

Mecano Síntesis

Víctor Antonio Peña Rodríguez

Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer

Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos

1. INTRODUCCION

La mecano-síntesis es una técnica de producción de nuevos materiales metálicos en fases fuera del equilibrio termodinámico, tales como soluciones sólidas extendidas, soluciones sólidas amorfas, fases nanocristalinas, fases nanovítreas, cuasicristales, entre algunas de las más importantes. Su característica principal es que no necesita pasar por los elevados puntos de fusión de los metales o de las aleaciones metálicas reactantes. La mecano-síntesis es considerada como una técnica "a frío" debido a que se basa fundamentalmente en reacciones de estado sólido producidas por procesos de difusión atómica ultra-rápidos. La mecano-síntesis es conocida en la terminología científico-técnica con diversos nombres, tales como: *mechanical milling*, *mechanical alloying*, *mechanical grinding*, *mechanical attrition*, *mechano-synthesis*, por citar los más usuales.

Históricamente, el desarrollo científico de la mecano-síntesis se inicia hace aproximadamente 30 años con la producción de super-aleaciones reforzadas basadas en Ni. Originalmente el proceso de mecano-síntesis, tal como fue diseñado, usaba bolas en movimiento con alta energía cinética para el tratamiento mecánico de una mezcla de polvos de una *aleación maestra* sobre la cual eran añadidas finas partículas de óxido. Desde entonces, este método ha ido evolucionando y adaptándose según la naturaleza de las múltiples aplicaciones tecnológicas. Actualmente los equipos de mecano-síntesis cuentan con una serie de dispositivos adicionales, tales como, sensores externos de temperatura, sistemas de refrigeración y otros, que permiten un mejor control del proceso de transformación de la microestructura de las partículas del material.

El interés actual por los sistemas metálicos desordenados se debe a que poseen grados de libertad adicionales que permiten el mejor control de sus propiedades físicas. Por ejemplo, aleaciones amorfas pueden ser preparadas mediante mecano-síntesis en intervalos muy grandes de composición, comparadas al rango previsto para los vidrios metálicos (METGLASSES). Esto permite una variación casi continua de sus propiedades físicas, tales como, la temperatura de Curie, la magnetización de saturación e , inclusive, la estructura electrónica local. Adicionalmente, este tipo de materiales presentan otras propiedades importantes de interés tecnológico como son: mayor resistencia a la corrosión y a la ruptura y una elevada dureza. Estas propiedades están relacionadas al desorden topológico y químico, por lo cual es importante la realización de estudios básicos que puedan dar información sobre estos aspectos.

Luego de una experiencia de 20 años, la mecano-síntesis se ha constituido en una nueva técnica de combinar metales, en la forma de fases metaestables altamente desordenadas. Este hecho ha permitido la creación de nuevas aleaciones de metales o de partículas compuestas del tipo "*metal - no-metal*" que son difíciles y, en algunos casos, imposibles de obtener mediante técnicas convencionales. Algunos ejemplos constituyen las *super-aleaciones* fuertemente reforzadas Ni-Cr y los imanes permanentes Nd-Fe-B.

En el caso específico de aleaciones metálicas amorfas, los métodos convencionales para prepararlas, tales como, aquellas basadas en el congelamiento rápido de las fases líquidas o gaseosas, tienen el inconveniente de requerir altas tasas de enfriamiento a fin de evitar la nucleación y el crecimiento de fases cristalinas. Por ejemplo, las técnicas más usadas como "*melt spinning*" o "*spit cooling*", basadas en el enfriamiento ultrarápido de una fase líquida, requieren de tasas de enfriamiento del orden de 10^4 a 10^8 K/s. En tanto que otras técnicas como

"*vapor quenching*", basadas en la condensación rápida del vapor metálico, trabajan con tasas del orden de 10^8 a 10^{10} K/s. Estas altas tasas de enfriamiento producen una configuración semejante al de un líquido congelado o un gas, conocido como *vidrio metálico*. En cambio la mecano-síntesis es una alternativa diferente para la producción de materiales amorfos, que no requiere de tasas de enfriamiento altas por tratarse de procesos isotérmicos en estado sólido. Además la producción de amorfos metálicos por mecano-síntesis permite extender los límites de solubilidad del sistema. Esto significa una ventaja frente a la necesidad de trabajar en concentraciones próximas a los puntos eutécticos, criterio generalmente aceptado en las técnicas convencionales.

Otro aspecto particularmente ventajoso de los productos obtenidos por mecano-síntesis se refiere al hecho que pueden ser obtenidos en cantidad más abundantes que las otras técnicas. En comparación, el tamaño y la geometría de los vidrios metálicos preparados por las técnicas de enfriamiento rápido constituyen un factor limitante. En el caso, de los materiales obtenidos por "*melt spinning*", éstos solo pueden ser obtenidos en la forma de cintas de 50 μm de espesor; mientras que, en el caso de la técnica de "*vapor quenching*", el material es obtenido en la forma de películas delgadas de 1,000 Å de espesor. En el caso de los productos obtenidos por mecano-síntesis no existe tal problema, por cuanto, el material resultante es obtenido en la forma de polvo metálico, el cual puede ser sinterizado y empastillado para diferentes propósitos.

A nivel mundial es cada vez mayor el interés de diversos grupos de investigación por esta técnica y los nuevos materiales que se vienen desarrollando. Existe un interés tanto científico como tecnológico, el cual ha llevado a la realización de varias Conferencias Internacionales sobre esta técnica durante los últimos 10 años, tales como:

1. *International Symposium on Mechanical Alloying. Kyoto, Japan, May 7-10, 1991.*

2. *The 1994 International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. Grenoble, France, 1995.*

3. *The 1995 International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. Québec, Canada, July 24-28, 1995.*

4. *International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. Roma, Italy, May 20-24, 1996.*

Entre los tópicos usualmente tratados tenemos: sólidos nano-cristalinos (n.s.), vidrios metálicos, reacciones sólidas en multicamadas, aglomerados, nanopartículas compuestas e intermetálicos, estructura en contorno de granos (g.b.), defectos, simulación, termodinámica y cinética en n.s., g.b. y reacciones sólidas, técnicas de síntesis (térmica, mecánica y molecular), mecano-química, aplicaciones de n.s. y de g.b, aleaciones magnéticas duras y blandas, propiedades mecánicas, hidrogenación, catálisis y electro-química.

En el Perú, empleando la técnica de mecano-síntesis, concretamente en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, con apoyo parcial del CONCYTEC, nos encontramos desarrollando trabajos en los siguientes temas:

- Estudio y caracterización de aleaciones $Fe_x Cu_{(1-x)}$ ($x = 0,2, 0,3, 0,5, 0,7$) obtenidos por mecano-síntesis.
- Estudio comparativo entre soluciones sólidas desordenadas $Fe_{0,50} Cu_{0,50}$ obtenidas

por mecano-síntesis y por condensación de vapor.

- Inducción de desorden en soluciones sólidas cristalinas Fe-Co.
- Mecano-síntesis del sistema Fe-Co.
- Evolución en la microestructura de polvos de $Cu_{0,2} (Co_{0,4} Fe_{0,6})_{0,2}$ obtenidos por mecano-síntesis.

2. ARREGLO EXPERIMENTAL

Existen dos tipos particularmente diferentes de equipos usados para la mecano-síntesis de sistemas metálicos, estos son: los sistemas *planetarios* y los sistemas *vibrantes*.

Ambos sistemas usan generalmente un vial, el cual, al ser montado sobre cada uno de ellos adquiere un movimiento característico. Dentro del vial se colocan, tanto el material a procesar, como las herramientas para la acción mecánica, usualmente bolas de acero endurecido. El movimiento de agitación impartido, por uno como por el otro tipo sistema, sobre el vial, produce, de manera repetida, la fractura y soldadura a frío del material al interior del vial.

De acuerdo a las características de cada sistema, el contacto de las bolas con la muestra será diferente en cada uno de ellos. Generalmente los sistemas planetarios son considerados como sistemas de menor energía mecánica, debido a que el contacto de las bolas con el material es más permanente; en tanto que los sistemas vibratorios son considerados como sistemas de alta energía debido al impacto de las bolas sobre el material, que resulta ser más puntual y localizado.

La Fig.1 muestra un prototipo de un sistema vibratorio como el que disponemos en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Se trata del modelo SPEX 8000. En la parte superior de la figura se aprecia el vial, dentro del cual se coloca el material y las bolas bajo una atmósfera de un gas

inerte como el Ar. La transferencia de energía mecánica de las bolas hacia el material se produce por el impacto violento, constante y permanente, de estas bolas contra las paredes del vial, ambas impregnadas de material, o por los choques entre ellas mismas

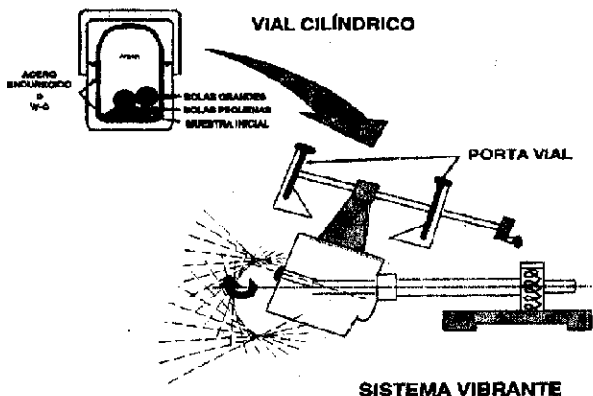


Fig. 1 Esquema de un equipo de mecano-síntesis tipo sistema vibrante.

La Fig.2 muestra el corte transversal de un sistema planetario, donde la transferencia de energía es esencialmente gobernada por el choque de las bolas impregnadas de polvo contra las paredes del vial. En el inicio del proceso de mecano-síntesis las bolas están limpias y rebotan elásticamente, de modo que, es imposible individualizar la trayectoria definida de cada una de ellas. En esta etapa inicial del proceso, el movimiento es caótico y el consumo de potencia es muy bajo. Después de cierto tiempo, la presencia

del polvo modificará la situación descrita anteriormente en forma gradual, hasta que las bolas quedan totalmente cubiertas con polvo. De esta manera, una tendencia hacia una única trayectoria comienza a quedar definida. Cuando esto ocurre las bolas no rebotan más. Después de cada impacto o golpe la bola queda prácticamente adherida a la pared, acelerada por el vial y lanzada nuevamente sobre la pared opuesta en un momento dado, debido a la composición inercial de fuerzas sobre él.

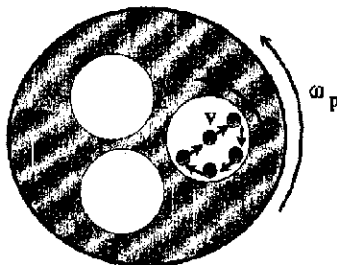


Fig. 2 Esquema de un sistema de mecano-síntesis tipo planetario. ω , y ω_p son las velocidades angulares no independientes del vial y del plato soporte, respectivamente.

La Fig.3 muestra el consumo de potencia de las bolas en función del coeficiente de inelasticidad del impacto con las paredes del vial en un sistema planetario. Así se indican dos representaciones gráficas de los posibles

movimientos extremos de una bola dentro del vial. Se aprecia que el consumo de potencia es máximo cuando el impacto es totalmente inelástico y cero cuando es totalmente elástico.

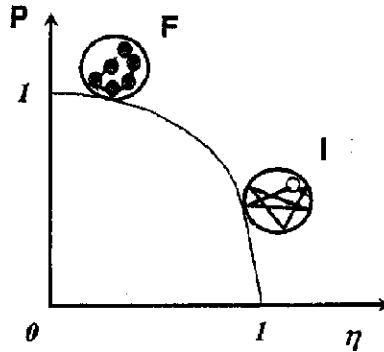


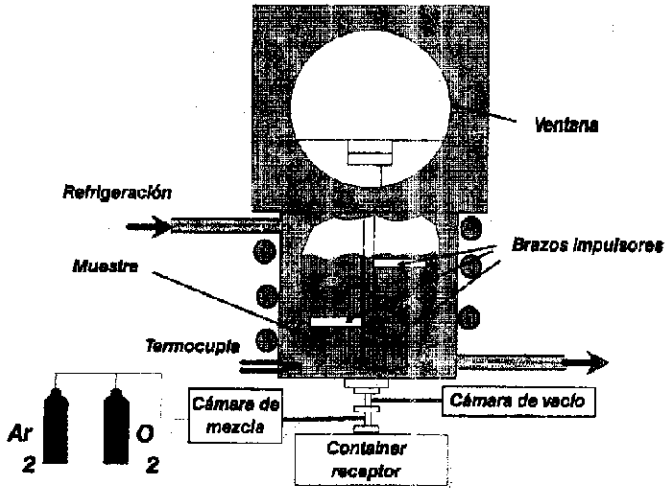
Fig. 3 Representación esquemática del movimiento de una bola dentro del vial sin polvo (I) y con recubrimiento de polvo sobre las bolas y las superficies. En la gráfica P representa el consumo de potencia y η es el coeficiente de inelasticidad del impacto.

Muchos de los trabajos de mecano-síntesis se realizan a escala de laboratorio. Estas clases de equipo producen unos cuantos gramos de material en cada operación y están dirigidos necesariamente hacia programas de investigación específicos. Sin embargo, para el caso de grandes cantidades de material, del orden de kilogramos, una mejor alternativa lo constituyen los sistemas de mecano-síntesis del tipo por desgaste (attritor). En este caso, cantidades de material suficientemente grandes pueden ser obtenidas compactadas y sinterizadas para el posterior estudio de las propiedades mecánicas.

La Fig.4 (a) muestra una representación esquemática de este tipo de sistema. La figura muestra una cámara de procesamiento accionada básicamente desde un motor simple con control de

velocidad variable. El motor genera un movimiento de rotación sobre un eje, el que dispone de brazos impulsores que permitirán el lanzamiento violento de las bolas sobre el material a procesar. La cámara se encuentra generalmente conectada a una cámara de mezcla gaseosa y a una cámara de vacío para el control del ambiente del proceso. Este sistema también dispone de un sistema de refrigeración por agua con la finalidad de extraer el calor no utilizable en el proceso de mecano-síntesis. Las temperaturas del agua refrigerante al ingresar y salir, así como, la temperatura de la pared interna de la cámara de procesamiento también son medidas. De manera que, para una aleación específica debe tomarse en cuenta la razón del peso de la muestra al de las bolas, la rapidez del procesamiento y el tiempo de "milling".

(a)



(b)

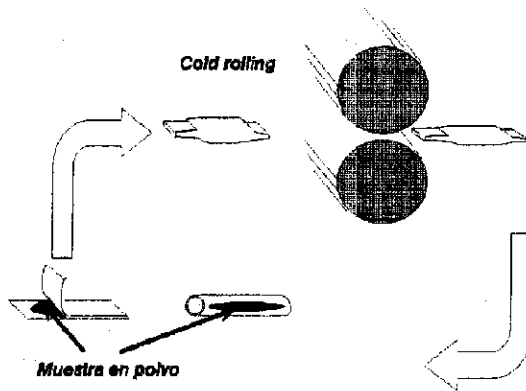


Fig. 4 Esquema de sistemas de mecano-síntesis (a) tipo "attritor" y (b) tipo "repeated rolling"

La Fig.4 (b) muestra otro sistema de mecano-síntesis, tipo alisamiento repetido (repeated rolling). En este caso la muestra inicial es colocada en tubos de acero inoxidable de aproximadamente 18 mm de diámetro interno, 20 mm de diámetro externo y 150 mm de longitud. Los

extremos del tubo son cerrados bajo presión. El tubo conteniendo la muestra es consecuentemente laminado a temperatura ambiente hasta llegar a un espesor de 0.5 mm., mediante la reducción continua del espacio entre los cilindros.

ELEMENTOS BASICOS DEL PROCESO

La mecano-síntesis es un método posible de ser usado para producir:

- "composites" de polvos metálicos con una microestructura controlada,
- soluciones sólidas extendidas supersaturadas,
- soluciones sólidas amorfas,
- materiales metálicos nanoestructurados,
- materiales metálicos nanovítreos.

Estas situaciones, si bien es cierto no son generales, en principio son posibles debido, primero, al fracturamiento repetitivo y la soldadura "en frío" de la mezcla inicial de partículas en polvo por la acción de bolas de alta energía. La fase inicial de este tipo de procesos corresponde, en mayor o menor grado, a la deformación plástica del material. En segundo lugar, las condiciones locales de presión y

temperatura al interior de la microestructura determinarán los diferentes procesos de síntesis a través de la activación de Reacciones de Estado Sólido (RES).

Existen dos maneras de iniciar un proceso de mecano-síntesis, partiendo de:

- una mezcla de polvos metálicos elementales, o
- una muestra pulverizada de un compuesto intermetálico.

La Fig.5 muestra una ilustración de la primera situación. Se observa una partícula composite resultante después de cierto tiempo de aplicación de la acción mecánica sobre una mezcla de metales puros A y B. Por lo general, esto ocurre en una fase de deformación plástica, donde se definen las interfaces de los metales A-B. De manera que continuando con el proceso, y si las condiciones de temperatura y de presión en las interfaces son adecuadas, se podría activar una RES en dichas interfaces:

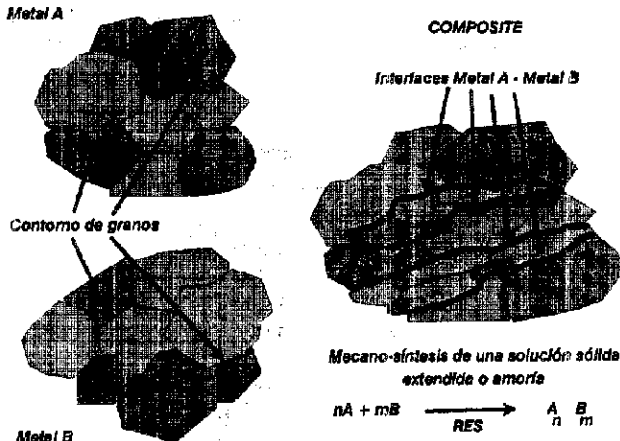
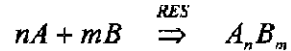


Fig. 5 Representación esquemática de la formación de los composites cuando se parte de una mezcla inicial de polvos elementales A y B.

La Fig.6 muestra una representación esquemática de la evolución de la microestructura de una partícula cuando se parte de un compuesto intermetálico $A_N B_M$. En este caso, considerando la estabilidad termodinámica del sistema inicial, se requiere de una fuerza motora (driving force); la cual se consigue si el sistema o su microestructura es capaz de retener parte de la energía mecánica de las bolas.

Esta energía podría ser retenida en la formación de defectos, tales como vacancias, dislocaciones, o simplemente por la introducción de desorden atómico. Así, la activación de una RES puede permitirnos la consecución de una fase amorfa, de modo que:

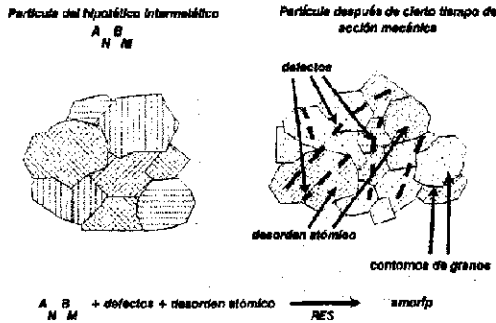
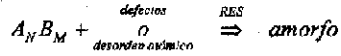


Fig. 6 Representación esquemática de la evolución de la microestructura de una partícula cuando se parte de un compuesto intermetálico $A_N B_M$.

La Fig.7 muestra un resumen de las formas de abordar los procesos de mecano-síntesis, en términos de la muestra inicial y de las entalpías de formación de las

aleaciones que se desean sintetizar. También se indican las etapas diferentes del proceso de mecano-síntesis.

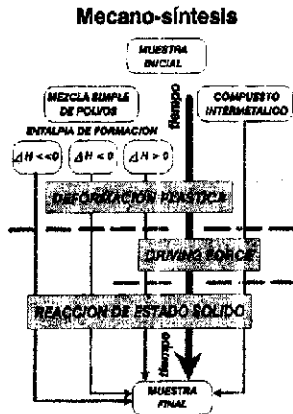


Fig. 7 Representación esquemática de las etapas del proceso de mecano-síntesis según el tipo de muestra inicial con que se inicia el proceso.

4. TERMODINAMICA Y CINETICA DE LA FORMACION DE FASES METAESTABLES EN LOS PROCESOS DE MECANO-SINTESIS.

La formación de fases metaestables dependerá de la supresión de la formación de embriones o núcleos cristalinos. En este sentido, la energía libre de Gibbs de formación de un embrión de radio r depende, en la aproximación al equilibrio termodinámico, de dos términos. A saber un término volumétrico como resultado de la incorporación de una molécula al interior del volumen del embrión, y un término superficial. De modo que:

$$\Delta G_N = 4\pi r^2 \sigma + 4\pi/3 r^3 \Delta g/v \quad (4.1)$$

donde: σ corresponde a la energía interfacial, Δg es la fuerza motora necesaria para la adición de una molécula al embrión y v es el volumen de una molécula. El comportamiento cualitativo de ΔG_N en función de r , derivado de la expresión anterior, puede ser apreciado en la curva indicada con $\nabla C=0$ en la Fig.8. Se observa que existe un radio crítico r^* para el tamaño de los embriones antes del cual son inestables. A través de un cálculo simple (problema de máximo) se puede demostrar que el valor del tamaño crítico viene dado por:

$$r^* = -\frac{2\sigma v}{\Delta g}, \quad \text{para el cual,}$$

$$\Delta G_N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\pi v}{\Delta g} \right) \quad (4.2)$$

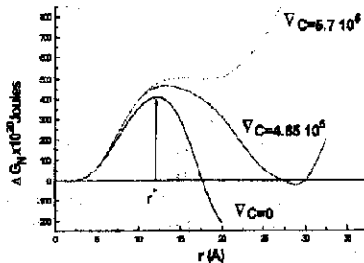


Fig. 8 Energía libre de Gibbs de formación de un embrión de radio r para diferentes gradientes de concentración ∇C .

La Fig.8, ∇C corresponde al gradiente de concentración de las moléculas. Podemos ver que ΔG_N es sensible al gradiente de moléculas. En el caso específico presentado en la Fig. 8 se puede apreciar que ΔG_N tiene un valor crítico, arriba del cual $\Delta G_N > 0$ y la nucleación no es posible.

La Fig.9 muestra cómo la concentración de un tipo de átomos influye en la estabilidad termodinámica del sistema. Supongamos que un sistema binario A-B posee un compuesto intermetálico AB, siendo éste el caso, su energía libre de Gibbs $G_{A,B}$ debe mostrarse bien definida

solo dentro de un estrecho margen de concentraciones alrededor de $C = X_A = 0,5$. Esto ocurre cuando el $\nabla C = 0$. En la medida que ∇C aumenta, entonces la fluctuación en la concentración C al interior del embrión, entre $-r$ y $+r$, también crece. No obstante ello, las tangentes en la curva de la energía libre de Gibbs correspondiente a la formación de una fase amorfa, por ejemplo, se interceptan por encima del valor más estable de la energía libre de Gibbs correspondiente al compuesto cristalino AB. Esto significa que para pequeñas fluctuaciones en el gradiente de concentración el compuesto intermetálico es estable termodinámicamente.

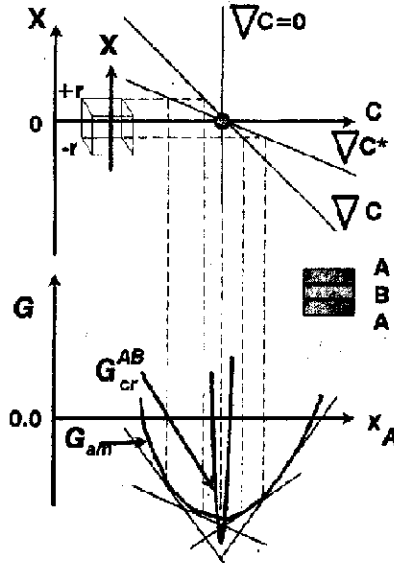


Fig. 9 Construcción por tangentes para la energía libre de Gibbs en los extremos de un núcleo de dimensiones críticas en términos del gradiente de concentración.

En la misma Fig.9 se observa que para ∇C^* más grandes, las tangentes sobre la curva de la energía libre de Gibbs para la fase amorfa no llegan a tocar la curva del intermetálico AB, y por tanto, el embrión no conseguirá superar el tamaño crítico.

El cambio de energía libre de Gibbs, ΔG_N , hasta la formación de un núcleo de dimensión $2r$ del compuesto AB desde una fase amorfa con concentraciones entre $c(-r)$ y $c(+r)$ puede ser expresado como:

$$\Delta G_N = 24\sigma r^2 + \Delta G_{ac} \quad (4.3)$$

donde: el primer sumando del segundo miembro de la ecuación (4.3) corresponde a la contribución superficial, en tanto que ΔG_{ac} proviene de la variación de la energía libre de Gibbs al interior del embrión (núcleo o "cluster"). A su vez, este último término puede ser descompuesto en la siguiente forma:

$$\Delta G_{ac} = \frac{4r^2}{v} \int_{-r}^{+r} [\Delta G_{pc} + \Delta G_{\beta}] dx \quad (4.4)$$

donde: ΔG_{pc} es la energía libre de Gibbs correspondiente a cristalización polimorfa, en tanto que, ΔG_{β} es el término asociado con la fluctuación en la concentración, expresado por:

$$\Delta G_{\beta} = \frac{1}{2}(\Delta C)^2 \frac{\partial^2 G_{am}}{\partial C^2} \quad (4.5)$$

Reemplazando (4.5) en (4.4), teniendo

en cuenta que $\nabla C = \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\Delta C}{x}$,

e integrando se obtiene finalmente:

$$\Delta G_{ac} = \frac{8r^3}{v} \Delta G_{pc} + (4/3) \frac{r^3}{v} \frac{\partial^2 G_{am}}{\partial C^2} (\nabla C)^2 \quad (4.6)$$

Resulta interesante observar que el segundo sumando, aquel que proviene de las fluctuaciones, es positivo, en vista que $\frac{\partial^2 G_{am}}{\partial C^2} > 0$, tal como se puede desprender de la Fig. 9. Por otra parte, siendo el primer sumando negativo, entonces ΔG_{ac} podría anularse. Esto significaría la condición necesaria para la supresión de la nucleación, dada la importancia que adquiere el primer sumando en la ecuación (4.3) frente al segundo.

La Fig.8 muestra la influencia del incremento del gradiente de concentración sobre ΔG_N para el caso del sistema NiZr¹. Se observa que el valor más bajo del gradiente de concentración $\nabla C = 4,85 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, para el cual ΔG_N deja de ser positivo, es $4,85 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Este valor corresponde justamente a la concentración crítica por debajo de la cual la nucleación es todavía posible. Por tanto $d\Delta G_N/dr = 0$ y en consecuencia manipulando la expresión (4.6) tendremos:

$$\nabla C_c = \left[\frac{1}{v} (-2\Delta G_x) \right]^{3/2} / 9\sigma (\partial^2 G_{am} / \partial C^2)^{1/2} \quad (4.7)$$

Si la variación de concentración desde el lado A al lado B de la capa amorfa es $\Delta C \approx 0,6$, entonces el espesor crítico será:

$$x_c = \Delta C / \nabla C_c \approx 2\sigma (\partial^2 G_{am} / \partial C^2)^{1/2} v / |\Delta G_x|^{3/2} \quad (4.8)$$

Esto significa que compuestos con espesores $x > x_c$ podrían nuclear por la activación de mecanismos de difusión. Para el caso del sistema NiZr este espesor fue estimado en 60 nm, mientras que para el sistema AlPt el valor fue de 20 nm.

Así mismo es posible apreciar que la ecuación (4.8) contiene la derivada segunda de la energía libre de la fase amorfa:

$$\Delta G_a = \Delta H_{mez} + T\Delta S_{mez} \quad (4.9)$$

esto significa que, para inducir fácilmente una reacción de estado sólido, debe ser satisfecho el criterio de $\Delta H_{mez} \ll 0$ (mínimo agudo).

5. AMORFIZACION POR MECANO-SINTESIS

5.1 CASO: $\Delta H_{mez} \ll 0$

En la primera etapa del proceso de mecano-síntesis sobre una mezcla de polvos elementales A-B, las partículas son deformadas plásticamente formando aglomerados de multicapas AB, tal como se mostró en la Fig. 5. Posteriormente, el calentamiento generado por el trabajo mecánico de las bolas resulta ser tal que, cada ciclo de deformación también representa un ciclo de calentamiento, con temperaturas locales del orden de los 300°C. En tal situación, los criterios cinéticos y termodinámicos comentados anteriormente son aplicables, de modo que, $\Delta H_{mez} \ll 0$, proporciona la "fuerza motora" necesaria para la mezcla o para activar la reacción de estado sólido. Muchos trabajos reportan que esta "fuerza motora" es posteriormente aumentada debido a efectos de volumen y a los contornos de granos generados por la intensa deformación. Los diversos defectos que generados por el trabajo en frío aceleran la cinética de la mezcla atómica reduciendo las energías de activación.

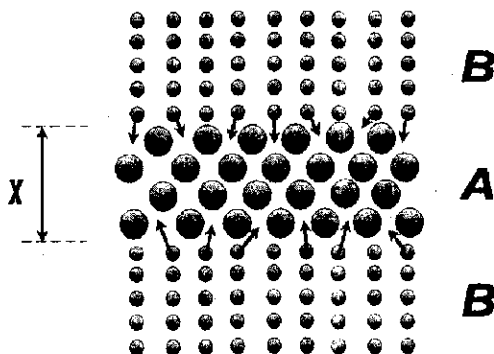


Fig. 11 Representación esquemática de una interdifusión atómica simétrica en una interface de metales A-B.

Comparando con las reacciones de estado sólido en multicapas sometidas a tratamientos térmicos tenemos una diferencia fundamental. Esta refiere que, para procesos con difusividades $D_B \gg D_A$, la diferencia de volúmenes atómicos $V_B < V_A$, generan grandes tensiones internas, las que energéticamente son opuestas a la "fuerza motora" ΔH_{mez} . En los procesos por mecano-síntesis, estas tensiones tienen la posibilidad de ser rápidamente relajadas, dado que la interdifusión ocurre bajo las condiciones de deformación plástica. Así mismo, la difusión asimétrica (Fig. 11) de las especies trae como ventaja de eludir la nucleación y crecimiento de fases cristalinas al considerar el flujo en un solo sentido.

5.2 CASO: $\Delta H_{mez} \leq 0$

La ecuación (4.8) proporciona el valor del espesor termodinámicamente crítico x_c de una capa amorfa con un gradiente de concentración ∇C . Esta ecuación puede ser usada cuando es activada una reacción de estado sólido en las interfaces de multicapas A-B.

Supongamos que $\Delta H_{mez} = 0$ para un sistema AB, por tanto:

$$\Delta G_c = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez} = -RT[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (5.1)$$

Usando (4.8) tenemos que el espesor crítico x_c se reduce a:

$$x_c \approx 2\sigma \left(RT / x_A x_B \right)^{1/2} v / |\Delta G_{pc}|^{3/2} \quad (5.2)$$

Para tener una idea sobre el alcance de (5.2), consideremos el caso de una aleación amorfa típica con los siguientes valores típicos: $\Delta G_{pc} \approx 5 \text{ KJ/at-g}$, $\rho \approx 0,1 \text{ at-g/cm}^3$ y $\sigma = 300 \text{ mJ/m}^2$. Reemplazando en la expresión (5.2) y usando $x_A = x_B = 0,5$ y una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtiene $x_c = 2,4 \text{ nm}$. Esto significa, comparando, por ejemplo, con el caso del NiZr, cuyo espesor crítico era de 60 nm ., que este tipo de multicapas serían no amorfificables a través de exclusivamente reacciones de estado sólido. Sin embargo, existen reportes en que, usando la mecano-síntesis, sería posible si conseguimos reducir el recorrido cuadrático libre medio $\langle x^2 \rangle$.

CASO: $\Delta H_{\text{mez}} > 0$

Varios autores están reportando acerca de la formación de soluciones sólidas y fases amorfas de sistemas "inmiscibles" (no solubles) y con entalpía de formación positiva, como por ejemplo: Cu-Ag³, Cu-Cr⁴, Cu-V⁵, Cu-Ta⁶, Cu-W⁷, Cu-Fe⁸ and Co-Fe⁹. Los mecanismos a través de los cuales una solución sólida con entalpía de formación positiva son todavía materia de controversias. Sólo cinco aproximaciones han sido reportadas:

- 1) La influencia del tamaño de los cristallitos. Veldt y colaboradores¹⁰ sugieren que la energía almacenada en los contornos de los granos sirve como la "fuerza motora" necesaria para la formación de la solución.
- 2) La influencia del contenido de oxígeno. Yavari y colaboradores¹¹ sospecharon que la aleación de sistemas "inmiscibles" podría ser debida a un alto contenido de oxígeno (del orden del 5 %), lo cual conduciría a una entalpía de formación negativa de una nueva mezcla con multicomponentes. Tal podría ser el caso, del Cu-Ta, Cu-V y Cu-W.
- 3) La influencia de pequeños filudos fragmentos Yavari y colaboradores¹² propusieron alternativamente otro mecanismo basado en la suposición que, durante la deformación del "composite", son formados fragmentos alargados de pequeños radios. De manera que, por capilaridad los átomos son presionados y disueltos sobre estos fragmentos.
- 4) Influencia del aumento de la densidad de dislocaciones o defectos. Eckert y colaboradores [Ref. 8] sugirieron un cuarto mecanismo, el cual explica la formación de la aleación por un aumento de la solubilidad debido a la alta densidad de dislocaciones durante la etapa inicial de "milling" de polvos nanocristalinos.

5) Influencia de las interfaces A-B.

Este mecanismo fue sugerido por C. Gente y colaboradores [Ref. 9], según el cual, enfatizaron la importancia de las interfaces formadas como consecuencia de la deformación plástica y demostraron que la contribución energética de estas interfaces pueden aumentar la energía libre del "composite", proporcionando la "fuerza motora" necesaria para la aleación.

6. DIFUSION EN REACCIONES DE ESTADO SOLIDO

Cuando hay un gradiente de concentración de átomos solutos o átomos impurezas en una matriz sólida, entonces se producirá un flujo de éstas a través del sólido¹³.

La densidad en una determinada región del sólido solvente cambiará en el tiempo debido a que los átomos solutos entran y salen de la región. Sin embargo, si no consideramos reacciones químicas, estos átomos no pueden ser creados ni destruidos. En otras palabras, el número total de átomos solutos en el sistema total es constante. Esta conservación conduce a la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (6.1)$$

donde: $n(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ corresponden a la densidad y al flujo promedio fuera del equilibrio termodinámico, de átomos solutos en la posición \mathbf{r} y en el instante t , respectivamente.

El flujo neto de átomos de una especie está relacionada al gradiente de concentración a través de la Ley de Fick:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (6.2)$$

donde: D es la constante de difusión o difusividad, expresable en cm^2/s o m^2/s . Naturalmente podemos deducir que el signo menos obedece a que la difusión ocurre desde una región de alta concentración.

Combinando (6.1) y (6.2) resulta:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \quad (6.3)$$

la cual también es conocida como Ley de Fick. Las soluciones de esta ecuación diferencial describen entonces cómo los gradientes de concentración relajan en términos de un parámetro: la constante de difusión.

La constante de difusión varía frecuentemente con la temperatura de acuerdo con la expresión:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (6.4)$$

donde: Q es la energía de activación del proceso. La ecuación (6.4) se encuentra deducida en la Ref. 13.

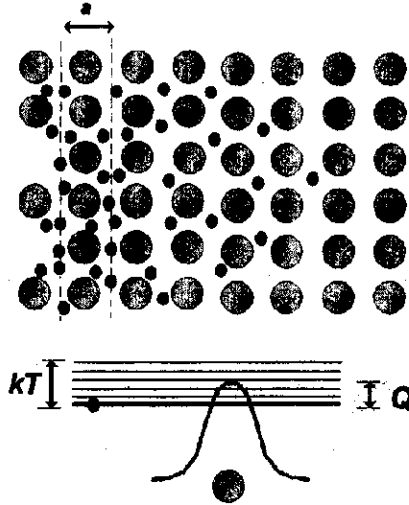


Fig. 12 Representación esquemática de la difusión de un átomo soluto en una matriz sólida, donde Q corresponde a la energía de activación y kT a la energía térmica.

La Fig.12 muestra esquemáticamente la difusión de un átomo soluto en una matriz sólida. Para difundirse un átomo soluto debe estar en la capacidad de poder sobrepasar la barrera de energía potencial presentada por los vecinos más próximos sobre la matriz.

Si Q es la altura de la barrera, tal como puede ser visto en la Fig. 12, entonces, la fracción de tiempo en que un átomo soluto

podrá sobrepasar la barrera es $e^{-\frac{Q}{kT}}$. Por tanto, si suponemos que ν es la frecuencia característica térmica vibracional, entonces, la probabilidad p por unidad de tiempo que alguna vez el átomo tendría la cantidad suficiente de energía térmica para pasar la barrera es:

$$p \approx \nu e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (6.5)$$

En este caso, p es también llamada frecuencia del salto.

Finalmente, es también es posible deducir la magnitud de la dispersión en función del tiempo a través de la relación de Einstein:

$$\Delta R^2(t) = 6Dt \quad (6.6)$$

donde: $\Delta R^2(t)$ corresponde al desplazamiento cuadrático medio de un átomo soluto en el tiempo t . Es necesario notar que esta relación es válida después de un cierto tiempo inicial transitorio.

Cabe anotar también la diferencia con el comportamiento inercial, donde el desplazamiento viene dado por:

$$\Delta R(t) = (\text{velocidad}) t \quad (6.7)$$

En otras palabras, si consideramos tiempos grandes, cuando una partícula se mueve inercialmente, ésta progresa mucho más lejos en la unidad de tiempo que una partícula que se mueve en régimen difuso. La razón es que el movimiento difusivo es

bastante semejante al movimiento aleatorio. En el régimen inercial una partícula no encuentra a sus vecinos y se mueve más libremente. Por tanto, debe transcurrir un cierto tiempo para que una fuerza altere su estado de inicial de movimiento. El tiempo para que el régimen inercial se relaje es el tiempo que éste toma para alcanzar el régimen difusional. Este comportamiento es descrito gráficamente en la Fig.13.

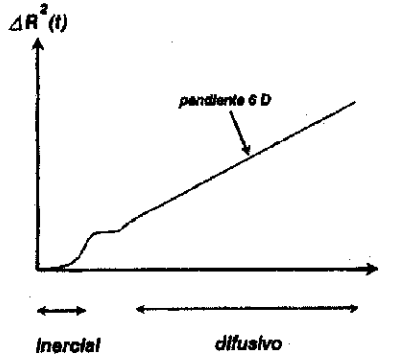


Fig. 13 Desplazamiento cuadrático medio de una partícula al difundirse.

En los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos cristalinos, entonces, la primera etapa correspondería al régimen transitorio y la última al régimen de estado estacionario.

7. DIFUSION ANOMALA RAPIDA

Una explicación generalmente aceptada de la difusión ultra rápida es que los átomos solutos se disuelven, por lo menos parcialmente en intersticios. Por tanto, el coeficiente de difusión puede ser escrito como:

$$D_{imp} = \frac{c_I}{c_I + c_S} D_I + \frac{c_S}{c_I + c_S} D_S \quad (7.1)$$

donde: c_I es la fracción de sitios intersticiales disponibles, mientras que c_S es la fracción de sitios sustitucionales. D_I y D_S son los coeficientes de difusión de las impurezas intersticiales y sustitucionales, respectivamente. Por tanto si, c_I/c_S no es pequeña, entonces la difusión de la

impureza o soluto intersticial es anómalamente más rápida, puesto que $D_I \gg D_S$. Obviamente la técnica de mecanosíntesis, por sus características, genera una gran cantidad de defectos, principalmente nuevos sitios intersticiales, donde se dan las condiciones para una difusión extremadamente rápida.

Sin embargo, la explicación anterior puede resultar demasiado simplificada. De hecho, existen reportes experimentales donde se sugieren que mecanismos más complejos podrían estar operando en estos procesos de difusión extremadamente rápidos. Existe evidencia de la existencia de una correlación entre el volumen y la difusividad rápida. El modelo de Miedema-Niessen¹⁴ toma en consideración los efectos de volúmenes en metales relacionados con:

- las diferencias de electronegatividades del átomo soluto y el átomo de la matriz, y
- con la diferencia de densidad electrónica de la celda de Wigner-Seitz para los 2 tipos de metales.

8. SUPRESION DE FORMACION DE FASES CRISTALINAS.

Existen básicamente dos modelos basados en el "tiempo de nucleación" que intentan explicar la supresión de la nucleación y crecimiento de fases cristalinas en las interfaces de metales A-B. Estos son: el modelo de Meng y colaboradores¹⁵ para nucleación heterogénea en estado estacionario y el modelo de Highmore¹⁶ para la nucleación heterogénea en régimen transitorio.

Ambos grupos proponen que la rapidez crítica (x_c) por encima de la cual no sería posible la nucleación es:

$$x_c = \frac{2r}{\tau} \quad (8.1)$$

donde: $2r$ es el tamaño crítico del núcleo, embrión o "cluster" y τ es el tiempo necesario para formar un "cluster" crítico.

El grupo de Meng propone que el tiempo de formación es aproximadamente igual al recíproco de la frecuencia para la nucleación en estado estacionario. En contraste, el grupo de Highmore sugiere que para temperaturas muy por debajo de la temperatura de equilibrio con el líquido, la cinética de la nucleación transitoria podría ser predominante, debido a que el tiempo sería insuficiente como para llegar al

dominio del régimen estacionario. En este caso, es necesario un tiempo de incubación para construir el núcleo crítico.

Según el modelo del grupo de Meng, el espesor crítico o máximo espesor de la película amorfa que se puede formar, antes de permitir la nucleación de alguna fase cristalina es:

$$x_c = \left(\frac{D_{am}}{D_{cr}} \right) x_0 e^{-\frac{\Delta G_N}{kT}} \quad (8.2)$$

donde: D_{am} es el coeficiente de interdifusión para la amorfización, el cual es principalmente dominado por el coeficiente del átomo que se difunde más rápidamente, supongamos D_B . En tanto que D_{cr} es el coeficiente de difusión atómica para la nucleación cristalina, el cual está más próximo del coeficiente del constituyente de más baja movilidad.

En el análisis de la nucleación transitoria, el espesor crítico para la película amorfa, antes de permitir la nucleación de fases cristalinas, viene dada por:

$$x_c = \left(\frac{D_{am}}{D_{cr}} \right) x_0 \frac{kT}{\Delta G_{cr}}$$

donde: D_{cr} es la difusividad efectiva del constituyente más lento.

La Fig. 14 presenta una representación esquemática de la formación de una película amorfa en la interface A-B, de 2 átomos con difusión asimétrica.

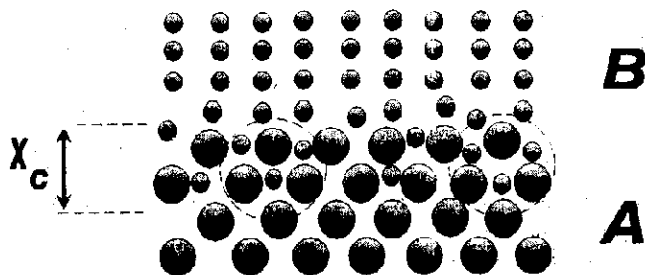


Fig. 14 Ilustración de la formación de una película amorfa.

MODELO DE MIEDEMA PARA EL CALCULO DE ENTALPIAS DE FORMACION EN SISTEMAS METALICOS.

El modelo de Miedema¹⁷ está basado en el modelo de "átomo macroscópico", esto es, un volumen elemental es atribuido a cada átomo metálico, como si fueran bloques rígidos, con propiedades semejantes al metal en volumen. Con este modelo es posible, también, introducir correcciones al volumen debido a una aleación metálica, pues el volumen total es diferente de aquel que viene de la suma de los volúmenes de los metales constituyentes.

Este modelo es interesante por su simplicidad, no obstante la carencia de un fundamento mecánico cuántico. Su construcción es de naturaleza semi-empírica, que permite hacer algunas estimaciones termodinámicas relacionadas a las reacciones de estado sólido (RES) para amorfización tales como el calor de formación de una aleación metálica cristalina o amorfa, la temperatura de cristalización, entre otras aplicaciones.

El modelo de Miedema permite calcular el calor de formación de una aleación infinitamente diluida y, a partir de allí, hacer algunas estimaciones de los calores de formación de una solución sólida cristalina o de una solución sólida amorfa.

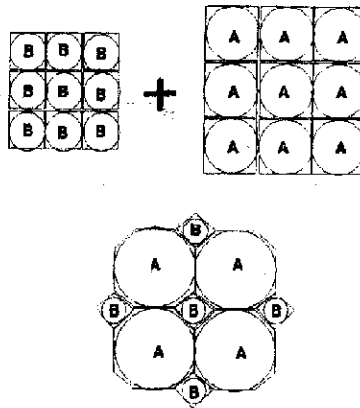


Fig. 15 (a) Átomos en metales puros y (b) en una aleación AB. Efectos de energía son tratados como si fueran energías interfaciales generados en la interface de contacto de átomos diferentes.

Como fue mencionado anteriormente, el modelo considera a los átomos desde un punto de vista macroscópico, como si fueran bloques metálicos (Fig.15); de modo que una aleación binaria es formada cuando los bloques son obligados a entrar en contacto. Las consideraciones de energía según este modelo son realizadas en términos de las interacciones que ocurren en las interfaces entre átomos diferentes.

En este sentido, la variación de la entalpía es una medida del calor necesario

en la formación de una aleación A-B y como tal, en este modelo, existen dos contribuciones:

- una positiva, debido al hecho de que la densidad electrónica n_{ws} a través de la frontera entre dos celdas atómicas vecinas tiene que ser continua, y
- otra negativa, que proviene de la diferencia de electronegatividad ϕ^* de los elementos.

En relación al término positivo, éste proviene del hecho que en general dos átomos metálicos diferentes, tales como A y B, poseen diferentes densidades electrónicas en las fronteras de sus celdas atómicas. En una aleación, al entrar en contacto átomos diferentes, la discontinuidad desaparece en consecuencia de la redistribución de la carga electrónica, la cual se manifiesta en una contribución positiva en la entalpía, esto es:

$$\Delta H_A \text{ en B} \propto Q(\Delta\eta_{WS})^{2/3}$$

El otro término negativo llamado de entalpía iónica proviene de la transferencia de carga, siendo igual a:

$$\Delta H_A \text{ en B} \propto -P(\Delta\phi^*)^2$$

La suma de estos términos representa la contribución química, $\Delta H(\text{quím.})$, a la entropía.

Para calcular la entalpía de formación de una aleación binaria A_xB_{1-x} se requiere hacer una media ponderada sobre las contribuciones a la entalpía que proviene de la formación de la aleación en una solución de A en B y otra de B en A, de modo que:

$$\Delta H^{\text{for}}(A_xB_{1-x}) = x(1-x)(f_B^A \Delta H_A \text{ en B} + f_A^B \Delta H_B \text{ en A}) \quad (9.1)$$

donde f_B^A es el grado por el cual un átomo A está rodeado por átomos B.

Desde que, según este modelo, la entalpía de formación se presenta en las interfaces, entonces se considera que f_B^A está en conexión con las concentraciones superficiales en los átomos A e B, c_A^s e c_B^s , definidos como:

$$c_A^s = x_A V_A^{2/3} / (x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3})$$

y $c_B^s = 1 - c_A^s$. (9.2)

Para soluciones aleatorias, tales como líquidos o soluciones sólidas totalmente desordenadas, se tiene:

$$f_B^A = c_B^s = 1 - c_A^s. \quad (9.3)$$

Para soluciones sólidas cristalinas ordenadas o aleaciones cristalinas, Miedema propone empíricamente la siguiente relación:

$$f_B^A = c_B^s (1 + 8(c_A^s c_B^s)^2) \quad (9.4)$$

Para soluciones sólidas amorfas o aleaciones amorfas con ordenamiento de corto alcance, Miedema propone:

$$f_B^A = c_B^s (1 + 5(c_A^s c_B^s)^2) \quad (9.5)$$

En general, para soluciones cristalinas además del término químico que se describió anteriormente es preciso considerar un término elástico y otro estructural. El término elástico, $\Delta H(\text{elast.})$, proviene del hecho que, en soluciones sólidas, átomos de diferentes tamaños pueden estar ocupando sitios equivalentes en la red, lo que da lugar a una energía elástica adicional. Finalmente, el término estructural, $\Delta H(\text{estruct.})$, aparece como consecuencia de la tendencia de los metales de transición de cristalizar en una de las principales estructuras cristalinas B.C.C, F.C.C. e H.C.P. Resumiendo para una solución sólida cristalina la entalpía de formación posee tres contribuciones principales, esto es:

$$\Delta H(\text{sol. solid.}) = \Delta H(\text{quím.}) + \Delta H(\text{elast.}) + \Delta H(\text{estruct}) \quad (9.6)$$

Estos términos han sido calculados para soluciones diluidas por Miedema y colaboradores^{18,19} para todas las combinaciones de metales de transición 3d, 4d e 5d.

Para una aleación amorfa, el término químico es idéntico al término químico descrito anteriormente para una solución sólida cristalina, desde que el orden químico de corto alcance sea el mismo; no obstante la existencia de otros términos, como el elástico e el estructural, característicos solo de las estructuras ordenadas. Además del término químico, en una solución amorfa existe un término topológico, ΔH_{top} , que proviene del relativo desorden existente en ella, comparable al calor de fusión para líquidos. Este término es estimado en:

$$\Delta H_{\text{top}} = 3,5 T_m \text{ (J/mol K)},$$

donde, $T_m = xT_{m,A} + (1-x)T_{m,B}$, siendo $T_{m,A}$ y $T_{m,B}$ las temperaturas de fusión de los elementos A y B.

De modo que, la entalpía de formación de una solución amorfa puede ser escrita como:

$$\Delta H_{\text{amorfo}} = \Delta H(\text{quím.}) + 3,5 T_m \quad (9.7)$$

También es posible determinar la temperatura de cristalización T_c a partir de la entalpía de formación de un "hueco" del mismo tamaño del átomo menor, ΔH_h^s , según la modificación hecha por A.W. Weeber²⁰ la predicción de Buschow²¹ Weeber encontró semi-empíricamente la siguiente ecuación:

$$T_c = 5 \Delta H_h^s + 275 \quad (9.8)$$

donde T_c está en K e ΔH_h^s en kJ/mol.

En la descripción termodinámica del proceso físico usualmente se considera la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG que ΔH . Dada la naturaleza de ΔH , asociada al calor de formación de la aleación, ésta no depende de la temperatura; en tanto, que ΔG si depende de la temperatura. Teniendo en cuenta que.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9.9)$$

donde, ΔS corresponde a la variación de la entropía, de modo que, para temperaturas suficientemente bajas comparadas con la temperatura de fusión del sistema, el término negativo es despreciable.

El término ΔS posee dos contribuciones: la entropía configuracional y la entropía vibracional, siendo la primera más importante. Para una aleación binaria A_xB_{1-x} aleatoria, en la aproximación de una solución sólida regular, se tiene:

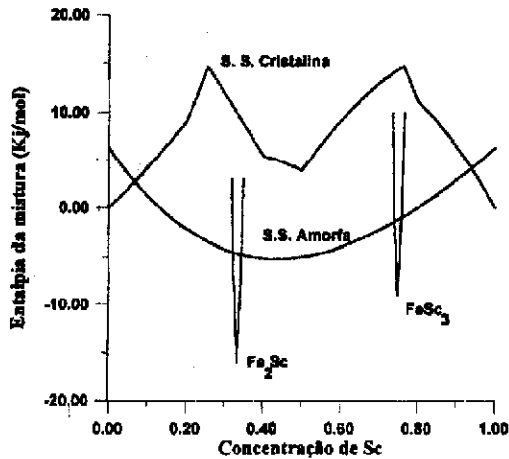
$$\Delta S = -R (x \ln x + (1-x) \ln (1-x)).$$

donde: R es la constante de los gases.

A la temperatura ambiente y $x = 0,50$, el término $T\Delta S$ es del orden de 2 kJ/mol, despreciable en algunos casos.

La Figura 16 muestra como ejemplo las entalpías de formación obtenidas a partir del modelo de Miedema, tanto como para el sistema Fe-Sc y Fe-Y.

(a) Sistema Fe-Sc



(b) Sistema Fe-Y

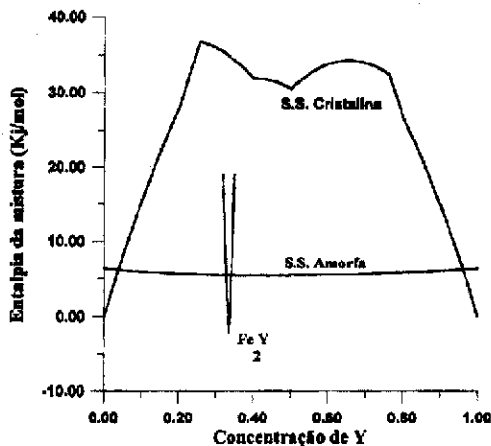


Fig. 16 Entalpías de formación a partir del modelo de Miedema

10. AMORFIZACION DE UN COMPUESTO INTERMETALICO POR MECANO-SINTESIS

En esta sección se estudiará la amorfización de un compuesto intermetálico a través de la mecano-síntesis. La idea básica es inducir una transición cristalina-amorfa (C-A) por la acumulación

de la energía que proviene de los impactos de las bolas sobre el material, como requisito previo a la RES. En este caso, la energía del compuesto intermetálico inicial debe ser aumentada, por lo mínimo, desde el estado de la energía correspondiente a la fase de equilibrio estable cristalino hasta el estado de equilibrio metastable amorfo. En la Fig. 17 sería a transición 3 → 2.

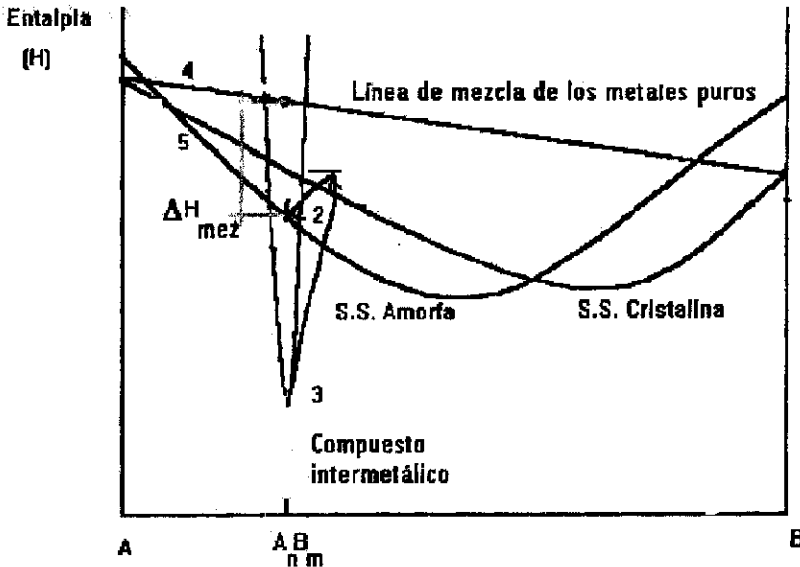


Fig. 17 Diagramas de entalpías de formación hipotéticas para un sistema con un compuesto intermetálico $A_n B_m$.

El proceso de acumulación de energía en la realidad puede ser muy complicado. En la mecano-síntesis existen diversas contribuciones que ocurren simultáneamente y la acumulación de energía se puede presentar básicamente en la forma de:

1. generación de defectos, tales como: intersticios, vacancias, dislocaciones y de contorno de granos,
2. generación de desorden atómica, y,
3. refinamiento del tamaño del grano.

En este caso la "fuerza motora"²² de la transición C-A en el caso 1 y 2 se presenta en forma de desorden de sitios atómicos o de generación de defectos. En el caso 3, la "fuerza motora" se presenta en la forma de energía elástica debido a la expansión de la red, posiblemente relacionada al incremento de la energía superficial de los cristalitos.

10.1 Influencia del Desorden Atómico.

El desorden durante el proceso de amorfización de compuestos intermetálicos juega un papel importante y precede a RES. Para amorfizar un compuesto intermetálico es preciso adicionar energía sobre él, de modo que, la energía libre de Gibbs aumente. Esta energía adicional es almacenada en la red, en la forma de desorden por defectos o de desorden de sitios atómicos²³. De modo, que un criterio inicial, general, y razonable para que una transición de la fase cristalina a una fase amorfa (C-A) suceda sería suponer que:

$$\Delta G_C > \Delta G_A,$$

donde: ΔG_C es la diferencia de la energía libre de Gibbs entre el estado cristalino ordenado y un estado excitado desordenado, y ΔG_A es la diferencia de energía libre de Gibbs entre el estado inicial ordenado y el estado final amorfo.

Como se mencionó anteriormente, a temperaturas suficientemente bajas el último término de (9.9) es despreciable, de modo que:

$$\Delta H_c > \Delta H_a.$$

El término ΔH_c contiene dos contribuciones importantes que son las correspondientes a los términos químico y elástico:

$$\Delta H_c = \Delta H_c(\text{quím.}) + \Delta H_c(\text{elast.})$$

En este caso no llevamos en cuenta el término estructural, dado que se asume que durante el proceso de generación de desorden atómico el sistema retiene su estructura inicial.

El término ΔH_a posee dos contribuciones correspondientes al término químico y al término topológico que proviene de la pérdida de la periodicidad traslacional del sistema:

$$\Delta H_a = \Delta H_a(\text{quím.}) + \Delta H_a(\text{top.}).$$

Asumiendo que los grados de desorden químico, tanto, en el compuesto desordenado, como en la aleación amorfa son iguales, entonces, tendremos:

$$\Delta H_c(\text{elast.}) > \Delta H_a(\text{top})$$

$$\Delta H_c(\text{elast.}) > \rho \Delta H_a^f(\text{top}),$$

donde $\Delta H_a^f(\text{top})$ es la parte topológica de la variación de entalpía que acompaña o proceso de fusión y ρ es una constante estimada en 0,7.

El término $\Delta H_c(\text{elast.})$ depende de la concentración de defectos, c , o del parámetro de orden de largo alcance, η , de Bragg-Williams, siendo que:

$$c = (1-\eta)(1-x)x,$$

este término resulta ser máximo cuando el parámetro de orden de largo alcance, η , de Bragg-Williams es cero. De modo que:

$$\Delta H_c^{\text{máx.}}(\text{elast.}) > \rho \Delta H_a^f(\text{top}) \quad (10.1)$$

Esta desigualdad es considerada como una condición general de amorfización, la cual puede ser reescrita²⁴ en términos de la razón de las energías de orden máximas elástica y química. Los compuestos binarios pueden ser divididos en función de sus temperaturas de orden-desorden, T_{O-D} , en dos grupos: uno de los cuales, incluye los compuestos binarios con $T_{O-D} > T_m$ y el otro para los cuales $T_{O-D} < T_m$. Aquellos que pertenecen al último grupo no son considerados como buenos candidatos para una transición cristalino-amorfa, porque estos sistemas se pueden desordenar totalmente por debajo del punto de fusión, al aumentar su temperatura, pero sin llegar a amorfizar. De otro lado, los sistemas para los cuales $T_{O-D} > T_m$, poseen una gran energía de desorden, dado que prefieren fundirse antes que desordenarse totalmente. En estos sistemas es posible almacenar una cantidad de energía, de modo que después de alcanzar cierto grado de desorden, el sistema amorfiza a una temperatura menor que la temperatura de cristalización. En este caso la condición de amorfización para los sistemas con $T_{O-D} > T_m$ se transforma en la siguiente condición:

$$(\Delta H^{\text{máx.}}(\text{elast.})/\rho + \Delta H(\text{quím.}))/2R > T_m \quad (10.2)$$

11. EXTENSION DEL CRITERIO DE PUNTO EUTETICO EN LA FORMACION DE VIDRIOS METALICOS.

Los procesos de amorfización descritos en las secciones anteriores se refieren a la inhibición de formación de fases cristalinas en las interfaces, en los contornos de granos, o sea, en los puntos donde el régimen de nucleación heterogénea es frecuente. Usando este hecho, Cahn y colaboradores²⁵ sugirieron que la amorfización por reacciones sólidas y por enfriamiento rápido podrían ser manifestaciones de la misma transformación de primer orden. Esto es, la amorfización podría resultar como consecuencia de la inestabilidad inelástica en el sistema abajo de la temperatura de transición, del mismo modo que un líquido puede resultar de la inestabilidad en el punto de fusión.

Un criterio conocido en la obtención de aleaciones amorfas por enfriamiento rápido (ER) de una fase líquida o gaseosa es trabajar con concentraciones cercanas de las correspondientes a los puntos eutéticos en el diagrama de fase de equilibrio (DFE). De modo que la producción de amorfos o vidrios metálicos por ER es descrita por $T_g/T_e < 1$; donde T_g e T_e son las temperaturas de transición amorfa o vítrea, y eutética, respectivamente. Arriba de T_e el líquido es termodinámicamente estable, mientras que por debajo de T_g el líquido alcanza una estabilidad cinética. Esto define un intervalo de temperaturas, $T_g < T < T_e$, dentro del cual el líquido es vulnerable a la cristalización; si T_g/T_e aumenta, entonces la posibilidad de cristalización disminuye en favor de la formación de fases amorfas.

El criterio del pozo eutético puede ser generalizado para el caso de amorfos metálicos producidos por reacciones de estado sólido a partir de la construcción de un diagrama de fase metaestable (DFME) adecuado, tal como el propuesto por R.J. Highmore y colaboradores²⁶. Suponiendo que el uso de una determinada técnica de amorfización, por ejemplo mecano-síntesis, consigue suprimir la formación de compuestos intermetálicos, entonces es posible superponer un punto eutético metaestable sobre el DFE por extensión de las líneas "liquidus" y "solvus". Highmore²⁷ supone que esta situación sucede por un incremento de la interacción atractiva entre los átomos en una aleación metálica líquida; de modo que, el intervalo de temperaturas, $T_e < T < T_g$, definirá una región donde la aleación metálica líquida puede virar una solución sólida amorfa. Por tanto, la amorfización a través de RESA será mejor descrita por el criterio $T_g/T_e > 1$.

La Fig. 18 presenta una construcción del DFME del sistema Fe-Sc a partir del DFE, según el modelo de Highmore. Se nota que con esto se consigue extender el intervalo de amorfización y, por tanto, de solubilidad. Al aumentar el ancho de la región eutética, también se puede observar que esta propuesta está de acuerdo con el intervalo de amorfización obtenido según el modelo de Miedema (ver Fig. 16 (a)).

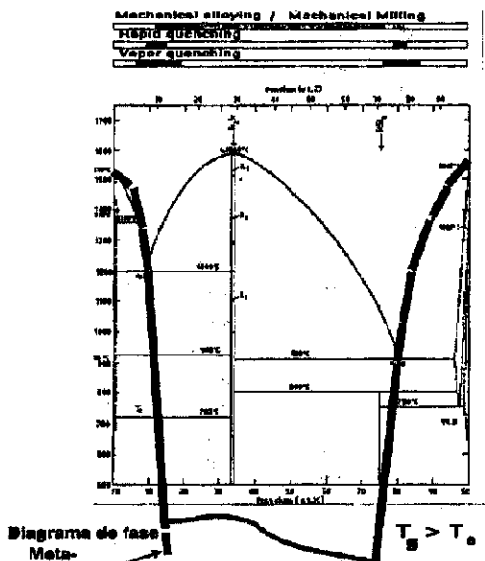


Fig. 18 Construcción del diagrama de fase fuera del equilibrio termodinámico del sistema Fe-Sc según el modelo de Highmore.

La Fig.19 muestra que el aumento de la razón T_g/T_e , desde valores negativos hacia valores positivos está relacionado con el aumento de la interacción atractiva de los átomos en el líquido.

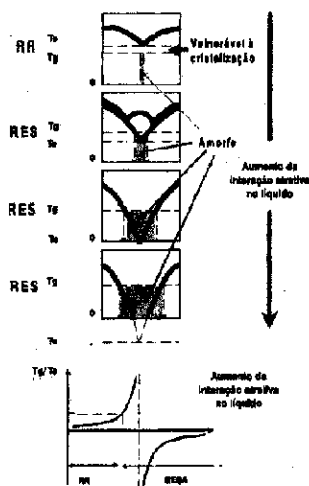


Fig.19 Evolución esperada para el diagrama de fase meta-estable cuando la interacción atractiva con el líquido aumenta.

La región próxima a $T_g = T_e$ podría ser interpretada como una frontera entre dos regimenes de nucleación heterogénea, uno de los cuales es predominante en los procesos de amorfización por ER

- la nucleación de estado estacionario - y, el otro, predominante en los procesos de amorfización por RES -a nucleación transitoria-.

REFERENCIAS.

- ¹ P.J. Dresré and A.R. Yavari, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1533, (1990)
- ² A.R. Yavari and P.J. Desré, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2571, (1990)
- ³ K. Uenishi, K.F. Kobayashi, K.N. Ishihara, and P.H. Shingu, *Mater. Sci. Eng. A* **134**, 1342 (1991)
- ⁴ Y. Ogino, T. Yamasaki, S. Muruyama, and R. Sakai, *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 737 (1990)
- ⁵ K. Sakurai, M. Mori, and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **46**, 5711 (1992)
- ⁶ K. Sakurai, Y. Yamada, C.H. Lee, T. Furunaga, and U. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2660 (1990)
- ⁷ E. Gaffet, C. loison, M. Harmelin, and F. Fodot, *Mater. Sci. Eng. A* **134**, 1380 (1991)
- ⁸ J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill, III, and W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **73**, 2794 (1993)
- ⁹ C. Gente, M. Oehring, and R. Bormann, *Phys. Rev. B* **48**, 13244 (1993)
- ¹⁰ G. Velt, B. Scholz, and H.-D. Kunze, *Mater. Sci. Eng. A* **134**, 1410 (1991)
- ¹¹ A. R. Yavari and P.J. Dresré, *Mater. Sci. Forum* **88-90**, 43 (1992)
- ¹² A.R. Yavari, P.J. Desré, and R. Benameur, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2235 (1992)
- ¹³ Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, sixth edition, (1986)
- ¹⁴ A.R. Miedema and A.K. Niessen, *Physica B*, **114**, 367 (1982)
- ¹⁵ W.J. Meng, C.W. Niech and W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **51**, 1963 (1987)
- ¹⁶ R.J. Highmore, A.L. Greer, J.A. Leake and J.E. Events, *Mater Lett.* **6**, 401, (1988)
- ¹⁷ F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen. *Cohesion in Metals. Transition Metal Alloys*. North-Holland Press, Amsterdam. (1988).
- ¹⁸ A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Châtel, W.C.M. Mattens and A.R. Miedema: *CALPHAD* **7**. (1983) 51.
- ¹⁹ A. R. Miedema e A.K. Niessen. *Proceedings of JIMIS-5: Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys*. Supplement to *trans. JIM*, Vol. 29 (1988), 209-216.
- ²⁰ A.W. Weeber. *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** (1987) 809-813.
- ²¹ K.H.J. Buschow and N.M. Beekmans. *Solid State Commun.* (1980) **35**, 233.
- ²² C.C. Koch. *Materials Science Forum Vols. 88-90* (1992), 243-262. Copyright Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- ²³ P.I. Loeff. *Atomic Disorder and Amorphization of Intermetallic Compounds*. Doctoral Thesis Degree. Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam. The Netherlands.
- ²⁴ D. L. Beke, H. Bakker and P.I. Loeff. *Colloque de Physique. Colloque C4*, supplément au n° 14, Tome 51, 15 juillet 1990.
- ²⁵ R.W. Cahn and W.L. Johnson. *J. Mater. Res.* (1986) **1**, 724.
- ²⁶ R.J. Highmore and A.L. Greer. *Lecture to Nature*. Vol. 339. 1june 1989.
- ²⁷ R.J. Highmore. *Colloque de Physique. Colloque C4*, supplément au n° 14, Tome 51, 15 juillet 1990.