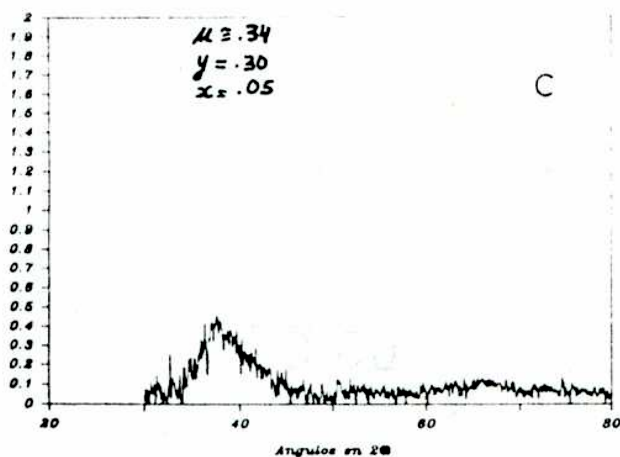
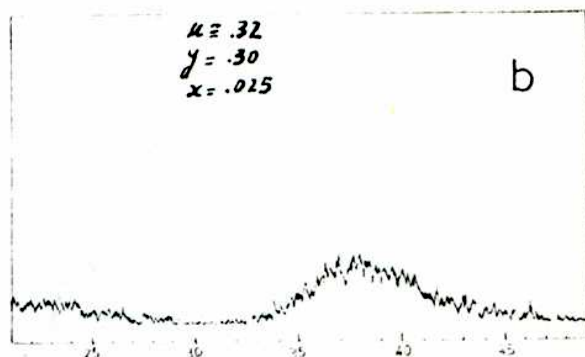
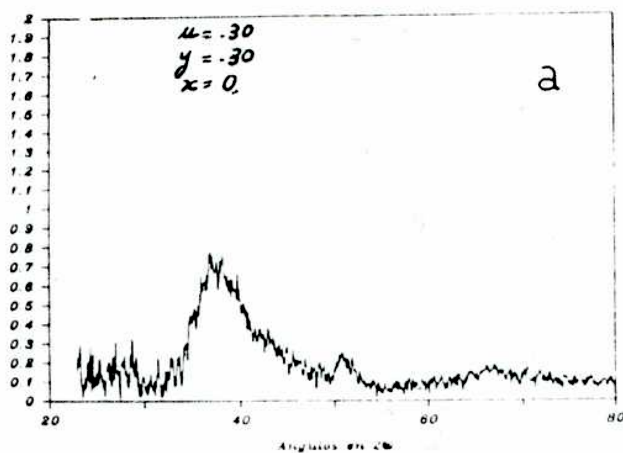


FIGURA III.11: Figuras de difracción de rayos X para muestras representativas de la serie a-e obtenidas por "melt-spinning". La identificación de la muestra es según la figura C.

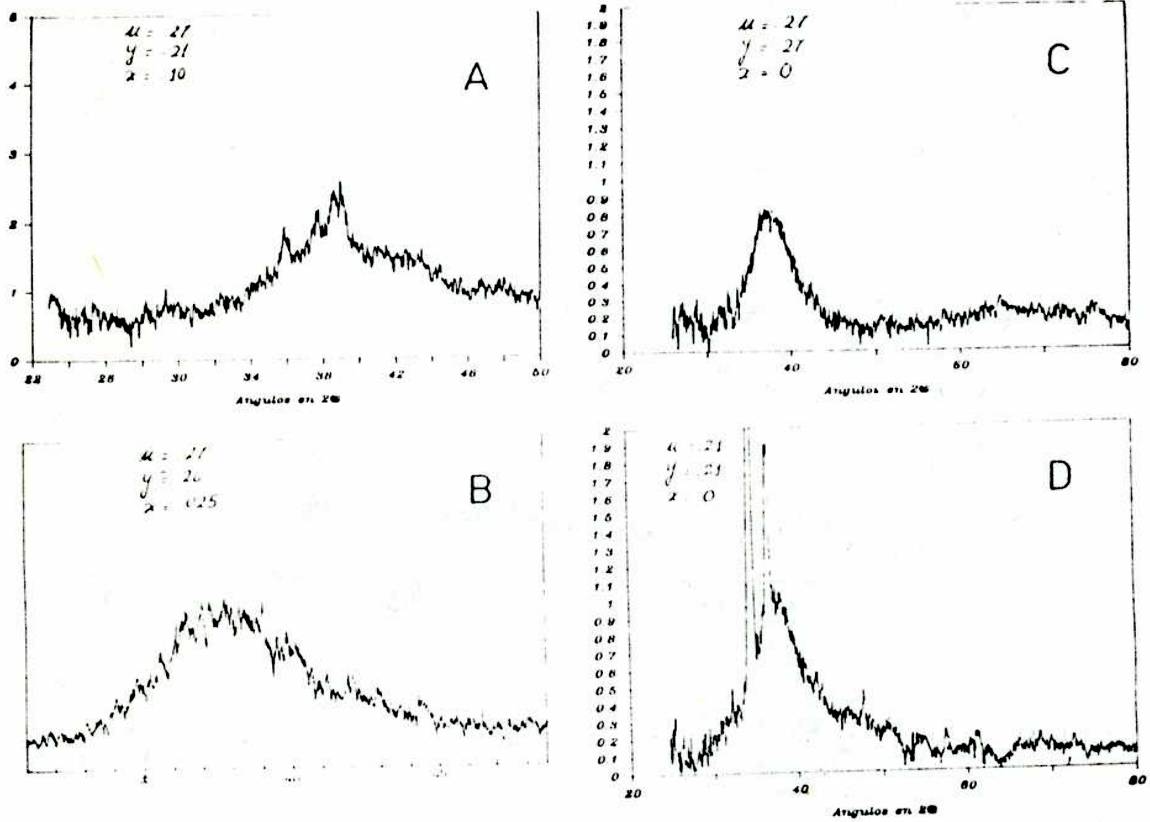


FIGURA III.12: Figuras de difracción de rayos X para muestras de la serie A-D obtenidas por "melt-spinning". La identificación de la muestra es según la figura C.

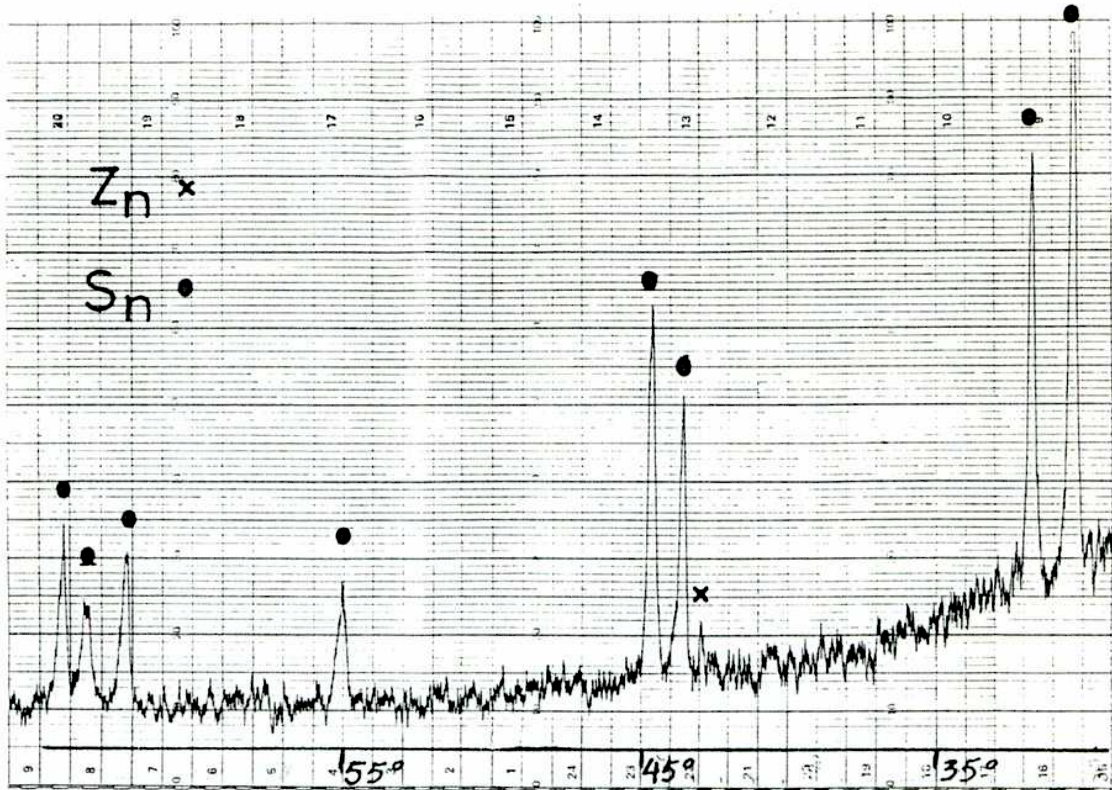


FIGURA III.13: Difracción de rayos X de una aleación con la composición Sn-Zn eutéctica con el agregado de PP (Mg_2Sn). Estas muestras fueron enfriadas por el método de "melt-spinning". Como se puede ver en el diagrama de difracción de rayos X esta aleación no resultó amorfa, aparecieron las líneas más intensas del β -Sn y una línea (la más intensa) del Zn. No se observan líneas del Mg_2Sn .

IV. DISCUSION

VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO CRITICA. INFLUENCIA DE LA ADICION DE PARTICULAS PERTURBADORAS.

En este capitulo se discutirá un modelo que permite interpretar los resultados presentados en el capitulo precedente. En este último se ha demostrado que el Sn se asocia con el Mg para formar partículas que perturban la cristalización, y que existe una concentración óptima de Sn para favorecer la formación de la fase amorfa. En la próxima sección se mostrará que dicha fracción óptima puede ser explicada si se asume que cuando las partículas perturbadoras se tocan, crece la fase cristalina correspondiente (Mg_2Sn). Se mostrará luego la importancia del tamaño de las partículas perturbadoras, y que su efecto es modificar la temperatura efectiva de fusión y la energía libre del núcleo cristalino de la matriz remanente. Se evaluará como esto cambia la velocidad de nucleación y crecimiento, y por ende la velocidad de enfriamiento crítica. En el marco de este modelo se discutirán los resultados experimentales obtenidos.

IV.1 Fracción volumétrica óptima de partículas.

El hecho que la muestra que contiene 5% de estaño muestre más desorden que otras indica que existe una fracción óptima para facilitar la amorfización del elemento que da origen a las partículas perturbadoras. Esto puede explicarse a partir de que al incrementarse el número de partículas, aumenta la probabilidad de que entren en contacto, permitiendo el crecimiento de la fase correspondiente (Mg_2Sn o Mg_2Pb según el caso). Este aumento del tamaño de las partículas reduciría su eficiencia en la obstrucción de la cristalización de la matriz remanente.

Se propone un modelo aproximado para estimar el orden de magnitud de la concentración óptima del tercer elemento a fin de producir la amorfización de la matriz remanente. Se asumirá, por simplicidad, que el proceso comienza con partículas esféricas idénticas de un dado tamaño (radio r_0) distribuidas al azar en el líquido. La probabilidad P que una dada partícula no toque a ninguna otra es simplemente la probabilidad que ninguna partícula esté dentro de la distancia $2r_0$, esto es dentro de un volumen $8v$ (donde $v=4/3\pi r_0^3$). Esta probabilidad se obtiene arrojando N partículas en forma uniforme en el volumen del sistema y considerando que la probabilidad de arrojar cada partícula en el volumen $8v$ es $q=8f/N$, donde f es la fracción en volumen de partículas. Entonces, si las N partículas son arrojadas independientemente, la probabilidad de que N partículas caigan fuera de $8v$ es

$$P = (1-q)^N = (1-8f/N)^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^{-8f} \quad \text{IV.1.1}$$

Por otro lado el número de partículas de partida en el líquido (N_0) es proporcional a f ($N_0=Kf$) donde se asume que K es una constante que depende del tamaño de las partículas. Entonces el número de partículas que no tocan a ninguna otra es

$$N = N_0P = Kf \exp(-8f) \quad \text{IV.1.2}$$

el cual es máximo para $f=1/8$.

Dado que la fracción óptima obtenida f es volumétrica, es necesario hallar a partir de ella la fracción atómica o en peso para poder preparar la aleación deseada. Dadas dos fase A y B, con volúmenes atómicos Ω_a y Ω_b y fracciones atómicas F y $(1-F)$ respectivamente, la fracción en volumen f de la fase A es

$$f = \frac{F \Omega_a}{F \Omega_a + (1-F) \Omega_b} \quad \text{IV.1.3}$$

o lo que es equivalente

$$F = \left[1 + \left(\frac{1}{f} - 1 \right) \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right]^{-1} \quad \text{IV.1.4}$$

Para el caso particular del Mg_2Sn como fase perturbadora de una matriz remanente de $MgZn$, y utilizando los valores dados en los apéndices A y B, para una fracción $f=1/8$ se obtiene una fracción atómica $F=0.101$ que corresponde a 3,4% atómico de Sn. Para el Pb los valores son muy similares (3,3%). Es de hacer notar que, dadas las simplificaciones utilizadas en el cálculo de la fracción óptima es dable esperar que el óptimo experimental se encuentre por encima del valor estimado. En efecto, asumir que si dos partículas se tocan dejan de ser efectivas como perturbación por el aumento del tamaño es exagerado, y el modelo

resultante nos dará el orden de magnitud correcto proveyendo una cota inferior para el óptimo real.

IV.2 Efecto de tamaño de las partículas perturbadoras.

En secciones anteriores ya se ha discutido la existencia de asociaciones de Mg_2Sn que actúan como partículas perturbadoras para la nucleación y el crecimiento de la fase remanente. Se ha mostrado experimentalmente que la fracción en volumen de partículas que favorecen la amorfización posee un óptimo. Fijada la fracción en volumen, la densidad de partículas dependerá del tamaño de las mismas. Si las partículas son grandes, la densidad será baja, dejando espacio en el líquido que le permita nuclear a la otra fase. Si las partículas son pequeñas la densidad será alta y quedarán necesariamente embebidas partículas en el núcleo crítico de la fase que intenta cristalizar.

Esta visión nos lleva a dos situaciones límites distintas, que están representadas en la figura IV.1. La opción (a) estará fuertemente ligada a la modificación en la velocidad de crecimiento de los núcleos de radio r_c por la presencia de obstáculos (partículas de radio r_o). La opción (b) estará fundamentalmente ligada a la influencia en la nucleación de la fase cristalina de la matriz remanente.

Se verá más adelante que la velocidad de crecimiento es poco sensible a la presencia de asociaciones mientras que la nucleación es fuertemente afectada, lo que hace plausible la

elección de la opción (b). De todos modos hay que recordar que son sólo dos situaciones límites de un continuo de posibilidades. Por ello, analizando sólo la opción (b) se puede pasar en forma continua a la opción (a) en el límite para baja densidad o $r_c \ll r_0$. Se puede relacionar la fracción en volumen de partículas con su radio y el número medio de partículas N dentro de un núcleo de radio r como

$$N = f (r/r_0)^3 \quad \text{IV.2.1}$$

que para $f=1/8$ da un promedio de una partícula por núcleo si $r=2r_0$. Este valor medio crece muy rápidamente con la relación de radios y para un radio del núcleo tres veces mayor que el de las partículas ya es $N=3,4$.

Por otro lado, se puede estimar la relación de tamaño entre r_0 y r_c para el caso particular de las aleaciones utilizadas en los experimentos descriptos.

El radio crítico para la fase Mg_7Zn_3 , es según la ecuación II.2.1, $r_c = -2b/(3a)$ donde $b=4\pi\sigma$, $a=-4/3\pi\Delta G_v$ (con σ y ΔG_v definidos en la sección II.2). Utilizando la aproximación de Hoffman [48] para ΔG_v (ecuación II.2.9) es

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta H_f T_r \Delta T_r} \quad \text{IV.2.2}$$

donde ΔH_f es la entalpía de fusión volumétrica. Interesa hallar el radio crítico en la nariz de la curva TTT, que es donde la nucleación es más rápida. Para el Mg_7Zn_3 es $T_r=0,82$ (y $\Delta T_r=0,18$), como puede observarse en la curva de la figura II.5 que fué trazada con los parámetros correspondientes a dicha fase (dados en el apéndice A). La

energía de superficie es una magnitud muy difícil de medir, pero puede ser estimada a partir de la relación $\sigma/\Delta H_f = 0,45\Omega^{1/3}$ [49, 78] donde Ω es el volumen atómico. Reemplazando pues con estos valores y los dados en el apéndice A, se obtiene para el Mg_7Zn_3 $r_0 = 16,5A$, que corresponde a un núcleo de $18800A^3$ y 930 átomos.

Faltaría aún una estimación del radio de las partículas perturbadoras (r_0). A partir de la difracción de rayos X para la muestra enfriada por splat con 5% de Sn (muestra c) en la que no aparecen los picos de Mg_2Sn (figura III.10-a) y la de la muestra con 10% de Sn (muestra e) en la que sí aparecen dichos picos se puede inferir que si el tamaño de las partículas fuese tal que diesen lugar a un pico de 2° de ancho mitad, el pico sería visible. Un pico de 2° corresponde a una partícula de radio r tal que $r = \lambda / (2\Delta\theta) = 22A$ [61]. Esto da una cota superior segura al tamaño de las partículas de Mg_2Sn .

A partir de los espectros Mössbauer, aceptando la suposición que el corrimiento isomérico $IS \approx 2,1\text{mm/s}$ corresponde a átomos en la superficie, se puede estimar también una cota al tamaño de las partículas a partir de observar que la muestra con 5% de Sn no presenta una señal identificada en la posición del pico cristalino ($IS = 1,85\text{mm/s}$). Calculando la relación entre el número de átomos en la superficie al número de átomos totales en una partícula de radio dado, se puede entonces acotar el tamaño de la partícula. Para una partícula de radio r_0 el número de átomos es

$$N_t = 4\pi r_o^3 / 3\Omega'$$

IV.2.3

donde Ω' es el volumen atómico medio del Mg_2Sn (apéndice A).

Los átomos que se encuentren entre $r_o - (\Omega')^{1/3}$ y r_o se consideran como átomos de la superficie y su número es

$$N_s = \frac{4\pi r_o^3}{3\Omega'} \left[1 - \left(1 - \frac{(\Omega')^{1/3}}{r_o}\right)^3 \right] \quad \text{IV.2.4}$$

por lo que la fracción de átomos en la superficie resulta

$$\frac{N_s}{N_t} = 1 - \left(1 - \frac{(\Omega')^{1/3}}{r_o}\right)^3 \quad \text{IV.2.5}$$

Esta expresión es graficada para el Mg_2Sn en la figura IV.2 donde se observa que para $r_o = \frac{1}{2}r_c = 8,25A$, el 73% de los átomos aún están en de la superficie. En virtud de los resultados de la espectroscopia Mössbauer antes mencionados es razonable suponer que $r_o < \frac{1}{2}r_c$. Es decir que para $f=1/8$ hay en promedio más de una partícula por núcleo crítico, lo cual nos coloca en la situación cualitativa ilustrada en la figura IV.1-b.

IV.3 Corrimiento en la temperatura de fusión efectiva.

Es necesario ahora calcular la variación en la energía libre de Gibbs en la formación de un núcleo cristalino, teniendo en cuenta que dicho núcleo puede embeber partículas perturbadoras (PP).

A la expresión II.1.2 se debe sumar ahora un término ΔG_1

que tenga en cuenta la variación de energía de superficie en la interfaz partícula/matriz debido a la cristalización. Dicho término es

$$\Delta G_1 = N4\pi r_0^2 (\sigma_{cP} - \sigma_{lP}) = b' N r_0^2 \quad \text{IV.3.1}$$

donde N es el número de partículas embebidas por el núcleo [46, 79], r_0 es el radio de la partícula, σ_{cP} y σ_{lP} son las densidades superficiales de energía de las interfases cristal/partícula y líquido/partícula respectivamente. Utilizando la ecuación IV.2.1 queda:

$$\Delta G_1 = \frac{b' f}{r_0} r^3 \quad \text{IV.3.2}$$

que resulta contribuyendo a la variación de energía libre con un término proporcional al volumen del núcleo.

Agregando este término a la variación en la energía de la ecuación II.1.2 queda

$$\Delta G = [a(1-f) + b' f/r_0] r^3 + br^2 \equiv Ar^3 + br^2 \quad \text{IV.3.3}$$

donde el parámetro "a" corresponde a la fase en que cristaliza la matriz remanente, el término (1-f) aparece, pues dicha fase no ocupa todo el volumen del núcleo. El parámetro "b" tiene el mismo significado dado en la ecuación II.1.2.. Al igual que en la sección II se tomará $a = -(4/3)\pi\Delta G_v$, donde ΔG_v es el cambio en la densidad de energía libre de volumen de la fase que contiene Mg y Zn (MR) y su dependencia con la temperatura será evaluada utilizando la aproximación de Hoffman [48] (ec. II.2.9)

Con esta aproximación el parámetro A queda:

$$A = - \frac{4\pi\Delta H_f}{3} \Delta T_r T_r (1-f) + \frac{b'f}{r_0} \quad \text{IV.3.4}$$

Recordemos que

$$T_r = T/T_r \quad \text{y} \quad \Delta T_r = 1 - T_r \quad \text{IV.3.5}$$

donde T_r es la temperatura de fusión de la aleación de Mg-Zn en la composición de la matriz remanente (sin PP).

La temperatura de fusión es aquella para la cual la variación de energía libre de volumen se anula. Es de hacer notar que el término adicional se ha incorporado a la variación de energía libre total como un término de volumen, por lo que es de esperar que la temperatura de fusión cambie. La nueva temperatura de fusión T_{rn} se obtiene haciendo $A=0$ en la ecuación IV.3.4 y es

$$T_{rn} \approx T_r \left[1 - \frac{b'f}{r_0} \frac{1}{4/3 \pi \Delta H_f (1-f)} \right] \quad \text{IV.3.6}$$

donde se ha supuesto que $(1 - T_{rn}/T_r) \ll 1$ por lo que se han conservado términos solo a primer orden.

Esta nueva temperatura T_{rn} es en realidad una temperatura de solidificación cinética de la matriz y el corrimiento solo aparecerá a velocidades de enfriamiento suficientemente rápidas, ya que de otro modo las partículas perturbadoras crecerían y precipitarían.

Conviene definir un parámetro adimensional θ_r que caracterizará el corrimiento en la temperatura de fusión nueva (por el agregado de PP) respecto de la temperatura de fusión standard de la aleación

$$\theta_r = \frac{T_r - T_{rn}}{T_r} \quad \text{IV.3.7}$$

Remplazando en IV.3.7 las ecuaciones IV.3.1 y IV.3.6 se obtiene

$$\theta_r = p \frac{3f}{(1-f)} \frac{R_o}{2r_o} \quad \text{IV.3.8}$$

donde

$$R_o = \frac{2\sigma_{c1}}{\Delta H_f} \quad \text{IV.3.9}$$

es un parámetro característico de la aleación y que para metales es del orden del radio atómico medio [34, 49, 80] y el parámetro p está definido por

$$p = \frac{\sigma_{cp} - \sigma_{lp}}{\sigma_{lc}} = -\cos \theta \quad \text{IV.3.10}$$

El parámetro θ puede ser interpretado como el ángulo de contacto ("wetting angle") entre el embrión y el sustrato supuesta una nucleación heterogénea sobre un sustrato plano con la composición de las PP. Desde un punto de vista atomístico [79] el parámetro θ está relacionado con el acople entre las redes de la fase cristalina en la matriz y las partículas perturbadoras. El valor $\theta=0$ correspondería a un acople perfecto entre las redes, esto es, una semilla del mismo material; θ entre 0 y 90° promoverían la nucleación heterogénea en lugar de retardar la cristalización y en ese caso sería $\theta_r > 1$.

En conclusión, si las partículas perturbadoras satisfacen que $\sigma_{cp} > \sigma_{lp}$ la temperatura de fusión nueva será menor que la temperatura de fusión de la fase con composición de la MR, favoreciendo su amorfización. Se puede observar que el corrimiento en temperatura θ_r es inversamente proporcional al

radio de la PP y crece monótonamente con la fracción en volumen de las mismas. Sin embargo, ya se discutió en la sección IV.1 que dicha fracción no puede incrementarse más allá de un valor óptimo.

Para estimar un orden de magnitud de θ_r tomemos (en virtud de lo discutido en la sección IV.2) $R_0/r_0 \approx 1/3$, con lo que para $f=1/8$ queda $\theta_r < 0,06$. En la próxima sección se mostrará que corrimientos aun menores que este pueden dar lugar a cambios apreciables en las velocidades críticas de enfriamiento.

IV.4 Efectos sobre la velocidad de nucleación y crecimiento.

Las partículas perturbadoras (PP) no solo modifican la temperatura de fusión sino que incrementan la variación de la energía libre de Gibbs, dando lugar también a un aumento del radio del núcleo crítico para un dado sobrenfriamiento. En efecto, a partir de las ecuaciones II.2.1, II.1.2 y IV.3.3 el nuevo radio crítico será

$$r_{cn} = \frac{-2b}{3A} \quad \text{IV.4.1}$$

Utilizando las ecuaciones IV.3.4, IV.3.6 y IV.3.7 queda

$$r_{cn} = \frac{r_c}{(1-f)} \left[1 - \frac{\theta_r}{\Delta T_r T_r} \right]^{-1} \quad \text{IV.4.2}$$

donde $r_c = (-2/3)b/a$, es el radio crítico cuando no se tienen PP. Cabe recordar que este parámetro es también función del

sobrenfriamiento. El nuevo radio crítico ahora depende de dos parámetros no independientes, la fracción en volumen de PP (f) y el corrimiento de la temperatura de fusión θ_r . A partir de la ecuación IV.3.8 conviene definir un nuevo parámetro α :

$$\alpha = \frac{3 R_c p}{2 r_c} \quad \text{IV.4.3}$$

de donde resulta

$$\theta_r = \alpha \frac{f}{1-f}$$

de modo que ahora el nuevo radio crítico es función de dos parámetros independientes α y f , esto es:

$$r^+ = \frac{r_{cn}}{r_c} = \frac{1}{(1-f) \left[1 - \frac{\alpha f}{(1-f)} \frac{1}{\Delta T_r T_r} \right]} \quad \text{IV.4.4}$$

De esta ecuación se puede observar que para $\alpha > 0$ ($\theta_r > 0$) es $r^+ > 1$, por lo que el radio crítico con partículas perturbadoras es siempre mayor que aquel en ausencia de estas, lo que disminuirá necesariamente la velocidad de nucleación.

Para calcular la velocidad de nucleación (ec.II.2.7) es necesario recalcular la variación de energía libre para la cristalización de un núcleo crítico. Reemplazando IV.4.1 en IV.3.3 se obtiene

$$\Delta G_{cn} = \frac{b}{3} r_{cn}^2 = \frac{b}{3} (r^+)^2 r_c^2 \quad \text{IV.4.5}$$

donde r_c es el radio crítico en ausencia de PP, por lo que:

$$\Delta G_{cn} = \Delta G_c (r^+)^2 \quad \text{IV.4.6}$$

utilizando II.2.11 y IV.4.4 queda

$$\frac{\Delta G_{cn}}{RT} = \frac{1.07}{(T_r)^3 (1-f)^2 [\Delta T_r - \theta_r/T_r]^2} \quad \text{IV.4.7}$$

Suponiendo que la viscosidad de la MR no cambia por la presencia de PP, se puede obtener a partir de la ecuación II.2.7 la nueva velocidad de nucleación. Cabe notar que, si el efecto de las PP solo fuese el de modificar la temperatura de fusión, en la ecuación IV.4.7 no aparecería el término $(1-f)^2$ en el denominador y en vez de $(\Delta T_r - \theta_r/T_r)^2$ aparecería $(\Delta T_r - \theta_r)^2 / (1 - \theta_r)^5$. Por lo que $\Delta G_{cn}/RT$ de la ecuación IV.4.7 es siempre mayor que el que se obtendría solo teniendo en cuenta el corrimiento en temperatura.

Para el término de la velocidad de crecimiento dado en la ecuación II.3.2 también se hace una corrección para obtener la nueva variación de energía de volumen (ΔG_{vn}) dada por:

$$-\frac{\Delta G_{vn}}{RT} = \frac{A}{(4/3)\pi RT} \quad \text{IV.4.8}$$

utilizando IV.3.4 a IV.3.7 se lleva a la forma

$$-\frac{\Delta G_{vn}}{RT} = -\frac{\Delta H_f (1-f)}{R T_f} \left[\frac{\Delta T_r - \theta_r}{T_r} \right] \quad \text{IV.4.9}$$

Estas nuevas expresiones reemplazadas en la ecuación II.4.2 nos permiten calcular el tiempo necesario para generar una fracción dada de material, que resulta:

$$t = \frac{K_0 n}{T} \left[\frac{\exp \left[\frac{1.07}{T_r^3 (1-f)^2 [\Delta T_r - \theta_r/T_r]^2} \right]}{\left[1 - \exp \left[-\frac{\Delta H_f (1-f)}{R T_f} (\Delta T_r - \theta_r) \right] \right]^3} \right]^{1/4} \quad \text{IV.4.10}$$

que reemplaza a la vieja ecuación II.4.3 para las nuevas curvas TTT. En la ecuación IV.4.10, K_0 es una constante característica del material, la cual no será evaluada por importar resaltar solo cambios relativos entre ambas curvas.

Las diferencias entre la curva descrita por la ecuación IV.4.10 y la II.4.3 son controladas por solo dos parámetros independientes, que son la fracción en volumen f y g definido en la ecuación IV.4.3. Como ya se discutió anteriormente, son estos dos parámetros los que controlan T_{fn} y r_{cn} (la temperatura de fusión cinética y el radio crítico nuevos, debido al agregado de PP, respectivamente).

El parámetro f depende de la cantidad de partículas agregadas y es controlable experimentalmente en forma continua, mientras que g depende del tamaño y tipo de partícula (ec. IV.4.3 y IV.3.8), por lo que solo puede variarse en forma discreta, no siendo medible experimentalmente.

Para ilustrar el efecto del agregado de partículas, en la figura IV.3 se grafican las nuevas curvas TTT para $g = 0,07$ y f en pasos equiespaciados entre 0 y $1/8$ (de izquierda a derecha en las curvas de la figura). El valor de g elegido corresponde a $\theta_r = 0,01$ para $f = 1/8$.

En la figura IV.4 se muestran las curvas que se obtienen si se asume que la densidad de partículas es suficientemente baja como para no afectar la nucleación y sí modificar la velocidad de crecimiento. Esto se hace utilizando la ecuación II.2.11 en vez de la IV.4.7 para la velocidad de nucleación y manteniendo la IV.4.9 para la de crecimiento en vez de la II.3.3. Nótese que

el corrimiento de las curvas es prácticamente despreciable, de donde se puede inferir que el mayor efecto, debido a la inclusión de PP, es dificultar la nucleación más que el crecimiento de fases de composición global de la MR.

A partir de las curvas TTT se puede calcular la velocidad de enfriamiento crítica R_c definida en la ecuación II.4.4 como $R_c = (T_r - T_n) / t_n$ donde el subíndice n indica la nariz de la curva. Como el tiempo está definido a menos de una constante multiplicativa K_0 en la ecuación IV.4.10, se calcula la velocidad de enfriamiento crítica relativa a cuando no se agregan partículas perturbadoras.

En la figura IV.5 se graficó la velocidad de enfriamiento crítica relativa en función de la fracción en volumen de partículas perturbadoras para distintos valores del parámetro α , entre 0 y 0,07. Como ya se dijo, este último valor corresponde a un corrimiento del 1% en la temperatura de fusión efectiva cuando $f = 1/8$. Es un parámetro que no es posible determinar con los datos experimentales disponibles y depende del tamaño de las partículas, de su composición y la de la fase cristalina en que tiende a cristalizar la matriz remanente (ver ecuaciones IV.3.8 y IV.4.3). Se puede observar en esta figura que aún con pequeños cambios en la temperatura de fusión efectiva se pueden obtener cambios de órdenes de magnitud en la velocidad de enfriamiento crítica. La mejora es monótona con el aumento de α y de f , pero es necesario tener presente que en realidad existe un valor óptimo de f que fué discutido en la sección IV.1. Dicho óptimo no aparece en las curvas TTT ya que para derivarlas no se tiene

en cuenta la posibilidad de segregación de la fase correspondiente a las partículas perturbadoras. En efecto, en estas curvas f es la fracción en volumen de PP resultante, no la fracción adicionada a la fundición madre, y por ello hay un máximo realizable con la técnica experimental aquí descripta. Por encima de dicho valor la fase es segregada y f no aumenta.

Las curvas anteriores fueron trazadas utilizando los valores de las magnitudes termodinámicas (ΔH_f , T_g) de la fase Mg_7Zn_3 (apéndice A). A fin de predecir como depende la eficacia del mecanismo según la aleación a la que se lo aplica, en la figura IV.6 se graficó la dependencia de la velocidad de enfriamiento crítica con la temperatura de la transición vítrea normalizada a la temperatura de fusión. Se sabe que cuanto más alto es este parámetro (T_g/T_f) más fácilmente amorfiza una aleación por enfriado rápido desde el estado líquido [28,56,80], siendo $T_g/T_f=0,61$ para la aleación considerada en este trabajo (apéndice A). La curva fué trazada para $\alpha=0,07$ y $f=1/8$ (que corresponde a un corrimiento del 1% en la temperatura de fusión efectiva). Se puede notar una fuerte dependencia del efecto de las PP con la facilidad con que amorfiza la aleación de partida, es decir, el efecto de las PP es mayor para aleaciones que de por sí amorfizan más fácilmente. Sin embargo puede notarse que aún para muestras con T_g/T_f bajo, la modificación en la velocidad de enfriamiento crítica puede ser de varios órdenes de magnitud.

IV.5 Interpretación de los resultados experimentales.

En el marco del modelo ya discutido se pueden analizar algunos de los resultados experimentales detallados en el capítulo III

Tanto en las muestras producidas por "splat" como por "melt" se encontró una concentración óptima de estaño que promueve un mayor desorden en la fase de la matriz remanente de Mg-Zn. Según el modelo estadístico se espera que el óptimo sea mayor que una fracción en volumen $f=1/8$ (sección IV.1), que para el Mg_2Sn en una matriz de Mg-Zn corresponde al agregado de 3,4%at.Sn (o 3,3%at. para el plomo) a la ABO de Mg-Zn. Experimentalmente se encontró que el óptimo rondaba el 5%, consistente con el modelo.

También se encontró que a mayor concentración de estaño se detecta por Mössbauer el pico cristalino del Mg_2Sn (asimismo por rayos X las líneas correspondientes a esta fase), resultado que es consistente con el modelo estadístico propuesto, ya que pasada la concentración óptima las partículas perturbadoras se tocan facilitando el crecimiento de la fase cristalina.

Si las partículas son grandes, a una dada fracción en volumen de partículas, disminuye el coeficiente α definido en la sección IV.4, al cual es muy sensible la variación de la velocidad crítica inducida por las partículas perturbadoras (ver figura IV.5).

Si se comparan los resultados obtenidos por las dos técnicas de enfriamiento se puede inferir que el efecto del agregado de partículas perturbadoras equivale a cambiar la velocidad crítica

(R_c) en aproximadamente un orden de magnitud, si se compara con los resultados teóricos uno espera un efecto más pronunciado (figura IV.5) o tamaño de partículas más grandes que las estimadas en la sección IV.2. Si bien no es posible determinar el valor del parámetro α , si es posible mostrar que hay un mal acople entre las redes de la fase cristalina en la matriz (Mg_7Zn_3) y las PP (Mg_2Sn ó Mg_2Pb). En efecto la fase Mg_7Zn_3 tiene una estructura ortorrómbica (más detalles sobre esta fase se encuentran en los apéndices A y B) con una distancia entre primeros vecinos de Zn entre 2,7 y 2,8 Å mientras que el Mg_2Sn tiene una estructura cúbica centrada en la cara con una distancia entre átomos de estaño de 4,78Å (4,83Å para el Pb) [apéndice A]. En estas condiciones es razonable suponer que el parámetro p definido en la ecuación IV.3.10 sea positivo, ya que será menor la energía de superficie entre la matriz líquida y la partícula que entre la fase cristalina y la partícula ($\sigma_{cP} > \sigma_{lP}$). El parámetro α que fue definido en la ecuación IV.4.3 y que es proporcional a p es por lo tanto también positivo y no promoverá la nucleación heterogénea. Esta suposición es también consistente con que las muestras con bajo contenido de estaño no empeoraran la capacidad de amorfización.

Si bien el modelo predice efectos más apreciables que los encontrados (mayores variaciones en las velocidades críticas), hay que recordar que no se tuvieron en cuenta los posibles efectos de forma de las PP (se supusieron esféricas e idénticas). También las velocidades de enfriamiento críticas aumentan cuando se utilizan curvas de enfriamiento continuo en

lugar de las TTT para el cálculo.

Haciendo un análisis similar respecto del acople entre redes para la aleación de Sn-Zn cabe notar que la fase β -Sn tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo [81], con un arreglo muy disimil al del cubo ya que $c/a=0,54$ y con una distancia entre primeros vecinos de $3,25A$ (mucho menor que la distancia entre Sn en el Mg_2Sn que es de $4,78A$ [apéndice A]). Es de esperar entonces que para este caso el parámetro α también sea positivo. Por otro lado el Mg es muy poco soluble en Sn [apéndice C] por su alta afinidad para la formación de Mg_2Sn .

A pesar de ello no fue posible producir material amorfo en esta composición por el método de "melt". Probablemente porque el efecto de las PP no alcanza a producir la variación de velocidad crítica de enfriamiento necesaria. Cabe mencionar que esta aleación es mala formadora de vidrio en cualquier composición [73].

La modificación de la velocidad crítica por PP deberá ser mayor que para la otra aleación estudiada y el modelo predice que el corrimiento de la velocidad crítica por las PP es menor si la MR es una mala formadora de vidrio. Por otro lado, no ha sido posible detectar la presencia de las PP debido al alto contenido de β -Sn. Por lo tanto los experimentos realizados con esta aleación no son concluyentes.

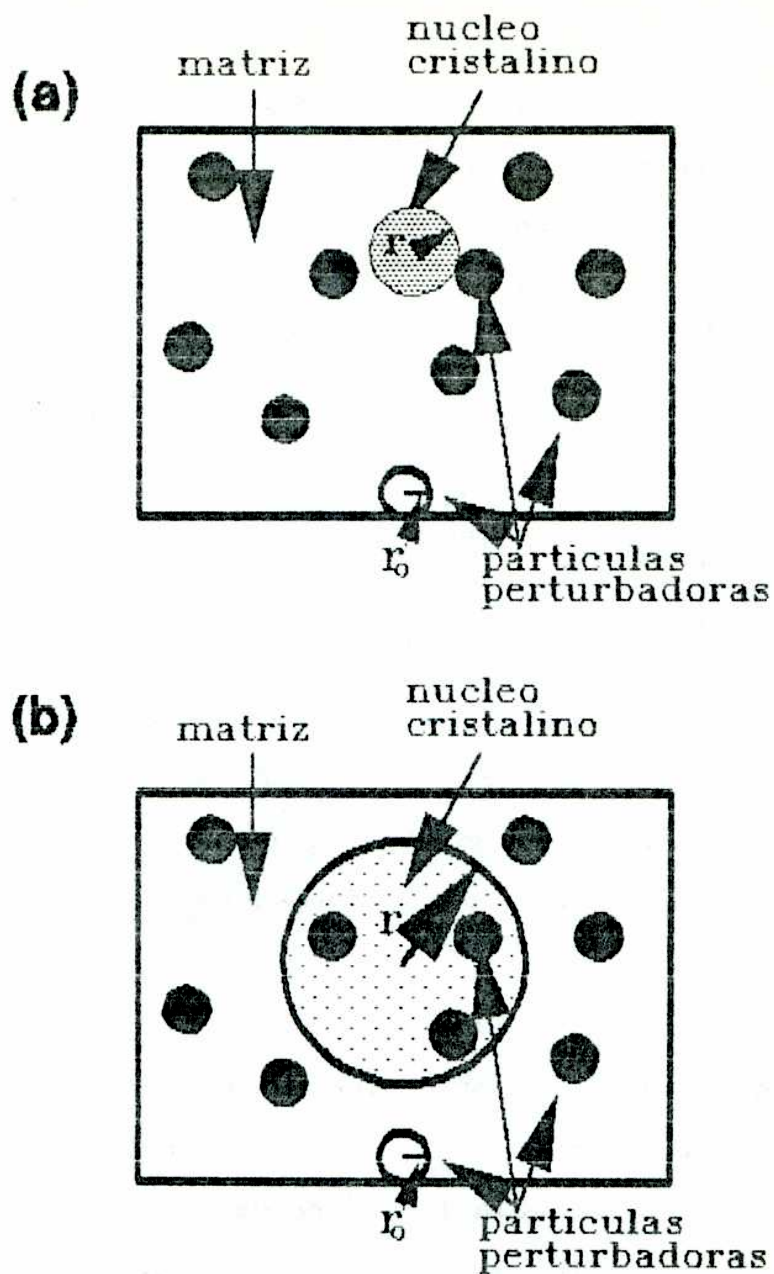


FIGURA IV.1: Dos situaciones límite que aparecen al agregar partículas perturbadoras (PP) de radio r_0 al azar en una matriz líquida en la que se forman núcleos de radio r .

a) Los núcleos son suficientemente chicos como para formarse intersticialmente entre partículas. Las PP no afectan la velocidad de nucleación, sólo dificultan el crecimiento.

b) Los núcleos, al formarse, embeben necesariamente varias PP, las que por lo tanto afectan también la velocidad de nucleación.

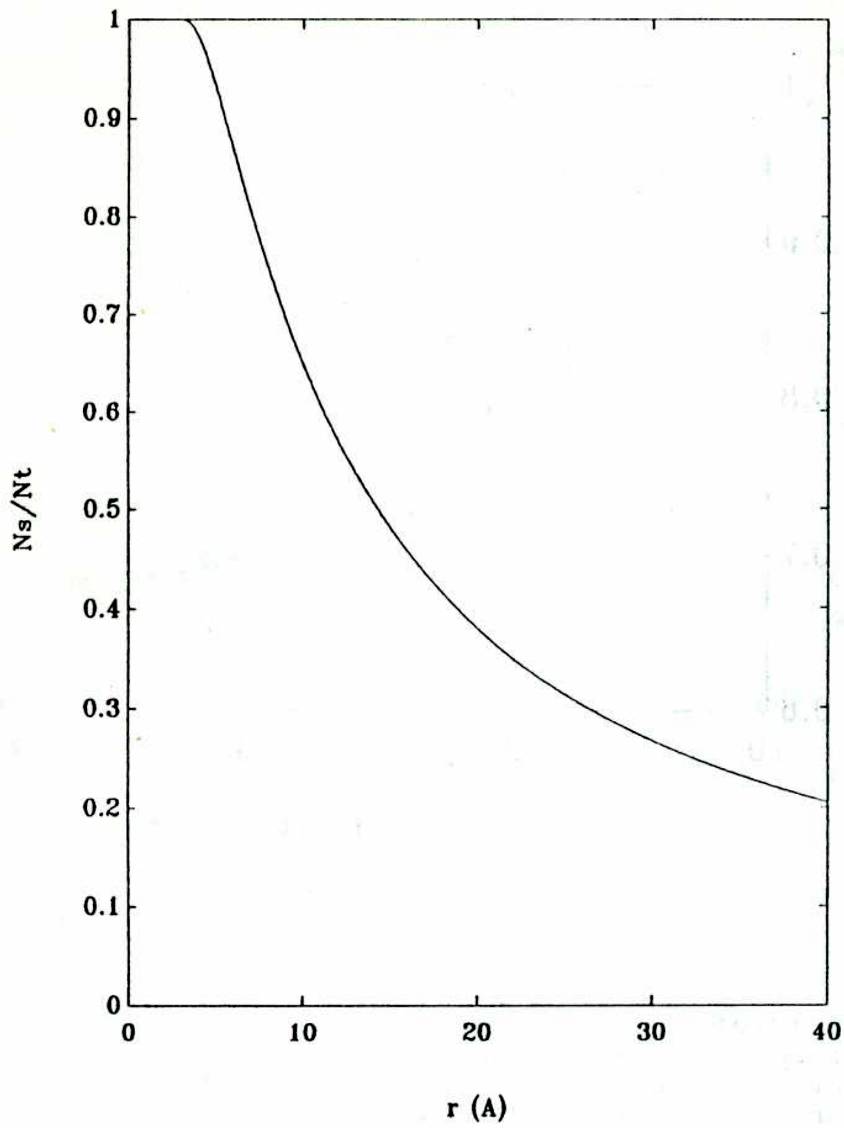


FIGURA IV.2: Fracción de átomos en la superficie de una partícula esférica de Mg_2Sn de radio r_0 en función del tamaño de la partícula (ecuación IV.2.5).

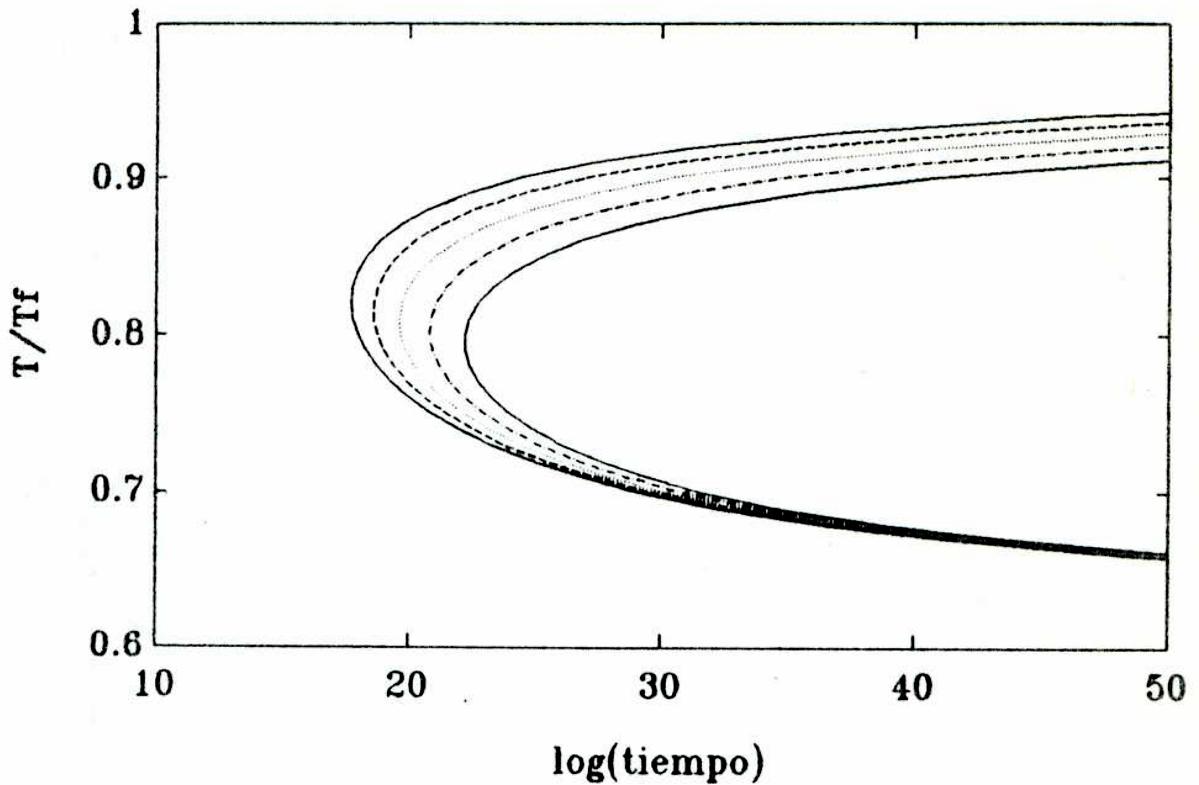


FIGURA IV.3: Curvas TTT (tiempo- temperatura-transformación) obtenidas a partir de la ecuación IV.4.10. De izquierda a derecha corresponden a fracciones en volumen de PP crecientes en pasos iguales desde $f=0$ hasta $f=1/8$. Se eligió arbitrariamente $\alpha=0,07$ de modo de producir un corrimiento en la temperatura de fusión de 1% para $f=1/8$. El tiempo está graficado en unidades arbitrarias. Nótese la escala logarítmica y el corrimiento de la nariz con el agregado de PP. Se utilizaron los parámetros termodinámicos correspondientes a la fase Mg_7Zn_3 .

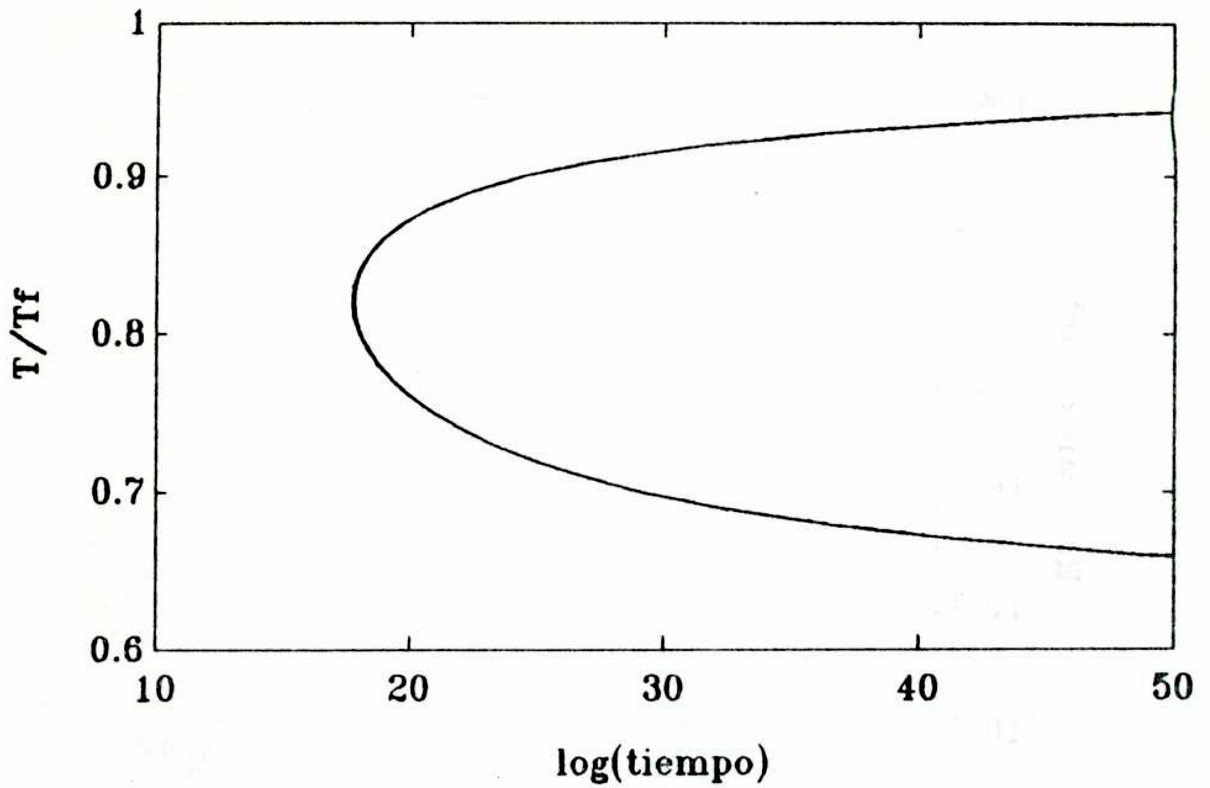


FIGURA IV.4: Curvas TTT obtenidas si se asume que las PP no modifican la velocidad de nucleación. Este sería el caso ilustrado en la figura IV.1-a en que la densidad de PP es baja para el tamaño de núcleo crítico de la MR. Las cinco curvas quedan superpuestas dentro del grosor del trazo al mantenerse la escala de la figura anterior.

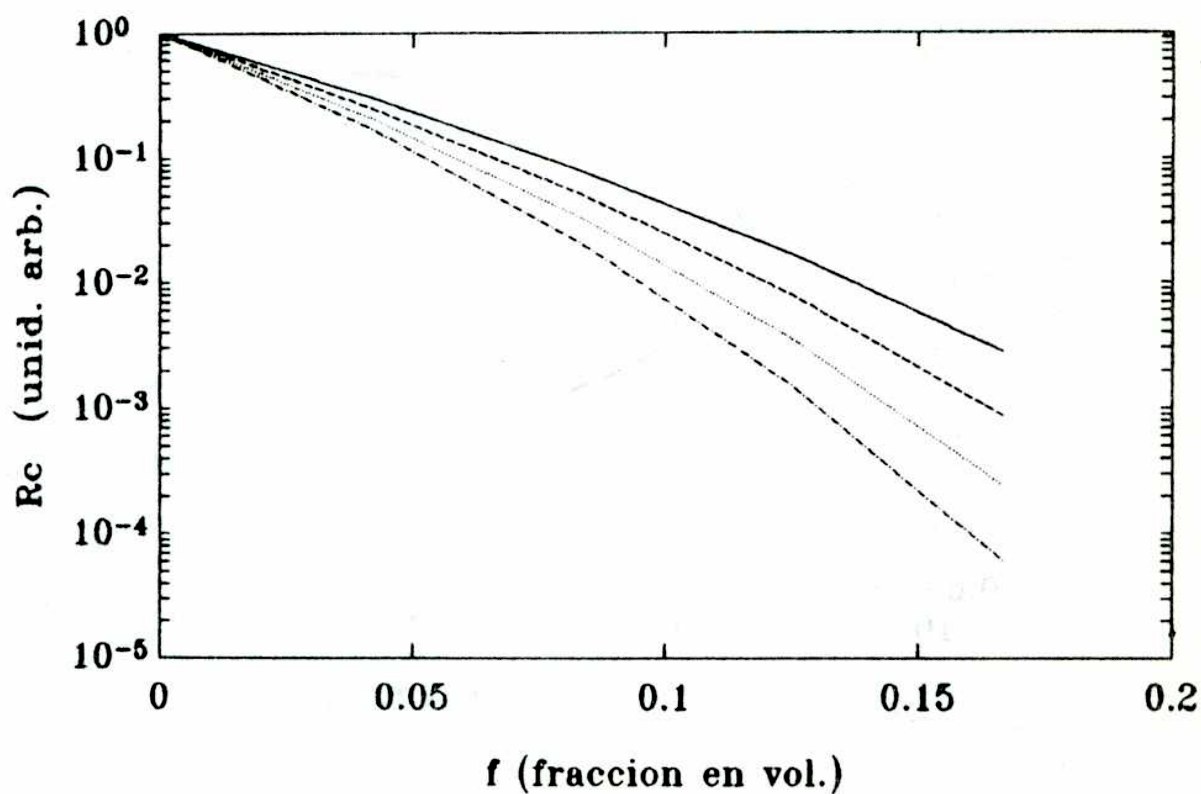


FIGURA IV.5: Velocidad de enfriamiento crítica en función de la fracción en volúmen de partículas perturbadoras. La velocidad de enfriamiento crítica se normalizó a la velocidad en ausencia de PP. De arriba hacia abajo las curvas corresponden a valores equiespaciados del parámetro α desde $\alpha=0$ hasta $\alpha=0,07$.

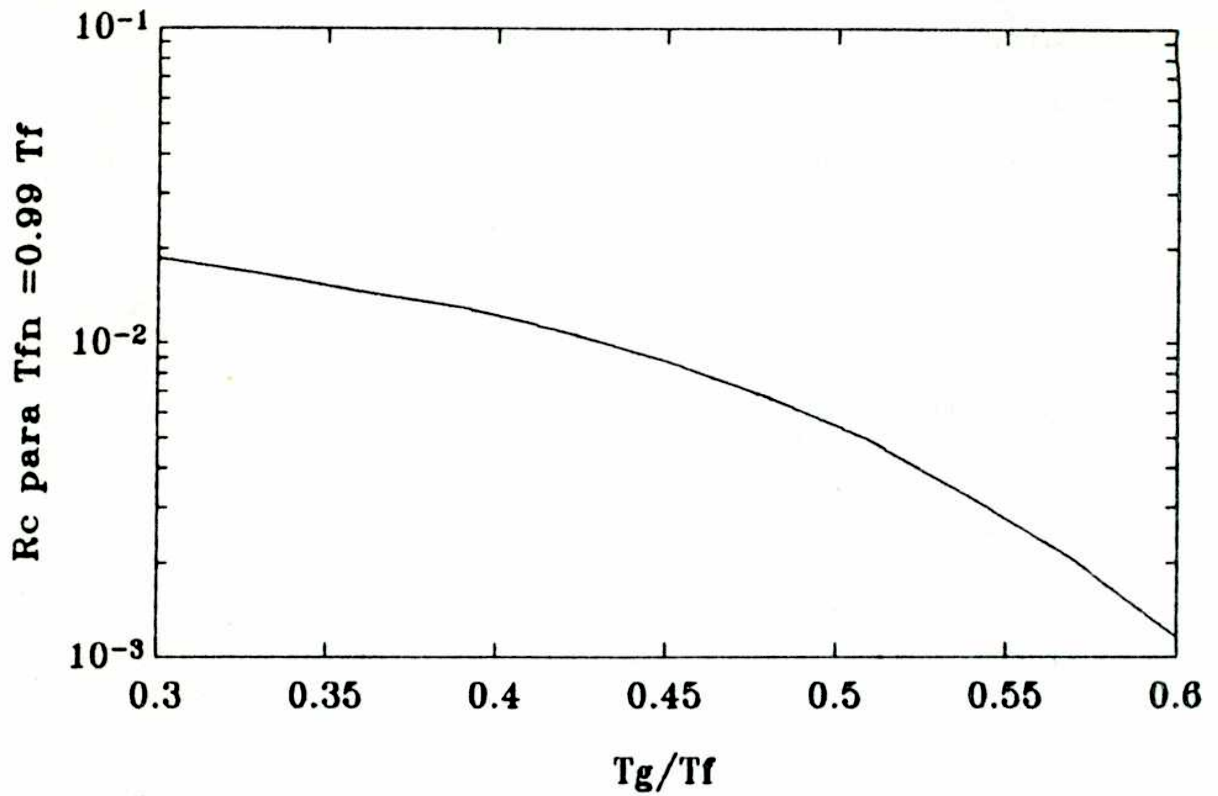


FIGURA IV.6: Velocidad de enfriamiento crítica en función del cociente entre la temperatura de la transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f). El resto de los parámetros se mantuvieron iguales a las curvas anteriores, con $\alpha=0,07$ y $f=1/8$.

V. CONCLUSIONES.

Se ha demostrado en el presente trabajo que se puede modificar la capacidad de amorfización de una aleación por el agregado de partículas perturbadoras de la cristalización.

Por medio de un modelo cinético se mostró que las partículas perturbadoras modifican la velocidad de nucleación y que el efecto en la velocidad de crecimiento no es significativo.

Para incorporar las partículas a la aleación se selecciona un elemento con una fuerte afinidad con una de las componentes de la aleación de partida. De esta manera se generan asociaciones que constituyen las partículas perturbadoras. En esta tesis se utilizaron partículas de Mg_2Sn y Mg_2Pb ya sea por el agregado de Sn o Pb a una aleación conteniendo Mg (a aleaciones de Mg-Zn) o por el agregado de Mg a una aleación que contiene Sn (Sn-Zn).

El efecto de las partículas perturbadoras es agregar un término de superficie a la energía de Gibbs del núcleo cristalino. Dicho término es proporcional a la fracción en volumen de partículas (f), inversamente proporcional al radio de las partículas y creciente con la energía de superficie entre la fase de las partículas perturbadoras y la fase cristalina de la aleación que se pretende amorfizar.

El modelo cinético predice que el efecto será más importante cuanto mayor sea la fracción en volumen de las mismas. Experimentalmente se mostró la existencia de una cantidad óptima

en volumen de dichas partículas. Esto se explica pues al aumentar la densidad de las mismas aumenta la probabilidad de que se toquen , con lo que la fase correspondiente crece, resultando inefectiva en el proceso de impedir la nucleación de las fases cristalinas de la aleación. El modelo estadístico presentado predice correctamente la fracción óptima de partículas perturbadoras.

El efecto del radio de las partículas y la energía de superficie aparece en un único parámetro α que debe ser maximizado. El radio de las partículas puede ser controlado dentro de cierto rango modificando la temperatura de partida del líquido en el proceso de enfriado rápido (siempre que la técnica de fabricación lo permita). Para que el término de energía de superficie sea favorable es necesario seleccionar las partículas perturbadoras de modo que su estructura cristalina y parámetro de red sean muy distintos a los de la fase cristalina que se quiere obstaculizar. En nuestros experimentos se utilizó Mg_2Sn y Mg_2Pb como partículas perturbadoras con parámetros de red muy distintos a los de la fase Mg_7Zn_3 . También se seleccionó el Mg_2Sn para perturbar la fase β -Sn en la aleación Sn-Zn.

También es importante notar que los vidrios obtenidos con el agregado de partículas perturbadoras tienen un patrón de difracción similar al de las aleaciones libres de partículas en su fase amorfa. Esto indica que el orden topológico de corto rango no se ha modificado por el agregado de las partículas perturbadoras.

Al fabricar las partículas perturbadoras por la asociación de un nuevo elemento hay que tener presente que se presenta un corrimiento en la composición de la matriz remanente respecto de la aleación binaria original (ABO). Este corrimiento será favorable (o desfavorable) dependiendo de si el agregado corre la composición de la matriz hacia una región más favorable (o desfavorable) para la amorfización. El corrimiento en sí mismo no modifica la velocidad crítica de amorfización.

El agregado de partículas mejora la amorfización en forma apreciable cuando son agregadas a aleaciones que son buenas formadoras de vidrio según se desprende del modelo cinético presentado. Esto explicaría que no haya amorfizado la aleación de Sn-Zn, para la que la velocidad de enfriamiento de la técnica de "melt spinning" resultó insuficiente.

APENDICE A.

Datos útiles para el Mg₇Zn₃

Descripción	Símbolo	Valor	Referencia
Peso atómico $\frac{1}{2}$	PA	35,9	[82]
Densidad	ρ	3,01g/cm ³	[83]
Volúmen molar	Ω_m	12,17cm ³ /mol	[6]
Volúmen atómico	Ω	20,2A ³	[6]
Densidad de fase amorfa	ρ_{am}	3,02g/cm ³	[6]
Entalpía de fusión	ΔH_f	8100J/mol	[6]
Temperatura de fusión	T_f	617K	[6]
Temperatura de "glass"	T_g	0,61T _f	[37]
Entropía de fusión (molar)	$\frac{\Delta H_f}{RT_f}$	1,58	
Radio atómico $\frac{1}{2}$	$\Omega^{1/3}$	2,7A	
Viscosidad de metales puros como $\eta = C\epsilon^A/T$	A_{Mg}	3650K	[84]
	A_{Zn}	1515K	[84]

Datos útiles del Mg₂Sn

Volúmen atómico $\frac{1}{2}$	Ω'	25,8A ³	[66]
radio atómico $\frac{1}{2}$	$\Omega'^{1/3}$	2,95A	

Datos útiles del Mg₂Pb

Volúmen atómico $\frac{1}{2}$	Ω''	26,6A ³	[66]
radio atómico $\frac{1}{2}$	$\Omega''^{1/3}$	2,99A	

APENDICE B-

Estructura cristalina de la fase Mg₇Zn₃

En el sistema Mg-Zn se encuentra un eutéctico en 30% atómico de Zn (apéndice C). zona en la cual se encuentra una fase de alta temperatura designada en los diagramas de fase como "Mg₇Zn₃" [85, 86].

El material amorfo en este rango de composiciones fue obtenido por varios autores [1-3], así como estudios de difracción de rayos X fueron efectuados en el líquido [10]. También fue modelado su comportamiento electrónico [13] y correlacionado con aspectos estructurales. Existe un acuerdo en correlacionar los factores de estructura de las tres fases: sólido amorfo, sólido cristalino y líquido del compuesto Mg₇Zn₃. Si bien existen abundantes estudios sobre esta transformación eutectoide [74, 87, 88], su estructura cristalina recién fue determinada en 1981 [83].

El cristal es ortorrómbico (a=14,083A, b=14,486A, c=14,025A) con multiplicidad 2 (existen dos unidades químicas Mg₇Zn₃ por cada celda ortorrómbica). Existen 18 sitios atómicos independientes (ver tabla) Zn₁ a Zn₆, Mg₁ a Mg₁₀, los otros dos sitios son ocupados estadísticamente por átomos de Zn y Mg. En la tabla se listan las posiciones de cada uno de estos átomos. La estructura del cristal se describe como un arreglo de poliedros de coordinación icosaédrica como se muestra en la figura. Las distancias entre átomos vecinos están entre 2,7-3,07A ; 2,82-3,65A y 2,60-3,20A para Zn-Zn, Mg-Mg y Zn-Mg

respectivamente.

Los estudios en la fase cristalina efectuados por Higashi [83] permitieron hallar los números de coordinación en los entornos de los átomos de Zn y Mg (11,8 y 13,1 respectivamente). Se encontró que el estado amorfo de esta composición tiene un número de coordinación media de 12 y una distancia interatómica media de 3A. Este autor hace notar que la estructura local del estado amorfo es próxima a la del estado cristalino.

Las líneas de difracción más intensas de la fase Mg_7Zn_3 [66] para mediciones efectuadas con radiación $CuK\alpha$ son:

ángulo 2θ	intensidad rel.x100	espaciado Å
34,88	14	2,57
35,45	4	2,53
36,50	10	2,46
36,96	25	2,43
37,28	10	2,41
38,61	25	2,33
39,31	100	2,29
40,60	8	2,22

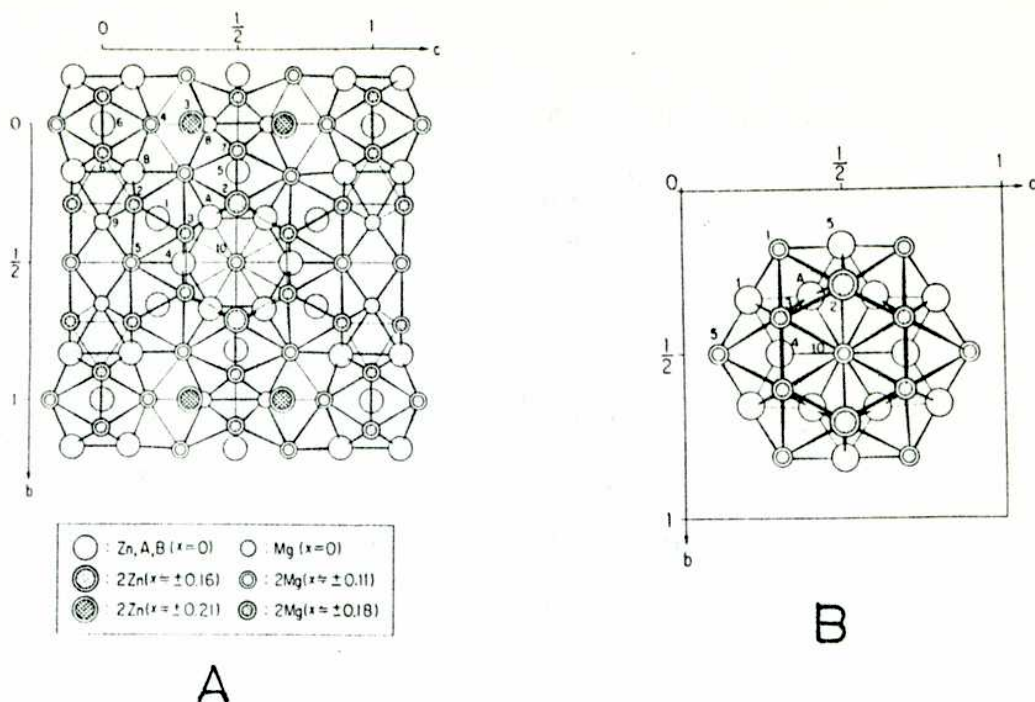


FIGURA Ap.B A) Estructura vista a lo largo del eje *a* mostrando un arreglo de poliedros de coordinación icosaédrica. B) Detalle mostrando la interpenetración de poliedros de coordinación icosaédrica.

TABLA Ap. B

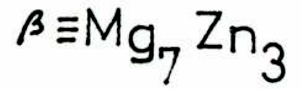
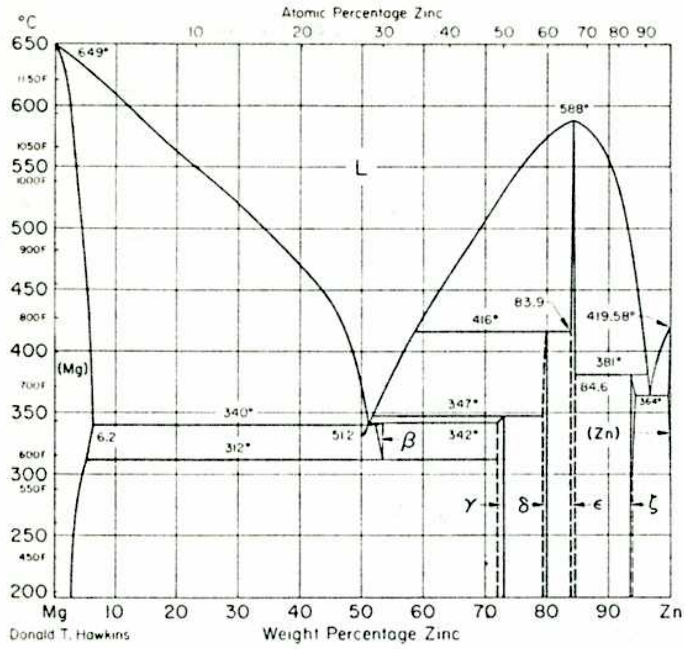
Coordenadas atómicas de los sitios del $Mg_{51}Zn_{20}$.

Atom	Site	x	y	z
Zn1	8l	0	0.3389(1)	0.2066(1)
Zn2	8n	0.1621(1)	0.2869(1)	1/2
Zn3	8m	0.2055(1)	0	0.3323(1)
Zn4	4i	0	1/2	0.3051(2)
Zn5	4h	0	0.1729(2)	1/2
Zn6	2a	0	0	0
Zn7 ^a	8l	0	0.3355(3)	0.4002(3)
Zn8 ^b	8l	0	0.1698(5)	0.1096(5)
Mg1	16o	0.1116(3)	0.1812(2)	0.3065(3)
Mg2	16o	0.1815(3)	0.2846(2)	0.1177(3)
Mg3	16o	0.1926(3)	0.3914(2)	0.3114(3)
Mg4	8m	0.1068(3)	0	0.1731(3)
Mg5	8m	0.1097(4)	1/2	0.1193(4)
Mg6	8n	0.1803(3)	0.1029(3)	0
Mg7	8n	0.1830(4)	0.0975(3)	1/2
Mg8	4j	0	0	0.3848(6)
Mg9	4h	0	0.3521(6)	0
Mg10	4f	0.1148(6)	1/2	1/2
Mg11 ^a	8l	0	0.3463(6)	0.4011(6)
Mg12 ^b	8l	0	0.1687(5)	0.1095(5)

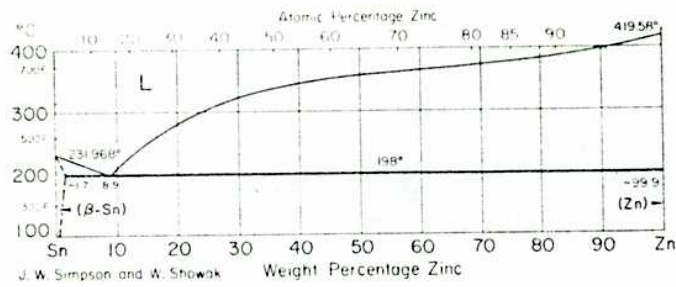
APENDICE C

Diagramas de fase de los sistemas binarios de interés.

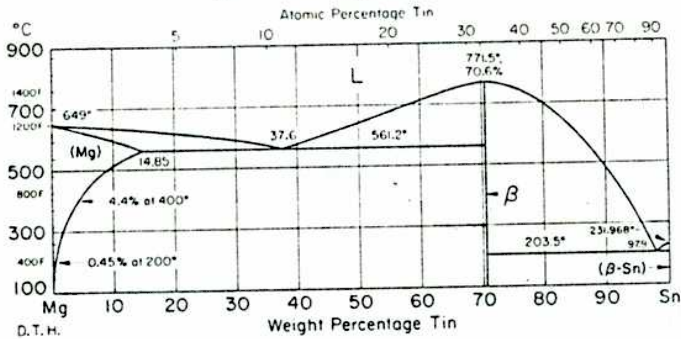
Mg-Zn Magnesium-Zinc



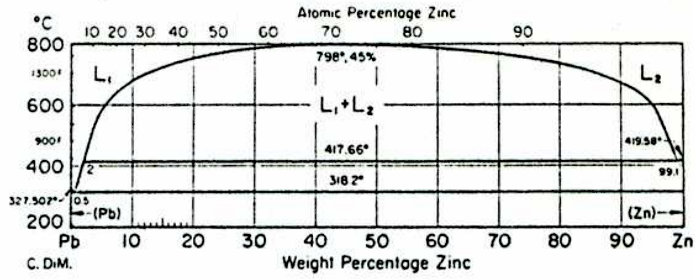
Sn-Zn Tin-Zinc



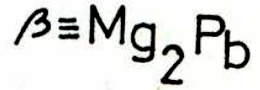
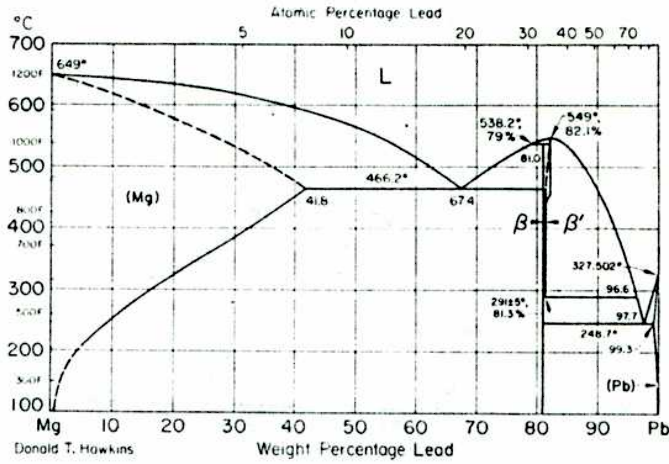
Mg-Sn Magnesium-Tin



Pb-Zn Lead-Zinc



Mg-Pb Magnesium-Lead



APENDICE D

Deconvolución de espectros Mössbauer.

Dado el ruido estadístico significativo presente el espectro Mössbauer medido $E(x)$ es la suma de la señal $S(x)$ y el ruido $N(x)$ (donde x es el número de canal):

$$E(x) = S(x) + N(x) \quad D.1$$

Se busca ajustar la señal S , como una superposición de Lorentzianas de ancho natural $L(x)$ con una distribución de amplitudes $F(x)$, es decir como una convolución:

$$S(x) = \int F(x') L(x-x') dx' = F*L \quad D.2$$

Se indicarán con letras mayúsculas las funciones del número de canal y con las correspondientes minúsculas sus transformadas de Fourier (por ejemplo $s(y)$ es la transformada de $S(x)$). Por lo tanto, transformando D.2:

$$s(y) = f(y) l(y) \quad D.3$$

que permite determinar $f(y)$ dados $s(y)$ y $l(y)$ como

$$f(y) = s(y)/l(y) \quad D.4$$

y de allí $F(x)$. Pero como no se conoce $S(x)$ sino $E(x)$, solo se puede determinar $f'(y)$ dado por

$$f'(y) = f(y) + n(y)/l(y) \quad D.5$$

donde aparece un término adicional de ruido que además está amplificado en las altas frecuencias por dividirse por $l(y)$ que es una exponencial decreciente (transformada de una Lorentziana). Por ello es necesario filtrar multiplicando por una función que recorte las altas frecuencias. Se eligió una Gaussiana

$$g(y) = \exp[-(y/\sigma)^2] \quad \text{D.6}$$

cuyo ancho σ es seleccionado para cada espectro según el nivel de ruido presente. Se fabrica así la función filtrada $h(y)$ dada por

$$h(y) = f'(y) g(y) \quad \text{D.7}$$

y su antitransformada de Fourier resulta:

$$H(x) = F(x)*G(x) + T^{-1}[n(y)g(y)/l(y)] = F*G + N' \quad \text{D.8}$$

Que es la distribución $F(x)$ buscada ensanchada por el filtro (G) y sumado un ruido filtrado N' . Cuanto más angosta se elija G (mayor σ), más precisamente se reproduce F en el primer sumando, pero mayor será el ruido N' . Por lo tanto espectros con menor ruido permiten mejor resolución.

Como el espectrómetro Mössbauer utilizado registra en 256 canales, se interpolaron linealmente valores hasta 1024 canales para mejorar la resolución numérica en las transformadas de Fourier (para las que se utilizó una rutina de transformada de Fourier rápido). En estas condiciones con $\sigma=16$ se obtiene una resolución de 9 canales, con $\sigma=32$, de 6,5 canales y el límite para σ grande, de 5 canales. La resolución se determina como el ancho a media altura de la distribución obtenida cuando se entra como señal con una Lorentziana de ancho natural. En las condiciones en que se trabajó la Lorentziana de ancho natural tiene 15 canales de ancho a media altura. Para mejorar la resolución aún más, sería necesario trabajar con más puntos en la transformada de Fourier (motivo por el que se trabajó con 1024, ya que con 256 la resolución era insuficiente).

APENDICE E

Trabajos publicados contenidos en esta Tesis.

- 1) -N. Mingolo, B. Arcondo, E. Nassif, H. Sirkin, "Changes in the GFA of MgZnSn alloys due to the presence of intermetallic compounds". Naturforsch. 41a, (1986) 1357.
- 2) . H. Sirkin, N. Mingolo, E. Nassif, B. Arcondo. "Increase of the glass - forming composition range of Mg-Based Binary alloys by addition of tin". Journal of Non Crystalline Solids 93 (1987) 323.
- 3) . N. Mingolo, E. Nassif, B. Arcondo y H. Sirkin. "Two competitive effects in the glass forming ability of Mg based alloys". Journal of Non Crystalline Solids 113 (1989) 161.
- 4) N. Mingolo, M. Sanchez, B. Arcondo y H. Sirkin. "Amorfización de aleaciones por inclusión de barreras de crecimiento. Efecto de la velocidad de enfriamiento". Anales de la Asociación Física Argentina.1 (1989) 317.
- 5) . B. Arcondo, N. Mingolo, R. Manzanelli, S. Rozenberg y H. Sirkin. "Application of the Mösbauer effect to the study of the glass forming ability of Mg based binary alloys". Latin American Conference on Mösbauer Spectroscopy. 1988. Brasil. World Scientific Publishing. Ed.E.Baggio Saitovich, E.Galvao da Silva y H.Rechenberg, 1989, p.267.

REFERENCIAS

- 1) A. Calka, M. Madhava, D.E. Polk, B.C. Giessen, H. Matyja y J. Vander Sande: Script. Metall. v.11, 65 (1977).
- 2) P. Boswell. Mat. Sci. Eng. v.34,1 (1978).
- 3) T. Matsuda y U. Mizutani. Proc. 4th. Int. Conf. on Rap. Quenched Metals, Sendai, Japón v.2, 1315 (1981).
- 4) E.Nassif, P.Lamparter, W.Sperl and S.Steeb, Z.Naturforsch. 38a, 142 (1983).
- 5) H. Rudin. S. Jost y H.J. Güntherodt. J. Non-Cryst. Solids, v.61/62, 291 (1984).
- 6) P. Andonov and P. Chieux. J. of Non-Cryst. Solids, vol.93, p.331, (1987).
- 7) P. Andonov and P. Chieux. J. of Non-Cryst. Solids, vol.108, p.58, (1989).
- 8) M. Schaal, P. Lamparter y S. Steeb. Z. Naturforsch. vol.41a, 1123, 1986.
- 9) M. Ito, H. Narumi, T. Mizoguchi, T. Kawamura, H. Iwasaki y N. Shiotani. J. Phys. Soc. Japan, v.54, 1843 (1985).
- 10) E. Bühler, P. Lamparter y S. Steeb. Z Naturforsch. vol.42a, 507, 1987.
- 11) J.B.Suck, H.Rudin, H.S.Güntherodt y H.Beck. J.Phys.C: Sol.State Phys. 14, 2305, (1981).
- 12) J. Hafner , Gratz E. y Güntherodt H.J., Journal de Physique Tomo 41, C8-512 (1980).
- 13) J. Hafner, S.S Jaswal, M. Tegze, A. Pflug, J. Kreig, P. Oelhafen y H.J Güntherodt. J. Phys. F, vol.18, 2583, 1988.
- 14) J. Hafner y A. Pasturel. J. Physique, vol. 46, sup.12, C8-367, 1985.
- 15) D. Prise. J.Non Cryst. Sol. 117, 10, (1990).
- 16) T.Mizoguchi, N.Shiotani, V.Mizutani, T.Kudo y S.Yamada. J.de Physique. 141, supl.8, C8-183,(1980).
- 17) J.Hafner. Proc.4th Int.Conf.R.Q.M. Sendai, p.31 (1981).
- 18) U. Mizutani, T.Matsuda; S.Phys.F: Met. Phys. 14, 2995, (1984).
- 19) J.Hafner. Phys.Rev.B., 21,406, (1980).

- 20) J.Hafner. J.Non Cryst. Sol. 117,18,(1990).
- 21) Hafner J.. J.Phys.F: Met.Phys. 12, L205, (1982).
- 22) Elliot S.R., "Physics of Amorphous Materials". Longman, London, (1983).
- 23) H.A. Davies, in: Amorphous Metallic Alloys. Monographs in Materials, Ed. F.E. Luborski (Butterworths, London, 1983) p.9.
- 24) U.Gonser. J.Non Cryst. Sol. 61-62,419,(1984).
- 25) U. Gonser y R. Preston. cap4 en "Topics in Appl. Physics" vol.53. Glassy Metals II. Ed. H. Beck y H.J. Güntherodt. Springer Verlag, Berlin, 1983.
- 26) P.H.Gaskell. J.de Physique. 46, supl.12, C8-3,(1985).
- 27) P.H. Gaskell, Models for the Structure of Amorphous Metals, pg.5 en Glassy Metals II. Editores H. Beck y H.J Güntherodt; Springer Verlag, Berlin (1987).
- 28) S. Takayama, J. of Mat. Science 11 (1976) 164.
- 29) H.J.Güntherodt. "Advances in Solid State Physics". Eds. J.Treusch. Vieweg, Braunsehweig. 17,25,(1977)
- 30) H.Jones y C.Suyanarayana, J.Mat.Science 8,705, (1972)
- 31) Elliot S.R., "Physics of Amorphous Materials". Longman, London, (1983).
- 32) F.E. Luborsky, "Amorphous Metallic Alloys". Monographs in Materials. (Butterworths, London, 1983).
- 33) D.E.Polk y D.Turnbull. Acta Met.20, 493, (1972)
- 34) D.Turnbull. Trans. of Met. Soc. of AIME. 221, 422,(1969).
- 35) N.E.Cusack. "The Physics of Structurally Disordered Matter". Graduate Students Series in Physics. N.Adam Hilger. Philadelphia (1987).
- 36) G.S.Cargill (III). Solid State Phys. 30,227,(1970).
- 37) F. Sommer, Metallic Glass Forming Ability, pg.153 en Rapidly Quenched Metals, vol.1. Editores: S.Steeb y H.Warlimont:Elsevier Science Publishers B.V. (1985).
- 38) F. Sommer, M. Fripan and B. Predel, Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai Japan 1 (1981) 209.
- 39) M. Marcus y D. Turnbull. Mat. Sci. Engin., vol. 23, 211, 1976.

- 40) H.S.Chen y K.A.Jackson. "Metallic Glasses". Eds. J.J.Gilman y H.J.Leamy. p.77. ASM, Ohio, (1978).
- 41) I.W.Donald and H.A.Davies, J.Non-Cryst. Sol.30 (1978) 77.
- 42) B.J.Alder. J.Chem.Phys. 40, 2724, (1964).
- 43) J.Hafner y L.Von Heimendahl Phys. Rev. Lett. 42, 386 (1979).
- 44) A.E.Owen. cap.12,p.395 en "Amorphous Solids and the Liquid State". Eds. N.H.March, R.A.Street y M.Tosi. Plenum Press. New York. (1984).
- 45) H.Biloni. "Solidification" cap.9 en Physical Metallurgy. Eds. R.W.Cahn y P.Haasen. Elsevier Science Publishers, B.V. (1983).
- 46) W. Kurz and D.J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Switz., 1986.
- 47) J.W.Christian. "Phase Transformation" cap.10 en Physical Metallurgy. Ed. R.W.Cahn. North Holland, Amsterdam. (1970).
- 48) J.D.Hoffman, J.Chem.Phys. 29,1192,(1958).
- 49) D.Turnbull. J.Appl.Phys. 21,1022,(1950).
- 50) E.R. Buckle, Nature 186 (1960) 875.
- 51) H.A. Davies, vol.1, p.1, Proc. 3rd. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. B. Cantor, The Metals Society, London (1978).
- 52) Y.Nishi. Rapidly Quenched Metals. Eds. S. Steeb y H. Warlimont. Elsevier Science Pub. B.V., 1985, pag.231.
- 53) H.Blanke y U.Köster. Rapidly Quenched Metals. Eds. S. Steeb y H. Warlimont. Elsevier Science Pub. B.V., 1985, pag.227.
- 54) H.Baxi y T.B.Massalski, Mat.Science and Eng.,97,291, (1988).
- 55) A.R.Yavari. en "Amorphous Metals and non Equilibrium Processing".,Ed.M. Von Allmen. Les Editions de Physique, Francia (1984).
- 56) F.Spaepen y D. Turnbull, Proc. 2nd. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", Eds. N.J. Grant y B.C. Giesson. MIT Press, Cambridge, MA, p.205 .(1976).
- 57) H.H.Libermann. cap.3 ref.32.
- 58) Elliot S.R., "Physics of Amorphous Materials". Longman, London, (1983), cap7.

- 59) H.Sirkin. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata (1983).
- 60) H.Tutzauer, P.Esquinazzi, M.E. de la Cruz y F. de la Cruz. CAB-CNEA. Comunicación personal ? o interna.
- 61) H. P. Klug and L. E. Alexander; X-Ray Diffractions Procedures, New York, John Wiley and Sons, Inc. (1954).
- 62) H.Espejo, T.Palacios y M.Ruch. "Técnicas de Microanálisis, CNEA-AC 26-83.
- 63) M.Ipohorski y C.J. Semino. "Análisis Radiocristalográfico en el Microscopio Electrónico Philips EM300", CNEA-A-64.
- 64) S.Hofmann. Mikrochim. Acta [Wein] I,321 (1987).
- 65) Mössbauer Effect Data Index; Ed. by J. G. Stevens, IFI/Plenum N.Y, 23, (1972).
- 66) Joint Commitee on Powder Diffractions Standars (1985).
- 67) S.Steeb y H.Entress. Z.Metallkunde, 57, 803, (1966).
- 68) B. Jönsson y J. Argen. Met. Trans. A, vol.17, 607, 1986.
- 69) P.A.Flinn. cap.9a. Mössbauer Isomer Shift. Eds. G.Shenoy y F.Wagner. North Holland, Amsterdam. (1978).
- 70) V.M. Glazov, S.N. Chizhevskaya and N.N. Glagoleva. "Liquid Semiconductors". Plenum Press, New York 1969.
- 71) H. Sirkin, N. Mingolo, E. Nassif and B. Arcondo, J. Non-Cryst. Solids 93 (1987) 323.
- 72) F.Sommer, H.Haas y B. Predel. "Phase Transformation in Crystalline in Amorphous Alloys". Eds. B.L. Mordike. p.95. DGM. Oberusel (1983).
- 73) V.Buck. Z.Phys. 270,209,(1974).
- 74) K. P. Anderko, E. J. Klimek, D. W. Levinson and W. Rostoker; Trans. ASM, 49, 778, (1957).
- 75) S.Steeb y R.Hetzel. Z.Metallkunde, 57, 374, (1966).
- 76) F.Sommer, G.Bucher y B.Predel. J.de Physique. C8, 583, (1980).
- 77) T.Mizoguchi, H.Narumi, N.Akutsu, N.Watanabe, N.Shiotani y M.Ito. J.Non Cryst. Sol. 61/62. p.285, (1984).
- 78) Y.Nishi, A.Igarashi, Y. Kubo, N. Ninomiya y K. Mikagi. Mat.Sci. and Eng. 97,199,(1980).

- 79) A.A. Chernov, Modern Crystallography III, Springer -Verlag, Berlin, 1984.
- 80) D.Turnbull. Contemp. Phys. 10,473,(1969).
- 81) B.S.Barret, "Crystal Structure" p.236 en Metals Handbook (Vol.8) Metalography, Strukctures and Phase Diagrams. (ASM).
- 82) Tabla periódica de los elementos
- 83) I. Higashi, N. Shiotani, M. Uda, T. Mizoguchi y H. Katoh, J. of Sol. State Chem. 36, 225 (1981).
- 84) R.T. Beyer y E.M. Ring, "Liquid Metals" Ed. S.Z. Beer, cap.10, pag431. Marcel Dekker, Inc. New York 1972.
- 85) R.P. Elliot, "Constitution of Binary Alloys", First Supplement, pag. 602. McGraw-Hill, New York, 1965.
- 86) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys. p.927. McGraw-Hill, New York 1958.
- 87) W. Köster, Z. Metallkunde, 41, pag.37 (1950).
- 88) W.J. Kitchingman y I.M. Vesey. J. Inst. Metals 98, pag.52 (1970).

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. H. Sirkin, sin cuyo estímulo y apoyo esta tesis no hubiera sido posible.

A mis compañeros del Grupo de Sólidos Amorfos y en especial a B. Arcondo y E. Nassif por las fructíferas discusiones.

A los Dres. F. y M.E. de La Cruz por su invalorable colaboración en el uso de la técnica de "melt" y por su intermedio lo hago extensivo al personal técnico del grupo de Bajas Temperaturas del CAB.

A D. Hermida y R. Baggio por su generosa colaboración en el uso de los difractómetros de rayos X cuando el de nuestro grupo manifestaba los achaques propios de la edad. A Daniel por su ayuda en la comprensión de la estructura de la fase Mg_7Zn_3 .

A E. Cabanillas por su ayuda en el uso del TEM.

A Norma Mingolo por los cálculos efectuados para la determinación de la composición con el SEM.

A A. Roviglione por haber motivado los estudios cinéticos.

Al Dr. F. Cernuschi por enaltecer la ingeniería promoviendo la investigación en esta área.

A O. Martínez por la ayuda recibida y las opiniones intercambiadas a lo largo de la realización del trabajo.

A Laura y Sandra por su colaboración en la elaboración de este trabajo.

A los colegas del Grupo de Medios Porosos por haberme ayudado a superar los momentos difíciles emergentes del poco estímulo institucional que provee la FIUBA para la investigación.



Tesis: "Nuevos criterios para modificar la capacidad de amorfización de aleaciones metálicas" de N. Mingolo.

Comentarios del director de tesis.

En este trabajo de tesis se presenta un nuevo mecanismo para promover la formación de sólidos amorfos por enfriamiento rápido desde el líquido. Consiste en el agregado de partículas de muy pequeño tamaño en una densidad adecuada de modo de perturbar la nucleación y crecimiento de la fase cristalina.

En el trabajo se propone el método por primera vez, se hace un estudio sistemático con una aleación de base bien estudiada con anterioridad por muchos autores. Se realizan los modelos cinéticos que permiten una interpretación de los resultados, pudiéndose determinar que el efecto significativo de las partículas perturbadoras es el de dificultar la nucleación de la fase cristalina, al aumentarle su energía libre. Se muestra que el efecto en la velocidad de crecimiento es mucho menos significativo.

A partir de los resultados experimentales y del modelo propuesto para su interpretación se pudieron dar criterios generales con los que seleccionar el tipo de partículas perturbadoras a adicionar a una dada aleación de partida así como su densidad óptima.

Es importante resaltar la envergadura del trabajo experimental involucrado, con la fabricación de trece aleaciones distintas a partir de las cuales se han fabricado decenas de muestras, que han sido estudiadas por una diversidad de técnicas como espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X, metalografía y microscopía electrónica. Todas estas tareas fueron realizadas por la tesista con una gran independencia y una prolija y responsable sistemática.

Igualmente relevante es el trabajo de modelización realizado, que ha permitido una detallada interpretación de los resultados y proyectar los mismos a otras potenciales combinaciones de aleaciones y partículas perturbadoras, en estos momentos en estudio en el grupo en que se realizó este trabajo.

En resumen, el trabajo es extenso, original en sus aspectos experimentales y teóricos, con una amplia potencialidad de transferencia tecnológica, y la tesista ha mostrado en cada una de las tareas independencia de ejecución y criterio, originalidad y creatividad, responsabilidad y confiabilidad, que sin duda la muestran capacitada para una labor de investigación independiente.

A. S. Smith
S. R. K. H.
Prof. Asoc. Reg. DE

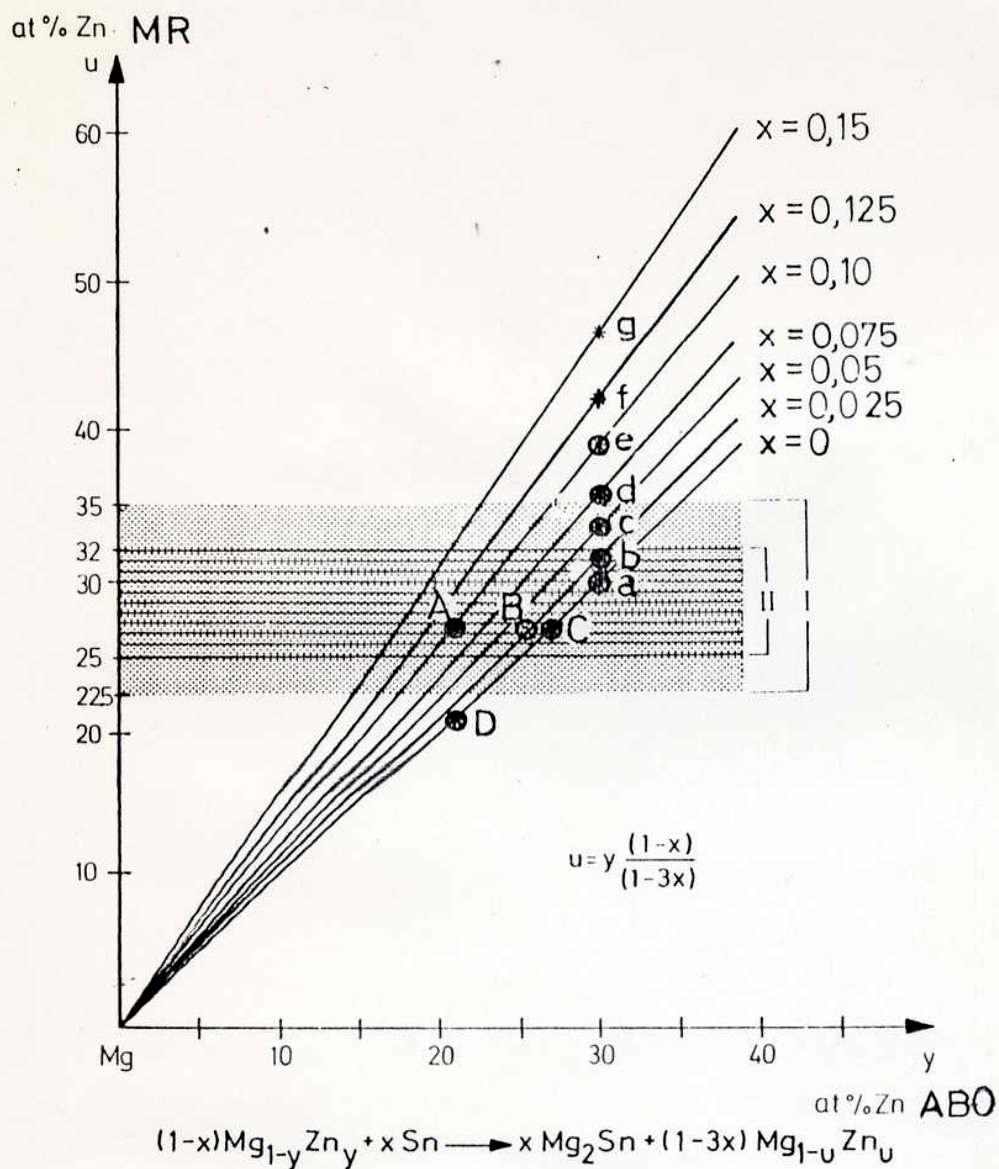


FIGURA C: Gráfico indicativo de las composiciones de las aleaciones preparadas. ABO: aleación binaria de origen. MR: matriz remanente. La reacción indica que el Sn agregado se combina con el Mg dejando una matriz de composición corrida.