

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS**



\* 5 3 0 9 5 4 2 7 7 2 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**OBTENCION Y PROPIEDADES MAGNETICAS  
DE AMORFOS METALICOS EN POLVO**

**MEMORIA PRESENTADA POR: MARIA JESUS BERNAL RUIZ  
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS**

**DIRECTOR: Dr D. JOSE MANUEL RIVEIRO CORONA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS UCLM 1995**

# Índice

Glosario de Acrónimos	vi
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>I Técnicas Experimentales</b>	<b>9</b>
<b>1 Técnicas de Obtención</b>	<b>13</b>
1.1 Introducción	14
1.2 Electrodeposición	15
1.2.1 Descripción del Proceso de Obtención	16
1.3 Aleación Mecánica	18
1.3.1 Descripción de la Técnica	18
1.3.2 Preparación de las Muestras	21
1.4 Deposición Electroquímica-Aleación Mecánica	24
1.5 Referencias del Capítulo 1	25
<b>2 Técnicas de Caracterización</b>	<b>27</b>
2.1 Estructural	28
2.1.1 Difracción de Rayos X	28
2.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido	30
2.1.3 Espectroscopía de Aniquilación de Positrones	31

2.2 Magnética	36
2.2.1 Magnetómetro de Muestra Vibrante	36
2.3 Estudio de la Composición	40
2.4 Referencias del Capítulo 2	41
<b>II Crecimiento Dendrítico de Aleaciones Amorfas de CoP Obtenidas por Electrolisis</b>	<b>43</b>
<b>3 Estudio Experimental</b>	<b>49</b>
3.1 Introducción	50
3.2 Procedimiento Experimental	53
3.3 Resultados Experimentales	56
3.3.1 Composición y Morfología de las Aleaciones	56
3.3.2 Análisis de Rayos-X y Calorimetría Diferencial	59
3.3.3 Medidas Magnéticas	63
3.4 Discusión	65
3.5 Conclusiones	68
3.6 Referencias del Capítulo 3	69
<b>4 Modelo Teórico</b>	<b>71</b>
4.1 Introducción	72
4.1.1 La Geometría Fractal	72
4.1.2 Fractales y Sistemas Dinámicos no Lineales	76
4.1.3 Modelización de los Procesos de Agregación	78
4.2 Objetivos y Metodología	88
4.3 Fenomenología	89

4.3.1	Condiciones Experimentales del Proceso de Obtención	89
4.3.2	Resultados Experimentales	90
4.3.3	Estudio Electroquímico	92
4.3.4	Interpretación Fenomenológica	97
4.4	Descripción del Modelo	101
4.4.1	Antecedentes	101
4.4.2	Presentación del MBDLA	105
4.4.3	Consistencia del MBDLA	108
4.5	Simulación	109
4.5.1	Presentación del Algoritmo	109
4.5.2	Justificación	112
4.5.3	Datos de Entrada y Salida	116
4.5.4	Programa de Simulación	117
4.6	Resultados	119
4.7	Discusión	126
4.8	Conclusiones	128
4.9	Referencias del Capítulo 4	130
4.10	Léxico de Neologismos	133

### **III Aleaciones Ternarias de Co-P/M Obtenidas por Aleación Mecánica 137**

<b>5</b>	<b>Aleaciones Ternarias de Co-P/M</b>	<b>143</b>
5.1	Introducción	144
5.2	Procedimiento Experimental	145
5.3	Resultados Experimentales	149

A) Aleación Binaria de Co-P	149
A.1 Estudio del Proceso de Molienda	149
A.2 Estudio de los Productos de Cristalización	151
A.3 Medidas Magnéticas	152
B) Aleación de Co-P/Zr	153
B.1 Estudio del Proceso de Molienda	153
B.2 Estudio de los Productos de Cristalización	155
B.3 Medidas Magnéticas	156
C) Aleación de Co-P/Si	157
C.1 Estudio del Proceso de Molienda	157
C.2 Estudio de los Productos de Cristalización	159
C.3 Medidas Magnéticas	160
D) Aleación de Co-P/B	161
D.1 Estudio del Proceso de Molienda	161
D.2 Estudio de los Productos de Cristalización	163
D.3 Medidas Magnéticas	164
5.4 Discusión	165
5.5 Conclusiones	170
5.6 Referencias del Capítulo 5	170

## **IV Aleaciones Binarias de Co/Zr y Ni/Zr Obtenidas por Aleación Mecánica 173**

<b>6 Aleaciones de Co/Zr y Co/Zr/B</b>	<b>179</b>
6.1 Introducción	180
6.2 Procedimiento Experimental	183

6.3	Resultados Experimentales	185
	A) Aleación Binaria de Co-Zr	185
	A.1 Estudio del Proceso de Molienda	185
	A.2 Estudio de los Productos de Cristalización	190
	A.3 Medidas Magnéticas	193
	B) Aleación Ternaria de Co-Zr-B	197
	B.1 Estudio del Proceso de Molienda	197
	B.2 Estudio de los Productos de Cristalización	198
	B.3 Medidas Magnéticas	199
6.4	Discusión	200
6.5	Conclusiones	204
6.6	Referencias del Capítulo 6	205
<b>7</b>	<b>Amorfización Mecánica del Sistema Ni/Zr.</b>	
	<b>Estudio mediante PAS</b>	<b>207</b>
7.1	Introducción	208
7.2	Procedimiento Experimental	210
7.3	Resultados Experimentales	211
	7.3.1 Análisis de Rayos-X y Calorimetría Diferencial	211
	7.3.2 Experimentos de Aniquilación de Positrones	221
7.4	Discusión	224
7.5	Conclusiones	230
7.6	Referencias del Capítulo 7	230
<b>V</b>	<b>Conclusiones Finales y Perspectivas</b>	<b>233</b>

## Glosario de Acrónimos

DLA	<i>Difussion Limited Agregation</i>	Agregación Limitada por Difusión
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	Calorimetría Diferencial de Barrido
ECD	<i>Electro Chemical Deposition</i>	Deposición Electroquímica
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>	Anchura del Pico a Mitad del Máximo
LIA	<i>Lock-in Amplifier</i>	Amplificador Lock-in
MA	<i>Mechanical Alloying</i>	Aleado Mecánico
MBDLA	<i>Multiparticle Biassed Difussion Limited Agregation</i>	Multipartícula Dirigido, Agregación Limitada por Difusión
MG	<i>Mechanical Grinding</i>	Moturado Mecánico
PAS	<i>Positron Anihilation Spectroscopy</i>	Espectroscopía de Aniquilación de Positrones
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>	Microscopio Electrónico de Transmisión
VSM	<i>Vibration Sample Magnetometer</i>	Magnetómetro de Muestra Vibrante
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>	Difracción de Rayos X

# Introducción

La curiosidad humana está presente en la base de cualquier adelanto científico, así como en el desarrollo del conocimiento en general. Al preguntarnos ¿cómo? y ¿por qué?, observamos lo que ocurre a nuestro alrededor, pensamos sobre ello, establecemos teorías o experimentamos con el medio, en un intento de acercarnos a la verdad. Extraemos una serie de conclusiones que contrastamos con otras, a fin de enriquecernos con su propio conocimiento, en un proceso de ensayo-error constante, buscando la respuesta a nuestros interrogantes. El resultado de dicho proceso es en muchas ocasiones, una nueva cuestión ¿por qué no?. Es ahí donde comienza la técnica. La tensión positiva entre estas dos fuerzas, llamadas ciencia y técnica, es lo que ha posibilitado el desarrollo tecnológico actual. En este sentido, uno de los campos más representativos de dicho avance ha sido la Física de Materiales. Pocas disciplinas aglutinan de una forma más eficaz conocimiento y desarrollo. El estudio de la estructura y propiedades de los medios materiales conocidos, ha permitido a lo largo del siglo XX, el diseño de nuevos materiales, empleados en infinidad de campos, desde la construcción a los vehículos espaciales, pasando por prótesis dentales o generadores eléctricos. Se han obtenido así nuevos materiales más resistentes, menos pesados, con mayor capacidad de integración. Dentro del campo de la Física de Materiales, cabe resaltar el importante papel desempeñado por los nuevos materiales magnéticos.

Estos se emplean en casi todos los dispositivos eléctricos de importancia, desde las centrales eléctricas, a los ordenadores, los motores, o los satélites artificiales.

Si unimos estos hechos al complejo problema teórico que representa el magnetismo de la materia nos encontramos con un apasionante campo de estudio.

Los materiales magnéticos se dividen básicamente en materiales magnéticos "blandos" y "duros". Las características que definen a un material como magnéticamente "blando", son un alto valor de la imanación de saturación, gran permeabilidad, baja coercividad y las menores corrientes de pérdidas posibles. La misión principal de estos materiales es la de concentrar y conformar el flujo magnético; se emplean sobre todo, en motores, generadores, transformadores, inductores y sensores. Los materiales magnéticamente duros, se caracterizan por un alto valor de la anisotropía, remanencia y coercividad, y su misión principal es la de actuar como imanes permanentes.

Los primeros materiales magnéticamente "blandos" empleados fueron los aceros al carbono, con el grano orientado, que fueron sustituidos en los años cuarenta por aceros al silicio y aleaciones de Ni-Fe (permalloy). En los años cincuenta el rango de materiales empleados aumentó con el desarrollo de las ferritas. Es en dicha década cuando aparecen los primeros trabajos de Brenner sobre la obtención de aleaciones amorfas de Co-P y Ni-P por deposición electroquímica. Como sucede muchas veces en el campo de la ciencia, dichos experimentos no estaban encaminados hacia el estudio de las propiedades magnéticas de estas aleaciones, sino a su posible utilidad como revestimiento decorativo de superficies. Fue diez años más tarde cuando se estudian las propiedades ferromagnéticas de estas aleaciones, que resultaron ser magnéticamente blandas. En la década de los sesenta, se desarrolla, también de forma fortuita, un nuevo método de obtención de aleaciones amorfas metálicas denominado "enfriamiento rápido". Fue el grupo de Duwez y colaboradores, el primero en obtener aleaciones amorfas por este método, cuando estudiaban la solubilidad de unos elementos en otros en el estado líquido, procediendo posteriormente a su enfriamiento rápido con el fin de conservar dicha solubilidad

en el estado sólido. A partir de ese momento, se inicia una nueva era de materiales magnéticamente blandos, con los materiales amorfos metálicos. Mediante dicho método, se ha conseguido producir, materiales blandos con una imanación de saturación mayor de 1.8 T y campos coercitivos menores de 3 A/m. El interés que ha suscitado el tema en la comunidad científica, es tal, que el número de artículos publicados al respecto, en los últimos años, se cuenta por millares.

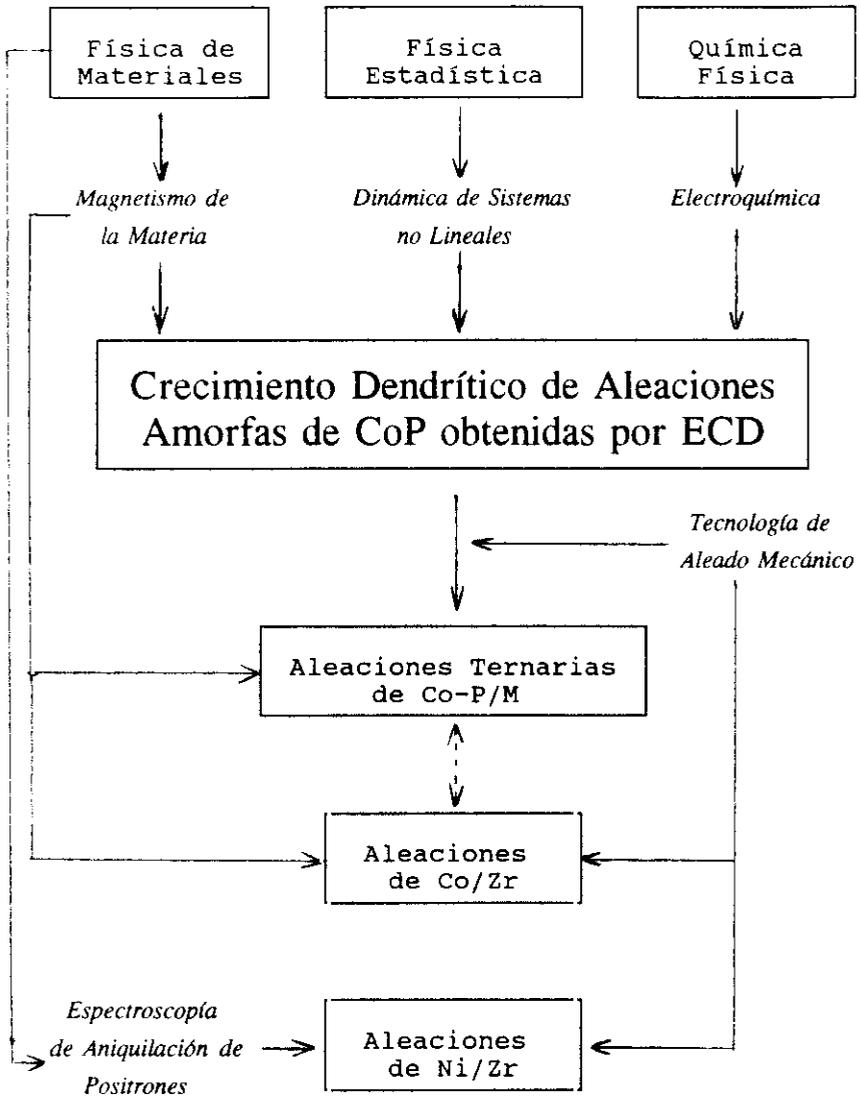
Dentro del área tecnológica destinada al estudio y desarrollo de nuevos materiales magnéticamente "duros", se ha realizado en los últimos años un gran esfuerzo investigador dirigido a mejorar las propiedades de los mismos minimizando su coste. La prioridad de dicho estudio es debida a la demanda del mercado de tales productos, ampliamente empleados en las industrias eléctricas, aeronáuticas, espaciales, del automóvil e informática. En este sentido, el desarrollo seguido en este campo, comienza con los aceros al carbón (1600). Es realmente en este siglo cuando se produce una mejora vertiginosa, con la aparición de las ferritas y alnicos desarrollados durante el periodo de la segunda guerra mundial. Finalmente, a mediados de los años 60 se producen los nuevos imanes permanentes obtenidos mediante la adición de tierras raras (Sm-Co y Nd-Fe-B). Con el empleo de estos nuevos materiales se han conseguido los mayores valores del campo coercitivo, remanencia y anisotropía ( $H_c < 55$  KOe y  $(BH)_{\max} < 50$  MGOe, para el SmCo<sub>5</sub>).

En el momento actual, se siguen estudiando nuevos caminos alternativos, para la obtención de aleaciones metálicas, que posean interesantes propiedades magnéticas. En este sentido, en los últimos años se ha logrado sintetizar un gran número de aleaciones amorfas mediante nuevos métodos de reacciones de estado sólido. Para ello, se han empleado técnicas como el recocido isoterma de láminas alternas de materiales compuestos, preparadas por evaporación o por trabajo en frío (templado), y la aleación mecánica de polvos cristalinos elementales. Mediante esta última técnica, se han logrado amorfizar gran variedad de aleaciones binarias, para un amplio rango de composiciones. Se podría decir que

es una técnica todavía incipiente, y susceptible de ser mejorada, por lo que plantea un interesante campo de estudio, para la obtención de nuevos materiales magnéticos. Por otro lado, no se sabe a ciencia cierta, cuales son realmente los mecanismos que controlan el proceso de amorfización. Por ello, una mejor comprensión del mecanismo de amorfización durante el proceso de molienda, mediante su estudio con las técnicas adecuadas, sería particularmente interesante, ya que permitiría la aplicación de ésta técnica para la obtención de estos materiales a gran escala.

Otro camino absolutamente abierto, es el de la obtención de aleaciones amorfas metálicas mediante electrodeposición. Esto es debido al gran avance que ha experimentado en los últimos años el campo de la electroquímica, que permite abordar el mismo problema con nuevos enfoques. En este sentido, hay que añadir el espectacular desarrollo de las teorías de la Dinámica de Sistemas no Lineales, que permiten estudiar procesos, como la deposición electroquímica, mediante modelos fenomenológicos de agregación.

En este contexto, la labor de investigación que se ha llevado a cabo en esta Tesis Doctoral, ha sido el estudio de los procesos de obtención y caracterización, de nuevos materiales magnéticos en polvo. El camino que se ha seguido aparece indicado en el diagrama de flujo de la figura 1. El núcleo central de la misma lo constituye el estudio del proceso de obtención de nuevas aleaciones amorfas de Co-P por vía electrolítica con crecimiento dendrítico. Dicho proceso ha sido estudiado de forma experimental, y teórica. En el estudio experimental se ha observado como influyen los parámetros de obtención en las propiedades de la aleación. Para el estudio teórico se ha formulado un nuevo modelo de agregación, basado en las teorías de la dinámica de sistemas no lineales, a fin de comprender mejor dicho proceso, así como los mecanismos fisico-químicos que están involucrados en el mismo. El siguiente paso, lo constituye el intento de mejorar algunas de las propiedades de la aleación binaria de Co-P de partida, mediante la adición de un tercer elemento por medio de la aleación mecánica. A continuación se prepararon aleaciones binarias amorfas, a partir de polvos cristalinos



*Figura 1: Diagrama de Flujo de la Memoria de Tesis*

elementales para establecer una comparación con el proceso anterior. Finalmente, se ha realizado un estudio del proceso de amorfización por aleación mecánica, mediante diversas técnicas a fin de intentar comprender mejor el mecanismo de amorfización.

**A cerca de esta Memoria**, la estructura de la misma es la siguiente:

. En la **primera parte**, se presentan las **Técnicas Experimentales** empleadas en los trabajos de investigación desarrollados a lo largo de la misma.

El primer capítulo está dedicado a las **Técnicas de Obtención** de los materiales amorfos metálicos empleados; la deposición electroquímica (ECD), el aleado mecánico (MA) y la combinación de ambas técnicas en un nuevo proceso que se ha desarrollado denominado ECD/MA.

El segundo capítulo se dedica a las **Técnicas de Caracterización** utilizadas, estructural, magnética y de composición.

. En la **segunda parte** se presenta, por un lado, el estudio de las condiciones experimentales que favorecen el **crecimiento dendrítico de aleaciones amorfas de Co-P obtenidas por electrólisis**, y por otro, el estudio teórico de los mecanismos físicos que intervienen en dicho proceso, mediante un modelo de agregación basado en las últimas teorías de crecimiento fractal y caos.

En el capítulo tercero se realiza un estudio sobre la optimización de las condiciones de obtención dependiendo de los parámetros **experimentales** utilizados. Se destacan las ventajas que desde el punto de vista técnico presenta este tipo de crecimiento dendrítico frente al planar tradicionalmente empleado en aplicaciones magnéticas.

El capítulo cuarto se dedica a un estudio exhaustivo del crecimiento de la aleación desde un punto de vista **teórico**, basado en la modelización del proceso de agregación y su simulación por ordenador. Se realiza así mismo una comparación de los resultados experimentales y teóricos.

. En la **tercera parte**, se presenta un nuevo procedimiento para obtener **aleaciones amorfas ternarias de Co-P con un tercer elemento**, mediante la combinación de los procesos de deposición electroquímica y aleado mecánico (ECD/MA). En el capítulo quinto se realiza un estudio comparativo del proceso de ECD/MG aplicado al Co-P de partida, frente al de ECD/MA de las aleaciones Co-P/(Metal de Transición) y Co-P/(Metaloides). Se muestran los resultados obtenidos, dedicando una especial atención a la variación de las propiedades magnéticas de las aleaciones, antes y después del proceso de cristalización, indicando las posibles aplicaciones de los materiales así obtenidos.

. La **cuarta parte** tiene por objeto profundizar en el conocimiento de la técnica de **Aleado Mecánico** aplicada a la obtención de aleaciones amorfas. Para ello, se han desarrollado dos estudios. En el primero, (capítulo sexto) se emplea la técnica de aleado mecánico en el proceso de **amorfización del sistema Co/Zr**, estudiándose las propiedades magnéticas del material obtenido antes y después de la cristalización. Se compara el proceso de amorfización y los resultados de este estudio con los obtenidos para las aleaciones ternarias de la tercera parte de la tesis. En el segundo trabajo (capítulo séptimo) se estudia el mecanismo que rige el proceso de aleación y amorfización mecánica de dos elementos inicialmente en estado cristalino mediante **espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS)**, aplicado en concreto, al **sistema Ni/Zr**.

. Finalmente, se recogen las **conclusiones generales** y se comentan las posibles perspectivas a las que estos trabajos han dado lugar.



**Parte I**

# **Técnicas Experimentales**



## **Introducción**

En esta primera parte de la Tesis, se presentan las Técnicas Experimentales empleadas en los trabajos de investigación que se presentan a lo largo de la misma.

El primer capítulo está dedicado a las Técnicas de Obtención de los materiales amorfos metálicos empleados; la deposición electroquímica (ECD), el aleado mecánico (MA) y la combinación de ambas técnicas en un nuevo proceso que hemos desarrollado denominado ECD/MA. Además de explicar el fundamento básico de la técnica, se realiza un estudio sobre la optimización de las condiciones de obtención dependiendo de los parámetros experimentales utilizados.

El segundo capítulo se dedica a las Técnicas de Caracterización empleadas, estructural, magnética y de composición. En la primera parte, se describen las técnicas de difracción de rayos-x, aplicadas a materiales en polvo (XRD), la calorimetría diferencial (DSC) y la espectroscopía de tiempos de vida media de aniquilación de positrones en sólidos (PAS). En cuanto a la caracterización magnética, se hace referencia al magnetómetro de muestra vibrante, explicando su fundamento y el sistema de medida. Finalmente se refiere la técnica de análisis químico empleada para determinar la composición de algunas muestras.



## **Capítulo 1**

# **Técnicas de Obtención**

A lo largo de éste capítulo se presentan brevemente las técnicas de obtención de materiales amorfos metálicos más habituales, describiéndose de una forma más exhaustiva, las Técnicas de Obtención de aleaciones magnéticas que se han empleado en los trabajos experimentales que constituyen esta Tesis; es decir la Técnica de Deposición Electroquímica (ECD), la Aleación Mecánica (MA), y la combinación de ambas en el proceso (ECD/MA).

## **1.1 Introducción**

El desarrollo de nuevas técnicas de obtención de materiales, es una de las características tecnológicas de la segunda mitad del siglo XX. Estas técnicas han permitido desarrollar por ejemplo, los materiales compuestos, superconductores, semiconductores III-IV, o materiales amorfos metálicos.

Precisamente estos últimos, han supuesto un gran adelanto dentro del campo de los nuevos materiales magnéticos.

Fue en la década de los cincuenta, cuando aparecen los primeros trabajos de Brenner sobre la obtención de aleaciones amorfas de Co-P y Ni-P por deposición electroquímica. Posteriormente, en los años sesenta, el grupo de Duwez y colaboradores obtiene los primeros resultados, del método de obtención de aleaciones amorfas por el método de enfriamiento rápido. Otros métodos empleados son el crecimiento de películas amorfas mediante técnicas de deposición de vapor, o de "sputtering" (bombardeo iónico).

De igual forma, en los últimos años se ha logrado sintetizar un gran número de aleaciones amorfas mediante nuevos métodos de reacciones de estado sólido, como el recocido isoterma de láminas alternas de materiales compuestos, preparadas por evaporación o por trabajo en frío (templado), y la aleación mecánica de polvos cristalinos elementales. Mediante esta última técnica, se han logrado amorfizar gran variedad de aleaciones binarias, para un amplio rango de composiciones.

En este capítulo se describen las técnicas de deposición electroquímica y aleado mecánico, empleadas para la obtención de aleaciones amorfas en polvo, que han sido el objeto de estudio de esta Tesis Doctoral.

## 1.2 Electrodeposición

Al poner en contacto una fase sólida metálica (electrodo) con una líquida (electrolito) puede aparecer una diferencia de potencial entre ambas debida al diferente estado de carga en la interfase sólido-líquido de las dos superficies en contacto. Se produce entonces, el movimiento de partículas cargadas entre las dos fases en un intento de igualar dicha diferencia de potencial. El intercambio de carga se puede producir mediante una reacción heterogénea donde las partículas pueden sufrir una transformación en su estado químico denominándose dicha reacción, de transición electroquímica. En algunos casos esta reacción no se produce de forma espontánea, por lo que es preciso aplicar una diferencia de potencial externa entre dos electrodos inmersos en la disolución, para que se produzca el fenómeno de electrodeposición. [1]

El electrodo puede ser un metal sólido inmerso en una solución de iones de su misma especie que se disuelve a lo largo del proceso, o un metal sólido inerte, que actúa exclusivamente como fuente o sumidero de carga. Los electrodos en el proceso electrolítico actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación o reducción. El electrolito suele ser una disolución, de diferentes sales o ácidos en agua desionizada. Dichas sustancias químicas, tienen la misión de aportar los iones activos en el proceso de deposición o, bien regular los niveles de pH necesarios para que se produzcan determinadas reacciones de reducción en las que son necesarias la contribución de protones.

Las ecuaciones que gobiernan la cinética de los procesos de deposición electrolítica, son las ecuaciones de Nerst. En ellas se establece que el flujo de iones en la disolución  $J$ , es debido por un lado, a un flujo de difusión  $J_D$  y por otro, al flujo de arrastre producido por la aplicación de un campo eléctrico externo  $J_E$  (ver fig.1).

$$J = J_D + J_E$$

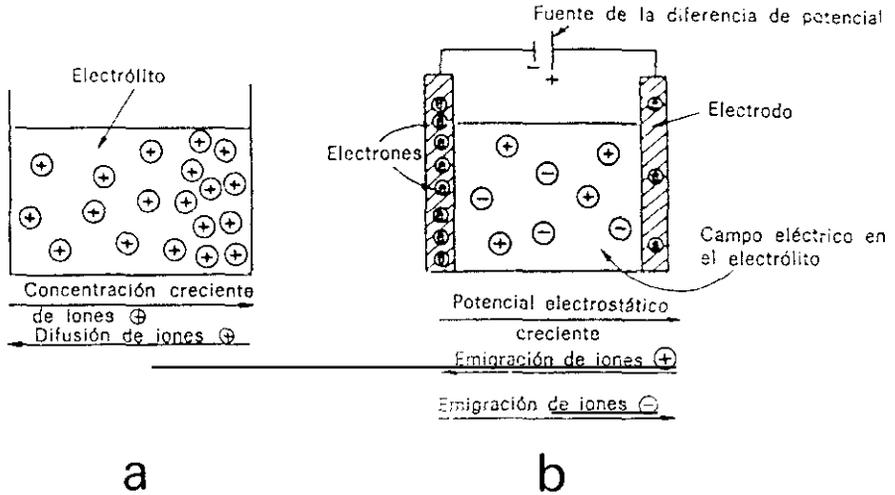


Figura 1: Movimiento de los iones en la disolución debido a: a) gradiente de concentración y b) gradiente de potencial eléctrico.

En el electrolito se distinguen diferentes zonas, según su proximidad a los electrodos. La superficie de contacto electrodo-electrolito se denomina zona activa, y es donde tiene lugar la transferencia de carga. Estos procesos se describen mediante las ecuaciones de oxidación-reducción.

### 1.2.1 Descripción del proceso de Obtención

El dispositivo experimental empleado en el proceso de obtención, se muestra en la figura 2. Consta de los electrodos, uno de Co (ánodo) y otro de Cu (cátodo), sumergidos en la cuba electrolítica que se encuentra situada en un baño termostático, cuya temperatura es regulada por un controlador. Los electrodos se encuentran conectados a una fuente de alimentación de corriente continua.

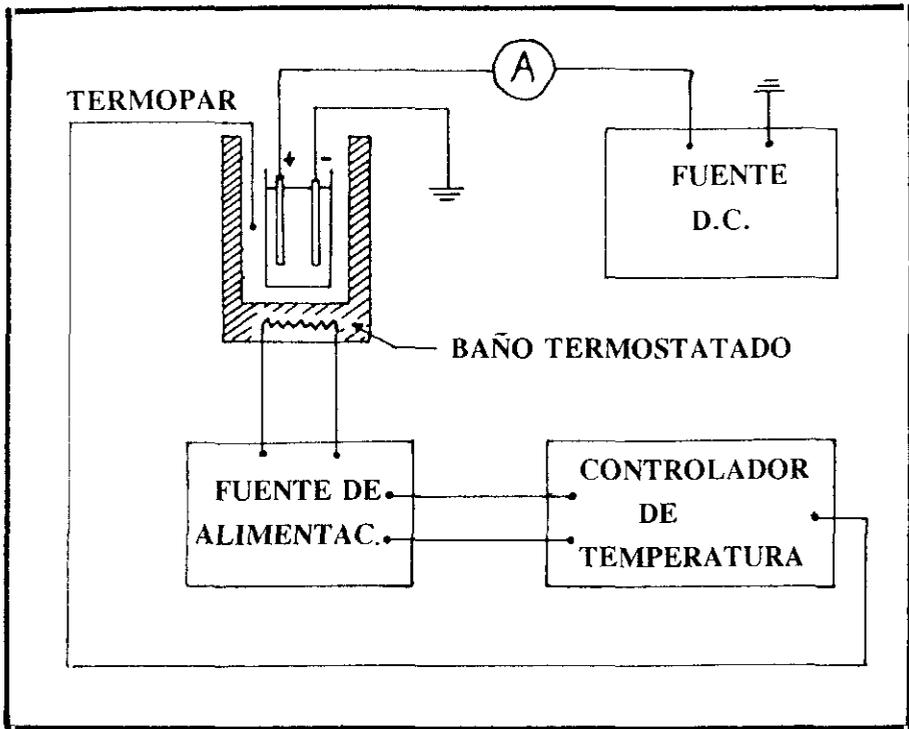


Figura 2: Dispositivo experimental para la obtención de muestras por deposición electroquímica.

En el proceso electrolítico se utilizó el baño tipo A descrito en la ref. [2]. Dicho baño electrolítico contiene:

- . H<sub>2</sub>O desionizada (1 l)
- . CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (180 g/l)
- . CO<sub>3</sub>Co (30 g/l)
- . H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 g/l)
- . H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (40 g/l)

Las sustancia que aporta los iones de cobalto activos en el proceso de deposición es el cloruro de cobalto. Los iones de fósforo son suministrados por el ácido fosforoso, mientras que las demás sustancias se emplean para regular el nivel de pH. La configuración de los electrodos es rectangular y paralela. Se debe verificar a lo largo del proceso que el pH del baño es el adecuado (1-1.5), con un ph-metro.

El procedimiento utilizado es el de obtener una cantidad determinada de aleación para cada valor de la densidad de corriente aplicada, manteniendo la temperatura del baño constante a 80°C.

Los capítulos 3 y 4 se dedican al estudio exhaustivo de este proceso de obtención, desde el punto de vista teórico y experimental.

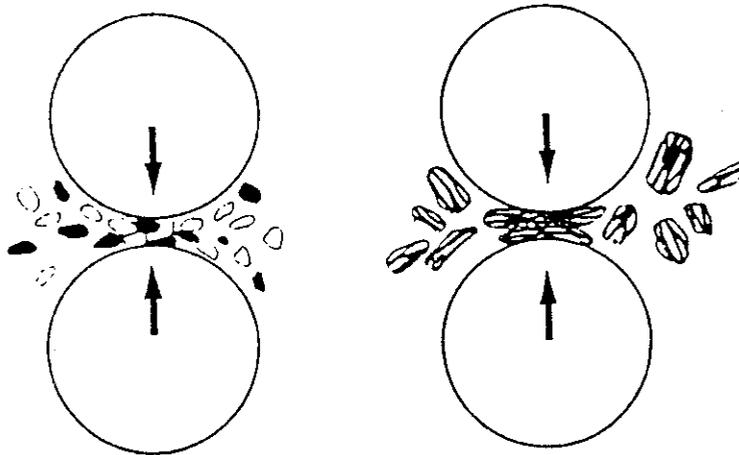
## **1.3 Aleación Mecánica**

### **1.3.1 Descripción de la Técnica**

El método de Aleación Mecánica fue desarrollado en 1966 en los Laboratorios de Investigación Paul D. Merica de la Compañía de Níquel Internacional, como parte de un programa cuyo objetivo era producir una superaleación de níquel para aplicaciones en turbinas de gas [3]. Este proceso fue denominado "Milling-Mixing" (Mezclado por Molienda). Fue a finales de los años 60, cuando Ewan C. Mac Queen acuñó el término de Aleado Mecánico ("Mechanical Alloying") en una patente de la citada compañía [4].

La aleación Mecánica es un proceso de molienda de alta energía, utilizado para la producción de compuestos en forma de polvo con una microestructura controlada. Generalmente se emplea un molino de bolas. Partiendo de una mezcla de polvo o fragmentos de elementos puros, la aleación se consigue mediante la repetida soldadura y fractura de las partículas de polvo, debido al atrapamiento del material entre las bolas y las paredes del recipiente. En el caso de materiales

metálicos, en las etapas iniciales del proceso, el polvo es todavía blando (desde el punto de vista de las propiedades mecánicas) y tiende a soldarse. Si el proceso continúa, el polvo se endurece y su capacidad de deformación sin fractura decrece. Transcurrido cierto tiempo, la tendencia a soldarse, por un lado, y a fracturarse, por otro, llega a una situación de equilibrio y el tamaño de las partículas de polvo alcanza un valor prácticamente constante. Este polvo compuesto por pequeñas partículas soldadas tiene una característica estructura laminar (ver figura 3). Si el proceso continúa, el tamaño de partícula aumenta. Tras largos tiempos de molienda, y debido al endurecimiento, esta tendencia al refinamiento de la estructura interna decrece alcanzándose un valor de saturación [5].



*Figura 3: Formación de las partículas de polvo con estructura laminar, después de las repetidas soldaduras y fracturas debidas al atrapamiento entre las bolas.*

El uso de esta técnica permite alear metales con muy diferentes puntos de fusión. Esto es difícil de conseguir empleando técnicas convencionales, pues aunque en fase líquida ambos metales formen una solución, al enfriar el metal con menor punto de fusión tiende a segregarse. También permite aumentar el rango de solubilidad entre dos metales, y obtener fases amorfas [6], y otras fases metaestables que no son accesibles mediante otras técnicas. Uno de los requisitos necesarios para preparar una aleación mediante esta técnica, es el de incluir al menos un metal dúctil que actúe como aglomerante y mantenga unidos a los otros elementos. Los metales que generalmente se emplean son el Ni, Co, Fe, Al e incluso algunos metales frágiles como el Cr. También se han empleado compuestos como óxidos, carburos, nitruros, alúminas y elementos como el C, ó el B, e incluso es posible introducir N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> etc, modificando la atmósfera empleada durante la molienda [4].

En 1983 Koch y col. [7] demostraron que partiendo del material en forma de polvo y gracias a las reacciones de estado sólido que se producen entre las láminas ultrafinas durante el proceso de Aleado Mecánico, era posible obtener aleaciones amorfas. La formación de la fase amorfa mediante las reacciones de estado sólido se basa en la existencia de un alto desorden cristalino a partir del cual se hace posible la transición al estado amorfo. Aunque energéticamente es más favorable la formación de una fase cristalina de equilibrio (pues es la de menor energía libre<sup>1</sup>), es la cinética del proceso la que determina la formación de una fase amorfa o cristalina. Se *formará* aquella que *necesite menor tiempo de transformación*. Los cálculos teóricos del valor de dicha energía libre, aplicados a distintos sistemas binarios (Ni/Zr), (Fe/Zr), (Co/Zr) indican que el rango de composiciones en las que es más fácil obtener una fase amorfa, corresponde al 50% de cada elemento. Dichos cálculos se realizan utilizando el modelo de Miedema [9] cuyos resultados coinciden satisfactoriamente con los

---

<sup>1</sup>Termodinámicamente, el valor de la función de la energía libre G es el criterio empleado para predecir la espontaneidad de una reacción a presión y temperatura constantes [8] La reacción es espontánea cuando  $G < 0$

experimentales, siendo el rango de amorfización de dichos sistemas el siguiente:  $Ni_xZr_{100-x}$  ( $27 < x < 83$ ),  $Fe_xZr_{100-x}$  ( $30 < x < 78$ ) y  $Co_xZr_{100-x}$  ( $27 < x < 92$ )[10]. En las referencias [11-15] aparecen una serie de artículos generales relacionados con esta técnica.

### 1.3.2 Preparación de las Muestras

Generalmente se parte de elementos puros en forma de polvo, aunque también es posible partir de polvo de material ya aleado, en cuyo caso esta técnica recibe el nombre de "Mechanical Grinding" (Moturado Mecánico). Para evitar la oxidación de las muestras debido al oxígeno residual presente durante la molienda se suele trabajar empleando una atmósfera inerte (generalmente argón de gran pureza). Esto se consigue manipulando el polvo en una caja de guantes en la que se puede controlar la atmósfera en que se desea trabajar. En el interior de la caja de guantes, se pesan los elementos de partida, se mezclan en la composición nominal que se desea preparar, y se introduce en un tarro o contenedor junto con las bolas que realizarán la molienda. La elección del tipo de tarro (material, tamaño) así como de las bolas (material, tamaño, número) es uno de los puntos críticos del proceso de molienda junto con el tipo de molino utilizado (geometría del mismo, velocidad de funcionamiento, etc) como veremos más adelante. Tanto el tarro como el contenedor han sido previamente limpiados con alcohol y acetona a fin de eliminar los rastros de grasa u otro tipo de suciedad que pudiera contaminar el material que se desea obtener<sup>2</sup>. Una vez sellado el tarro, se lleva al molino para realizar la molienda. En nuestro caso las moliendas se realizaron empleando un molino planetario. En él los tarros se acoplan a un plato portador circular,

---

<sup>2</sup>Con respecto a este tema, hay que tener en cuenta que en el proceso de molienda, al producirse los choques de las bolas entre sí o con las paredes del tarro, se desprenden minúsculas partículas del material del que están constituidos, por lo que se debe tener en cuenta que las aleaciones obtenidas por este método pueden estar ligeramente contaminadas del material que constituyen las bolas y el tarro.

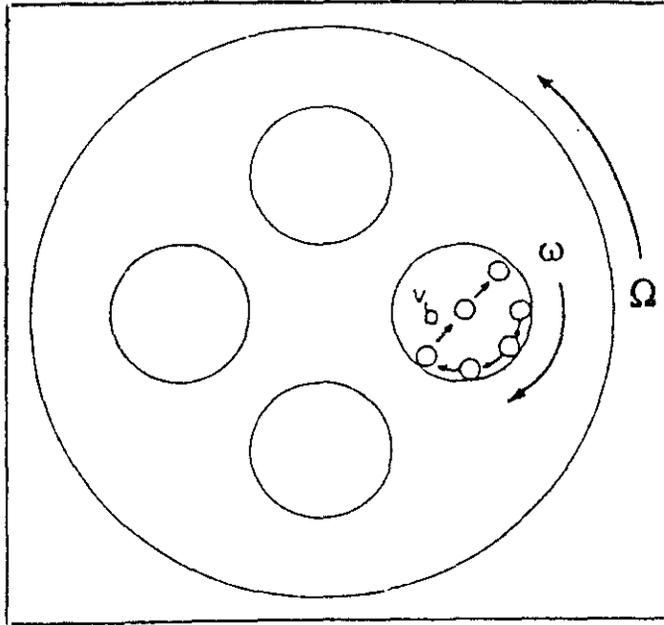


Figura 4: Esquema del molino planetario empleado.  $\omega$  y  $\Omega$  son las velocidades angulares del plato portador y de los tarros respectivamente, mientras que  $v_b$  es la velocidad de la bola abandonando la pared.

colocándose en los extremos de los diámetros del mismo de forma equidistante para nivelar el peso. Los tarros giran sobre su eje mientras que el plato portador gira sobre su propio eje en sentido contrario al de los tarros, como muestra la figura 4.

Los parámetros que intervienen en el proceso de molienda son el *tiempo* y la *energía* intercambiada entre las bolas y las partículas de polvo cuando éstas quedan atrapadas entre las bolas y las paredes del recipiente. Burgio y colaboradores [16] han elaborado un modelo sobre la energía transferida durante la molienda en un molino planetario. Deducen una expresión para la energía total transferida por el molino al sistema que es proporcional al número de bolas  $N_b$ ,

multiplicado por la energía transferida por una única bola  $E_b$  y por una constante  $K$  que tiene en cuenta la frecuencia de los choques y por lo tanto depende de la velocidad de rotación:

$$E_t = K \cdot N_b \cdot E_b \quad (1)$$

La energía transferida por una única bola depende a su vez de su masa  $m_b$ , de la velocidad que tiene en el momento del choque (que depende de la velocidad de giro del plato portador " $\Omega$ " y de la de los tarros " $w$ ") y de un factor  $\Phi_b$  que tiene en cuenta el llenado del tarro<sup>3</sup>:

$$E_b = \frac{1}{2} m_b \cdot v_b^2 \cdot \Phi_b \quad (2)$$

De la influencia de estos parámetros en el proceso de aleado mecánico se sabe que el desorden aumenta con el tiempo de molienda. Cuando en el sistema sea posible la amorfización, a medida que se incremente este tiempo aumentará la cantidad de fase amorfa formada. Dicho proceso tiene ciertas limitaciones ya que si una vez amorfizada la muestra, se continúa el proceso de molienda, esta puede cristalizarse. En cuanto a la intensidad del molino a la que se realiza la molienda, puede citarse como ejemplo los estudios de Eckert y col. [17] de su influencia sobre la formación de fases amorfas. En el sistema Ni-Zr observaron que el empleo de una intensidad baja de molienda no permitía la amorfización completa, mientras que sí era alcanzable para una intensidad de molienda media. En cuanto a una intensidad de molienda alta, la energía transferida a las partículas de polvo durante las colisiones era tan grande que se producía incluso la cristalización de la fase amorfa formada.

En líneas generales, se puede resumir de la siguiente manera la influencia de los parámetros de obtención:

---

<sup>3</sup>El recorrido libre medio de las bolas dependerá del espacio vacío donde puedan moverse.

. *Bolas*: El empleo de bolas de *gran tamaño* ( $\phi > 12$  mm) es aconsejable cuando se quiera suministrar gran cantidad de energía en un sólo impacto, por ello se recomienda su uso cuando se quiere *crystalizar* la muestra. El empleo de bolas de tamaño *medio o pequeño* ( $\phi < 11$  mm) es adecuado, cuando se pretende reducir el tamaño de grano del polvo, así como alear distintos elementos, o *amorfizar* una aleación. En este caso, la relación de (masa polvo):(masa bolas) adecuada es de 10:1 a 20:1.

. *Tarros*: La elección del tamaño del tarro está condicionada por la cantidad de masa que se desea alear. En este sentido, hay que tener en cuenta que el volumen libre del tarro, una vez introducido el polvo y las bolas, ha de ser mayor o igual a la mitad del mismo.

. *Intensidad de Molienda*: Si se desea *crystalizar* la muestra la intensidad o número de revoluciones por minuto, ha de ser superior a 250 rpm. Para *amorfizar* un sistema cristalino es aconsejable emplear unas 200 rpm.

. *Tiempo de Molienda*: Para *amorfizar* un sistema binario a partir de polvos elementales cristalinos, suele ser necesario un tiempo de molienda de unas 60 horas.

Los parametros de obtención utilizados en los distintos experimentos, serán detallados en los correspondientes capítulos.

## 1.4 Deposición Electroquímica-Aleación Mecánica

La descripción de dicha técnica, aparece detallada en la tercera parte de esta memoria.

## 1.5 Referencias

1. J. O'M Bockris, *Electroquímica Moderna*, Ed. Reverté S.A., **2**, 1283, (1978)
2. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys (Academic Press, New York)*., 465, (1963).
3. J.S. Benjamin, *Met. Trans.*, **1**, 2943, (1970)
4. J.S. Benjamin, *DGM Conference on New Materials by Mechanical Techniques.*, E. Artz y L. Schultz, Eds, Calw/Hirsan, October, (1988)
5. L. Schultz, *DGM Conference on New Materials by Mechanical Techniques.*, E. Artz y L. Schultz, Eds, Calw/Hirsan, October, (1988), 73.
6. J.S. Benjamin, *Scientific American*, **234**, 40, (1976)
7. C. C. Koch, O.B. Cavin, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1017, (1983)
8. J. Aguilar, *Curso de Termodinámica*, Ed: Alhambra-Universidad, (1984)
9. A. R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer, *Physica B*, **100**, 1 (1988)
10. R. Bormann, F. Gärtner, K. Zölter, R. Busch, *J. of Less-Com. Metal*, **145**, 19 (1988)
11. P.S. Gilman, J.S. Benjamin, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 279 (1983)
12. E. Artz, L. Schultz (eds), *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel (1989)
13. A.W. Weeber, H. Bakker, *Physica B*, **153**, 93 (1988)
14. L. Schultz, *Phil. Mag. B*, **61**, 453 (1990)
15. C. Koch, *Mechanical Milling and Alloying: Materials Science and Technology, vol. 15, Processing of Metals and Alloys*, ed. R.W. Cahn, VCH, Einheim (1991)
16. N. Burgio, A. Iasonna, *J. de Phys.*, **51**, C4-265 (1990)
17. J. Eckert, L. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3224 (1988)



## **Capítulo 2**

# **Técnicas de Caracterización**

El objeto de éste capítulo es presentar las distintas técnicas experimentales que se han empleado para la caracterización estructural, magnética y de composición de las muestras estudiadas. Se describe de forma somera aquellas técnicas que son habitualmente empleadas en éste tipo de estudios, como la difracción de rayos X, o la calorimetría diferencial, mientras que se profundiza un poco más en aquellas cuyo uso no es tan frecuente, como es el caso de la espectroscopía de aniquilación de positrones de tiempos de vidas medias, o los sistemas de medida y control que constituyen el magnetómetro de muestra vibrante. Finalmente se describe el método de química analítica empleado en la determinación de la composición de algunas de las aleaciones. En cada capítulo se indica cuales de éstas técnicas han sido utilizadas en cada caso.

Las técnicas empleadas han sido las siguientes:

- **Caracterización Estructural:**
  - . Difracción de Rayos X
  - . Calorimetría Diferencial de Barrido
  - . Espectroscopía de Aniquilación de Positrones
  
- **Caracterización Magnética:**
  - . Magnetómetro de Muestra Vibrante
  
- **Estudio de la Composición:**
  - . Determinación espectrofotométrica de  $\text{PO}_4^{3-}$  (mét. del Vanadomolibdato)

## 2.1 Caracterización Estructural

### - 2.1.1 Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo con difractómetros de polvo (ver fig.1). Este método está basado en la difracción que presentan los rayos X en los planos de un cristal siguiendo la ley de Bragg. Permite identificar las fases cristalinas presentes en el material y detectar las fases amorfas, por lo que es un medio adecuado para la caracterización de materiales en polvo amorfos y policristalinos. En los estudios realizados se emplearon dos tipos de difractómetros de polvo:

- . Difractómetro PHILIPS con microprocesador modelo PW 1710. La radiación utilizada fue la  $K\alpha$  de un anticátodo de Cu sometido a una corriente  $I=40$  mA  $V=40$  KV. Se utilizó un filtro de Ni con el fin de absorber la radiación  $K\beta$  del Cu, y un monocromador para evitar la distorsión de la señal debida a la fluorescencia producida por el material estudiado.

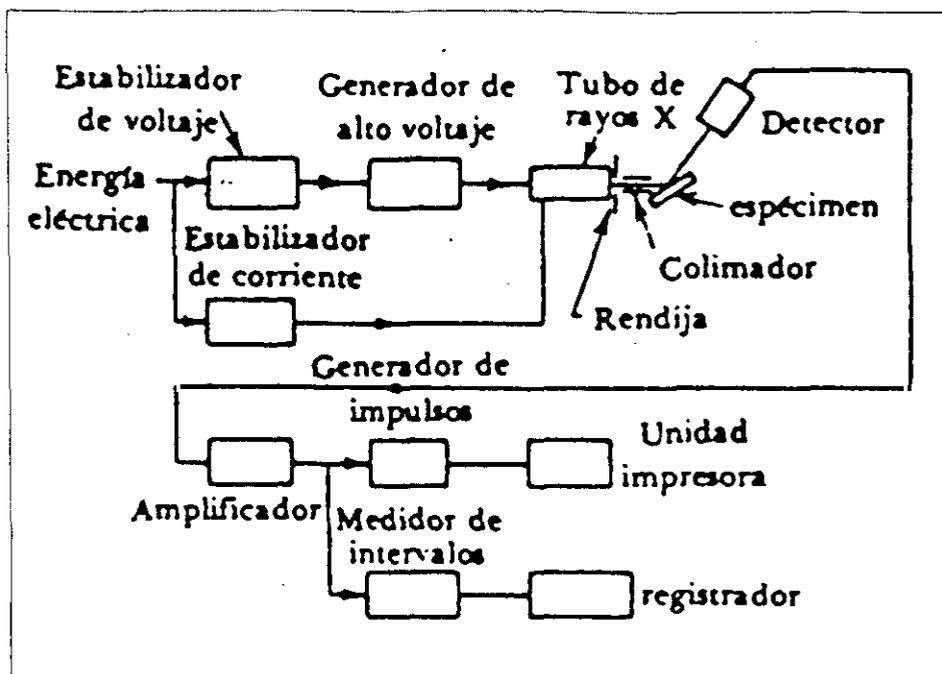


Figura 1: Esquema del Difractómetro de Rayos-X

- Difractómetro SIEMENS D-500 con microprocesador DACO-MP. La radiación utilizada así como el filtro y el monocromador fueron los mismos que en el caso anterior. Se variaron las condiciones de trabajo del anticátodo que en éste caso fueron  $I=20\text{mA}$   $V=40\text{KV}$ . Este difractómetro tiene la peculiaridad de que el portamuestras gira, durante el proceso de medida, alrededor de un eje que pasa por su centro, de forma que la radiación incide sobre un número mayor de granos de la muestra que cuando ésta permanece fija.

### 2.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite estudiar la estabilidad térmica de los materiales. Midiendo la variación del flujo térmico se detectan los procesos exotérmicos y endotérmicos que sufre la muestra sometida a tratamientos térmicos. Dichos procesos están asociados por lo general, con transiciones de fase, reacciones y transiciones orden-desorden, y relajación estructural, pudiéndose evaluar de ésta forma la energía implicada en los mismos [1].

El método consiste en someter a la muestra y a un material de referencia (térmicamente inerte en el rango de temperaturas empleado), a una variación de temperatura programada. Cuando se verifica un proceso exotérmico o endotérmico en la muestra, se añade o sustrae energía térmica al recipiente de la muestra o al del material de referencia, para mantener las dos sustancias a la misma temperatura. Debido a que éste suministro de energía es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o desprendida en el proceso, tenemos una medida directa de la energía asociada a las transiciones que sufre la muestra en el rango de temperaturas programado.

El calorímetro empleado es un PERKIN ELMER DSC-7. Dicho aparato consta de dos sistemas calefactores independientes (uno para la muestra y otro para el material de referencia). Un controlador de temperatura (Thermal Analysis Controller) TAC 7/DX de PERKIN-ELMER y un dispositivo capaz de obtener las medidas de flujo de calor absorbido y emitido en la muestra, con una sensibilidad de  $10^{-2}$  mW. El calorímetro está controlado por ordenador mediante un software específico para éste tipo de medidas. Las medidas suelen realizarse en atmósfera inerte, argon en nuestro caso, para evitar procesos de oxidación. El calorímetro permite realizar tratamientos térmicos desde 50 hasta 730° C, con un ritmo de calentamiento y enfriamiento de 0.1° C/min a 200° C/min y tratamientos isotermos de hasta 6000 minutos. En la figura 2, aparece una descripción del núcleo principal de este sistema.

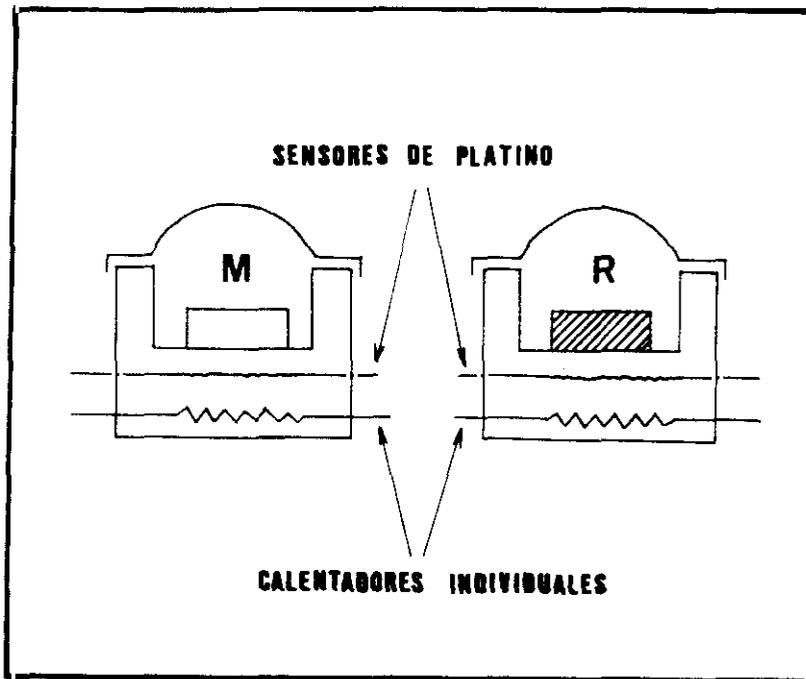


Figura 2: Esquema del núcleo principal del Calorímetro Diferencial de Barrido

### 2.1.3 Espectroscopía de Aniquilación de Positrones: Vidas Medias

Esta técnica está basada en la medición del tiempo de vida de los positrones, en el interior del material a estudiar. Se emplea como fuente de positrones un material radioactivo (el  $^{22}\text{Na}$  en nuestro caso) que emite un fotón de 1.28 Mev simultáneamente a la emisión del positrón, marcando de esta forma su nacimiento. Cuando un positrón penetra en un material, procedente habitualmente

de un isótopo radioactivo, lo hace con una energía muy superior a la energía media del sólido. El positrón va perdiendo ésta energía mediante la dispersión con fonones y electrones termalizándose (alcanzando una energía  $K_B T$ , siendo  $K_B$  la constante de Boltzman) en tiempos muy cortos, del orden de  $10^{-12}$  s. A continuación el positrón se difunde en el material hasta aniquilarse con un electrón del sólido emitiéndose generalmente dos fotones de radiación 511 Kev (es decir la energía de la masa en reposo del par electrón-positrón). Midiendo el tiempo transcurrido entre la detección del fotón de nacimiento y del fotón consecuencia de la aniquilación, tenemos el tiempo de vida del positrón en la muestra. Esta medida nos aporta información a cerca de la estructura del material, sobre la disposición de los núcleos atómicos, la distribución electrónica y la concentración y tipo de defectos.

El comportamiento de un positrón en un sólido se estudia a través de la información suministrada por la radiación gamma emitida en el proceso de aniquilación. Algunas consideraciones que conviene tener en cuenta respecto al comportamiento del positrón en los sólidos que nosotros estudiamos son las siguientes:

- El positrón se ve repelido por los núcleos atómicos, por lo que va a tender a aniquilarse en zonas de baja densidad de los mismos. En materiales amorfos, el positrón tiende a ser aniquilado en las regiones de menor densidad atómica.
- En los metales libres de defectos el positrón es aniquilado por los electrones de conducción siendo su vida media de 100 a 250 ps. En ese caso se dice que el positrón se encuentra en **estado libre o de Bloch**.
- Algunos defectos son zonas de atrapamiento para el positrón (ya que en esas zonas puede disminuir la densidad atómica media), lo que trae como consecuencia un aumento en su vida media respecto al positrón libre. Se

dice en éste caso que el positrón se encuentra en **estado atrapado**.

- En algunos materiales (cómo pueden ser los amorfos), el positrón puede capturar un electrón formando con él un estado atómico metaestable, el positronio, que modifica igualmente su tiempo de vida.

Estos factores han de ser tenidos en cuenta a la hora de interpretar los espectros, ya que en ellos aparecen convolucionadas varias componentes que pueden pertenecer a las aniquilaciones de positrones que se encuentren en diferentes estados: libre, atrapado o positronio.

A continuación describiremos de forma somera la espectroscopía de aniquilación de positrones basada en la medida de tiempos de vida, que es la que se ha empleado en alguno de los estudios realizados. (Para una mayor información sobre el proceso de aniquilación y sobre las técnicas experimentales, se pueden consultar las referencias [2-5])

#### A) Fuente de Positrones

El radioisótopo utilizado habitualmente como fuente de positrones es el  $^{22}\text{Na}$ . La fuente se prepara evaporando una solución acuosa de  $^{22}\text{NaCl}$  sobre una delgada capa de Ni ( $1\ \mu\text{m}$  de espesor). La fuente así obtenida tiene una actividad de unos 400 KBq. En los experimentos de aniquilación de positrones se requiere que la fuente esté totalmente rodeada por el material bajo estudio, para garantizar que los positrones emitidos por la fuente sean recogidos por la muestra y se aniquilen en ella. Por ello, se preparan parejas de muestras entre las que se coloca la fuente. Las dimensiones de las muestras han de ser de al menos un centímetro de diámetro para cubrir totalmente la fuente utilizada, y de un espesor mayor de  $100\ \mu\text{m}$ , que es el rango de implantación de los positrones en el sólido para fuentes convencionales.

### C) Espectroscopía de Tiempos de Vida

Esta espectroscopía está basada en la medición del tiempo de retardo,  $\delta t$ , transcurrido entre la detección del nacimiento de un fotón de 1.28 Mev (que se emite al mismo tiempo que el positrón como consecuencia del decaimiento del núcleo de  $^{22}\text{Na}$ ) y la posterior detección de un fotón de 511 Kev (resultado del proceso de aniquilación del par electrón-positrón). El tiempo de retardo  $\delta t$  coincide por tanto, con el tiempo de vida del positrón.

El espectrómetro de tiempos de vida que se muestra en la figura 3 es del tipo "Coincidencia Rápida-Lenta". El tiempo de retardo  $\delta t$ , se mide a través del canal rápido. Simultáneamente, se lleva a cabo un análisis de energías en el canal lento, mediante un sistema de ventanas ajustadas a las energías de nacimiento y aniquilación del positrón, para asegurar que sólo se almacenan sucesos correlacionados.

El analizador multicanal presenta la información en forma de histograma, representando el número de cuentas en ordenadas y en abscisas los canales, siendo cada canal un intervalo de tiempo prefijado. El espectro así obtenido consta de un fondo constante y una serie de componentes exponenciales, convolucionadas con la función resolución del sistema. En nuestros experimentos, la curva de resolución se ajustaba bastante bien a una única curva gaussiana y varió entre 290 y 330 ps.

### C) Análisis de los Espectros de Tiempos de Vida

Los espectros observados son el resultado de la convolución de la función resolución del sistema con el espectro real, que consta de varias componentes exponenciales superpuestas a un fondo de radiación constante. Además de las componentes debidas a los procesos de aniquilación en la muestra, aparecen otras con intensidades mucho más débiles, debidas a la aniquilación de positrones en la lámina soporte de la fuente, y en la propia sustancia que constituye la fuente.

Estas componentes son sustraidas del espectro al analizarlo. Los espectros contienen  $1.5 \times 10^6$  cuentas. El análisis de todos ellos se ha llevado a cabo en un ordenador empleando una versión del programa POSITRONFIT<sup>1</sup>, que realiza un ajuste por mínimos cuadrados. El parámetro FWHM de la función resolución del sistema, se introduce en el programa como dato, así como el número de componentes a resolver y las correcciones debidas a la fuente y a la lámina soporte. El programa proporciona como salida las vidas e intensidades de las distintas componentes, el fondo de radiación, la vida media, el centro de masas del espectro y la desviación del espectro experimental al ajustado. También proporciona la desviaciones típicas correspondientes a estos parámetros.

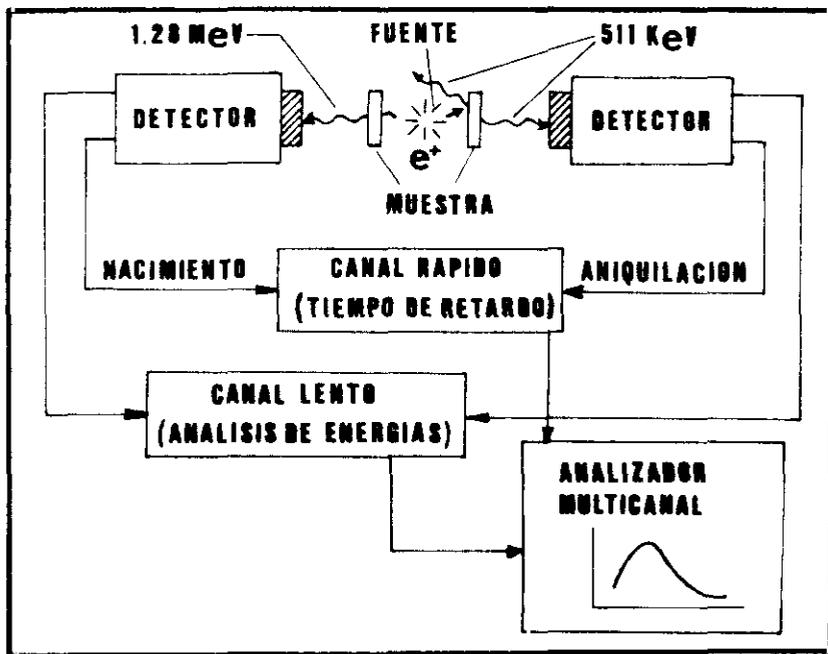


Figura 3: Esquema del Espectrómetro para medida de Vidas Medias

<sup>1</sup>P. Kirkegard, M. Eldrup, "Comp. Phys. Commun.", 7, 401, (1974)

## **2.2 Caracterización Magnética**

### **2.2.1 Magnetómetro de Muestra Vibrante**

El VSM recibe su nombre del método empleado para realizar la medida. La sensibilidad del método está basada en la detección sincronizada, más conocida como detección en fase que describiremos a continuación. Se hace vibrar la muestra con amplitud y frecuencia constantes, en presencia de un campo magnético. La muestra se imana y su momento magnético induce en unas bobinas secundarias un voltaje sinusoidal que es amplificado por un amplificador de banda estrecha. Se utiliza la detección sincronizada para discriminar la señal de la muestra de las señales de ruido. Después de filtrarla, la señal DC es proporcional al momento magnético de la muestra. El campo magnético aplicado es controlado por un medidor Gauss de efecto Hall. De esta forma es posible registrar la variación del momento magnético de la muestra frente al campo aplicado de forma automatizada, ya que el sistema lleva incorporado un pc-486 con el software necesario para controlar todo el sistema. El VSM utilizado es un LDJ-960 que incorpora los siguientes subsistemas (Ver fig.4):

- Control de la Vibración, que consta de un oscilador de frecuencia fija (85 Hz), un amplificador de potencia Lock-in (LIA) Li-955, junto con un excitador de vibración lineal y un transductor.
- Medida del Momento Magnético, mediante el amplificador Lock-in y unas bobinas secundarias.
- Control y Medida del Campo Magnético Aplicado, constituido por una fuente de alimentación de 1.8 KW, bobinas electromagnéticas, y medidor Gauss de Efecto Hall.

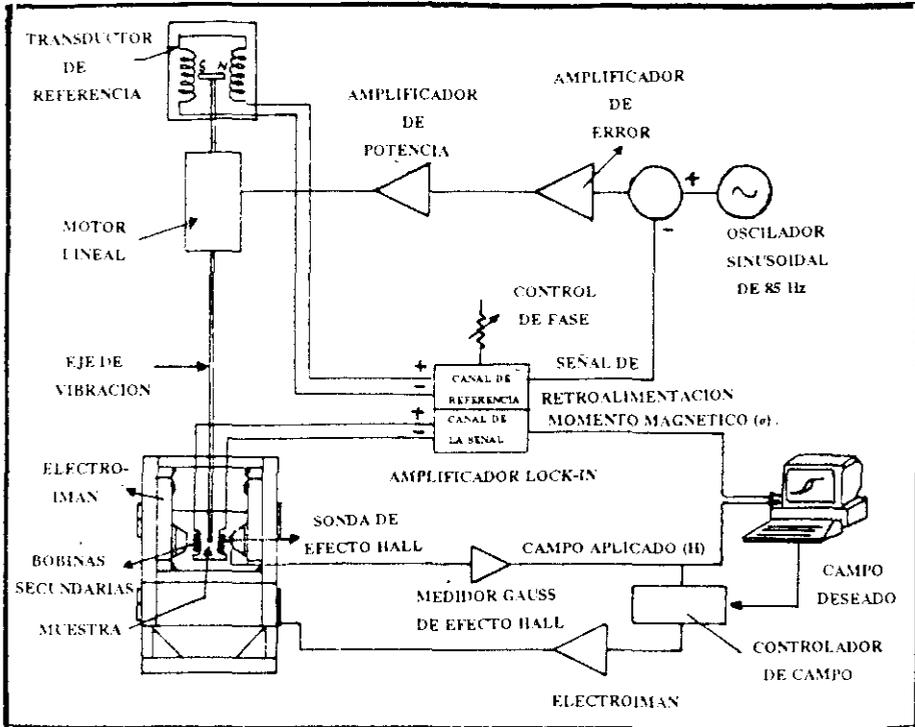


Figura 4: Esquema del Magnetómetro de Muestra Vibrante

Todos estos sistemas están controlados por un controlador CC-955, o mediante un pc con el software adecuado. La función realizada por cada uno de los subsistemas se describe a continuación.

**A) Control de Vibración**

Este sistema consta de un oscilador de frecuencia fija (85 Hz) que proporciona una señal de referencia que una vez amplificada, activa el excitador de vibración de movimiento lineal al que está unida la muestra. Encima del motor de vibración se encuentra colocado un transductor que proporciona una señal de la vibración real de la muestra. El LIA compara la señal recibida del transductor con la de referencia, enviando un mensaje de error al sistema que comanda el circuito cerrado de control de la vibración. Mediante el circuito cerrado se corrige constantemente el valor de la frecuencia de vibración asegurando de esta forma, que la vibración a la que se somete a la muestra sea siempre la deseada, aún en el caso de que se produjera una variación en la masa de la muestra o cualquier otra alteración, protegiendo al mismo tiempo el sistema de excitación de la vibración.

**B) Medida del Momento Magnético**

Estas mediciones se realizan mediante las bobinas secundarias en conjunción con el amplificador Lock-in. El voltaje inducido en las bobinas secundarias, debido a la variación de flujo magnético producido por la vibración armónica de la muestra imanada en la misma dirección del eje de la bobina, es detectado y amplificado por el LIA (la señal de referencia para la detección está sincronizada con la que procede del transductor y es utilizada para el control de la vibración). El voltaje inducido en la bobina es proporcional al momento magnético de la muestra. De esta forma, es posible detectar señales muy pequeñas procedentes de las bobinas del secundario manteniendo un alto margen de relación señal-ruido. Concluido el proceso de amplificación de la señal es posible registrarla frente al campo magnético aplicado, obteniendo de esta forma los ciclos de histéresis o curvas de imanación de la muestra.

### C) Control del Campo Magnético Aplicado

El mecanismo que produce el campo magnético es un electroimán conectado a una fuente de alimentación. Estos dos mecanismos combinados con un medidor gauss de efecto Hall, forman un circuito cerrado de retroalimentación para producir un campo preciso y regulado independiente de factores que pudieran alterarlo como fluctuaciones en la línea, remanencia del electroimán, falta de linealidad en el core u otros problemas que aparecen en los controladores de campo de circuito abierto. Como hemos visto en alguno de los subsistemas anteriores, cualquier sistema de ciclo cerrado requiere los siguientes elementos: una señal de referencia, una señal de retroalimentación y la necesidad de un parámetro controlado que es la señal de salida (output). En todos los casos es necesario hacer que la señal de retroalimentación coincida con la de referencia. El sistema de control del campo magnético en el VSM es el siguiente. Dada una señal de entrada de referencia  $V_r$  aplicada por la fuente de alimentación al electroimán, el medidor gauss de sonda Hall detecta la señal de retroalimentación  $V_f$ , proporcional al campo magnético generado por el electroimán, y la amplifica. Las señales  $V_r$  y  $V_f$  son llevadas a un controlador diferencial que calcula la integral de la diferencia  $V_e$  que es llevada a la fuente de alimentación como nueva señal de entrada, haciendo que aumente o disminuya el campo magnético hasta que se alcance el valor de la señal de referencia. El proceso de control continúa hasta que la diferencia entre la señal de referencia y la de retroalimentación es nula. El voltaje de error  $V_e$  continúa siendo aplicado para mantener la diferencia en cero hasta que se señala un nuevo conjunto de condiciones de entrada. Entonces el proceso comienza de nuevo. Una ventaja de este sistema es que cuando se requiere un campo nulo, la señal de referencia se coloca en cero voltios independientemente del valor de remanencia del core, lo que supone una gran ventaja frente a los sistemas de ciclo abierto.

Con este magnetómetro es posible realizar medidas del momento magnético con una precisión 1%, y una resolución del 0.05% a fondo de escala. La calibración del sistema se lleva a cabo con una esfera de níquel puro del National Bureau de Standards. En cuanto a las medidas del campo magnético aplicado, hay 5 rangos de medida de 10 a 100k Oersteds, con una precisión del 1%, y resolución del 0.05% a fondo de escala, pudiéndose aplicar un campo máximo de 19.5 kOe.

### 2.3 Estudio de la Composición

La composición de algunas aleaciones de Co-P fue estudiada mediante el método de determinación espectrofotométrica de  $\text{PO}_4^{3-}$  por el método del Vanadomolibdato [6]. Dicho método está basado en la determinación de la proporción de fósforo en una muestra, midiendo con un espectrofotómetro el color de la muestra problema (absorbancia). Se realiza previamente una curva patrón de composición-absorbancia a partir de las mediciones de unas muestras de composición conocida. Contrastando el valor de la absorbancia de la muestra problema, con los valores de la curva patrón, se determina finalmente su composición. La sensibilidad del método es del 1% en átomos de fósforo.[4] Las medidas fueron realizadas con concentraciones patrón de 0 a 16mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$ , con un analizador Spectronic 20-D de la compañía Milton-Roy.

### 2.4 Referencias

1. W. Merrit, D. Settle, "Métodos Instrumentales de Análisis", Ed. CECSA.
2. R. W. Siegel, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **10**, 393, (1980)
3. M. Forster, J.N. Mundy y H.E. Schaefer, "Positron Annihilation", Edit: L. Dorikens. World Scientific. Gent (1989).
4. G.F.Knoll, "Radiation Detection and Measurement", Ed. Wiley & Sons. New York (1979)
5. P. Moser, J.L. Pautrat, C. Corbel, y P. Hautojärvi, "Positron Annihilation",

Edit: P.C. Jain. World Scientific. Singapore (1985).

6. D.C. Abbott, G.E. Emsden y J.R. Harris, *Analyst*, **88**, 814 (1963)



## **Parte II**

# **Estudio del Crecimiento Dendrítico de las Aleaciones Amorfas de Co-P Obtenidas por Electrólisis**



## Introducción

Los trabajos de investigación que se presentan en esta parte de la Tesis Doctoral son, por un lado, el estudio de las condiciones experimentales que favorecen el crecimiento dendrítico de aleaciones amorfas de Co-P obtenidas por electrólisis, y por otro, el estudio teórico de los *mecanismos físicos que intervienen en dicho proceso*, mediante un modelo de agregación basado en las últimas teorías de crecimiento fractal y caos. (Ver diagrama 1)

En el capítulo tercero se realiza un estudio sobre la optimización de las condiciones de obtención dependiendo de los parámetros experimentales utilizados, haciendo especial hincapié en el estudio de la influencia de la densidad de corriente aplicada sobre la morfología del agregado y su composición. Se destacan las ventajas que desde el punto de vista técnico presenta este tipo de crecimiento dendrítico frente al planar tradicionalmente empleado en aplicaciones magnéticas, y se sugiere la posible aplicación de dicho proceso a nivel industrial.

El capítulo cuarto se dedica a un estudio exhaustivo del crecimiento de la aleación desde un punto de vista teórico, basado en la modelización del mecanismo de agregación y su simulación por ordenador. El objetivo de dicho trabajo es el de profundizar en el conocimiento del proceso de agregación, a fin de poder optimizar el proceso experimental. Se realiza así mismo una comparación de los resultados experimentales y teóricos, obteniéndose una concordancia muy satisfactoria. Se puede por lo tanto concluir que el modelo teórico recoge los aspectos físico-químicos más relevantes que intervienen en el proceso.



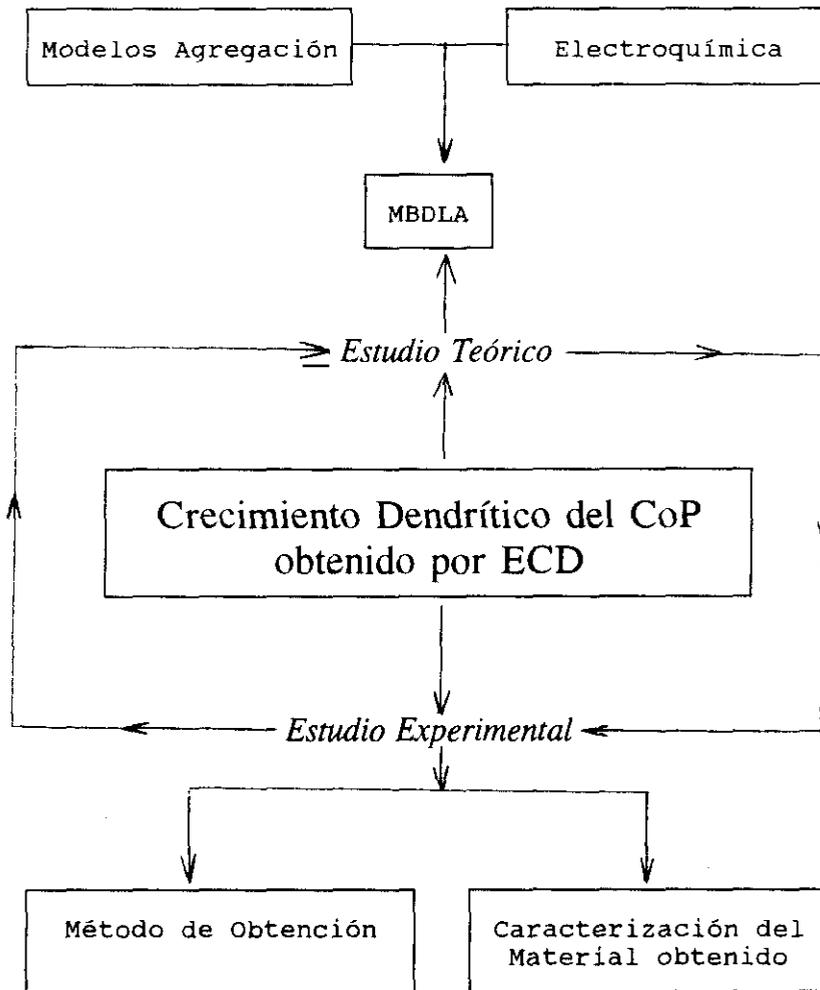


Diagrama 1: Estudio del crecimiento Dendrítico del CoP



## Capítulo 3

# Estudio Experimental

Este capítulo está dedicado al estudio del crecimiento dendrítico de aleaciones amorfas de Co-P, obtenidas mediante electrolisis, para altas densidades de corriente aplicadas. Se realiza un estudio de la variación de la composición y la morfología de la aleación, en función de las condiciones de obtención, así como medidas de DRX, DSC y magnéticas con el fin de caracterizar los depósitos desde el punto de vista estructural y magnético. Los resultados indican que este nuevo procedimiento, presenta grandes ventajas respecto del método de crecimiento planar tradicionalmente empleado. El rango de producción en este caso es al menos 10 veces mayor que el planar. Se pueden obtener depósitos homogéneos de un espesor de milímetros frente al máximo espesor homogéneo obtenido por crecimiento planar de unas decenas de micras. Finalmente, los depósitos pueden ser separados del sustrato por métodos mecánicos, sin necesidad de interrumpir el proceso de obtención. El método de obtención no afecta a las propiedades magnéticas de las aleaciones así obtenidas, que son similares a las de las muestras planas de la misma composición [1].

### **3.1 Introducción**

El desarrollo tecnológico de las últimas décadas ha estado en gran parte relacionado con el estudio y mejora de determinados materiales, involucrados en algunas piezas clave en las que se asienta la tecnología actual. Algunas de esas piezas clave serían las industrias eléctricas y mecánicas, y los materiales involucrados, los semiconductores, composites, superconductores, aleaciones superligeras, y los materiales magnéticos. Estos últimos se dividen básicamente en materiales magnéticos "duros" y "blandos". Las características que definen a un material como magnéticamente "blando" son un alto valor de la imanación de saturación, gran permeabilidad, baja coercividad y las menores corrientes de pérdidas posibles. La misión principal de estos materiales es la de concentrar y conformar el flujo magnético. Estos materiales se emplean sobre todo en motores, generadores, transformadores, inductores y sensores [2].

Los primeros materiales magnéticamente "blandos" empleados fueron los aceros al carbono, con el grano orientado, que fueron sustituidos en los años cuarenta por aceros al silicio y aleaciones de Ni-Fe (permalloy). En los años cincuenta el rango de materiales empleados aumentó con el desarrollo de las ferritas. Fue precisamente en esa década, cuando aparecieron los primeros trabajos de Brenner sobre la obtención de unas nuevas aleaciones de Co-P y Ni-P, mediante procesos de deposición electroquímica [3-4]. Fue en la década siguiente cuando se comienza a estudiar de forma más sistemática estas aleaciones, verificándose su estructura amorfa y naturaleza ferromagnética [5]. De forma paralela en estos años se realiza el descubrimiento del método de obtención de materiales amorfos metálicos mediante enfriamiento rápido, por Duwez y sus colaboradores. A partir de ese momento, el mundo del magnetismo "blando" sufre una verdadera revolución debido al nuevo campo de aplicaciones abierto por el estudio de los materiales amorfos metálicos. Estos materiales pueden tener una imanación de saturación mayor de 1.8 T y campos coercitivos menores de 3 A/m. A lo largo de los años setenta y ochenta aparecen un gran número de trabajos

encaminados a caracterizar y mejorar las propiedades magnéticas "blandas" de las aleaciones amorfas de Co-P obtenidas por electrodeposición [6-8]. A pesar del hecho de que como hemos visto, las investigaciones confirmaron las buenas propiedades magnéticas de estas aleaciones, principalmente cuando se obtienen mediante técnicas electrolíticas especiales [9-16], no se ha llevado a cabo su aplicación a nivel industrial. Esto pudiera ser debido a que el método convencional de obtención presenta una serie de inconvenientes que primeramente enumeraremos y explicaremos a continuación.:

- . La *fragilidad* del material así obtenido.
- . El *bajo rendimiento* del proceso de obtención.
- . *El material queda cementado al sustrato* y hay que separarlo en una etapa posterior.

Quizá la mayor desventaja que presentan estas aleaciones desde el punto de vista de las aplicaciones a gran escala es su fragilidad. Esta propiedad es debida a la presencia de hidrógeno en la muestra que inevitablemente se deposita en el proceso de obtención. Sin embargo este inconveniente puede ser fácilmente resuelto convirtiendo en polvo el material depositado, mediante una molienda especial, sinterizándolo posteriormente.

El segundo problema a solventar es el poder obtener cantidades significativas de material en un tiempo razonable. Con los métodos electrolíticos convencionales utilizados hasta el momento, el rendimiento del proceso electrolítico no es satisfactorio para una aplicación industrial. Esto es debido a que el material se obtiene con crecimiento *planar*, empleando para el proceso electrolítico un rango de densidades de corriente aplicada relativamente bajo  $5 < J \leq 60 \text{ } 10^2 \text{ A m}^{-2}$ , pudiéndose obtener entonces muestras de unas  $200 \text{ } \mu\text{m}$  de espesor, a un ritmo de  $0.5\text{-}1 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$  [13]. Por ejemplo, Puchalska y Sadoc [17]

en un estudio que realizan en muestras con una composición del 17% de átomos de P, llegan a crecer muestras que sólo tienen 170  $\mu\text{m}$  de espesor. Esta limitación es debida a la dificultad que aparece desde el punto de vista experimental al intentar crecer muestras gruesas, ya que al aumentar el grosor de la misma el depósito comienza a ser *inhomogeneo*. La inhomogeneidad aumenta según va creciendo el depósito y para un valor del mismo de 50  $\mu\text{m}$ , comienza a favorecerse en la muestra un *crecimiento* de tipo *columnar* y el depósito se oscurece. Estos dos efectos son prácticamente inevitables para espesores de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ .

Por último al terminar de crecer la muestra, esta queda fuertemente cementada al sustrato. Por ello es necesario eliminar el sustrato disolviéndolo mediante técnicas químicas, siendo dicho proceso bastante engorroso.

Por todo lo expuesto es evidente que no resulta fácil conseguir una cantidad significativa de muestra homogénea en un tiempo razonable.

En este capítulo vamos a describir un nuevo procedimiento de obtención de estas aleaciones amorfas que elimina los inconvenientes que hemos expuesto anteriormente. El método se basa en obtener el depósito aplicando altas densidades de corriente de forma que se favorece el crecimiento dendrítico de la muestra. Este procedimiento presenta grandes ventajas, ya que se puede obtener la cantidad de muestra homogénea que se desee sin ningún tipo de limitación, ya que el depósito dendrítico se puede separar fácilmente del sustrato de forma mecánica sin detener el proceso de obtención.

En los siguientes apartados describiremos el proceso de obtención indicando los pasos necesarios para su elaboración. Se realiza así mismo un estudio de las características del material dependiendo de los parámetros de obtención, como por ejemplo la variación de la composición y la morfología con la densidad de corriente aplicada. También se presentan los resultados obtenidos en los estudios de DRX, DSC y medidas magnéticas, con el fin de caracterizar el material.

### 3.2 Procedimiento Experimental

El método que aquí presentamos está basado en promover el crecimiento dendrítico de la muestra. Para ello hay que tener en cuenta las siguientes premisas:

- . El rendimiento del proceso electrolítico así como la composición de la aleación dependen de la densidad de corriente aplicada  $J$  ( $A\ m^{-2}$ ) durante el proceso [18], de forma que aumenta el rendimiento y la concentración de Co con la  $J$  [19].
- . A partir de un determinado valor de  $J$  es más favorable el crecimiento dendrítico que el planar [20], según predicen los estudios basados en las modernas teorías de caos [21-22].

Por ello el método de trabajo que hemos seguido, ha sido obtener depósitos para distintas densidades de corriente  $0 < J \leq 2.5 \cdot 10^5\ A\ m^{-2}$  con el fin de estudiar la variación de las características del material con la densidad de corriente aplicada. En el proceso electrolítico<sup>1</sup> se utilizó el baño tipo A descrito en la ref. [3]. Dicho baño electrolítico contiene:

- .  $H_2O$  desionizada (1 l)
- .  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (180 g/l)
- .  $CO_3Co$  (30 g/l)
- .  $H_3PO_4$  (50 g/l)
- .  $H_3PO_3$  (40 g/l)

---

<sup>1</sup>Ver capítulo 1 sobre Técnicas Experimentales de Obtención Electrolítica.

Las sustancia que aporta los iones de cobalto activos en el proceso de deposición es el cloruro de cobalto. Los iones de fósforo son suministrados por el ácido fosforoso, mientras que las demás sustancias se emplean para regular el nivel de pH. La configuración de los electrodos era rectangular y paralela, y para producir fácilmente las altas densidades de corriente necesarias, se utilizó como sustrato el borde de una lámina de Cu de dimensiones 0.2X50 mm<sup>2</sup>. Se verificó a lo largo del proceso que el pH del baño era el adecuado (1-1.5), con un ph-metro CRISON Micro-pH 2002.

El procedimiento utilizado fue el de obtener una cantidad determinada de aleación para cada valor de  $J$ , manteniendo la temperatura del baño constante a 80°C utilizando un baño termostatado.

La composición de los depósitos fue cuidadosamente analizada mediante procedimientos físico-químicos de colorimetría, basados en la determinación del  $\text{PO}_4^{3-}$  por el método del Vanadomolibdato [23]. El factor de correlación de la curva de calibración fue de 0.9999, la ordenada en el origen era 0.04 mg/L y el valor de la tangente 0.0012. (Las medidas fueron realizadas con concentraciones patrón de 0 a 16mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$ , con un analizador Spectronic 20-D de la compañía Milton-Roy).

Las muestras fueron estudiadas primeramente al obtenerlas y posteriormente tras los tratamientos térmicos, mediante difracción de rayos-X, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y medidas magnéticas a temperatura ambiente. Las medidas de difracción de rayos-X se llevaron a cabo con un difractómetro PHILIPS PW-1710 usando la radiación  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda=0.154$  nm). Los análisis térmicos se realizaron en un calorímetro DSC-7 de PERKIN-ELMER con una velocidad de calentamiento de 20 K/min en atmósfera de argon. Las propiedades magnéticas de las muestras se midieron a temperatura ambiente con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) bajo la acción de un campo máximo externo aplicado de 15 KOe.

El diagrama de flujo de la figura 1, muestra el procedimiento seguido para la caracterización del material.

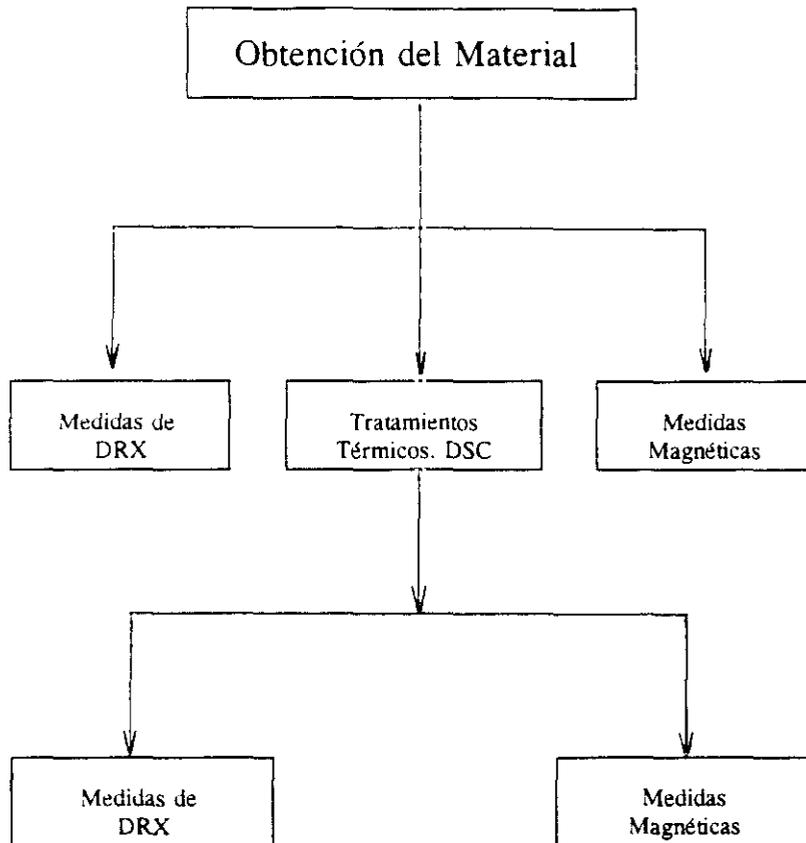


Fig. 2: Diagrama del Proceso de Obtención y Caracterización

### 3.3 Resultados Experimentales

#### 3.3.1 Composición y la Morfología de las Aleaciones

La fig.2 muestra la variación de la composición del depósito obtenido, para cada valor de la densidad de corriente aplicada.

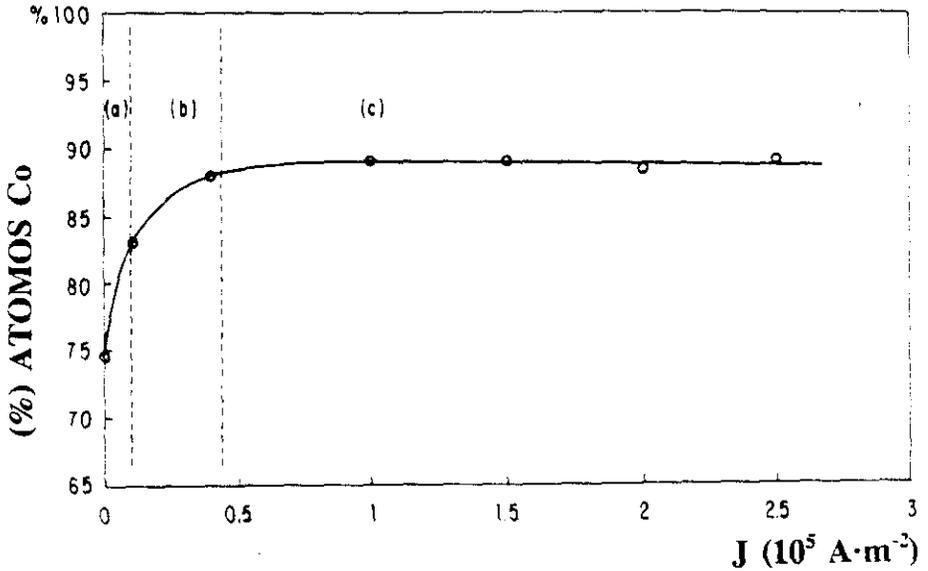


Figura 2: Porcentaje de cobalto en la composición de la aleación, en función de la densidad de corriente aplicada. Las tres regiones indicadas en la figura muestran el tipo de depósito obtenido: (a) crecimiento planar, (b) crecimiento dendrítico, y (c) crecimiento dendrítico con composición constante.

Los resultados indican que la concentración de Co en la aleación aumenta según se incrementa el valor de  $J$ , hasta que se produce la saturación en un valor del 12% de átomos de P cuando  $J \geq 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ .

Como muestra la figura, hay tres regiones con diferentes tipos de crecimiento electrolítico, dependiendo de la densidad de corriente aplicada:

- *Región (a)* Corresponde a bajos valores de  $J$  ( $0 < J \leq 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ) el crecimiento es *planar* y la concentración de Co *aumenta rápidamente* con  $J$ .
- *Región (b)* ( $10^4 < J \leq 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ) el crecimiento es *dendrítico compacto* y la concentración de Co *aumenta suavemente* con  $J$ .
- *Región (c)* ( $J \geq 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ) el crecimiento es *dendrítico abierto* y la concentración de Co *tiende a un valor constante* de  $(12 \pm 1)\%$  de átomos de P.

Es interesante destacar el cambio producido en la morfología del depósito para un valor cercano a  $J \geq 10^4 \text{ Am}^{-2}$  donde el crecimiento deja de ser planar y se convierte en dendrítico. Este cambio en la morfología lleva asociado un cambio en el rendimiento, ya que se pasa de un crecimiento de centenas de micras de material (en el caso planar) a varios milímetros en el caso de crecimiento dendrítico abierto ( $J \geq 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ).

Cuando el crecimiento comienza a ser mayoritariamente dendrítico, es posible calcular para cada valor de la  $J > 10^4 \text{ Am}^{-2}$  aplicada, el tiempo  $T_M$  necesario para obtener una cantidad de masa  $M$  dada, verificándose una relación inversamente proporcional entre la densidad de corriente aplicada y el tiempo de crecimiento ( $T_M \sim J^{-1}$ ). La velocidad típica de crecimiento en el caso de aplicar una  $J = 2 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$ , es de 0.5-1 mm/min. La figura 3, muestra la imagen de diversos depósitos obtenidos aplicando diferentes valores de la densidad de corriente. En dicha figura podemos apreciar los cambios de morfología que hemos descrito anteriormente.

### III Crecimiento Dendrítico del Co-P



*Figura 3: Imagen del crecimiento dendrítico de la aleación amorfa de  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  obtenido para  $J = 2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}$*

En cuanto a la variación de la composición de las muestras, variando los parámetros de obtención, podemos decir lo siguiente. Se produce un incremento de la proporción de fósforo en la aleación, en los siguientes casos: al disminuir la densidad de corriente aplicada (según se ha expuesto anteriormente en los resultados de la fig.2), al aumentar la temperatura a la que se realiza el proceso de deposición (hasta 90° C), disminuyendo el valor del pH (hasta 0.5), o aumentando la concentración inicial de ácido fosforoso en la disolución.

### 3.3.2 Análisis de Rayos-X y Calorimetría Diferencial

Los espectros de Rayos-X confirmaron el estado amorfo de todas las muestras obtenidas. El halo amorfo comienza sobre 40°, terminando sobre los 50°, estando típicamente centrado sobre los 45°. No se observan cambios significativos entre las distintas muestras.

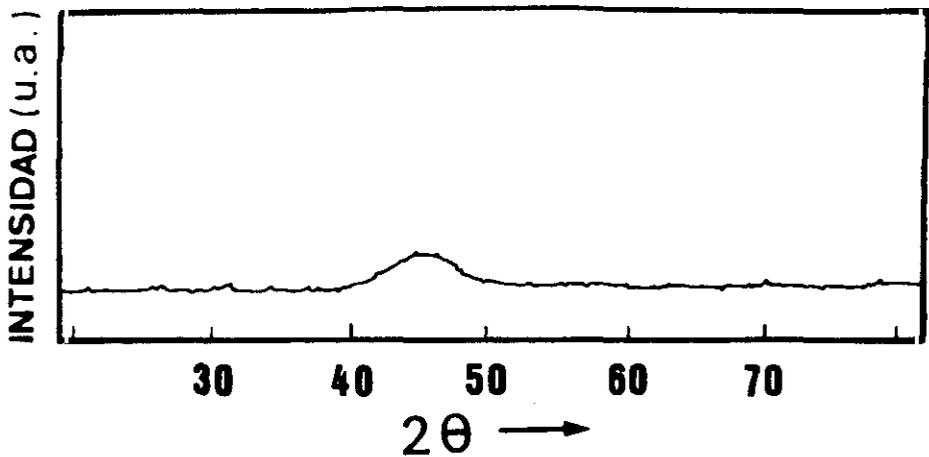


Figura 4: Diagrama de DRX de la aleación de Co-P obtenida por crecimiento dendrítico.

Se realizaron análisis de calorimetría diferencial de las muestras para diferentes valores de la densidad de corriente aplicada. Ver fig 5.

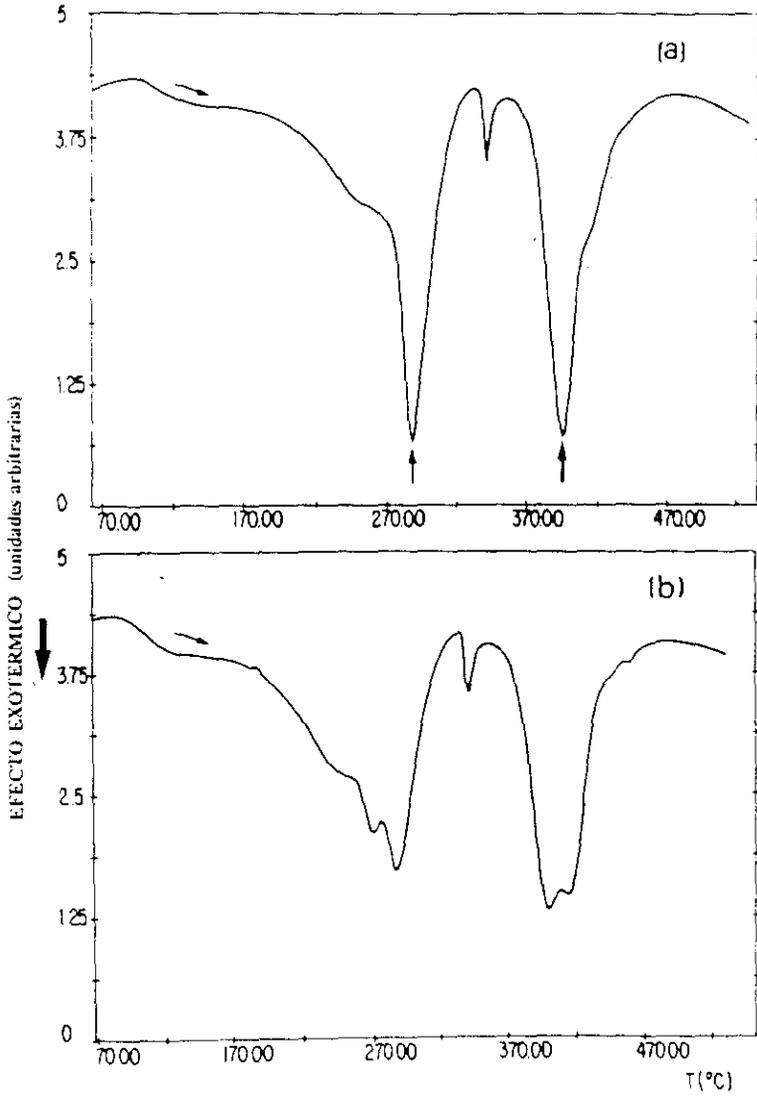


Figura 5: Diagrama de DSC de las aleaciones obtenidas para diversos valores de la densidad de corriente aplicada. a)  $J=10^2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  b)  $J=2\times 10^2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$

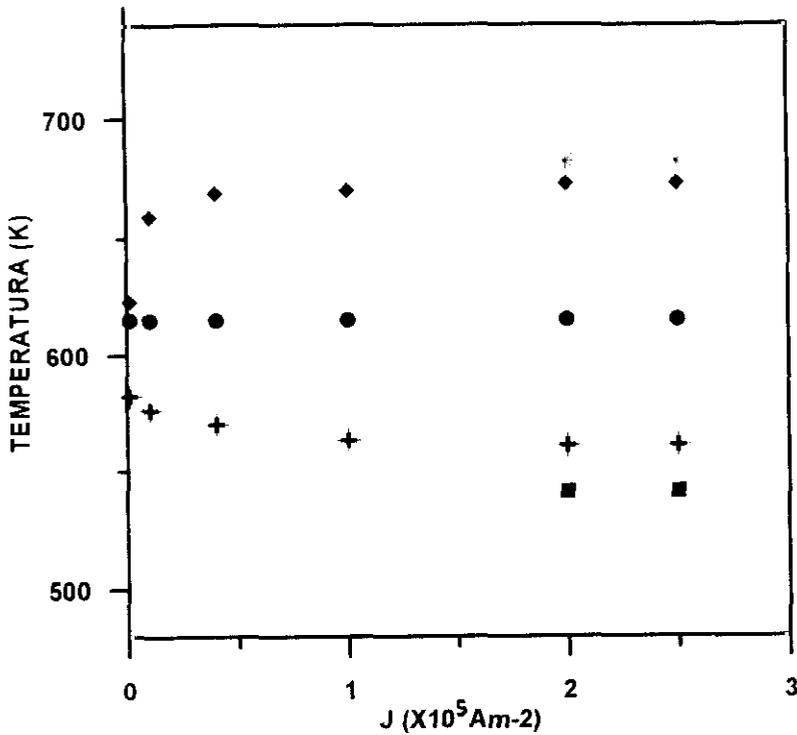


Figura 6: Evolución de las temperaturas de cristalización de los diferentes procesos con la densidad de corriente aplicada.

En la figura 6, se describen la evolución de las temperaturas de cristalización de los tres procesos, en función de la densidad de corriente aplicada. Los resultados reflejan los tres procesos de cristalización típicos de este tipo de aleaciones, representados por tres picos exotérmicos. Comenzando desde la temperatura más baja, el primer pico corresponde a la cristalización del Co hcp, el segundo a la del  $\text{Co}_2\text{P}$ , y el tercero a la transformación martensítica del Co hcp en Co fcc. Los resultados muestran que la posición del segundo pico permanece invariable para todas las muestras (615 K), mientras que el primer y tercer pico sufren un desplazamiento, aproximándose o separándose del segundo, dependiendo de la

densidad de corriente aplicada para obtener la muestra. Una vez alcanzado el régimen de saturación, los picos primero y tercero aparecen a las temperaturas de 563 K y 673 K para las muestras obtenidas a  $J=1.5 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$ . Para las muestras obtenidas a  $J=2 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$ , se observa el fenómeno mostrado en la fig. 5; el desdoblamiento de los picos primero y tercero. Estas pequeñas desviaciones pueden ser atribuidas a diferencias estructurales entre los depósitos que no son apreciadas por los análisis de Rayos-X o las medidas magnéticas. La tabla 1, resume los datos concernientes al primer y tercer proceso de cristalización de estas aleaciones. El valor medio de la energía de activación para el primer proceso es de 1.93 eV, y para el segundo de 1.95 eV. Estos dos valores son muy próximos así como las temperaturas de cristalización, por lo que no es de extrañar que las fases cristalinas asociadas a dichos procesos aparezcan casi siempre unidas.

Composición P (at. %)	$T_{\text{cri}}^1$ (K)	$E^1$ (eV)	$T_{\text{cri}}^3$ (K)	$E^3$ (eV)
25	582	1.8	623	1.9
17	576	2.3	659	1.9
13	570	1.8	669	2.0
12	563	1.8	673	2.0

Tabla 1.

Resumen de los datos correspondientes a las temperaturas de cristalización y energías de activación del primer y tercer proceso de cristalización de las aleaciones de Co-P obtenidas para diversos valores de la composición. Los datos marcados con (1) corresponden al primer proceso y con (3) al tercero.

### 3.3.3 Medidas Magnéticas

Primeramente el material fue reducido a polvo en un molino axial, hasta obtener un tamaño medio de grano de  $\sim 100 \mu\text{m}$  (medido con un microscopio metalográfico). La Fig. 7 muestra los ciclos de histéresis del material producido a  $J=2 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$  a) antes y b) después de un tratamiento térmico a 973 K, ya cristalizada, en la que se aprecia un aumento del valor del campo coercitivo que pasa a ser de 113 Oe.

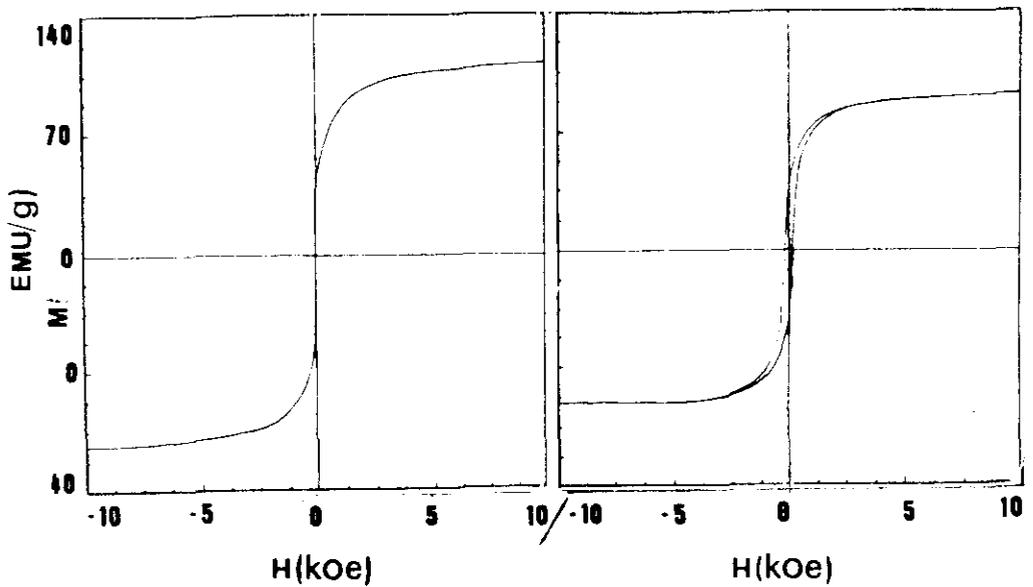


Figura 7: Ciclos M-H de la muestra obtenida con  $J=2 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$ , a) Sin tratar térmicamente b) Tratada a 973 K.

En la Fig. 8, se muestra la variación del valor de la imanación de saturación con la composición en muestras obtenidas para diferentes valores de la composición en muestras obtenidas para crecimiento dendrítico y planar. En dicha figura podemos apreciar que el comportamiento de los dos tipos de aleaciones es absolutamente similar. En esta región del valor de la composición de la aleación, vemos que el valor de la imanación de saturación tiene una dependencia casi lineal con la composición. Dicha dependencia es similar para las muestras amorfas, obtenidas mediante crecimiento dendrítico y planar, dependiendo exclusivamente del valor de la composición.

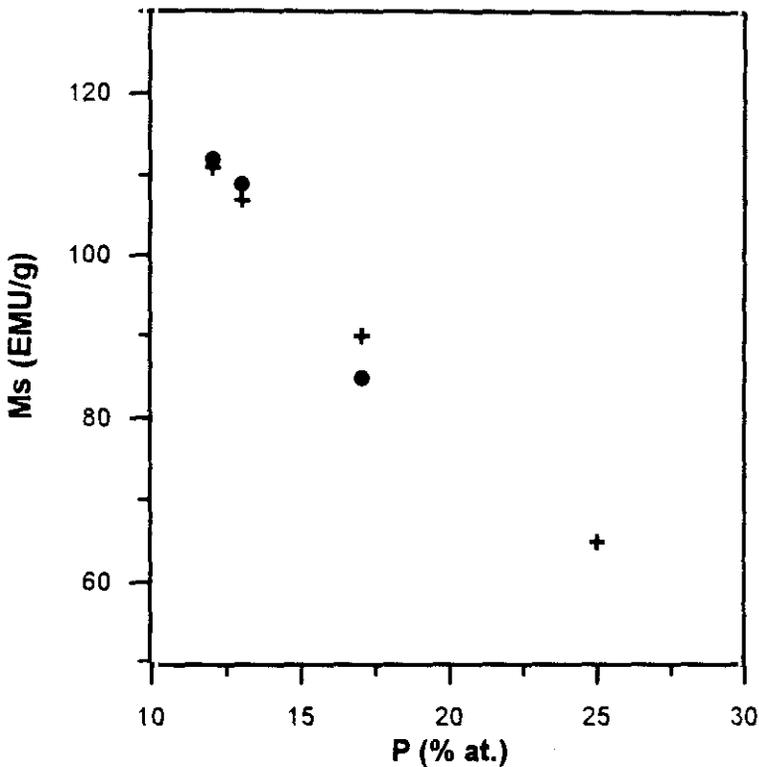


Figura 8: Variación del valor de la Imanación de Saturación con la composición. Los puntos marcados con (+) corresponden a las muestras con crecimiento planar y con (●) a las muestras con crecimiento dendrítico.

### 3.4 Discusión

En la fig. 2, se mostraba la variación de la composición y morfología de las aleaciones obtenidas en función de la densidad de corriente aplicada. El hecho de que se alcance un valor constante de la composición de la aleación, una vez alcanzado el régimen de crecimiento dendrítico, para un amplio margen de densidades de corriente aplicadas, es uno de los resultados más importante desde el punto de vista de las aplicaciones. Es interesante el resaltar que se verificó la homogeneidad en la composición de las muestras, aún en el caso de producirse fuertes variaciones en la densidad de corriente aplicada. Dichas variaciones podrían ocurrir debido a que el crecimiento dendrítico de la muestra trae consigo una variación de la superficie del depósito según va aumentando el espesor del mismo; por ello aunque la *intensidad* de corriente aplicada sea perfectamente estable, la *densidad* de corriente real puede cambiar debido a la continua variación de la superficie de la muestra. Para confirmar este punto, se analizó la composición de diferentes muestras obtenidas para un determinado valor de  $J$  ( $J=2 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$ ) y diferentes tiempos de depósito (10,20,30,40 y 60 min.). Las muestras tenían exactamente la misma composición,  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  teniendo en cuenta el error del método analítico empleado ( $\pm 1\%$ ).

La homogeneidad de la composición podría llegar a ser un factor restrictivo ya que condiciona la obtención de la aleación, para una composición dada (12% de átomos de P). Sin embargo, el alto contenido en Co de la misma le proporciona interesantes características desde el punto de vista magnético, como puede ser el alto valor de la imanación de saturación (112 EMU/g). De todas formas hemos comprobado que es posible aumentar la proporción de P en la aleación variando ligeramente la composición del baño electrolítico, añadiendo pequeñas cantidades del ácido  $\text{PO}_3\text{H}_3$  que proporciona los iones de fósforo que se reducen en el cátodo. En nuestro caso el incremento de un 10 mol% de  $\text{PO}_3\text{H}_3$  para densidades de corriente  $J \geq 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ , permitió obtener depósitos con 13% de átomos de P. También es posible incrementar la proporción de fósforo en la

aleación incrementando la temperatura a la que se produce el proceso de obtención o disminuyendo el valor del pH.

El cambio de la morfología en función de la densidad de corriente aplicada que hemos visto en las figuras 2 y 3, se puede explicar teniendo en cuenta que desde el punto de vista energético, deja de ser favorable el crecimiento en el plano y pasa a serlo el dendrítico. En nuestro caso el paso de un tipo de crecimiento a otro sucede para valores de  $J \geq 10^4 \text{ Am}^{-2}$ . La dendrita se nuclea en cualquier punto del depósito donde se desarrolle una pequeña imperfección o protuberancia (Ver figura 9). Ese punto tiene mayor densidad de líneas de corriente que el resto, por lo que la aleación tenderá a depositarse en esa zona, promoviéndose el crecimiento dendrítico. Una vez alcanzado el régimen de crecimiento dendrítico a lo largo de todo el electrodo, al aplicar densidades de corriente cada vez mayores, el depósito tiende a crecer por las zonas en forma de punta, donde la densidad de corriente se hace máxima, produciéndose entonces una morfología cada vez más abierta. Esto explica de forma cualitativa, los cambios sufridos en la morfología del depósito.

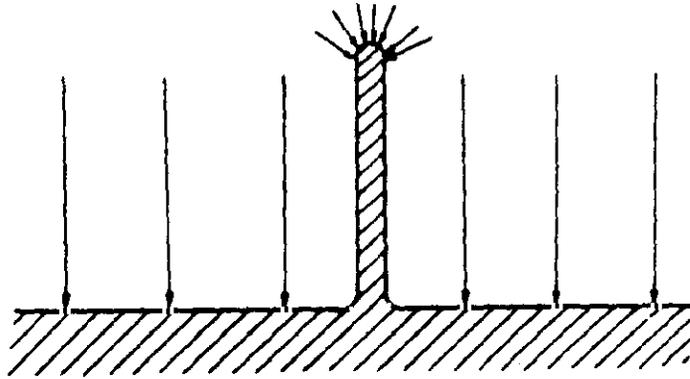


Figura 9: Proceso de nucleación y desarrollo del crecimiento dendrítico.

Las muestras crecidas a bajas densidades de corriente se obtienen para tiempos del orden de unos quince minutos, ya que al intentar crecerlas para tiempos mayores aparecen los problemas que se comentaron en la introducción. Estas consisten en que la muestra se vuelve inhomogénea, el crecimiento tiende a ser columnar, el depósito se oscurece y en los bordes del depósito se producen crecimientos dendríticos inhomogéneos que terminan absorbiendo la mayor parte de la densidad de corriente aplicada. Por todo ello el rendimiento es muy bajo. Sin embargo cuando el crecimiento comienza a ser mayoritariamente dendrítico, calculamos para cada valor de la  $J > 10^3 \text{ Am}^{-2}$  aplicada, el tiempo  $T_M$  necesario para obtener una cantidad de masa  $M$  dada, teniendo en cuenta la relación inversamente proporcional que existe entre la densidad de corriente aplicada y el tiempo de crecimiento ( $T_M \sim J^{-1}$ ). Como a partir de un determinado valor de la densidad de corriente aplicada ( $J \geq 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ) las aleaciones que se obtienen son esencialmente homogéneas en composición [(12 ± 1)% de átomos de P], al aplicar densidades de corriente más altas, obtenemos *la misma cantidad de aleación en menos tiempo*.

En el caso del crecimiento planar, es prácticamente imposible obtener depósitos de espesores superiores a las 200  $\mu\text{m}$  (debido a las razones que hemos comentado anteriormente) y el depósito queda fuertemente cementado al sustrato. En el caso del crecimiento dendrítico, se obtienen depósitos homogéneos para  $J > 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$  alcanzándose espesores mayores de 5mm. Cuando se aplican los valores más altos de  $J$  la eficacia electrofítica es máxima, obteniéndose los más altos rangos de producción. Por ejemplo, si se utiliza el mínimo valor de  $J$  necesario para que el crecimiento sea dendrítico homogéneo en composición ( $J > 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ), los rangos de producción del crecimiento dendrítico son 10 veces mayores que en el crecimiento planar (obteniéndose ambas muestras en el mismo intervalo de tiempo). Más aún, las dendritas pueden ser separadas fácilmente del sustrato mediante una pequeña acción mecánica, sin necesidad de detener el proceso de obtención. De esta forma, se pueden obtener cantidades ilimitadas de aleación sin detener el proceso.

La naturaleza amorfa de estas aleaciones ha sido verificada mediante las medidas de DRX, DSC y magnéticas. Dichas medidas indican que algunas de las propiedades fundamentales de las muestras, como su temperatura y productos de cristalización y las propiedades magnéticas, parecen depender más de la composición de la muestra que del rango de densidades de corriente aplicada para su obtención. Las pequeñas variaciones detectadas en los análisis de calorimetría diferencial para muestras de la misma composición, obtenidas con diferentes  $J$ , pueden reflejar probablemente diferencias estructurales en el orden de corto o medio alcance de los depósitos amorfos, que no parecen afectar al resto de sus propiedades.

En cuanto a las medidas magnéticas, los resultados obtenidos indican que las muestras amorfas, obtenidas mediante crecimiento dendrítico, presentan un comportamiento magnético similar al de los depósitos crecidos por crecimiento planar, con la misma composición. Las muestras amorfas son magnéticamente blandas y la imanación de saturación varía linealmente con la concentración de cobalto, siendo de 112 EMU/g para las aleaciones de  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ .

### 3.5 Conclusiones

Es posible obtener aleaciones amorfas de Co-P mediante crecimiento dendrítico en un sustrato de Cu mediante electrodeposición. Este método presenta grandes ventajas respecto a otros métodos convencionales de producir aleaciones amorfas de CoP por crecimiento planar:

1. La composición de la aleación tiende a saturarse en un valor de 88% de átomos de Co para densidades de corriente aplicadas  $J > 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ .
2. Es posible producir depósitos homogéneos de un espesor de milímetros frente al máximo espesor homogéneo obtenido por crecimiento planar de unas centenas de micras.

3. Cuando el crecimiento comienza a ser mayoritariamente dendrítico, ( $J > 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ), el tiempo  $T_M$  necesario para obtener una cantidad de masa  $M$  dada, varía de forma inversamente proporcional a la densidad de corriente aplicada ( $T_M \sim J^{-1}$ ). Por ello alcanzado el valor de saturación ( $J > 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ) es posible obtener mayor cantidad de masa en menos tiempo eligiendo de forma adecuada el valor de  $J$ . La aleación puede ser producida a un rango al menos 10 veces mayor que el producido por crecimiento planar.
4. Los depósitos pueden ser separados del sustrato por métodos mecánicos, sin necesidad de interrumpir el proceso de obtención.
5. Las medidas magnéticas indican que son materiales magnéticos blandos similares a los obtenidos por crecimiento planar de la misma composición. En concreto para la aleación de  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ , el valor de la imanación de saturación es de 112 EMU/g.

Todas estas ventajas podrían hacer posible la implementación de este método de obtención a nivel industrial.

### 3.6 Referencias

1. J. M. Riveiro y M. J. Bernal, *J. of Non-Cryst. Solid*, **160**, 18, (1993)
2. G. E. Fish, *Proceed. of the IEEE, Special Issue on Magn.*, **78**, 947, (1990)
3. A. Brenner and G. Riddell, *Res. Nat. Bur. Stand.*, **39**, 385, (1947)
4. A. Brenner, D.E. Couch and E.K. Williams, *J. Nat. Stand*, **44**, 109, (1950)
5. B. G. Bagley y D. Turnbull, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **10**, 1101, (1965)
6. D. Pan y Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **45**, 1406, (1974)
7. G. S. Cargill y R. W. Cochrane, *J. Phys. (Paris)*, **35**, C4-269, (1974)
8. R. A. Baartman, B. Heinrich y J. F. Cochran, *J. Appl. Phys.*, **50**, 7674, (1979)

9. G. Dietz y K. Klettl, *J. Magn. Magn. Mater.*, **8**, 57, (1978)
10. G. Dietz, H. Bestgen y G. Goodlewsky, *J. Magn. Magn. Mater.*, **13**, 71, (1979)
11. J.M. Riveiro and G. Rivero, *IEEE Trans. Magn.*, *MAG-17*, 3082, (1981)
12. K. Hüller, M. Sydow y G. Dietz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **53**, 269; (1985)
13. R. Gontarz, J. Baszynski y J. Kowalewska, *J. Magn. Magn. Mater.*, **41**, 179, (1984)
14. L. Lanotte y Flavio Porreca, *Magnetic Properties of Amorphous Metals (Elsevier Science Publishers B. V.)*, 129, (1987)
15. F. L. Cumbreira, C. F. Conde, M. Millán, A. Conde, R. Marquez, *J. of Mat. Sci. Let.*, **4**, 43, (1985)
16. K. Hüller, G. Dietz, R. Hausmann y K. Kölpin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **53**, 103, (1985)
17. I. B. Puchalska y J. F. Sadoc, *J. Appl. Phys.*, **47**, 333, (1976)
18. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys (Academic Press, New York)*, 465, (1963).
19. J.M. Riveiro, *IEEE Trans. Magn.*, *MAG-22*, 1349, (1986)
20. J. O'M Bockris, *Electroquímica Moderna*, Ed. Reverté S.A., **2**, 1283, (1978)
21. Y. Sawada y H. Hyosu, *Physica D*, **38**, 299, (1989)
22. A. Sánchez, M. J. Bernal y J- M. Riveiro, *Phys. Rev. E*, **50**, R2427, (1994)
23. D. C. Abbott, G. E. Emsden y J. Harris, *Analyst*, **88**, 814, (1963)

## Capítulo 4

# Modelo Teórico. MBDLA

El objeto de este capítulo es el estudio teórico del crecimiento dendrítico de las aleaciones amorfas de Co-P, obtenidas mediante electrolisis, mediante un modelo de crecimiento que sea consistente con los resultados experimentales que se han descrito en el capítulo anterior. El interés de este estudio radica en intentar explicar los procesos fisico-químicos más relevantes que intervienen en el crecimiento, así como las variables que lo controlan, con el fin de optimizar el proceso experimental. Para cumplir este objetivo, se ha propuesto un modelo teórico de agregación, en base al cual, se ha desarrollado un algoritmo computacional, capaz de simular el proceso de crecimiento. Dicho modelo fenomenológico está basado en las teorías de la dinámica de sistemas no lineales, para situaciones alejadas del equilibrio. La comparación entre los resultados obtenidos mediante la simulación y los experimentos indican que el modelo reproduce fielmente de forma *cuantitativa*, la dependencia de la composición, la morfología y el tiempo de crecimiento en función de la densidad de corriente aplicada [1-2]. Así mismo, dicho modelo es capaz de predecir nuevos efectos del proceso de deposición y podría ser aplicado al estudio teórico de otros sistemas.

## 4.1 Introducción

### 4.1.1 La Geometría Fractal

Hay en la naturaleza diversos tipos de objetos, que podemos clasificar de muy diferentes maneras, dependiendo del criterio que establezcamos. Un posible criterio sería el del *grado de orden o desorden* que podamos determinar en dichos objetos. La estructura interna de los cristales, por ejemplo, presenta una apariencia ordenada y repetitiva en el espacio, que puede ser descrita o estudiada mediante la geometría clásica euclídea. Hay, sin embargo, otro tipo de objetos, cuya *morfología aparentemente caótica o desordenada, se repite a cualquier escala*, no pudiendo ser medida mediante la geometría convencional. Por citar algunos ejemplos, de muy diversa naturaleza, mencionaremos las dendritas de las neuronas, las ramificaciones de los bronquios, los fiordos noruegos, las rías gallegas, los copos de nieve depositados en las ventanas, el crecimiento de las colonias de bacterias, los depósitos electroquímicos, los relámpagos en las noches de tormenta, etc. Fué en el siglo XX cuando Benoit B. Mandelbrot, del Centro de Investigación Watson de IBM, ideó un nuevo concepto de geometría capaz de caracterizar esos objetos. Dicha geometría relaciona conceptos matemáticos tan diversos como la dimensión "Hausdorff" (concepto desarrollado por dicho autor en 1920), funciones continuas no derivables en ningún punto (H. Lebesgue y K. Weierstrass, finales del siglo XIX), el conjunto de los números reales de medida nula (G. Cantor, siglo XIX), y elementos que tienen una dimensión infinita, dependiendo de la escala con que se mida (L.F. Richardson, 1961). La publicación en el año 1975 del ensayo *Les objets fractals: forme, hasard et dimension*, inauguró una nueva época en la historia de la Física, aunque como es habitual, no fué bien recibido por la comunidad científica en su momento. El libro publicado por Mandelbrot en 1982 *The fractal geometry of Nature*, es actualmente el libro más citado en Física y los artículos publicados al respecto desde entonces se cuentan por millares.

Un fractal, cual fué inicialmente concebido por Maldebroit, consta de fragmentos geométricos de orientación y tamaño variable, pero de aspecto similar. El hecho más destacable es que los detalles de un fractal a cualquier escala, son semejantes (aunque no necesariamente idénticos) a los de la estructura visible. Esta invariancia frente a cambios de escala, es una propiedad de simetría respecto a dilataciones o contracciones, también llamadas *homotecias*. Todos los fractales poseen esta propiedad interna de parecerse a sí mismos, propiedad que recibe el nombre de *sibisemejanza*. Otra importante propiedad común a los objetos fractales es que, al aumentar su tamaño, disminuye su densidad.

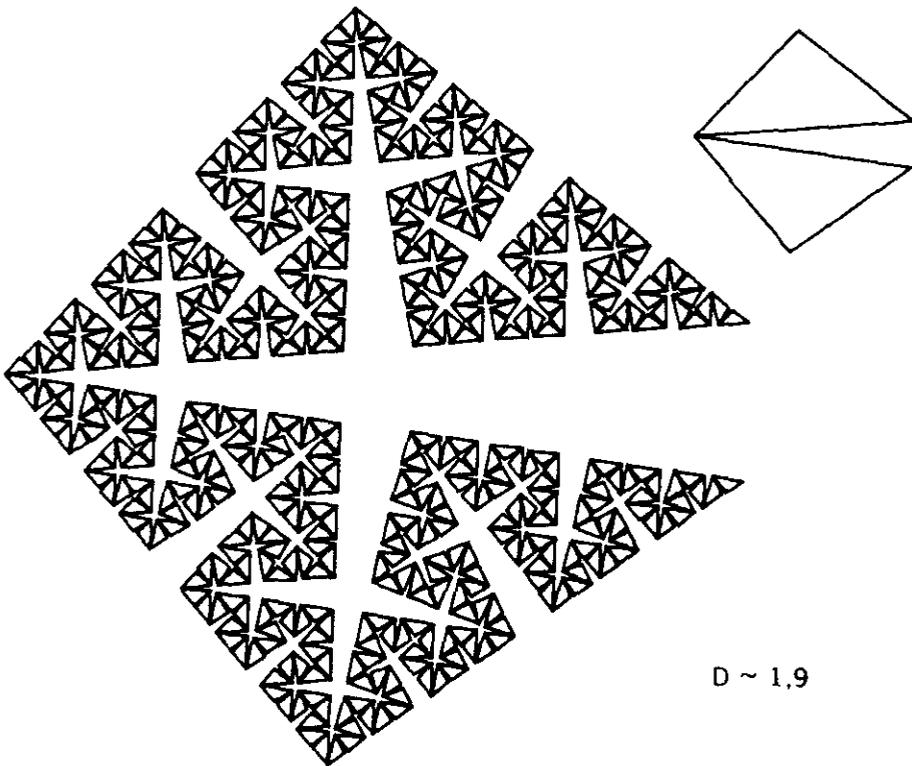


Fig. 1: Determinación de la Dimensión Fractal

Dado que un fractal está compuesto por estructuras similares de "grano" cada vez más fino, su longitud no está taxativamente definida. Cuando se quiere medir la longitud de una línea fractal con una determinada regla, algunos detalles serán siempre más finos de lo que la regla tiene posibilidad de medir. Así, pues, conforme aumenta la resolución del instrumento de medida, va creciendo también la "longitud" fractal. Realmente, la noción de longitud carece de significado en el caso de los fractales. Por ello, los matemáticos idearon un número, al que llamaron *dimensión*, para cuantificar de qué modo llena el espacio un fractal. El concepto de dimensión que nos es familiar se aplica a los objetos de la geometría clásica, euclídea. Las rectas tienen dimensión uno, los círculos son de dimensión dos y las esferas lo son de tres. Pero los fractales tienen dimensión no entera (fraccionaria). Mientras que una línea euclídea lisa llena exacta y precisamente un espacio unidimensional, una línea fractal se extiende en un espacio bidimensional. En consecuencia, una línea fractal -la de la costa, por ejemplo- tiene dimensión comprendida entre uno y dos. Análogamente, una superficie fractal -una montaña, verbigracia- tiene dimensión intermedia entre dos y tres. Cuanto mayor es la dimensión de un objeto fractal, tanto mayor es la probabilidad de que una región del espacio contenga una porción del objeto fractal.

En la década de los ochenta se desarrolló una ingente labor destinada a la caracterización y estudio de objetos fractales de muy diversa naturaleza, encaminada especialmente a la determinación de la dimensión fractal de dichos objetos. Como ejemplo citaremos algunos trabajos puramente experimentales en los que se estudian las condiciones experimentales bajo las que se producen dichos objetos [5-9], otros esencialmente teóricos [10-12], y finalmente algunos que comparan resultados experimentales y teóricos [13-16]. Otros estudios tuvieron el objetivo de intentar comprender los mecanismos físicos que daban lugar a la formación de dichos objetos. Para ello, se emplearon como herramientas de trabajo, la Física Estadística y la Dinámica de Sistemas no Lineales. En la sección siguiente, explicaremos como se aplican dichas ciencias al estudio de estos fenómenos.

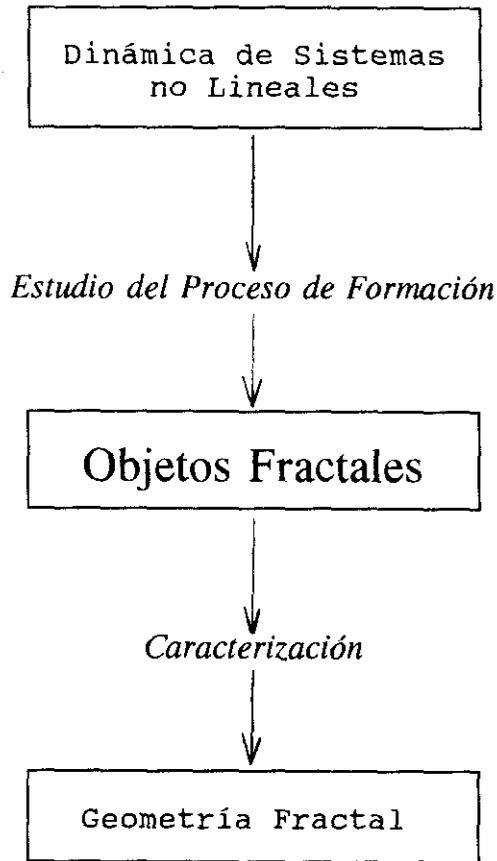


Fig. 2: Principales Líneas de Estudio de los Objetos Fractales.

#### 4.1.2 Fractales y Sistemas Dinámicos no Lineales

Los fractales y el caos son materias asociadas con la física estadística y más en concreto con la *dinámica de los sistemas no lineales*, es decir, de sistemas que no responden a los estímulos en proporción directa. La teoría de sistemas dinámicos no lineales ayuda a comprender el fenómeno de las epidemias, la cinética de ciertas reacciones químicas o los cambios meteorológicos. En ciertas circunstancias, sistemas determinísticos no lineales -los que poseen sólo unos pocos elementos simples- se comportan erráticamente, entrando en un estado llamado caos. No hemos de confundir el caos determinístico de la dinámica no lineal, con el caos que el diccionario define como aleatoriedad o desorganización completa. El caos no lineal alude a la aleatoriedad de clase restringida, una aleatoriedad que, llamativamente, podríamos asociar con la geometría fractal.

Las estructuras fractales son, a menudo, vestigios o residuos producidos por los sistemas dinámicos no lineales. Cada vez que un proceso caótico ha dado forma a un ambiente (sea la costa, la atmósfera o una falla geológica) es verosímil que haya dejado en pos de sí estructuras fractales (sea el contorno del litoral, las nubes o las formaciones rocosas). No obstante, la matemática de los fractales se desarrolló con independencia de la dinámica no lineal, y ni siquiera en nuestros días se encuentran plenamente establecidas las conexiones entre una y otra disciplinas. A pesar de ello, el desarrollo de las mismas ha sido paralelo, y se puede decir que confluyen en el objeto de estudio (Ver fig. 2). La Dinámica de los Sistemas no Lineales (DSNL) estudia los mecanismos físicos que controlan el proceso de formación de los objetos fractaliformes que a su vez, pueden ser estudiados y caracterizados por la geometría fractal. El desarrollo de la DSNL se ha llevado a cabo mediante dos vías paralelas: los *estudios analíticos* y los *modelos fenomenológicos* (Ver fig. 3).

Mediante el método de estudio analítico, se intenta formular y resolver las ecuaciones y condiciones de contorno que rigen el fenómeno físico. El gran inconveniente que presenta este método de trabajo es que en muchas ocasiones no

se conocen a ciencia cierta las leyes físicas que gobiernan el proceso; y en otras, que las ecuaciones formuladas son muy difíciles de resolver. Como ejemplos de este tipo de estudios podemos citar las referencias [17-23].

La segunda línea de estudio se basa en plantear un modelo fenomenológico del movimiento individual de cada partícula del sistema, al que se le imponen unas condiciones de contorno. De esta forma se simula el movimiento de un número de partículas lo suficientemente alto para que se considere representativo de todo el sistema, y se globalizan los resultados de forma estadística [24].

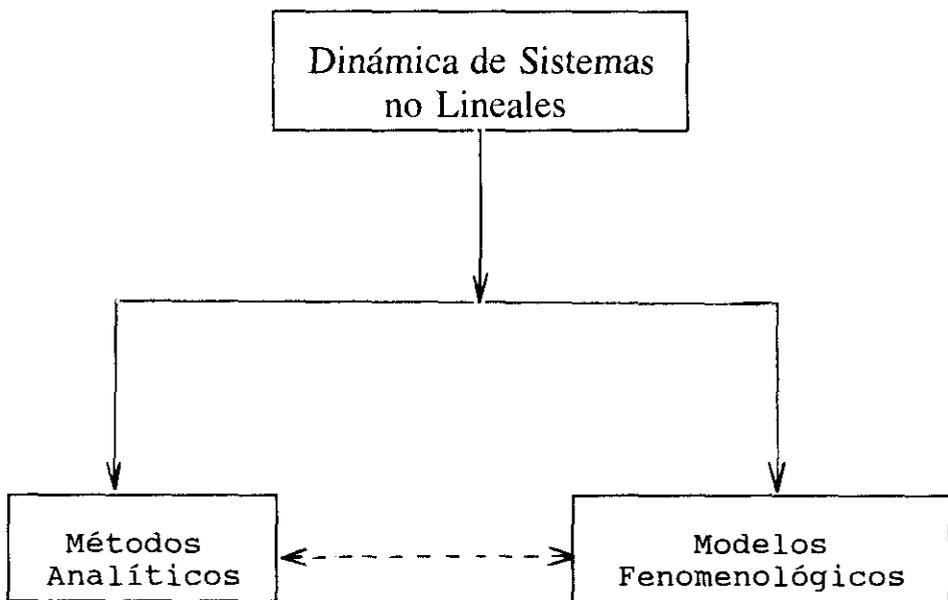


Fig. 3: Líneas de Estudio de la Dinámica de los Sistemas no Lineales

Ambos métodos de estudio se han visto favorecidos por el desarrollo de los sistemas informáticos, que pueden trabajar con una gran cantidad de datos a gran velocidad. En el primer caso, una vez formuladas las ecuaciones, se intentan resolver probando soluciones de forma iterativa. En el segundo, se simula el movimiento de un gran número de partículas mediante un algoritmo específico para hacer simulaciones por ordenador, pudiéndose obtener como resultados, por ejemplo, la imagen del agregado crecido por dicho método, su composición o el tiempo de crecimiento.

Es importante destacar que los resultados obtenidos mediante las dos vías de estudio son en muchos casos, meras aproximaciones al problema real, que se ven continuamente mejoradas, mediante el desarrollo de nuevas herramientas de trabajo, así como por la aparición de nuevos modelos cada vez más perfeccionados.

#### **4.1.3 Modelización de los Procesos de Agregación Alejados del Equilibrio**

Son muchas las formas en que pueden crecer los objetos de la naturaleza. Un cristal perfecto por ejemplo, crece en las proximidades del equilibrio hasta llegar al estado correspondiente a la estructura más estable. Cuando una molécula va a engrosar el cristal en crecimiento, por lo general tiene que explorar y ensayar muchos posibles alojamientos antes de quedar finalmente fijada en un lugar favorable. Un cristal en equilibrio se va formando lentamente, y durante él está sujeto a continuas redistribuciones y recolocaciones de sus átomos o moléculas. Sin embargo, la mayoría de los procesos de crecimiento se producen en relativamente cortos periodos de tiempo. La totalidad de la vida biológica pongamos por caso, está fuera del punto de equilibrio. Los fractales y otros tipos de agregados crecen en regiones muy alejadas del equilibrio [24-26].

El proceso de formación de objetos macroscópicos está relacionado con el comportamiento a grandes escalas; en estas, los detalles particulares se difuminan y desaparecen, como resultado de las sucesivas operaciones de promediación,

independientemente de muchos de los detalles que hayan intervenido en la formación del mismo. En consecuencia, modelos sencillos que eliminen gran parte de las complejidades de un sistema real deberían, a pesar de todo, describir correctamente las propiedades del proceso de formación del objeto macroscópico. Los modelos fenomenológicos, por tanto, tienen el objetivo de tratar de simular de una forma sencilla, el movimiento de las partículas de un sistema encaminado al proceso de formación de un objeto.

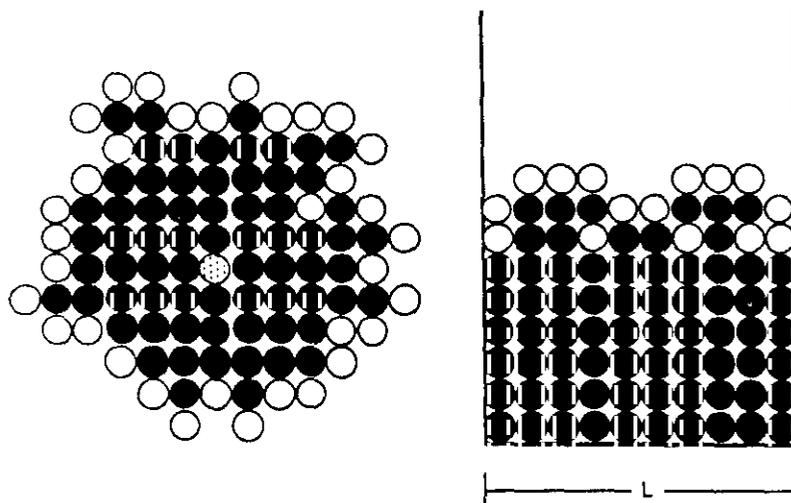
Para ello, se realiza una primera aproximación que consiste en considerar el fenómeno de crecimiento como un proceso de *agregación*. Dicho proceso consiste en hacer crecer un cúmulo a base de ir añadiendo *partículas* una por una, y de tal forma que cuando una partícula entra en contacto con el objeto en crecimiento queda adherida a él y ya no ensaya ningún otro emplazamiento. Es un ejemplo extremo de proceso no equilibrado, por que en él no se produce redistribución ni recolocación alguna; corresponde a las situaciones físicas reales en las que *la velocidad de crecimiento supera enormemente a la velocidad de relajación*. Los distintos modelos de agregación se basan en variaciones y complicaciones de este sencillo modelo inicial, variando el camino recorrido por las partículas antes de su agregación, o bien, ensayando posiciones próximas al agregado antes de la adhesión final. Todos los modelos tienen una serie de características en común:

- a) Los cúmulos crecidos mediante ellos dependen determinadamente de las fluctuaciones en el flujo incidente. Esto trae como consecuencia que los agregados tengan una forma irregular y a menudo propiedades de escala.
- b) Los modelos se corresponden a la realidad física que pretenden describir, a pesar de que la agregación sea una burda aproximación. Esto sucede cuando la velocidad de crecimiento domina a la de relajación.
- c) Los modelos se basan en algoritmos computacionales, y serían muy difíciles de analizar por los métodos tradicionales de la física teórica.

A continuación describiremos brevemente los modelos relacionados con nuestro estudio más significativos, por orden cronológico, ya que coincide con el grado de complejidad de los mismos. Comenzamos por el modelo de Eden, siguiendo por el Balístico, a continuación el de Agregación Limitada por Difusión (DLA) y algunas de sus variantes más interesantes, el DLA con reducción de ruido y el DLA multipartícula.

### Modelo de Eden

El primero de los modelos que vamos a describir, se debe a Eden (1961) [27] y se aplicó al crecimiento de las colonias de bacterias. El proceso de simulación se basa en imaginar una red con una posición ocupada por una "partícula" (en este caso la partícula es un colonia de bacterias), se sitúa entonces una nueva partícula en cualquiera de los lugares adyacentes con igual probabilidad. La siguiente partícula se sitúa en cualquier posición del perímetro del agregado, y así sucesivamente. El resultado de muchas secuencias de crecimiento es un cúmulo redondeado que tiene un perímetro rugoso con aristas (Ver figura 4). Otro tipo de geometría de crecimiento que se estudia frecuentemente, es el rectangular sobre un sustrato de longitud  $L$ , al que se le aplican condiciones de contorno periódicas en los extremos. En este caso el agregado crece perpendicularmente al sustrato y es la superficie superior del mismo la que muestra una apariencia desigual o rugosa (Ver fig. 4). El primer caso se denomina *agregación* y el segundo *deposición*. En este proceso, se simula la reproducción de la colonia de partículas, por lo que no hay efectos de difusión. A pesar de su simplicidad, este modelo no ha podido ser todavía resuelto de forma analítica. Los agregados crecidos mediante este modelo *no son fractales* a pesar de su apariencia porosa y aleatoria, pero su superficie presenta curvas autosemejantes, como demostraron los estudios realizados por Jullien y Botet en 1985 [28].

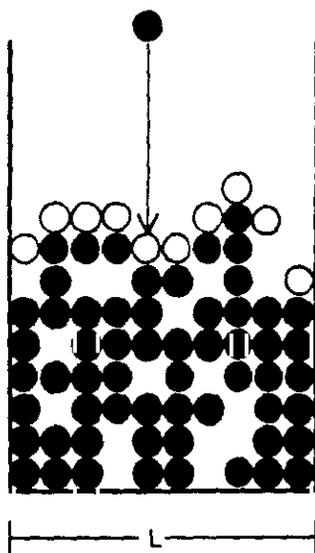


*Figura 4: Crecimientos obtenidos aplicando el modelo de Eden para las geometrías de "agregación" y " deposición" respectivamente. Los círculos blancos representan las posiciones por donde puede producirse el crecimiento en la siguiente secuencia del proceso.*

### Modelo Balístico

Este modelo fue desarrollado por Leamy y sus colaboradores en 1980 [29], con objeto de explicar el crecimiento de películas delgadas mediante el método de deposición de vapor. En este proceso hay, por ejemplo, un elemento calefactor sublimador generador de las "partículas", que van cayendo por efecto de su propio peso sobre un sustrato sobre el que se adhieren, y así sucesivamente, engrosando de esta forma la película. El modelo de deposición que simula este

proceso es el siguiente; se supone que la fuente generadora de las partículas se encuentra lo suficientemente alejada del sustrato, y cada partícula va avanzando hacia él *en línea recta*, en cada secuencia del proceso, hasta adherirse al depósito. De nuevo el agregado así crecido presenta una superficie rugosa y su geometría coincide con la obtenida de forma real (ver fig. 5). Los agregados crecidos mediante este modelo tampoco son fractales, pero conservan propiedades de escala a nivel superficial como en el modelo de Eden, según comprobaron Family y Vicsek en 1985 [30].



*Figura 5: Crecimiento Balístico para la geometría de deposición. Los círculos blancos representan las posiciones por donde puede producirse el crecimiento en la siguiente secuencia del proceso. Hay que destacar que los huecos blancos que se encuentran en el interior del agregado han sido apantallados y no podrán ser ocupados en posteriores secuencias del crecimiento.*

**Modelo de Agregación Limitada por Difusión (DLA)**

En el modelo de deposición Balística, las partículas se aproximaban al agregado en línea recta. Sin embargo, en la naturaleza existen una gran variedad de fenómenos de naturaleza muy distinta, en los que se produce la formación de agregados mediante procesos en los que tiene lugar la difusión de partículas, como pueden ser la deposición electroquímica, el crecimiento de algunos cristales, fenómenos de ruptura dieléctrica y ciertas disoluciones químicas [14,16,25]. En estos casos, el crecimiento está controlado por la forma en que se aproximan las partículas al agregado, después de diferentes secuencias de *movimiento aleatorio*, antes de adherirse a él. En estos procesos de agregación se dice que el *crecimiento está controlado por la difusión*. Un modelo adecuado para estos casos fue introducido por Witten y Sander en 1981 [31-32] y se denomina Agregación Limitada por Difusión (DLA). El algoritmo de simulación para la geometría de agregación es el siguiente: Partimos de una partícula semilla, fija en un punto del plano. Desde el exterior de un círculo de radio muy grande, se suelta otra partícula, que va desplazándose por el plano aleatoriamente, en *movimiento browniano*. Cuando en algún momento su vagabundeo la lleve a colisionar con la semilla, se adhiere a ella y quedando fija desde ese instante en ese punto; a continuación se libera una nueva partícula, y así sucesivamente (Ver fig. 6). El proceso se detiene, bien después de que se hayan crecido un cierto número de partículas, o cuando el agregado resultante alcanza un cierto tamaño. La estructura que crece de esta manera es muy parecida a la que se encuentra experimentalmente en los casos citados en el párrafo anterior (Ver fig. 7)

La importancia del DLA no estriba sólo en que la apariencia general de los agregados crecidos por este método sea parecida a la real, sino en que pone de manifiesto una relación entre estos fractales y su proceso de crecimiento. Si se calcula la dimensión fractal, tanto de los agregados de ordenador como de sus contrapartidas reales, se encuentra que está en torno a  $1.70 \pm 0.05$ .

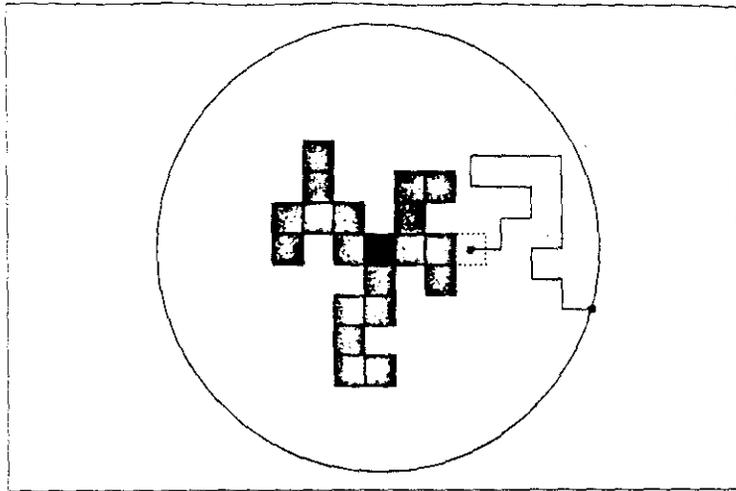


Figura 6: Simulación del movimiento Browniano en dos dimensiones. Las partículas se van moviendo paso, a paso, hasta adherirse al agregado.

Llegado este punto, convendría preguntarse cuál es la relación que existe entre los diversos fenómenos físicos que pueden ser descritos mediante el DLA. Estos fenómenos de naturaleza muy distinta, tienen sin embargo en común el que pueden ser descritos mediante la ecuación de Laplace, ya que son procesos esencialmente difusivos. La clave está en que se puede demostrar, como veremos más adelante, que *el D.L.A. es equivalente a resolver numericamente la ecuación de Laplace*:

$$\Delta\phi=0 \quad (1)$$

con condiciones de contorno

$$\phi=0 \text{ en el agregado} \quad (2)$$

imponiendo además que el agregado crezca con una velocidad tal que en cada punto sea normal a su superficie y de módulo

$$v = \nabla\phi \cdot \mathbf{n} \sim \delta\phi/\delta n \quad (3)$$

donde  $\mathbf{n}$  es el vector normal a la superficie. Las ecuaciones (1-3) corresponden a la ecuación de Laplace con condiciones de contorno móviles. Dependiendo de la magnitud física que representemos por el campo  $\phi$ , obtendremos la representación de distintos procesos. Por ejemplo, en el caso de los fenómenos de descarga eléctrica a través de un dieléctrico, el campo  $\phi$  representa el potencial electrostático y la condición (3) equivale a decir que la descarga avanza en cada punto proporcional al campo eléctrico en ese punto. Si identificamos  $\phi$  con la presión, la ecuación (1) se denomina ecuación de Darcy y describe el fenómeno de la digitación viscosa, o propagación de un líquido a través de un medio poroso. En la electrodeposición estas ecuaciones son las de Fick o Nerst y  $\phi$  puede representar en unos casos la concentración de iones metálicos, y en otros el potencial eléctrico. Por ello, estos procesos y otros muchos más, son agrupados bajo el nombre común de *procesos de crecimiento Laplaciano* y pueden ser simulados mediante el DLA una vez que se hayan identificado convenientemente los parámetros y las magnitudes más relevantes del problema. Para ilustrar este tema, se muestran en la figura 7, dos agregados obtenidos por mecanismos físicos muy distintos. Uno de ellos (a) corresponde al crecimiento de zinc metálico obtenido mediante ECD, y el otro, (b) a agua inyectada en una solución polimérica de alta viscosidad. Puede apreciarse la gran semejanza existente entre ellos.

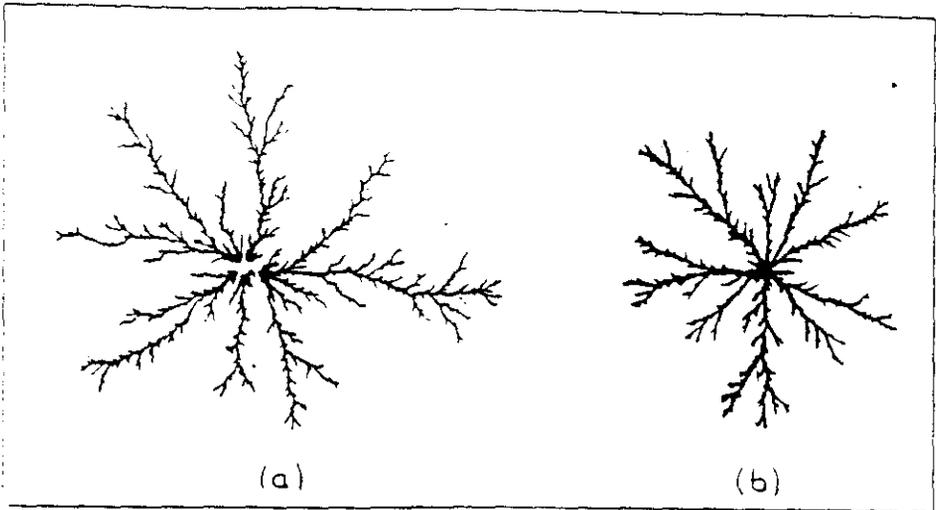


Figura 7: Imagen de dos agregados obtenidos de forma experimental. a) Zinc metálico obtenido por ECD y b) agua inyectada en una solución polimérica de alta viscosidad. Puede apreciarse la gran semejanza existente entre ellos.

### Modelos DLA con Reducción de Ruido

Algunos modelos posteriores son generalizaciones inmediatas del DLA, como las versiones con *reducción de ruido*, desarrolladas por J. Nittmann y E. Stanley. Estos modelos pretenden reducir parte de la aleatoriedad del DLA tratando de reproducir, por ejemplo, el crecimiento de agregados grandes, es decir, que son las puntas o extremos los sitios con más probabilidad de crecimiento. En este sentido, se han llevado a cabo una gran variedad de simulaciones para investigar la relación entre la geometría del agregado y los mecanismos de crecimiento; y tanto los métodos computacionales como los experimentales han demostrado, que la **morfología** del agregado depende fuertemente de la dinámica del proceso de crecimiento [33-38]. Una forma de reproducir estos hechos, consiste en disminuir la aleatoriedad en la adhesión. Para ello, se simula el movimiento de las

partículas de igual forma que en el DLA, pero con la diferencia, de que al llegar a las proximidades del agregado, la partícula, se adhiere o no a él, dependiendo de un determinado factor de probabilidad, denominado *probabilidad de adhesión*. Este método permite que la partícula ensaye varias posiciones, antes de adherirse definitivamente al agregado. De esta forma, es posible simular procesos de agregación más ordenados. Por otro lado, el caso límite de máxima probabilidad de adhesión (100 %) recupera la dinámica habitual del DLA.

### **Modelos DLA Multipartícula**

Otro tipo de modelos, introducen varios tipos de partículas distintas, involucradas en el proceso de agregación [39-40]. Por ejemplo, Nagatani y Sagués [41-43], presentaron un modelo D.L.A. para dos tipos de componentes diferentes, mediante el que estudian los cambios morfológicos producidos en el agregado. Suponían que los dos tipos de partículas eran miscibles entre sí, pero se difundían independientemente y partícula a partícula. Al mismo tiempo, introducían diferentes probabilidades de adhesión de las partículas al agregado.

De esta forma, es posible ir introduciendo otras modificaciones al modelo, que permitan estudiar nuevos aspectos de este tipo de procesos. Existen, sí mismo, otros muchos modelos de agregación, que no describiremos ya que quedan fuera del ámbito de nuestro estudio, como pueden ser el de la ruptura dieléctrica, o los estudios de percolación.

Una vez realizada la introducción al mundo de la geometría fractal y la modelización de los procesos de agregación, nos centraremos en el estudio que hemos realizado, dentro de dicho ámbito teórico, del proceso de formación de las aleaciones amorfas de Co-P obtenidas por ECD. Como hemos visto, estas teorías pueden ser un punto de partida adecuado para nuestro estudio, por ser un proceso de deposición en el que va a jugar un papel importante la difusión de partículas, y teniendo en cuenta la morfología, en muchos casos fragmentada e intrincada, de nuestros depósitos.

## 4.2 Objetivos y Metodología

El objetivo de esta parte de la Tesis ha sido desarrollar un modelo teórico que reproduzca y explique:

- La fenomenología del proceso de deposición de las aleaciones de CoP obtenidas por ECD, para un gran rango de densidades de corriente aplicadas.
- La deposición de los dos iones de distinta electronegatividad, en el mismo electrodo, debido a la codeposición inducida de un ión respecto del otro.
- Los resultados experimentales más relevantes.

Para cumplir este objetivo, el método de trabajo que se ha seguido ha sido el siguiente:

- Seleccionar los resultados experimentales más importantes, expuestos en el capítulo anterior.
- Realizar un somero estudio electroquímico del proceso.
- Proponer una explicación fenomenológica del mismo basado en "la codeposición inducida"
- Proponer una modelización teórica del proceso de agregación.
- Desarrollar un algoritmo computacional, basado en dicho modelo, que simule el crecimiento.
- Comparar los resultados obtenidos por la simulación, con los experimentales.
- Extraer las conclusiones de dicho estudio.

En las siguientes secciones se desarrolla este esquema de trabajo, comenzando con el estudio fenomenológico, a fin de determinar las leyes físicas básicas que rigen el proceso. En dicha sección, se intenta idealizar el movimiento de los iones en la disolución, así como el proceso de adhesión de los mismos al depósito, en función de la densidad de corriente aplicada.

### 4.3 Fenomenología

#### 4.3.1 Condiciones Experimentales del Proceso de Obtención

- . El baño electrolítico contiene:
  - . H<sub>2</sub>O desionizada
  - . CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O
  - . CO<sub>3</sub>Co
  - . H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
  - . H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>
- . Composición inicial del baño: 75% iones de Co 25% iones de P
- . Temperatura 80° C.
- . PH ácido, entre 1 y 2.
- . Se emplea un cátodo de cobre y un ánodo inerte de platino en unas ocasiones, combinado con otro de cobalto, en otras, a fin de mantener la concentración de iones cobalto constante en el proceso de deposición.
- . La configuración del cátodo es rectangular (0.2mmx50mm) colocado paralelamente al ánodo, en geometría de deposición.
- . Se mantiene constante el valor del potencial y de la intensidad de corriente aplicada a lo largo de cada proceso de obtención.
- . Se obtienen muestras para valores de la densidad de corriente aplicada entre los valores  $0 \leq J \leq 2.5 \times 10^5$  A m<sup>-2</sup>.
- . El tiempo de deposición se eligió de forma que la cantidad de electricidad total que pasara a través del electrolito a lo largo del proceso, fuera siempre la misma [44].

### 4.3.2 Resultados Experimentales

La figura 8, muestra algunos de los resultados más relevantes, obtenidos al crecer aleaciones amorfas de CoP por ECD, para un amplio rango de densidades de corriente aplicadas.

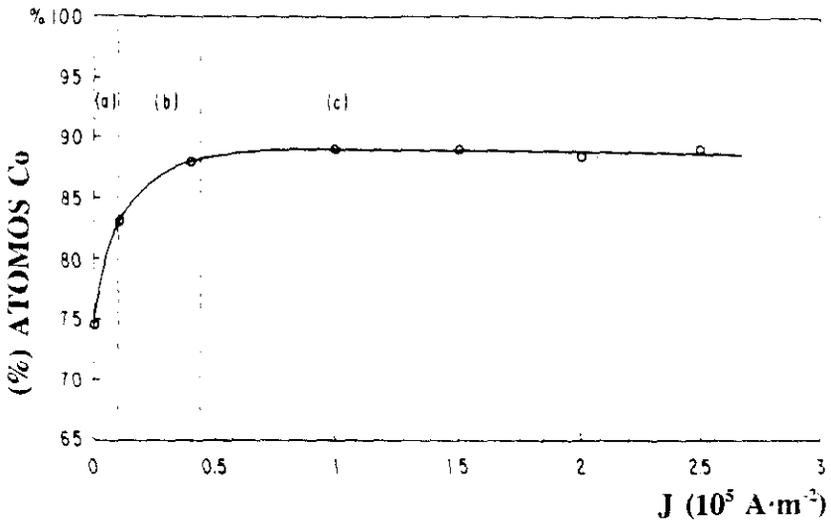


Figura 8: Porcentaje de cobalto en la composición de la aleación, en función de la densidad de corriente aplicada. Las tres regiones indicadas en la figura muestran el tipo de depósito obtenido: (a) crecimiento planar, (b) crecimiento dendrítico compacto, y (c) crecimiento dendrítico abierto con composición constante.

Esta gráfica resume la variación de la composición y de la morfología del depósito obtenido, en función de la densidad de corriente aplicada ( $J$ ): El comportamiento general descrito por la gráfica muestra el aumento de la fracción de átomos de Co en la aleación conforme aumenta la densidad de corriente, hasta que se produce una saturación en el valor de la composición (88% átomos de Co) para valores de  $J \geq 4 \times 10^4 \text{ A m}^{-2}$ .

En la gráfica se pueden distinguir tres regiones diferentes que corresponden a :

- (a) Pequeñas densidades de corriente ( $0 \leq J \leq 10^4 \text{ A m}^{-2}$ ), el crecimiento es *planar*. Se observa un acusado incremento de la concentración de Co conforme aumenta la  $J$ . El tamaño típico de las muestras crecidas es de decenas de micras.
- (b) Densidades de corriente intermedias ( $10^4 \text{ A m}^{-2} \leq J \leq 4 \times 10^4 \text{ A m}^{-2}$ ) el crecimiento es *dendrítico compacto*. Moderado incremento de la concentración de Co con la  $J$ .
- (c) Altas densidades de corriente ( $J \geq 4 \times 10^4 \text{ A m}^{-2}$ ) el crecimiento es *dendrítico abierto*. El tamaño típico de las dendritas crecidas es de algunos milímetros. Se alcanza un valor constante en la composición de Co independientemente del valor de  $J$  (88% átomos de Co).

Otro resultado experimental a tener en cuenta, es que existe una relación lineal inversa entre el tiempo  $T_M$  necesario para crecer una determinada cantidad de aleación y la densidad de corriente aplicada  $J$  ( $T_M \sim J^{-1}$ ).

Es importante también resaltar, que todas las aleaciones obtenidas son amorfas, por lo que no presentan orden de largo alcance.

En el siguiente apartado presentamos una interpretación fenomenológica de los procesos que dan lugar a estos resultados.

### 4.3.3 Estudio Electroquímico

#### A) Procesos de Reducción

Hemos expuesto en las condiciones de obtención, las especies químicas que intervienen en el proceso. El  $H_2O$  actúa de electrolito, el  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  es la fuente de cobalto, el  $H_3PO_3$  actúa como fuente esencial de fósforo, mientras que las especies químicas restantes, tienen la misión de mantener los niveles de pH. Es preciso tener en cuenta, la presencia de los iones  $H^+$ , que jugarán un destacado papel en el proceso de deposición. Los iones electroquímicamente activos, más relevantes en el proceso ECD que estamos estudiando son:

- . Los iones de cobalto positivos  $[Co.(H_2O)]^{2+}$ , que denominaremos Co(+).
- . Los iones de fósforo negativos  $H_2PO_3^-$ , que denominaremos P(-).
- . Los iones  $H^+$ .

Los resultados experimentales indican la presencia de cobalto y fósforo en el agregado, lo que significa que los iones P(-) se están depositando en el cátodo. La pregunta clave es, por lo tanto, cómo se produce la deposición conjunta de los dos iones en el cátodo.

En los primeros trabajos sobre el proceso de obtención de aleaciones de CoP y NiP realizados por Brenner y sus colaboradores en los años 50 [45], ya se expone este problema, y se apunta una primera explicación a éste fenómeno, mediante el fenómeno de la *codeposición inducida*. Por codeposición inducida se entiende el proceso mediante el cual, se produce la deposición de un ión en un electrodo debido a la presencia de otra especie química que se deposita de forma natural en dicho electrodo. Es decir, los iones de fósforo, negativos, no se reducirían en el cátodo, si no hubiera iones de cobalto, positivos, involucrados

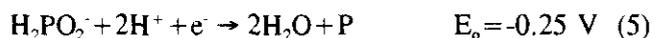
en el proceso. Por ello se dice que los iones cobalto inducen la codeposición de los iones de fósforo en el cátodo. El siguiente paso consiste en determinar por qué se produce dicho fenómeno.

La explicación presentada por Brenner y col. se refería a la hipótesis de la posible formación de un ión complejo de Co-P en la disolución con carga neta positiva que se depositaría en el cátodo. El problema estaba en que la naturaleza de dicho ión complejo, así como su potencial de reducción o alguna otra característica electroquímica quedaban sin determinar.

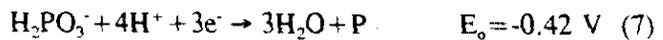
Posteriormente en los años 60, la escuela rusa [46-49], protagoniza un importante avance en la formulación electroquímica, basado en las ecuaciones que describen la cinética de los procesos de deposición. En este sentido, Gorgunova y Nikiforova realizan una serie de estudios sobre el proceso ECD del Ni-P, partiendo de unas condiciones de obtención absolutamente equivalentes a las del Co-P, tal y como eran descritas en los estudios de Brenner. En estos trabajos, se presenta un nuevo enfoque del problema basado en el estudio de:

- . los procesos de reducción de los iones  $Ni^{2+}$  y  $H_2PO_2^-$
- . los procesos difusivos que sufren los iones durante el proceso ECD
- . la dependencia de dichos procesos con las condiciones de obtención (pH, temperatura, composición inicial del baño y densidad de corriente aplicada.)

En dichos estudios, estos autores, llegan a la conclusión de que la deposición de la aleación tiene lugar, mediante la combinación de dos *procesos* electroquímicos de reducción, que están *interrelacionados*:



Si observamos estas ecuaciones, podemos deducir dos aspectos fundamentales: primero el alto valor del potencial de reducción del proceso (5), y segundo la necesidad de la presencia de los iones  $H^+$ , o lo que es lo mismo, el medio ácido, para que el proceso (5) tenga lugar. El proceso que acabamos de describir presenta grandes similitudes con el del Co-P, por lo que se puede establecer un estudio similar del mismo. En ese caso el proceso vendría descrito por:



Estas ecuaciones describen como se produce el proceso de reducción de los iones en el cátodo, produciéndose de esta forma, su adhesión al depósito. Lo que queda por dilucidar es cómo llegan los iones al electrodo, es decir cuál es la cinética del proceso. Para ello, se realiza a continuación un estudio del transporte de los iones en la disolución.

### **B) Transporte de Iones en la Disolución**

Los dos mecanismos fundamentales involucrados en el movimiento de los iones son, la difusión y la acción del campo eléctrico. El primero de ellos es debido al gradiente de concentración y el segundo al gradiente de potencial eléctrico, que dan lugar a una corriente de difusión y a otra de arrastre. La formulación matemática del proceso de deposición, está basado en las ecuaciones de Fick y Nerst, que se desarrollan a continuación [50], donde  $E$  representa el campo eléctrico y  $V$  su potencial,  $C$  la concentración de un determinado ión,  $D$  el coeficiente de difusión y  $\eta$  la movilidad eléctrica del ión, tenemos:

$$\delta C / \delta t = D \Delta C \pm \eta \nabla (E \cdot C) \quad (8)$$

Si aplicamos esta ecuación *independientemente* a cada uno de los iones involucrados en el proceso, denominaremos con el subíndice "a" las que se refieren a los aniones y "c" a los cationes; teniendo en cuenta que  $\mathbf{E} = -\nabla V$ , obtenemos:

$$\delta C_c / \delta t = D_c \Delta C_c - \eta_c \mathbf{E} \cdot \nabla C_c - \eta_c C_c \nabla \cdot \mathbf{E} = D_c \Delta C_c + \eta_c \nabla V \cdot \nabla C_c + \eta_c C_c \Delta V \quad (9a)$$

$$\delta C_a / \delta t = D_a \Delta C_a + \eta_a \mathbf{E} \cdot \nabla C_a + \eta_a C_a \nabla \cdot \mathbf{E} = D_a \Delta C_a - \eta_a \nabla V \cdot \nabla C_a - \eta_a C_a \Delta V \quad (9b)$$

donde:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = e(z_c C_c - z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0 \quad (10)$$

Las ecuaciones independientes del tiempo, vienen dadas por:

$$0 = D_c \Delta C_c - \eta_c \mathbf{E} \cdot \nabla C_c - \eta_c C_c \nabla \cdot \mathbf{E} = D_c \Delta C_c + \eta_c \nabla V \cdot \nabla C_c + \eta_c C_c \Delta V \quad (11)$$

$$0 = D_a \Delta C_a + \eta_a \mathbf{E} \cdot \nabla C_a + \eta_a C_a \nabla \cdot \mathbf{E} = D_a \Delta C_a - \eta_a \nabla V \cdot \nabla C_a - \eta_a C_a \Delta V \quad (12)$$

La velocidad  $\mathbf{v}$  con que se mueven los iones viene dada por dos términos, el primero de ellos debido a la acción del campo eléctrico

$$\mathbf{v}_{Ec} = \eta_c \mathbf{E} = -\eta_c \nabla V \quad \mathbf{v}_{Ea} = -\eta_a \mathbf{E} = \eta_a \nabla V \quad (13)$$

y el segundo a la difusión:

$$\mathbf{v}_{Dc} = -(D_c \nabla C_c) / C_c \quad \mathbf{v}_{Da} = -(D_a \nabla C_a) / C_a \quad (14)$$

siendo por tanto el valor de la velocidad total:

$$v_c = \eta_c E - (D_c \nabla C_c) / C_c = -\eta_c \Delta V - (D_c \nabla C_c) / C_c \quad (15)$$

$$v_a = -\eta_a E - (D_a \nabla C_a) / C_a = \eta_a \Delta V - (D_a \nabla C_a) / C_a \quad (16)$$

y el valor de la densidad de corriente total  $J$ :

$$J_c = -\eta_c C_c \Delta V - (D_c \nabla C_c) \quad \text{y} \quad J_a = +\eta_a C_a \Delta V - (D_a \nabla C_a) \quad (17) \text{ y } (18)$$

### C) Interdependencia de los Desplazamientos Iónicos

La formulación desarrollada en el apartado anterior, se ha expuesto siguiendo la hipótesis de que cada especie iónica se desplaza con independencia de la otra. Pero si observamos atentamente, llegamos a la conclusión de que dichas ecuaciones se encuentran realmente acopladas. Esto es debido, a que tanto el gradiente de concentración, como el campo eléctrico efectivo que actúa sobre cada tipo de ión se ve afectado por la presencia de los iones de la otra especie que se encuentran en la disolución. Por ello, el arrastre de una especie iónica, puede influir sobre la otra. Si consideramos entonces, que el desplazamiento de una especie, es afectado por los flujos de las demás especies presentes en la disolución tendremos lo siguiente [50]:

Cuando se produce acoplamiento, el flujo de una especie no es simplemente proporcional a su fuerza motriz propia, sino que en él participan las fuerzas que producen el desplazamiento de las demás especies. Representándolo con símbolos tenemos:

$$\begin{aligned} J_a &= L_{aa} F_a + \text{Término de Acoplamiento} = \\ &= L_{aa} F_a + (\text{Flujo de la especie "a" debido a la fuerza} \\ &\quad \text{de desplazamiento, sobre la especie "b"}) \end{aligned}$$

donde  $L_{aa}$  es una constante de proporcionalidad fenomenológica y  $F_a$  es la fuerza de desplazamiento.

Podemos asumir la hipótesis de que la linealidad o proporcionalidad entre los flujos y la fuerza motriz es también válida, para las contribuciones al flujo de una especie, producidas por las fuerzas de las demás especies. Si despreciamos los efectos producidos por las moléculas de agua presentes en la disolución, suponiendo que son mucho menores que los debidas a las interacciones entre las otras especies, podemos escribir:

$$J_a = L_{aa}F_a + L_{ac}F_c \quad (19)$$

$$J_c = L_{ca}F_c + L_{cc}F_c \quad (20)$$

dichas ecuaciones, se denominan ecuaciones fenomenológicas de Onsager, y son válidas en el régimen en el que se ha alcanzado el equilibrio estacionario. Representan una descripción macroscópica completa de los flujos en interacción cuando el sistema se encuentra cerca de una situación estacionaria. Los coeficientes  $L_{ca}$ , representan el acoplamiento entre las dos especies y  $L_{ca} = L_{ac}$ .

#### 4.3.4 Interpretación Fenomenológica

El objetivo de esta sección, es la de tratar de describir y entender el movimiento de las partículas involucradas en el proceso, así como su adhesión al agregado, basado en las ecuaciones anteriores.

En el proceso de deposición intervienen dos iones, el de  $\text{Co}(+)$  y el de  $\text{P}(-)$ . Las fuerzas que rigen el movimiento de cada uno de ellos, son las debidas a la acción del campo eléctrico y las debidas a los procesos de difusión. Las ecuaciones (17) y (18) describen el movimiento de los iones teniendo en cuenta estas fuerzas. A continuación describimos el movimiento de cada uno de los iones

por separado:

En el caso de los  $\text{Co}(+)$ , se verifica la ecuación (17), por lo que el balance de las dos fuerzas, debidas al campo eléctrico y al gradiente de concentración, tienden a acercar los iones al cátodo, siendo el movimiento mayormente regido por la acción del campo eléctrico. Una vez alcanzado el cátodo se produce su proceso de reducción catódica.

Sin embargo, en el caso de los iones  $\text{P}(-)$ , se verifica la ecuación, donde la fuerza debida al campo eléctrico tiende a mover los iones hacia el ánodo, mientras que la debida al gradiente de concentraciones, tiende a moverlos hacia el cátodo. Por lo tanto, será necesario evaluar la magnitud de la suma de estas dos fuerzas opuestas, para determinar en qué sentido se produce el movimiento de estos iones. Teniendo en cuenta que en el proceso que estamos estudiando, se produce la deposición de fósforo en el cátodo, la condición que se está verificando es la de que los efectos de difusión superan a los debidos al campo eléctrico.<sup>1</sup> (Ver figura 9). Dependiendo de cuál sea la relación existente entre dichos factores, tenderá a depositarse mayor o menor proporción de fósforo en la aleación.

Una vez establecida la relación entre dichas fuerzas, el sistema de ecuaciones de Onsager nos permitirían resolver el problema planteado, si pudiésemos conocer los términos de acoplamiento. Desafortunadamente, en dichos términos de acoplamiento, intervienen numerosas variables físico-químicas muy complejas. Estos efectos de acoplamiento, podrían ser debidos por ejemplo, al *apantallamiento* del campo eléctrico aplicado, que es provocado por la gran

---

<sup>1</sup>Estos argumentos ya han sido empleados anteriormente para explicar la deposición de un anión en el cátodo, como sucede por ejemplo, en el depósito electrolítico de la plata, a partir de iones argentiocianuro  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . En este proceso los iones  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , se ven afectados por el campo eléctrico y el gradiente de concentración. El término debido a la difusión es mayor y de sentido contrario al del campo eléctrico, por lo que dichos iones son desplazados hacia el cátodo, donde se depositan.

acumulación de iones de cobalto positivos cerca del cátodo, lo que hace que el campo *efectivo* sobre los iones P(-) sea menor que el aplicado. Otro sería la interacción entre los dos tipos de iones positivos y negativos, o el hecho de que la variación de la concentración de una de las especies en una zona de la disolución, repercute en la variación del gradiente de concentración de la otra especie. Además todos estos efectos están a su vez relacionados, por lo que sería muy difícil evaluar su influencia en el proceso separadamente. Todo esto hace inviable el poder de terminar de un forma simple el valor de dichos términos.

El camino alternativo para resolver este tipo de problemas, es la modelización del proceso de agregación de forma fenomenológica. Mediante estos modelos es posible parametrizar y simular el proceso de una forma más sencilla, introduciendo cálculo numérico que simplifica mucho el estudio; el único inconveniente es que se visualizará el problema desde un punto de vista más fenomenológico que físico-químico. Para ello se introducirá una anisotropía en el movimiento de las partículas debido a la acción de las altas densidades de corriente aplicadas. Por otro lado, se tendrá en cuenta que las partículas no se difunden independientemente, relacionando los parámetros que rigen los movimientos de cada una de las dos especies. Se define así mismo un parámetro de probabilidad de adhesión de las partículas al agregado. En el apartado siguiente, se presenta el modelo de agregación utilizado para simular este proceso, comenzando por sus antecedentes. Se introduce una justificación para su elección en consonancia con la descripción del proceso que hemos desarrollado en esta sección, y se explica el algoritmo de simulación que se ha empleado para la *computación*.

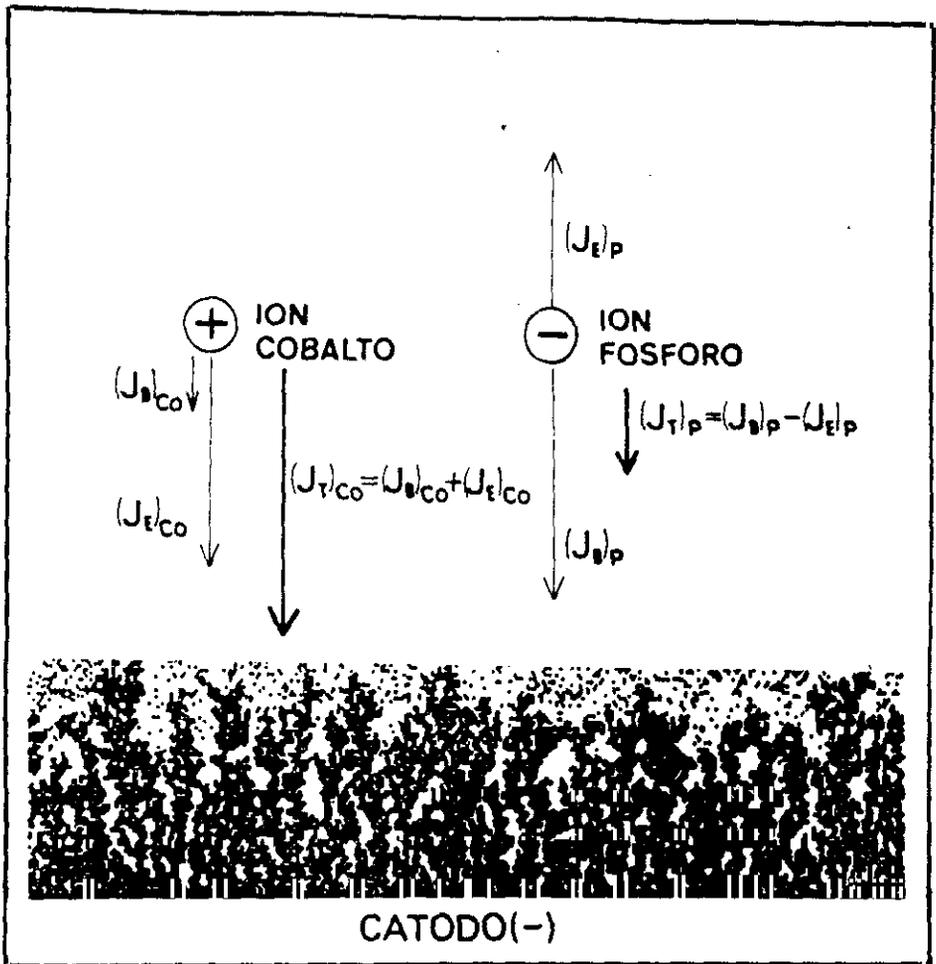


Figura 9: Descripción fenomenológica del movimiento de los iones en el proceso de deposición. El ión de cobalto (+), se ve fuertemente afectado por la acción del campo eléctrico aplicado y el gradiente de concentración, (Ecuación de Nerst-Planck, (17)). Ambos términos tienden a acercarlo al cátodo. En el caso del ión de fósforo, el efecto debido a la acción del campo eléctrico aplicado, tiende a llevarlo hacia el ánodo, pero el efecto debido al gradiente de concentración, tiende a aproximarlo al cátodo (Ec. de Nerst-Planck (18)). El balance neto de dichos efectos pueden hacer que los iones P(-) se aproximen al cátodo donde se producirá su reducción catódica de acuerdo con las ecuaciones propuestas. Los desplazamientos de los dos tipos de iones no se producen de forma independiente, sino que están ligados por un término de acoplamiento, ya que el desplazamiento de una especie, afecta al de la otra (Ecs de Onsager (21 y 22)).

## 4.4 Descripción del Modelo

### 4.4.1 Antecedentes

En el apartado anterior, hemos podido constatar que el proceso de deposición que siguen cada uno de los dos iones, estaba regido por unas ecuaciones, que correspondían a la ecuación de Laplace afectada de términos perturbativos. Como comentamos en la introducción, el modelo fenomenológico DLA era equivalente a resolver la ecuación de Laplace en una red cuadrada. Por ello, el desarrollo de los modelos fenomenológicos, nos permite establecer las bases de nuestro modelo que tiene sus precedentes en:

- El DLA, ya que en primera aproximación (para muy bajos valores de la densidad de corriente aplicada) el proceso es cuasiestacionario, esencialmente difusivo y verifica la ecuación de Laplace con condiciones de contorno móviles (para cada uno de los dos componentes).
- El DLA multipartícula (MDLA), ya que se ha de tener en cuenta el hecho de que en el proceso entran en juego una cantidad finita de *dos tipos* de partículas simultáneamente. Se definen los mismos parámetros que en el caso anterior para cada c.a.
- El DLA con reducción de ruido, que permite reproducir la variación en la morfología del depósito.

Estos modelos constituyen, por tanto, un punto de partida adecuado para nuestro estudio. Comenzaremos describiendo la relación que existe entre el DLA y la ecuación de Laplace, continuando con las modificaciones que introducen los demás modelos.

### Descripción Matemática del DLA

Consideramos que el agregado crece según una geometría bidimensional de deposición, y existe una densidad de probabilidad fija,  $u_0$ , de encontrar un caminante aleatorio lo suficientemente lejos del agregado.

La densidad de probabilidad, para una red bidimensional en geometría de deposición, viene dada por la función  $u(r,t)=u(x,y,t)$ , que satisface la ecuación de difusión:

$$u(x,y,t+\tau)-u(x,y,t) = 1/2\Sigma_x[u(x+\delta,y,t)-u(x,y,t)] + 1/2\Sigma_y[u(x,y+\delta,t)-u(x,y,t)] \quad (21)$$

Esta ecuación nos dice que el caminante aleatorio tiene la misma probabilidad de moverse a cualquiera de las cuatro posiciones vecinas más próximas, en cualquier momento. Esta ecuación no es más que la versión discreta de la ecuación de difusión continua:

$$\delta u/\delta t = \eta \Delta u \quad (22)$$

donde  $\eta$  es la constante de difusión. Pero realmente nosotros estamos interesados en el proceso de deposición de las partículas independientemente del tiempo que tardan en hacerlo, por lo que realmente, la función de densidad de probabilidad depende de la posición, pero no del tiempo. Por ello podemos considerar que la ecuación (20) queda reducida a la expresión independiente del tiempo:

$$\Delta u = 0 \quad (23)$$

se supone que para una distancia suficientemente alejada del agregado  $r_0 \gg r$ , la densidad de probabilidad  $u(r_0)$  tiene un valor constante

$$u(r_0) = u_0 \quad (24)$$

y teniendo en cuenta que las partículas se adhieren en la superficie,  $S$ , del agregado, lo que impone la condición de contorno:

$$u_s=0 \quad (25)$$

en la superficie del agregado. Tenemos que imponer igualmente, que la probabilidad de crecimiento en cualquier punto de la superficie del agregado,  $P_s$ , viene dada por la probabilidad de que la partícula llegue a dicho punto. Es decir:

$$P_s \sim \delta u / \delta n \quad (26)$$

$$v_n = kn \cdot \nabla u \quad (27)$$

que varía con una velocidad que en cada punto es normal a la superficie del depósito, y donde  $n$  es el vector normal a la superficie, y  $k$  una constante.

Como podemos ver las ecuaciones (29-33) corresponden a la ecuación de Laplace de la densidad de probabilidad del movimiento de la partícula, que efectúa movimiento Browniano con condiciones de contorno móviles, que definen la probabilidad de adhesión de la partícula al depósito.

#### **Variaciones Introducidas en el DLA con Reducción de Ruido**

En el caso de los modelos con reducción de ruido, todo el desarrollo anterior es absolutamente equivalente, con la única diferencia de que se añaden términos adicionales a la velocidad de crecimiento del agregado, o se modifica de alguna forma, dicha velocidad de crecimiento.

La definición más simple, es introducir una perturbación aleatoria, a la definición de la velocidad, de valor  $s$  [51]:

$$v_n = kn \cdot \nabla u + s \quad (28)$$

De esta forma se pueden obtener distintas versiones del modelo de reducción de ruido, dependiendo de como se defina la perturbación.

### Variaciones Introducidas en el DLA Multipartícula con Reducción de Ruido

Para ilustrar este caso, nos basaremos en el modelo desarrollado por Nagatani y Sagués en 1991[1]. En dicho modelo se estudia el proceso de difusión de dos especies distintas  $A$  y  $B$ , suponiendo que dichos procesos de difusión se producen independientemente, y debido únicamente al gradiente de las concentraciones de cada especie,  $u_A \sim C_A$  y  $u_B \sim C_B$ . Sin embargo, se tiene en cuenta que al llegar al agregado, las partículas se adhieren a él con diferentes valores de la probabilidad de adhesión  $s$ . Se definen entonces las siguientes ecuaciones:

$$\Delta u_A = 0 \text{ y } \Delta u_B = 0 \quad (29)$$

se supone que para una distancia suficientemente alejada del agregado  $r_0 \gg r$ , las densidades de probabilidad de cada especie, tienen un valor constante:

$$u_A(r_0) = u_{A_0} \text{ y } u_B(r_0) = u_{B_0} \quad (30)$$

y para la velocidad de crecimiento definen las siguientes ecuaciones, teniendo en cuenta el valor de la probabilidad de adhesión  $s$ :

$$(1-s)[\delta u_A / \delta n] - s u_A = 0 \quad (31)$$

$$(1-s)[\delta u_B / \delta n] - s u_B = 0 \quad (32)$$

donde definen diferentes valores de la probabilidad de adhesión  $s$ ,  $s_{AA}$ ,  $s_{BB}$ , y  $s_{AB}$ , dependiendo de que la partícula se adhiera a otra de igual o de distinta especie.

#### 4.4.2 Presentación del MBDLA

La modificación más importante que hemos introducido en el modelo D.L.A para dos componentes, con reducción de ruido, ha sido introducir una anisotropía en el movimiento aleatorio de los dos componentes, mediante un parámetro de anisotropía o *bias*. Dicho parámetro tiene la misión de simular los efectos producidos por las altas densidades de corriente aplicadas. De ahí las siglas del modelo MBDLA, que corresponden a la definición *Multiparticle Biassed Difussion Limited Agregation* (Agregación Limitada por Difusión Anisótropa Multipartícula). Las grandes novedades que introduce el MBDLA son las siguientes:

- . Permite la simulación de un variado rango de densidades de corriente aplicada, desde procesos cuasiestacionarios (bajas densidades de corriente aplicada) hasta aquellos muy alejados del equilibrio (para altas densidades de corriente).
- . Es posible trabajar con dos tipos de iones distintos involucrados en el proceso y reproduce los efectos producidos por el fenómeno de la codeposición inducida
- . Reproduce la variación de la morfología del agregado.

Dichas modificaciones, se introducen en el modelo de la siguiente manera. Las densidades de probabilidad asociadas a dos especies distintas *A* y *B*, para una red bidimensional en geometría de deposición, vienen dadas por las funciones

$$u_A(\mathbf{r},t) = u(x,y,t) \text{ y } u_B(\mathbf{r},t) = u(x,y,t) \quad (33)$$

que satisfacen las ecuaciones de difusión:

$$\begin{aligned}
 u_A(x, y, t + \tau) - u(x, y, t) = & 1/2 \Sigma_{\delta} [u_A(x + \delta, y, t) - u(x, y, t)] + \Sigma_{\delta} [u_A(x, y + \delta + p_A, t) - u(x, y, t)] + \\
 & + \Sigma_{\delta} [u_A(x, y + \delta - p_A, t) - u(x, y, t)] \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 u_B(x, y, t + \tau) - u(x, y, t) = & 1/2 \Sigma_{\delta} [u_B(x + \delta, y, t) - u(x, y, t)] + \Sigma_{\delta} [u_B(x, y + \delta + p_B, t) - u(x, y, t)] + \\
 & + \Sigma_{\delta} [u_B(x, y + \delta - p_B, t) - u(x, y, t)] \quad (35)
 \end{aligned}$$

En estas expresiones hemos introducido unos parámetros directores  $p_A$  y  $p_B$ , que imponen una anisotropía en el movimiento en la dirección "y" perpendicular a los electrodos. Teniendo en cuenta la linealidad de la función densidad de probabilidad, esas ecuaciones se pueden reescribir:

$$\begin{aligned}
 u_A(x, y, t + \tau) - u_A(x, y, t) = & 1/2 \Sigma_{\delta} [u_A(x + \delta, y, t) - u_A(x, y, t)] \\
 & + 1/2 \Sigma_{\delta} [u_A(x, y + \delta, t) - u_A(x, y, t)] \pm F(p_A) \quad (36)
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 u_B(x, y, t + \tau) - u_B(x, y, t) = & 1/2 \Sigma_{\delta} [u_B(x + \delta, y, t) - u_B(x, y, t)] + \\
 & + 1/2 \Sigma_{\delta} [u_B(x, y + \delta, t) - u_B(x, y, t)] \pm F(p_B) \quad (37)
 \end{aligned}$$

Estas ecuaciones nos dicen que los caminantes aleatorios **no** tienen la misma probabilidad de moverse a cualquiera de las cuatro posiciones vecinas más próximas, sino que se ha introducido una anisotropía en la dirección perpendicular a los electrodos. Siguiendo un razonamiento similar al empleado en apartados anteriores, podemos concluir que las ecuaciones (36) y (37) son la versión discreta y dependiente del tiempo, que pueden aproximarse a las ecuaciones continuas independientes del tiempo:

### 4.4.3 Consistencia del MBDLA

El modelo MBDLA es consistente con el DLA para bajos valores de la función de perturbación, como vamos a comprobar a continuación. La función perturbativa  $G(p)$  depende del valor del parámetro de anisotropía  $p$ . Cuando  $p$  decrece (pequeños valores de la densidad de corriente aplicada) también lo hace la función  $G(p)$ . Por ello:

$$\text{Si } p \rightarrow 0 \Rightarrow G(p) \rightarrow 0 \quad (44)$$

y la ecuación (36) se transforma en (21)

$$\Delta u \pm G(p) = 0 \Rightarrow \Delta u = 0 \quad (45)$$

por lo que recuperamos el modelo DLA.

Por otro lado, aunque no lo demostremos formalmente, es fácil comprender que para altísimos valores de la perturbación  $G(p)$ , (altos valores de la densidad de corriente aplicada) el segundo término puede dominar frente al primero, por lo que el modelo, es prácticamente balístico. Desde el punto de vista físico, esto quiere decir, que los iones más acelerados por la acción del campo aplicado, describen una trayectoria prácticamente lineal hacia el agregado, y al llegar a él lo hacen con gran energía, por lo que es más fácil que se depositen.

En la próxima sección se describe el algoritmo computacional, que se ha empleado en la simulación del modelo, así como la justificación del mismo y el plan de trabajo que se ha seguido para la simulación.

$$\Delta u_A \pm G(p_A) = 0 \text{ y } \Delta u_B \pm G(p_B) = 0 \quad (38)$$

que corresponden a la ecuación de Laplace para la densidad de probabilidad, independiente del tiempo, afectada de un término perturbativo  $G(p)$ .

Se supone que para una distancia suficientemente alejada del agregado  $r_0 \gg r$ , las densidades de probabilidad de cada especie, tienen un valor constante:

$$u_A(r_0) = u_{A_0} \text{ y } u_B(r_0) = u_{B_0} \quad (39)$$

Se imponen las condiciones de contorno:

$$u_{AS} = 0 \text{ y } u_{BS} = 0 \quad (40)$$

en la superficie del agregado. Para la velocidad de crecimiento se definen las siguientes ecuaciones, teniendo en cuenta el valor de la probabilidad de adhesión  $s$ :

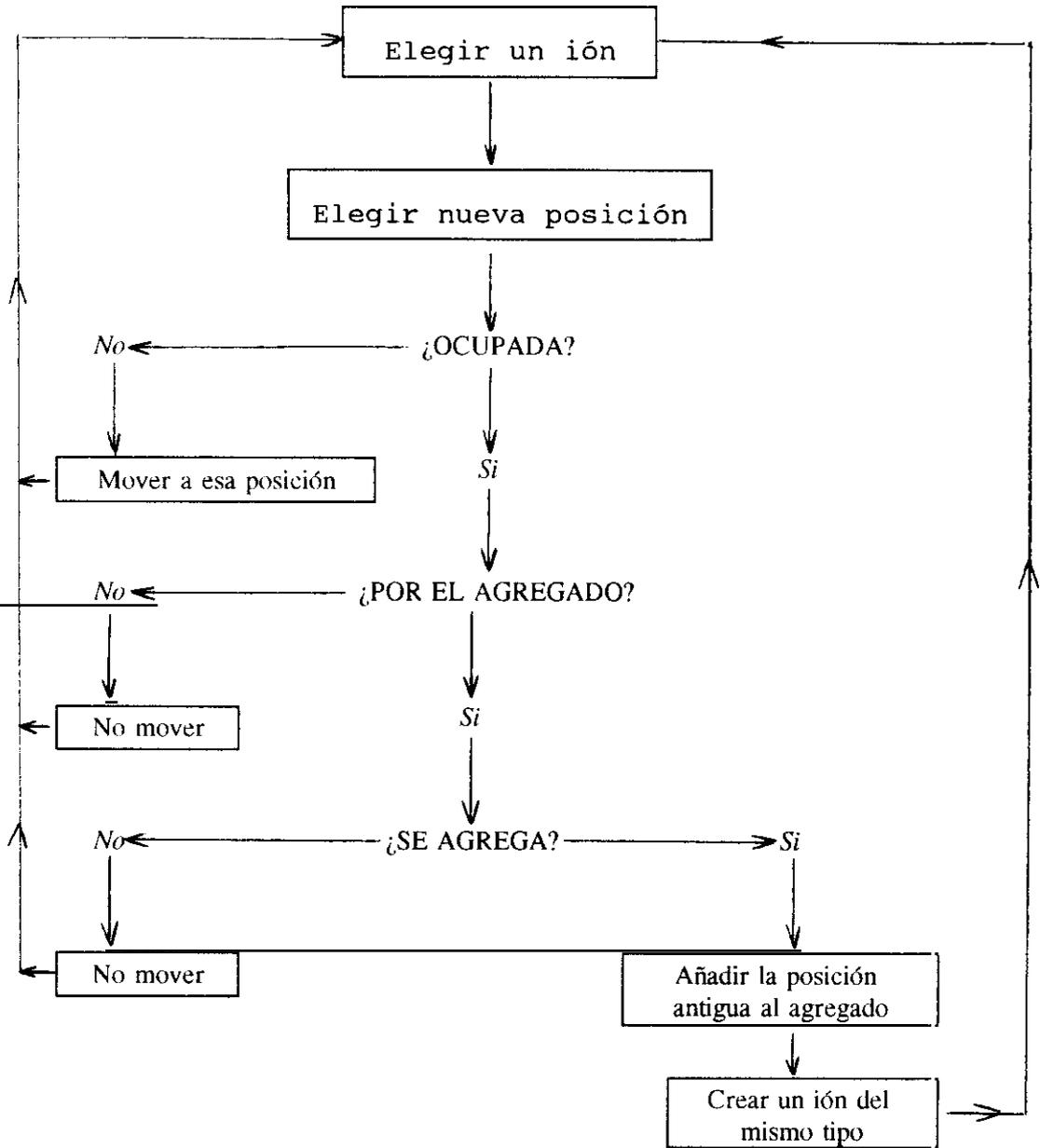
$$v_{An} = kn \cdot \nabla u_A + s \text{ y } v_{Bn} = kn \cdot \nabla u_B + s \quad (41)$$

Las condiciones de contorno impuestas por las ecuaciones (40) y (41) se pueden también expresar de la siguiente manera:

$$(1-s)[\delta u_A / \delta n] - s \cdot u_A = 0 \quad (42)$$

$$(1-s)[\delta u_B / \delta n] - s \cdot u_B = 0 \quad (43)$$

donde se pueden definir diferentes valores de la probabilidad de adhesión  $s$ ,  $s_{AA}$ ,  $s_{BB}$ , y  $s_{AB}$ , dependiendo de que la partícula se adhiera a otra de igual o distinta especie.



*Figura 10: Diagrama de Flujo.*

## 4.5 Simulación

### 4.5.1 Presentación del Algoritmo

En este apartado vamos a describir el algoritmo utilizado para la simulación del proceso de agregación, descrito en los apartados anteriores.

El algoritmo comienza estableciendo una serie de **condiciones iniciales**:

- Los dos tipos de partículas difusivas, iones de Co (positivos) y de P (negativos) se simulan utilizando dos tipos distintos de caminantes aleatorios (c.a.).
- Se distribuye al azar un determinado número de los dos tipos de c.a. en una red cuadrada, en similar relación de dilución que en el experimento ( $\sim 10\%$  de posiciones ocupadas) y en la misma proporción (tres veces más iones de Co que de P).
- El contorno de la red se eligió rectangular (como sucede en el experimento) tomando el lado inferior como cátodo. Las simulaciones se realizaron con redes de  $300 \times 400$  unidades, aunque se verificó que no variaban mucho los resultados utilizando otros tamaños.
- Las condiciones de contorno son periódicas en la dirección paralela al cátodo y reflectantes en la dirección perpendicular, con la posibilidad de adherirse al cátodo.

Una vez establecidas las condiciones iniciales, se define la **unidad de tiempo**. Dicha unidad viene dada por el tiempo de simulación necesario para llevar a cabo la siguiente secuencia, resumida en el diagrama de flujo de la figura 10.

El parámetro  $s$  se denomina "*probabilidad de adhesión*" (también se puede definir como parámetro de reducción de ruido) cuyo significado será explicado más adelante. Si el c.a. fuera adherido al agregado, se crea uno nuevo del mismo tipo, en un lugar aleatorio<sup>2</sup>. Esto completa la unidad de tiempo y la definición del algoritmo.

Las simulaciones se llevaron a cabo en estaciones de computación del tipo IBM 6000 Powerstations o VAX 9000.

#### 4.5.2 Justificación

A continuación vamos a justificar, paso a paso, la misión de todos los parámetros incluidos en el modelo, la relación existente entre ellos, y la equivalencia con los parámetros físico-químicos que simulan.

##### A) El Parámetro Director $p$

Cómo hemos visto en el apartado 4.3.3 puede considerarse que el problema físico planteado por la codeposición inducida y el efecto de las altas densidades de corriente aplicadas, equivale a añadir términos perturbativos a la ecuación de Laplace. En el apartado 4.3.4 vimos que dichos efectos están interrelacionados desde el punto de vista fenomenológico. Por ello en la simulación es necesario introducir un nuevo parámetro " $p$ " que aglutine el efecto neto debido al campo eléctrico aplicado y a los procesos de difusión.

Dicho parámetro introduce una *anisotropía* en el movimiento antes totalmente aleatorio del c.a., hacia la dirección perpendicular al cátodo y en el sentido de

---

<sup>2</sup>Los nuevos c.a. se crearon, en general, por encima de la posición del agregado. Se eliminó esta restricción en algunas pruebas, para ver como afectaba al crecimiento una simulación cuasitridimensional, haciendo que algunos c.a. pudieran ser creados en algunas de las posiciones "huecas" del interior del agregado (como si procedieran del líquido que rodea al agregado en tres dimensiones). Los resultados fueron prácticamente iguales a los obtenidos teniendo en cuenta la restricción.

El objeto de dicha secuencia es determinar hacia donde se moverá un ión elegido al azar, con qué probabilidad y si ese será su destino final (si se adhiere al agregado) o si tendrá la posibilidad de seguir su movimiento.

Se elige un c.a. de forma aleatoria (todos ellos con la misma probabilidad) y se determina a cuál de las cuatro posiciones vecinas se dirigirá. Esta decisión se realiza teniendo en cuenta las siguientes reglas de probabilidad:

- $0.25 + p$  de moverse verticalmente hacia abajo (hacia el cátodo)
- $0.25 - p$  de moverse verticalmente hacia arriba
- 0.5 de moverse en la dirección horizontal paralela al cátodo (0.25 en cada sentido).

El parámetro  $p$  que acabamos de introducir es el parámetro fundamental del modelo. Podemos decir que dicho parámetro regula en cierta manera la aleatoriedad en el movimiento del c.a. por las razones que explicaremos en la justificación de la elección del algoritmo.

Una vez elegida la posición "destino" pueden darse las siguientes situaciones:

- se efectúa el movimiento del c.a. hacia ella en el caso de encontrarse vacía,
- si la posición elegida pertenece al agregado, se añade la antigua posición del c.a. al mismo con probabilidad  $s$ ,
- si no es así, el c.a. permanece en su antigua posición y puede moverse en el futuro con probabilidad  $1-s$ .

según esto el movimiento de los dos tipos de c.a. está acoplado, por lo que no se difunden independientemente. El parámetro  $\alpha$  representa dicho acoplamiento de los movimientos de los dos c.a., o lo que es lo mismo, el fenómeno de la codeposición inducida. Es un parámetro ajustable y depende de las condiciones experimentales, por lo que será determinado en cada caso.

Como conclusión, podemos decir que  $p$  es el parámetro principal, que controla el modelo. Los demás parámetros son ajustables y dependen de las condiciones del experimento, o del tamaño de la red elegida para la simulación.

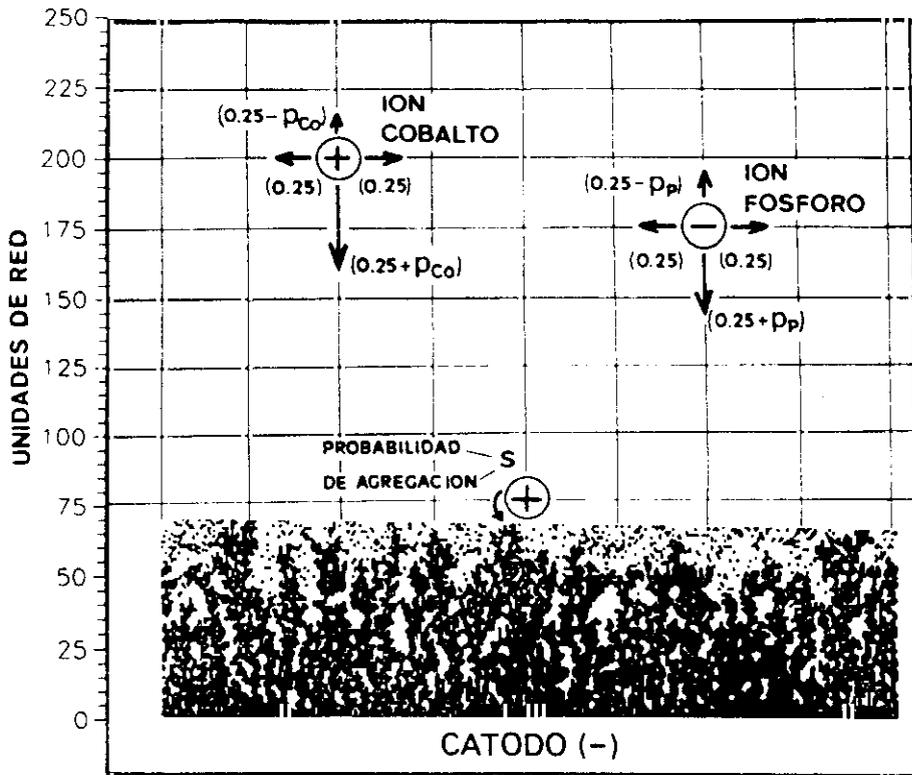


Figura 11: Representación de movimiento de los iones en la simulación. La probabilidad de movimiento de los dos tipos de iones es anisótropa en la dirección perpendicular al electrodo. Dicha anisotropía se introduce mediante los parámetro  $p_{Co}$ , para los  $Co(+)$  y  $p_P$  para los  $P(-)$ . Los dos iones no se difunden independientemente, sino que su movimiento está acoplado mediante la expresión  $p_{Co} = p - p_P = \alpha \cdot p$ . Las partículas se adhieren al agregado con probabilidad  $s$ .

atraerlos hacia él, asociándoles una mayor probabilidad de movimiento en ese sentido. Podemos decir por tanto, que dicho parámetro "direcciona" el movimiento de los c.a., restringiendo por lo tanto, la aleatoriedad de su movimiento.

Parece lógico pensar que cuanto mayor sea el valor del campo aplicado, mayor ha de ser el valor de  $p$  en el modelo para reproducirlo. Es más, cómo hemos dicho anteriormente, al definir dicho parámetro se está teniendo en cuenta el fenómeno de la *codeposición inducida*, según vamos a explicar a continuación.

Hemos visto en el apartado 4.3.4, la descripción fenomenológica del movimiento de los iones en el proceso de deposición. En el caso que estamos estudiando, intervienen dos c.a. que representan a los iones de Co (+) y de P (-).

En el caso del Co(+), se ve fuertemente afectado por la acción del campo eléctrico aplicado y los efectos difusivos, (Ecuación de Nerst-Planck, (17)). Ambos términos tienden a acercarlo al cátodo. En el caso del ión de fósforo, el efecto debido a la acción del campo eléctrico aplicado, tiende a llevarlo hacia el ánodo, pero el efecto de difusión inducido por el gradiente de concentración, tiende a llevarlo al cátodo (Ec. de Nerst-Planck (18)). El balance neto de dichos efectos hace que los iones P(-) se aproximen al cátodo donde se produce su reducción catódica de acuerdo con las ecuaciones propuestas. Los desplazamientos de los dos tipos de iones no se producen de forma independiente, sino que están acoplados, ya que el desplazamiento de una especie, afecta al de la otra (Ecs de Onsager (19 y 20)). Por ello, finalmente tanto los iones Co(+) como los P(-) tienden a acercarse al cátodo, aunque no con la misma fuerza, y su movimiento se encuentra acoplado (ver fig. 11).

La forma más simple de tener en cuenta en la simulación todos estos procesos, consiste en adjudicar un parámetro director distinto a cada tipo de c.a. ( $p_{Co}$  para los iones de Co(+)) y  $p_P$  para los de P(-)) y relacionarlos mediante la expresión:

$$p_{Co} = p \quad p_P = \alpha \cdot p \quad (46)$$

#### 4.5.3 Datos de Entrada y Salida

En el programa se deben introducir los siguientes valores de *entrada*:

- . Tamaño de la red
- . Parámetro  $p$
- . Parámetro  $\alpha$
- . Concentración inicial de iones de Co(+) en el electrolito
- . Concentración inicial de iones de P(-) en el electrolito
- . Concentración total de iones, en la disolución
- . Proporción inicial Co(+)/P(-) en el electrolito
- . Parámetro  $s$
- . Número total de partículas a depositar

Los datos de *salida* o resultados, son los siguientes:

- . Número total, de partículas depositadas
- . Número de partículas de Co(+) depositadas
- . Número de partículas de P(-) depositadas
- . Concentración de Co (% at.) en la aleación depositada
- . Concentración de P (% at.) en la aleación depositada
- . Tiempo de ejecución
- . Imagen del agregado
- . Evolución de la concentración del agregado, durante el proceso de crecimiento, en función de su altura

### B) El Parámetro de Reducción de Ruido $s$

El resto de los complicados procesos físico-químicos que se producen en las proximidades del depósito, se incluyen en la definición del parámetro de reducción de ruido  $s$ . En particular, hay que tener en cuenta que  $s$  está relacionado con la energía de activación del proceso de deposición. Los iones más acelerados por la acción del campo aplicado, llegan al agregado con mayor energía por lo que es más fácil que se depositen (en el límite, la deposición sería de tipo balístico). Por ello  $s$  debe estar de alguna forma relacionado con la densidad de corriente aplicada, o lo que es lo mismo con  $p$ , es más,  $s$  debe crecer con  $p$ . Esto nos lleva a la conclusión de que la morfología del proceso va a estar muy influenciada por el valor de  $s$  y  $p$ .

Es importante resaltar la importancia de que la aleación obtenida es **amorfa**, lo que simplifica mucho el modelo, ya que de esta forma no es necesario imponer ninguna restricción a los valores de  $s$  entre vecinos próximos, actuando entonces como parámetro de orden que gobierna el crecimiento de un cristal.

En el siguiente cuadro se muestra la similitud entre las ecuaciones o parámetros que rigen el experimento y las que gobiernan el modelo:

<u>Experimento</u>	<u>Modelo</u>
$0 = D_c \Delta C_c + \eta_c \nabla V \cdot \nabla C_c + \eta_c C_c \Delta V$	$\Delta u_A \pm G(p_A) = 0$
$0 = D_a \Delta C_a - \eta_a \nabla V \cdot \nabla C_a - \eta_b C_a \Delta V$	$\Delta u_B \pm G(p_B) = 0$
$J_{aplicada}$	$p$

**B) Estudio de la relación  $T_M$ - $p$ .**

- . Determinación de la unidad de tiempo de simulación. Se seleccionan diversos valores experimentales del tiempo real  $T_M$  necesario para crecer una cantidad de masa  $M$  dada, para determinados valores de  $J$ . A partir de dichos valores de  $J$ , se obtienen los valores de  $p$  equivalentes mediante la relación obtenida en el apartado A. Se simula el proceso de deposición, para un determinado valor de  $p$ , y se relacionan las unidades de tiempo de simulación, con el tiempo real del experimento. Esto nos permitirá establecer una relación de proporcionalidad entre el tiempo de simulación y el tiempo real.

**C) Estudio de la variación de la morfología del depósito en función del valor de  $s$  y  $p$ .**

Mediante el estudio de las simulaciones anteriores, se observa cuál es la influencia en la morfología del depósito al variar el valor de  $p$ .

- . Determinación de la relación funcional entre  $s$  y  $p$ . Ya se ha comentado anteriormente que el parámetro  $s$  ha de crecer con  $p$ , ya que las partículas tienen mayor probabilidad de adherirse al agregado cuando se ven fuertemente dirigidas por la acción de las altas densidades de corriente aplicadas. Con el fin de establecer la relación funcional entre dichos parámetros, se simulan las dependencias lineal, parabólica y tangente hiperbólica, observando la variación que producen en la morfología del agregado.

#### 4.5.4 Programa de Simulación

Se propone un detallado programa de simulación, a fin de realizar los siguientes estudios y determinaciones:

##### A) Estudio de la variación de la composición del depósito en función del valor de $p$

Se realizan una serie de simulaciones viendo la influencia que tiene el valor de  $p$  en la composición de la aleación. Para ello hay que realizar los siguientes ajustes:

- . Ajuste del valor del parámetro  $\alpha$ . Para ello se parte de un caso límite, como puede ser considerar que los efectos producidos por el campo eléctrico equilibran exactamente a los de difusión para los iones de fósforo. Los c.a. del fósforo en ese caso son realmente caminantes aleatorios, no dirigidos, ya que esto equivale a decir:

$$\alpha=0 \quad p_p=0 \quad (47)$$

A continuación se va variando el valor de dicho parámetro estudiando su influencia en los resultados.

- . Ajuste de la relación de equivalencia entre los valores de  $J$  y  $p$  dependiendo del tamaño de la red. Para ello se deben comparar los resultados obtenidos de la dependencia de la composición de la aleación con el valor de  $p$  por un lado, y la densidad de corriente experimental aplicada en el proceso, por otro.

Para el valor de  $\alpha=0.3$ , correspondiente a un efecto neto de codeposición inducida, por el cual los efectos producidos por el campo eléctrico, son menores que los de difusión para los iones  $P(-)$ , el valor de la *composición de saturación es de 88 % at. de Co*, como sucedía en el experimento. Este resultado implica que los iones  $P(-)$  se mueven hacia el cátodo debido a los efectos difusivos.

Los resultados de la simulación para el valor de  $\alpha=0.3$ , se muestran en las fig. (12-15). La figura 12, muestra la dependencia de la composición de la aleación con la densidad de corriente aplicada. En ella se muestra un excelente acuerdo entre los resultados obtenidos mediante la simulación y el experimento.

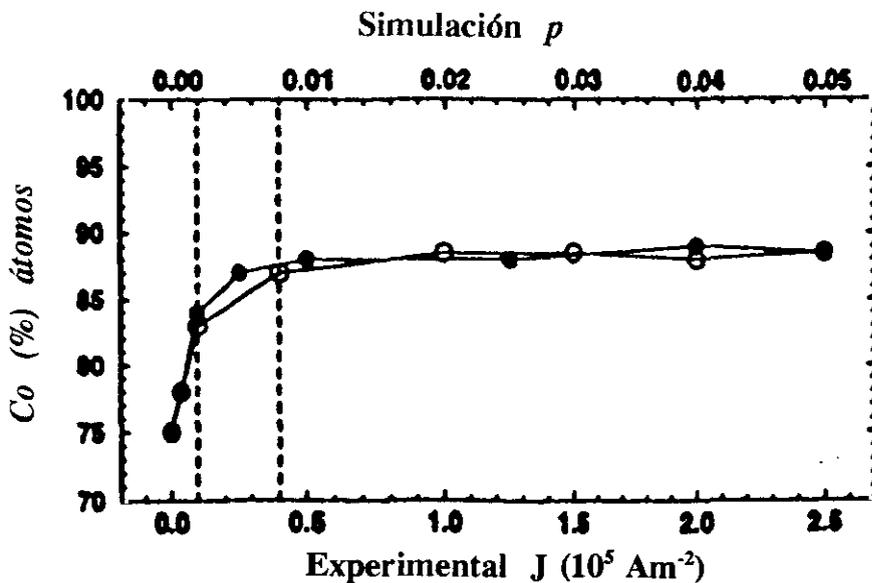


Figura 12: Composición de la aleación, en función de la densidad de corriente aplicada y en función del valor parámetro  $p$  en la simulación. Los puntos negros, representan los resultados de la simulación, y los blancos corresponden a los puntos experimentales. Para los dos primeros puntos situados a la izquierda, coinciden exactamente los valores de la simulación y los del experimento.

## 4.6 Resultados

### A) Variación de la Composición en función de $p$

Desarrollando el programa de simulación expuesto en el apartado anterior, comenzamos estudiando la variación de la composición del agregado, en función del valor del parámetro  $p$ . Para ello, iniciamos la simulación fijando el valor del parámetro ajustable  $\alpha=0$ , lo que implica que el valor de  $p$ , para el fósforo es nulo  $p_p=0$ . La situación física que describe esta hipótesis es el caso límite, en el que los efectos difusivos son contrarrestados por los debidos al campo eléctrico para los iones P(-). Esta situación corresponde a un *efecto mínimo*, prácticamente nulo de *codeposición inducida*.

Con dicho ajuste  $\alpha=0$ , los resultados son los siguientes:

- . Se reproduce la *dependencia funcional* de la variación de la composición con el parámetro  $p$ ,
- . El valor de la concentración para la saturación es de 92% at. de Co.
- . La concentración de todos los agregados, a lo largo del proceso de crecimiento permanece constante; es decir, el *proceso* de agregación es *homogéneo* (Ver fig.13).

Si observamos estos resultados, llegamos a la primera conclusión de que el modelo está reproduciendo el comportamiento físico fundamental, la relación funcional entre la composición de la aleación y la densidad de corriente aplicada. Únicamente hay que introducir el efecto real de la codeposición inducida, haciendo variar el valor de  $\alpha$ , hasta determinar la equivalencia con las condiciones de nuestro experimento.

El hecho más destacable de estos resultados, es que con un sólo parámetro ajustable,  $\alpha$ , se reproduce la dependencia funcional de la concentración, para todos los rangos de densidad de corriente aplicada.

Una importante conclusión que se extrae de dicha figura, es que existe una relación directa de proporcionalidad, entre el valor de  $J$  empleado en los experimentos y el valor de  $p$ . El valor exacto del factor de proporcionalidad, dependerá del tipo y tamaño exacto de la red empleada en la simulación. Para la red con la que hemos trabajado es de  $5 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ :

$$J = p \cdot 5 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \quad (48)$$

Si dicha relación obtenida de los valores de la gráfica 12, es correcta, los valores de  $p$  equivalentes a los de  $J$  deben reproducir el resto de los resultados experimentales, que describimos a continuación.

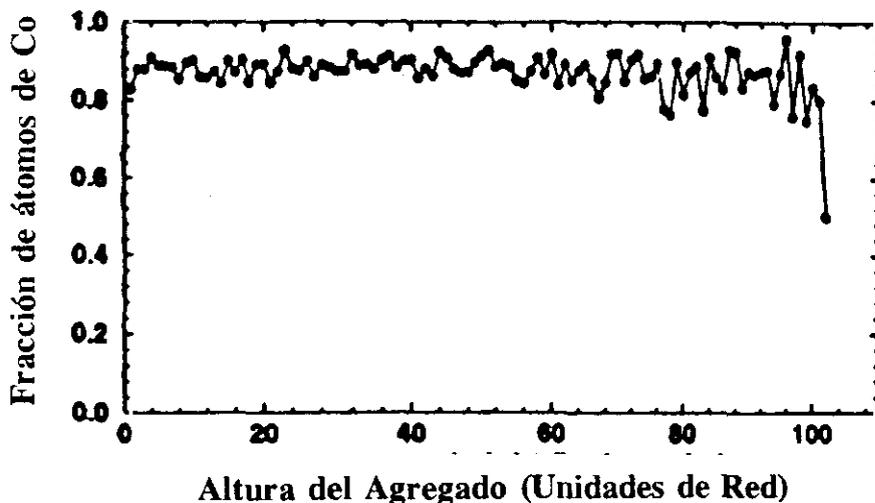


Figura 13: Composición de la aleación en función de la coordenada perpendicular al electrodo. Este agregado fue crecido para  $J = 2.5 \times 10^7 \text{ A m}^{-2}$ , ( $p = 0.04$ ) durante 2.5 min ( $T_{sim} = 3.5 \times 10^7$  secuencias de simulación). Las fluctuaciones que se observan para altos valores de la altura corresponden a partículas sueltas en las proximidades del agregado

### B) Relación $T_M$ - $p$

Para determinar dicha relación, simulamos el proceso de crecimiento para el máximo valor de  $p=0.05$ , (equivalente a un valor de  $J=2.5 \times 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para un determinado número de secuencias de simulación. Establecimos la relación existente entre el tiempo de simulación, y el empleado en el experimento (2 min), para dicho valor de la densidad de corriente. Por este procedimiento, se calculó la relación de equivalencia:

$$1 \text{ min (exper.)} = 1.4 \times 10^7 \text{ secuencias (simula.)} \quad (49)$$

Estudiamos de esta forma, la relación existente entre el tiempo de simulación necesario para crecer una cantidad dada de aleación en función de  $p$ . Para ello, simulamos los procesos correspondientes a dichos valores de  $p$ , deteniendo el proceso para el tiempo de simulación equivalente al del experimento. El acuerdo fue plenamente satisfactorio, ya que en todos los casos, el número de partículas del agregado fue del orden de 12000. Este hecho reproduce el resultado experimental, de que existe una relación lineal inversa entre el tiempo  $T_M$  necesario para crecer una determinada cantidad de aleación y la densidad de corriente aplicada  $J$  ( $T_M \sim J^{-1}$ ).

### C) Variación de la Morfología en función de $p$

Para realizar el estudio de la variación de la morfología con el valor de  $p$ , hemos de determinar primeramente cuál es la relación funcional entre  $s$  y  $p$ . En las secciones precedentes, se ha justificado que dicha dependencia funcional ha de ser creciente. Con el fin de determinarla, se simularon procesos estudiando la dependencia lineal, parabólica e hiperbólica tangente, para diferentes rangos de  $p$ . La evolución de la morfología del agregado, era similar en todos los casos, por lo que parece suficiente imponer una suave dependencia creciente. La

dependencia más sencilla es la lineal, que fue adoptada definitivamente adecuando el factor de proporcionalidad a las condiciones de simulación, la relación obtenida fue la siguiente:

$$s \sim 20 \cdot p \text{ en el rango } 0 \leq p \leq 0.05 \quad (50)$$

donde  $s$  varía en el intervalo  $0 \leq s \leq 1$ , para cada valor de  $p$ ; es decir, la probabilidad de adhesión variará entre 0% de adhesión y el 100%.

Otra de las cuestiones importantes a tener en cuenta respecto a este parámetro, es que se podría distinguir en la simulación, entre distintos parámetros de reducción de ruido a la hora de adherir un c.a. de Co con una posición del agregado ocupada por otro Co o por un P. Se realizaron pruebas en este sentido, definiendo distintos valores de  $s_{Co-Co}$ ,  $s_{Co-P}$  y  $s_{P-P}$ . Los resultados revelaron que las variaciones que se obtenían en la composición de la aleación no eran significativas (menores del 1%), por lo que al final se trabajó con un sólo valor de  $s$ .

La variación de la morfología de los agregados, crecidos para diferentes valores de  $p$ , aparece descrita en la figura 14. Dichos depósitos fueron obtenidos para los tiempos de simulación equivalentes a  $T_M$ , exceptuando el de la parte superior de la figura, ya que a bajas densidades de corriente, el proceso experimental se detiene antes de alcanzar el valor establecido por dicha relación (Su valor  $T_M$  correspondiente sería de unos 300 min). La *aparición* de los depósitos es *muy parecida* a la que se obtiene de forma *real*. Se aprecia una *transición* en la *morfología* de los agregados de *dendrítico abierto*, para altos valores de  $p$ , a morfologías cada vez más *compactas*, hasta alcanzar el crecimiento *planar* para valores muy pequeños de  $p$ , en el que el proceso se detiene antes de alcanzar su tiempo  $T_M$  correspondiente. Esta transición en la morfología se observa como una variación de la altura de los depósitos experimentales que pasa a ser de cientos de micras a milímetros.

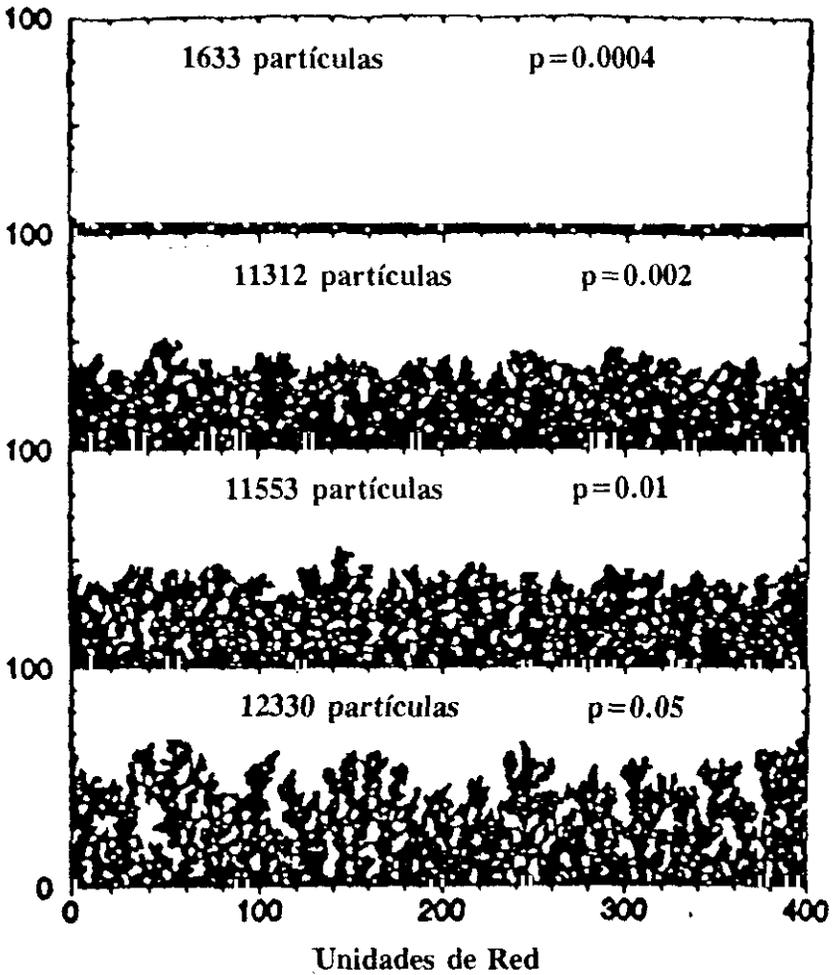


Figura 14: Agregados obtenidos para diferentes valores de  $p$ . De abajo a arriba, corresponden a  $J=2.5$ ,  $0.5$  y  $0.1 \times 10^5 \text{ A m}^2$ , para sus correspondientes tiempos,  $T_M=2$ ,  $10$  y  $50$  min. Los valores equivalentes de la simulación corresponden a  $p=0.05$ ,  $0.01$  y  $0.002$ , y  $T_{Sim}=2.8$ ,  $14$ , y  $70$ , secuencias de simulación. Se puede apreciar la variación en la morfología del depósito, que se hace más abierta para altos valores de  $p$  y compacta para valores bajos. Para el caso de crecimiento planar (parte alta de la figura), los valores correspondiente son  $J=0.02 \times 10^5 \text{ A m}^2$ ,  $p=0.0004$ ,  $T=60$  min,  $T_{Sim}=84 \times 10^7$  secuencias de simulación. El proceso de simulación se detiene antes de alcanzar su valor de  $T_M$  correspondiente ( $300$  min), como sucedía en el experimento.

En el caso planar, el proceso experimental se detiene mucho antes de alcanzar un valor de la masa equivalente a la de los otros agregados, debido a que la superficie de la muestra se oscurece tendiendo a un crecimiento columnar que estropea el depósito. En este caso, se obtiene un crecimiento de unos cientos de micras. La simulación reproduce estos efectos, ya que el crecimiento obtenido es "plano", y se puede apreciar la diferencia de altura respecto a los demás depósitos. Si se realiza la simulación de dicho proceso para tiempos de simulación mucho mayores, de unas  $350 \times 10^7$  secuencias de simulación, se observa que el depósito sufre con el tiempo una transición de crecimiento "planar", a dendrítico muy compacto. Es decir, para tiempos de depósito muy largos (300 min) de tiempo real, el modelo predice que el depósito tenderá a hacerse dendrítico (Ver fig. 15). Este hecho, se ve más acentuado en la simulación ya que el electrodo no es realmente plano sino lineal, por lo que se favorece el efecto borde. A nivel experimental, en muestras realmente planas, se observa que en los bordes de la muestra tienden a nuclearse dendritas. Esto es debido a que en los bordes es donde hay mayor número de irregularidades que favorecen el desarrollo del crecimiento dendrítico.

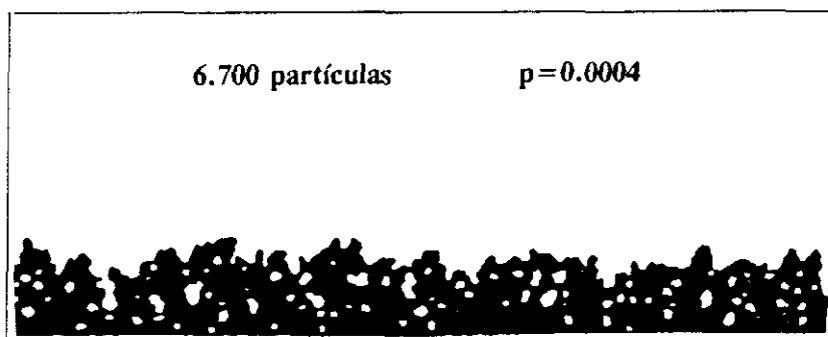


Figura 15: Agregado obtenido para un valor de  $J=0.02 \times 10^5 \text{ A m}^2$ , para su correspondiente tiempo,  $T_M=300 \text{ min}$ . Los valores equivalentes de la simulación corresponden a  $p=0.0004$  y  $T_{sim}=350 \times 10^7$  secuencias de simulación. Se puede apreciar la morfología dendrítica compacta del depósito.

## 4.7 Discusión

A modo de resumen destacaremos y discutiremos los resultados más importantes que se han presentado en el apartado anterior.

Uno de los grandes éxitos del modelo se ve reflejado en la figura 12 que describe la dependencia de la composición de la aleación con la densidad de corriente aplicada, y el parámetro director  $p$ . Dicha gráfica muestra un excelente acuerdo entre la simulación via MBDLA y el experimento. Es decir, mediante el modelo MBDLA se reproduce la dependencia funcional de la composición de la aleación con la densidad de corriente aplicada. El hecho más destacable de esos resultados, es que con un sólo parámetro ajustable,  $\alpha$  (que depende de las condiciones del proceso de simulación), se reproduce **cuantitativamente** la *dependencia funcional* de la concentración, para todos los rangos de densidad de corriente aplicada. Es más, dicho parámetro  $\alpha$ , representa en el modelo la acción de la codeposición inducida de los iones de fósforo por los de cobalto. Esto ha quedado demostrado por el hecho de que haya de ser distinto de cero, para que se produzca una deposición apreciable de fósforo en la aleación. Por ello, el modelo reproduce el acoplamiento en el movimiento de los iones de distinto tipo, que describen las ecuaciones de Onsager.

Otra de las conclusiones más importantes que se han obtenido de dicha gráfica, es que existe una relación directa entre la densidad de corriente aplicada en los experimentos y el valor de  $p$ , por lo que dicho parámetro reproduce realmente en la simulación, el efecto de la densidad de corriente aplicada en el experimento. Esto equivale a decir que el proceso de deposición puede ser descrito mediante la ecuación de Laplace afectada de términos perturbativos debidos a las altas densidades de corriente aplicadas.

La figura 13 nos muestra *la homogeneidad* de la muestra, a lo largo del proceso de agregación en la simulación, como sucedía en el experimento.

También se ha demostrado, que es posible establecer una relación entre el tiempo de simulación necesario para crecer una cantidad dada de aleación en

función de  $p$ , y el tiempo real del experimento. El acuerdo ha sido plenamente satisfactorio, ya que permite reproducir el resultado experimental, de la relación lineal inversa que existe entre el tiempo  $T_M$  necesario para crecer una determinada cantidad de aleación y la densidad de corriente aplicada  $J$  ( $T_M \sim J^{-1}$ ) o lo que es lo mismo,  $T_{sim} \sim p^{-1}$ .

Otro éxito del MBDLA es el que reproduce la variación de la morfología de los agregados, crecidos para diferentes valores de  $p$ , como muestra la figura 14. La *apariencia* de los depósitos es *muy parecida* a la que se obtiene de forma *real*. Se aprecia una *transición* en la morfología de los agregados de dendrítico *abierto*, para altos valores de  $p$ , a morfologías cada vez más *compactas*, hasta alcanzar el crecimiento *planar* para valores muy pequeños de  $p$ . Esta transición en la morfología reproduce la variación de la altura de los depósitos experimentales que pasaba a ser de unos pocos cientos de micras (en el caso planar) a milímetros (en el crecimiento dendrítico). La explicación a estos hechos la encontramos en que para altos valores de  $p$ , la probabilidad de adhesión es muy grande, por lo que las partículas tienden a situarse en las puntas o extremos del agregado, favoreciendo un crecimiento abierto. Sin embargo, para bajos valores de  $p$ , la probabilidad de adhesión es pequeña, lo que permite que las partículas se recolquen, tendiendo a llenar los huecos del agregado, por lo que el crecimiento es mucho más compacto.

En el caso planar, la simulación del proceso de deposición para tiempos muy grandes, de unas  $350 \times 10^7$  (secuencias de simulación), da como resultado una transición de crecimiento planar, a dendrítico muy compacto. Es decir, para tiempos de depósito muy largos (300 min) de tiempo real, el modelo predice que el depósito tenderá a hacerse dendrítico compacto (Ver fig. 15). Esta transición en la morfología para bajas densidades de corriente y tiempos de crecimiento altos, podría ser debida a que si en el proceso de deposición se producen irregularidades en la superficie plana, dichas irregularidades son las zonas donde es más favorable el desarrollo de un crecimiento dendrítico. También los bordes de la muestra, son lugares donde se favorece el crecimiento dendrítico, ya que es

en ellos, donde la densidad de corriente alcanza los valores mayores. Al estar trabajando en el régimen de bajas densidades de corriente, dicho crecimiento dendrítico es compacto. Esto podría explicar el hecho de que en los experimentos, cuando se intenta crecer una muestra de espesores superiores a los cientos de micras, la superficie de la muestra se oscurece tendiendo a un crecimiento columnar que estropea el depósito, para sus aplicaciones.

Si se observan cuidadosamente los resultados obtenidos, se llega a la conclusión de que el parámetro  $p$  del modelo es el que gobierna la variación de la composición de la aleación y el tiempo de crecimiento. Sin embargo, el parámetro  $s$ , es el que controla la morfología del agregado, y los efectos debidos a la codeposición inducida, se recojen en el parámetro  $\alpha$ .

Todos estos resultados, nos hacen pensar, que el modelo aglutina perfectamente los hechos físicos más importantes que tienen lugar en el proceso que pretendíamos estudiar. Es más, permite predecir nuevos comportamientos del proceso de deposición y podría ser aplicado a otras especies químicas, o procesos de crecimiento de distinta naturaleza. Por ejemplo permitiría simular el crecimiento de depósitos cristalinos, imponiendo ciertas restricciones a la probabilidad de adhesión entre vecinos y/o número de ellos.

Concluyendo podríamos decir que el MBDLA, es un modelo muy prometedor, que permitirá un conocimiento más profundo de los procesos de agregación alejados del equilibrio, desde el punto de vista teórico y experimental.

## 4.8 Conclusiones

Se ha desarrollado un nuevo modelo fenomenológico de agregación basado en las teorías de la dinámica de sistemas no lineales. Dicho modelo, tiene sus antecedentes en los modelos DLA multipartícula con reducción de ruido. La novedad que aporta el MBDLA es que introduce una anisotropía en el movimiento aleatorio de las partículas. Dicha anisotropía equivale a añadir términos perturbativos a la ecuación de Laplace que rige un proceso meramente

difusivo.

Dicho modelo se ha aplicado al estudio y modelización del proceso de deposición ECD de las aleaciones amorfas de Co-P. En dicho caso, la anisotropía en el movimiento de las partículas es debido a la aplicación de altas densidades de corriente. El estudio electroquímico demuestra que este proceso está regido por los efectos difusivos y los debidos al campo eléctrico, que se producen sobre los dos iones involucrados en el proceso. Dichos procesos dan lugar a un efecto de codeposición inducida de los iones de fósforo negativos en el cátodo, debido a la presencia de los iones positivos de cobalto.

El modelo reproduce estos efectos introduciendo un parámetro de anisotropía  $p$ , para cada uno de los iones involucrados en el proceso. Dichos parámetros están a su vez relacionados entre sí, mediante un parámetro  $\alpha$  simulando el efecto de la codeposición inducida.

Los resultados demuestran que la aplicación del MBDLA es plenamente satisfactorio ya que el modelo reproduce:

- . cuantitativamente la dependencia funcional de la composición de la aleación para todos los rangos de densidad de corriente aplicada,
- . la homogeneidad de la muestra durante el proceso de obtención
- . la relación entre el tiempo necesario para crecer una cantidad de masa dada y la densidad de corriente aplicada,
- . los efectos de la codeposición inducida,
- . la morfología de los depósitos, así como la transición entre los distintos tipos de crecimiento (dendrítico abierto, compacto y planar).

Este modelo abre una nueva vía para el conocimiento de los procesos de

agregación, limitados por difusión anisótropa, para partículas distintas, que no se difunden independientemente.

Todo ello nos hace pensar, que el MBDLA, es un modelo muy prometedor, que permitirá un conocimiento más profundo de los procesos de agregación alejados del equilibrio, desde el punto de vista teórico y experimental.

#### 4.9 Referencias

1. A. Sánchez, M. J. Bernal y J- M. Riveiro, *Phys. Rev. E*, **50**, R2427, (1994)
2. A. Sánchez, M. J. Bernal, J. M. Riveiro, *Proceed. of the GCCMD-14 European Physical Society, Condensed Matter Division*, (Comunicación Oral) 230, (1994)
3. B. Mandelbrot, "*Los Objetos Fractales*", editado por Tusquest Editores S.A., Barcelona, (1988), traducción de la 3ª edición francesa de "*Les Objets Fractals. Forme, Hasard et Dimension*".
4. B. Mandelbrot, "*The Fractal Geometry of Nature*", 2ª edición, editado por Freeman. S. Francisco (1983).
5. D. Grier, E. Ben-Jacob, Rooy Clarke, y L.M Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1264, (1986)
6. Yasuji Sawada, A. Dougherty, y J.P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1260, (1986)
7. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo y Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 286, (1984)
8. J. R. Melrose y D. B. Hibbert, *Phys. Rev. A*, **40**, 1727, (1989)
9. E. Djoufac y O. Vittori, *Jour. of Appl. Elect. Chem.*, **21**, 77, (1991)
10. "*On Growth and Form*", edited by H.E. Stanley and N. Ostrowsky. Nijhoff, The Hague. (1985).
11. "*Fractals in Physics*", edited by L. Pietronero and E. Tosatti. North Holland, Amsterdam. (1986).

12. J. Feder, "*Fractals*", Plenum, New York. (1988).
13. P. Meakin, "*Phase Transitions and Critical Phenomena*", edited by C. Domb and J. L. Lebowitz. Academic, New York, **12**, 336. (1988).
14. R. Julien and R. Botet, "*Aggregation and Fractal Aggregates*", World Scientific, Singapore. (1987).
15. "*Random Fluctuations and Pattern Growth*", edited by H. E. Stanley and N. Ostrowsky. Kluwer Academic, Dordrecht. (1988).
16. T. Vicsek, "*Fractal Growth Phenomena*", World Scientific, Singapore. (1989).
17. H. Müller-Krumbhaar y J.S. Langer, *Act. Met.*, **26**, 1697, (1978)
18. J.S. Langer y H. Müller-Krumbhaar, *Act. Met.*, **26**, 1689, (1978)
19. J.S. Langer y H. Müller-Krumbhaar, *Act. Met.*, **26**, 1681, (1978)
20. J. D. Hunt, *Act. Met.*, **39**, 2117, (1991)
21. V. Fleury, M. Rosso y J.N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, **43**, 6908, (1991)
22. V. Fleury, M. Rosso, J.N. Chazalviel, y B. Sapoval, *Phys. Rev. A*, **44**, 6693, (1991)
23. V. Fleury, J.N. Chazalviel y M. Rosso, *Phys. Rev. E*, **48**, 1279, (1993)
24. L.M. Sander, "*Solids Far From Equilibrium*", edited by C. Godrèche, Cambridge University Press, (1992).
25. A. Sánchez, *Rev. Esp. de Fis.*, **6**, 22, (1992)
26. A. L. Goldberger, D. R. Rigney y B. J. West, *Invest. y Cien.*, **163**, 30, (1990)
27. M. Eden, *Proc. of the Fourth Berkeley Simp. on Mat. Stat. and Pro.*, **4**, 223 (1980)
28. R. Jullien y R. Bottet, *J. Phys. A*, **17**, L639, (1985)
29. H. Leamy, *Curr. Top. in Mat. Sci.*, **6**, (North Holland) (1980)
30. F. Family y T. Vicsek, *J. Phys. A*, **18**, L75, (1985)
31. T.A. Witten y L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400, (1981)
32. T.A. Witten y L.M. Sander, *Phys. Rev. B*, **27**, 5686, (1983)
33. F. Argoul, A. Arneodo, J. Elezgaray y G. Grasseau, *Phys. Rev. A*, **41**, 5537,

(1990)

34. M. Matsushita, Y. Hayakawa, y Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 3814, (1985)
35. D. B. Hibbert y J. R. Melrose, *Phys. Rev. A*, **38**, 1036, (1988)
36. F. Argoul, A. Arneodo, G. Grasseau y H. L. Swinney, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2558, (1988)
37. Y. Sawada y H. Hyosu, *Phys. D*, **38**, 299, (1989)
38. F. Argoul y A. Arneodo, *Jour. Phys. France*, **51**, 2477, (1990)
39. R.F. Voss y M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 371, (1985)
40. R.F. Voss, *Phys. Rev. B*, **30**, 334, (1984)
41. T. Nagatani, *Phys. Rev. A*, **46**, 2022, (1992)
42. T. Nagatani y F. Sagués, *Phys. Rev. A*, **44**, 6723, (1991)
43. T. Nagatani y F. Sagués, *Phys. Rev. A*, **44**, 8303, (1991)
44. J. M. Riveiro y M. J. Bernal, *J. of Non-Cryst. Solid*, **160**, 18, (1993)
45. A. Brenner, D.E. Couch and E.K. Williams, *J. Nat. Stand*, **44**, 109, (1950)
46. Gorbunova, K.M. Nikiforova, *Zasch. Metal.*, **9**, 195, (1969)
47. R.S. Vakhidov, D.V. Markicheva, *Akad. Nauk Kaz.*, **SSR 15**, 45, (1967)
48. R.S. Vakhidov, Averbukh, *Izv. Akad. Nauk Kaz., Ser. khim.*, **19**, 36, (1969)
49. R.S. Vakhidov, Popov, Starchenko, *Electrokhimiya*, **6**, 1720, (1970)
50. J. O´M Bockris, *Electroquímica Moderna*, Ed. Reverté S.A., **2**, 1283, (1978)
51. K. Falconer, "*Fractal Geometry*", Ed. John Wiley & Sons (1990)

#### 4.10 Léxico de Neologismos Relacionados con el Tema

**Arracimamiento o Cúmulo (Cluster):** n.m. 1º Aptitud para formar racimos jerarquizados. 2º Colección de objetos que forman racimos distintos, agrupados en superracimos, de modo (al menos aparentemente) jerárquico.

**Caminante Aleatorio:** Partícula que se desplaza mediante vagabundeo o movimiento Browniano (Ver más adelante)

**Biased Caminante Parcialmente Aleatorio:** Partícula que se desplaza siguiendo un movimiento de vagabundeo que no es totalmente aleatorio o Browniano sino en el que existe alguna dirección relativamente preferencial.

**Escalante (Scaling):** adj. Dícese de una figura geométrica o de un objeto natural cuyas partes tienen la misma forma o estructura que el todo, salvo que están a diferente escala y pueden estar ligeramente deformadas.

**Fractal:** adj. (Sentido intuitivo) Que tiene una forma, bien sea sumamente irregular, bien sumamente interrumpida o fragmentada, y sigue siendo así a cualquier escala a la que se realice el examen. Que contiene elementos distintivos cuyas escalas son muy variadas y cubren una gama muy amplia.

**Fractal:** n.f. Configuración fractal: conjunto u objeto fractal. Advertencia: La palabra fractal no distingue, adrede, entre conjuntos matemáticos (la teoría) y objetos naturales (la realidad).

**Dimensión Fractal:** (Sentido genérico): Número que sirve para cuantificar el grado de irregularidad y fragmentación de un conjunto geométrico o de un objeto natural. La dimensión fractal no es necesariamente entera. (Sentido específico):

Se aplica a veces a la dimensión Hausdorff y Besicovitch, pero ya no se recomienda su uso.

**Conjunto Fractal:** Conjunto cuya dimensión fractal es mayor o igual que su dimensión ordinaria (topológica).

**Objeto Fractal:** Objeto natural que resulta razonablemente útil representarlo matemáticamente por un conjunto fractal.

**Morfología:** Relieve, aspecto externo del agregado.

**Randon:** n.m. Elemento aleatorio.

**A Randon:** adv. Al azar.

**Randon Browniano:** Superficie, función o campo browniano. Advertencia: Cuando se trate de una función euclídea de variable real, y se quiera insistir en dicho orden y la dinámica subyacente, se preferirá *vagabundeo browniano*.

**Randomizar:** v.tr. Introducir un elemento al azar. Randomizar una lista de objetos consiste en reemplazar su orden original (que, por ejemplo, podía ser alfabético) por un orden elegido al azar; a menudo se toman como equiprobables todas las ordenaciones posibles.

**Vagabundear:** v.intr. Desplazarse al azar.

**Vagabundeo:** n.m. Función que da la posición de un punto del espacio cuya evolución temporal está gobernada por el azar. Sinónimo de "función aleatoria". En el lenguaje visual, *vagabundeo* designa una excursión carente de una meta precisa, o cuya meta varía según se va avanzando y resulta por lo tanto

imprevisible. Si se considera lo aleatorio como un modelo de lo imprevisible, el comportamiento psicológico subyacente en el sentido usual de la palabra *vagabundeo* encaja bien en el concepto matemático propuesto. Este término es especialmente recomendado en los contextos que nos ocupan.

***Vagabundeo Browniano:*** Movimiento Browniano.



## **Parte III**

# **Estudio de Aleaciones Ternarias de Co-P/M Obtenidas por Aleación Mecánica**

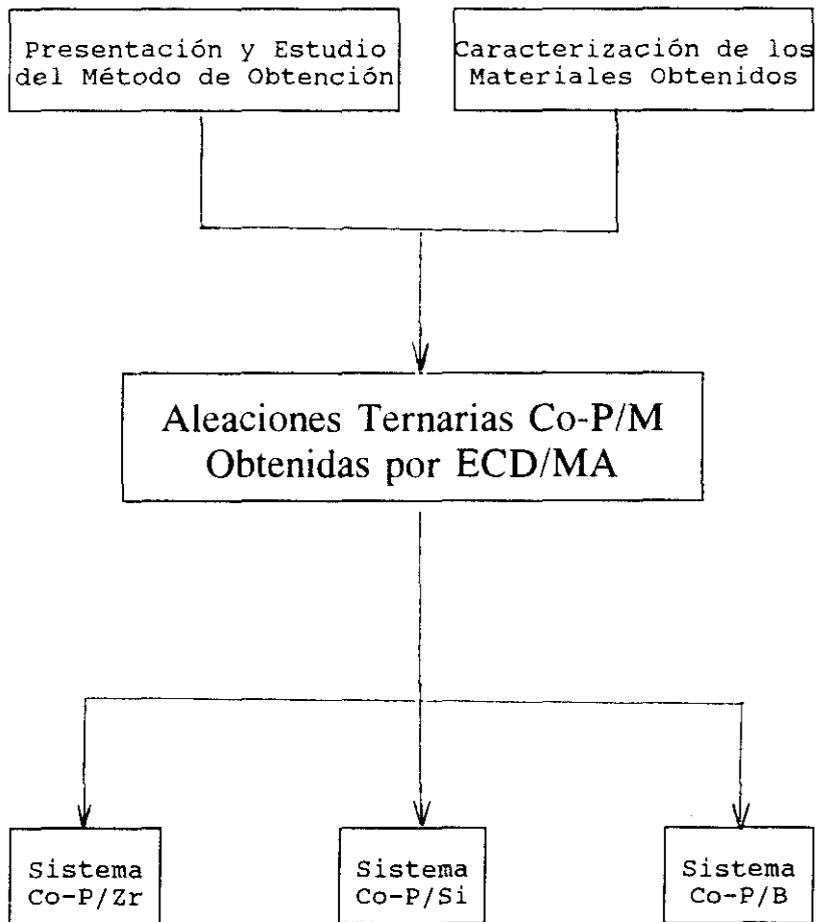


## Introducción

Hemos visto en la segunda parte de esta tesis, que es posible obtener aleaciones amorfas de Co-P magnéticamente blandas, que muestran un crecimiento dendrítico, siempre que se utilicen los parámetros de electrodeposición adecuados. Con dicho método de obtención se eliminaban algunos de los inconvenientes que presentaban las aleaciones obtenidas con crecimiento planar, tradicionalmente empleadas. Además, con el desarrollo de la modelización de los procesos de agregación (MBDLA) aplicados al crecimiento dendrítico por ECD, es posible predecir y ajustar mejor las condiciones de obtención de esas aleaciones. Sin embargo, la baja temperatura de cristalización de esas aleaciones, continuaba siendo una restricción para sus aplicaciones. Por ello, en ésta parte de la Tesis, se presenta un nuevo procedimiento para obtener aleaciones amorfas ternarias de Co-P con un tercer elemento, mediante la combinación de los procesos de deposición electroquímica y aleado mecánico (ECD/MA). De esta forma, es posible obtener aleaciones ternarias amorfas magnéticamente blandas, difíciles de obtener por otros métodos y térmicamente más estables que la aleación de Co-P de partida.

En el capítulo quinto se realiza un estudio comparativo del proceso de ECD/MG aplicado al Co-P de partida, frente al de ECD/MA de las aleaciones Co-P/(Metal de Transición) y Co-P/(Metaloides). Lo que se pretende es comparar los efectos producidos por la molienda sobre la aleación amorfa binaria de Co-P, con los producidos por el aleado mecánico de dicha aleación con otro elemento. Se muestran los resultados obtenidos, dedicando una especial atención a la variación de las propiedades magnéticas de las aleaciones, antes y después del proceso de cristalización, indicando las posibles aplicaciones de los materiales así obtenidos.





*Diagrama 1: Estudio de las aleaciones ternarias de Co-P/M*



## Capítulo 5

# Aleaciones Ternarias de Co-P/M Obtenidas por ECD/MA

En este capítulo se presenta un nuevo procedimiento para obtener aleaciones amorfas ternarias de Co-P y un tercer elemento, mediante la combinación de los procesos de deposición electroquímica y aleación mecánica (ECD/AM). Se aplicó dicho procedimiento a la obtención de aleaciones ternarias de Co-P/Si, Co-P/B y Co-P/Zr, que fueron estudiadas mediante medidas magnéticas, de Rayos-X y *Calorimetría Diferencial*. Los resultados indican que las aleaciones amorfas ternarias así obtenidas, presentan mayor estabilidad térmica, que la aleación binaria de partida, conservando las características de buenos materiales magnéticamente blandos. Al someter las aleaciones amorfas ternarias a sendos tratamientos térmicos, se observa un considerable incremento del valor del campo coercitivo ( $H_c \leq 379$  Oe) debido a la presencia de fases cristalinas relativamente duras. Por todo ello, gracias a este nuevo método, es posible obtener materiales magnéticamente blandos con buena estabilidad térmica y otros semiduros, que podrían ser empleados en una variada gama de aplicaciones técnicas. [1,2]

## 5.1 Introducción

Algunos estudios realizados en los últimos años, revelaron las buenas propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas de Co-P, obtenidas por ECD [3-4]. Sin embargo estas aleaciones, presentaban algunos inconvenientes para su aplicación técnica, que podrían haber sido superadas con el desarrollo de un método de obtención, basado en la promoción del crecimiento dendrítico [5]. El desarrollo de las teorías basadas en los fractales y el caos han permitido el desarrollo de modelos de agregación (MBDLA) aplicables a procesos de crecimiento dendrítico, como el del Co-P obtenido por ECD [6-7]. Con la ayuda de esos modelos se podrá predecir y ajustar mejor las condiciones de obtención de esas aleaciones. A pesar de todas estas mejoras, la baja temperatura de cristalización de estas aleaciones, continúa siendo una restricción para posibles aplicaciones técnicas [8].

Por ello, se pensó en desarrollar un procedimiento, que permitiera incrementar la temperatura de cristalización de la aleación amorfa. Es sabido, que las aleaciones ternarias cristalizan a temperaturas mayores que las binarias de similar composición [9]. En base a esto, una posible solución sería la de incorporar un tercer elemento a la aleación. Desde el punto de vista electrofítico, esto es sumamente complejo, por lo que sería más conveniente recurrir a otro método de obtención. En este sentido, una serie de trabajos desarrollados en los últimos años, han demostrado que el aleado mecánico, es un método que permite obtener aleaciones amorfas en polvo, a partir de elementos en estado cristalino. Por dicho método se han logrado amorfizar gran variedad de aleaciones binarias, para un amplio rango de composiciones [10-15]. Estos materiales amorfos mecánicamente aleados, tienen la interesante propiedad de que su temperatura de cristalización es más alta que la de los amorfos, de composición similar, obtenidos por otros métodos [16]. Por otro lado se consiguen aleaciones binarias fácilmente, siendo más complicado obtener aleaciones amorfas ternarias. En particular, es bastante complejo obtener por MA aleaciones que contengan el fósforo elemental, debido a su carácter altamente

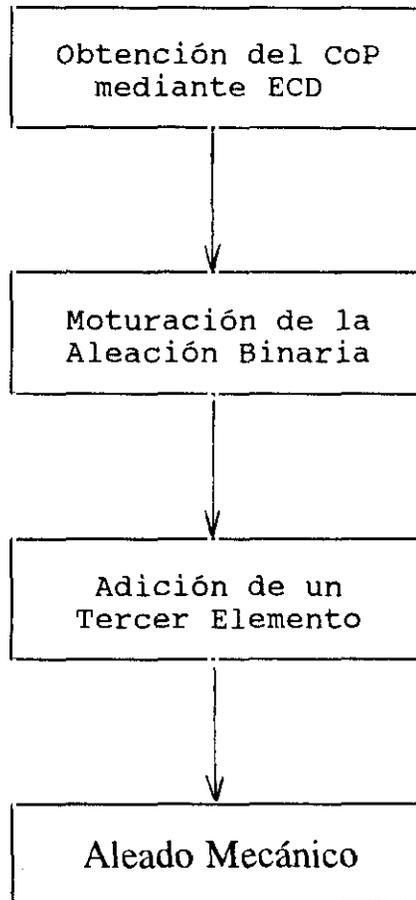
explosivo. Por todo ello, se consideró que podría ser de gran interés obtener aleaciones ternarias de Co-P con un tercer elemento, combinando los procesos de obtención electrolítica y MA, lo que supondría un gran adelanto no sólo desde el punto de vista científico sino también tecnológico. El fundamento de dicho método consiste en que debería resultar más fácil difundir un elemento en una matriz amorfa de una aleación binaria que amorfizar directamente un sistema ternario elemental.

A la hora de elegir el tercer elemento, se tuvieron en cuenta aquellos que tradicionalmente aumentan la estabilidad térmica de las aleaciones. Los candidatos más representativos son los metales de transición y los metaloides. A la hora de determinar cual de ellos emplear, se tuvo en cuenta aquellos que se alean mecánicamente con facilidad con los elementos ferromagnéticos, como es el caso del Zr [17-18]. Por otro lado se eligieron otro que presentan dificultades para completar el proceso de amorfización, como es el caso del Si [19-22] y el B [23-25], para poder realizar un estudio comparativo.

Las aleaciones amorfas ternarias obtenidas, fueron estudiadas mediante DRX, DSC y medidas magnéticas realizadas antes y después de someter las muestras a diversos tratamientos térmicos. A lo largo de este capítulo, se presentan los procesos de obtención y caracterización utilizados así como los resultados y las conclusiones obtenidas.

## **5.2 Procedimiento Experimental**

El procedimiento de obtención aparece descrito en la Fig. 1. Primeramente se obtiene la aleación amorfa de Co-P por ECD, vía crecimiento dendrítico. A continuación se motura suavemente a fin de reducir el tamaño de grano. Seguidamente, se añade el tercer elemento en la proporción deseada, y finalmente se somete la mezcla a un proceso de aleado mecánico hasta conseguir la completa amorfización de la aleación ternaria.



*Fig. 1: Diagrama del Proceso de Obtención de Aleaciones Amorfas Ternarias mediante la combinación de las técnicas ECD/AM*

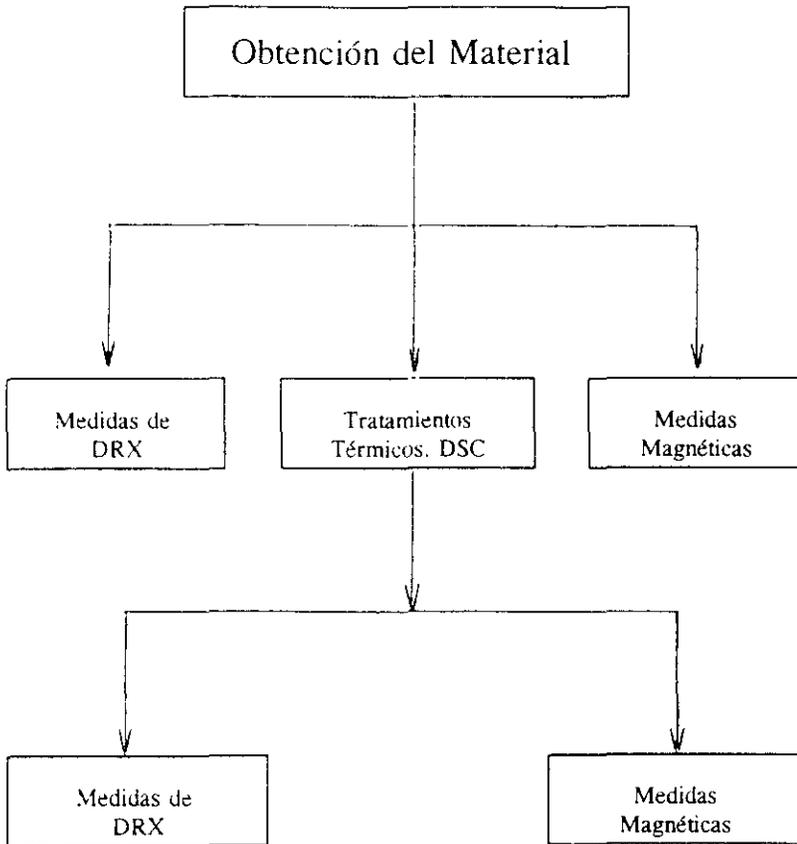
La aleación inicial de Co-P amorfa, fue preparada mediante electrodeposición, según el procedimiento descrito en la Parte I de esta Tesis, con una composición de  $(88 \pm 1 \%)$  de átomos de Co. A continuación fue moturada durante media hora en un molino de bolas axial, a fin de reducir su tamaño medio de grano a unas  $100 \mu\text{m}$  (medido con un microscopio metalográfico). Se prepararon tres mezclas diferentes correspondientes a las composiciones  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Co}_{79}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$  y  $\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$  añadiendo las proporciones adecuadas de polvos cristalinos elementales de tamaños de partícula  $\leq 150 \mu\text{m}$  para el Si,  $\leq 10 \mu\text{m}$  para el B y  $\leq 80 \mu\text{m}$  para el Zr. Las mezclas se depositaron en tarros de acero junto con 30 bolas de 10 mm de diámetro, y se alearon mecánicamente en un molino planetario de alta energía (RESTCH PM4). En un cuarto tarro, se depositó una cantidad equivalente de aleación binaria amorfa de Co-P, con el mismo número de bolas, que fue igualmente sometida al proceso de molienda, con el fin de evaluar los efectos que ésta tenía sobre ella. Las dimensiones de los tarros eran de 55 mm de diámetro y 45 mm de altura. Los polvos fueron manejados en atmósfera de Ar en el interior de una caja de guantes. La relación inicial de masa bolas/polvo fue de 20:1. Los experimentos de molienda se realizaron a una velocidad de rotación del molino de 250 rpm. Durante el proceso de molienda se detuvo el molino a intervalos regulares de tiempo para extraer una pequeña cantidad de muestra sobre la que realizar las medidas.

Las medidas de difracción de rayos-X se llevaron a cabo con un difractor PHILIPS PW-1710 usando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ).

Se realizaron medidas de calorimetría diferencial en todas las muestras mediante un calorímetro DSC-7 de PERKIN-ELMER, bajo atmósfera de Ar, utilizando una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

Las medidas magnéticas fueron realizadas a temperatura ambiente utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), bajo un campo externo aplicado de 15 KOe.

La secuencia del proceso de caracterización aparece descrito en la Fig. 2.

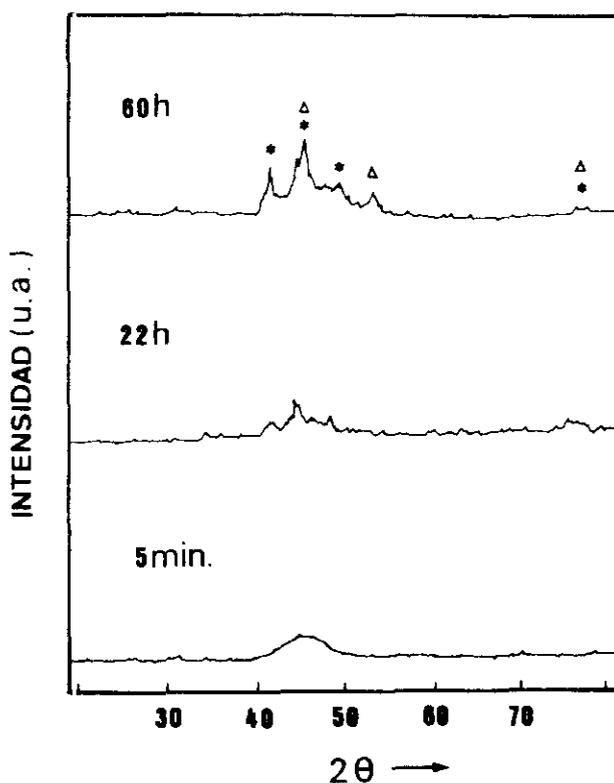


*Fig. 2: Diagrama del Proceso de Caracterización de Aleaciones Amorfas Ternarias mediante la combinación de las técnicas ECD/AM*

### 5.3 Resultados Experimentales

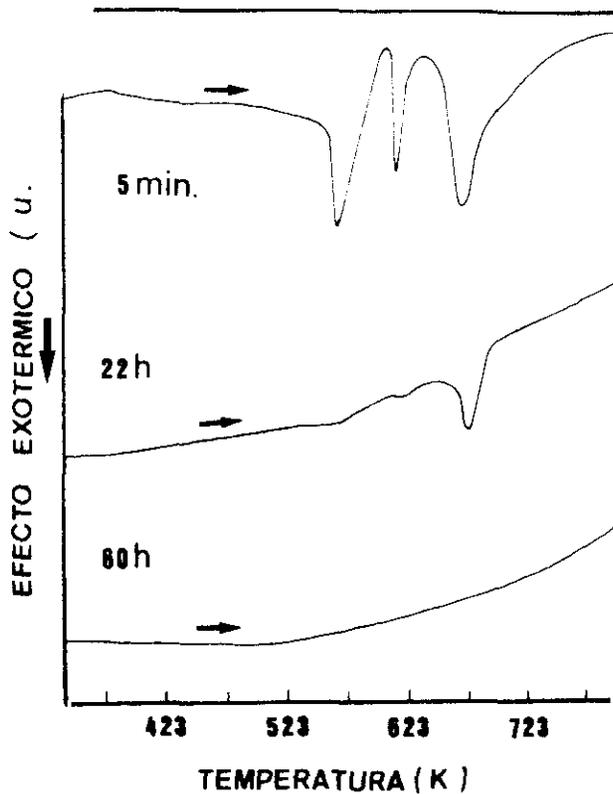
#### A. Aleación de Co-P

##### A.1 Estudio del Proceso de Molienda



*Fig. 3: Diagramas de Rayos-X correspondientes al proceso de molienda de la aleación amorfa de  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ , para diferentes tiempos de molienda. Los picos marcados con ( $\Delta$ ) corresponden al Co fcc y con (\*) al Co hcp.*

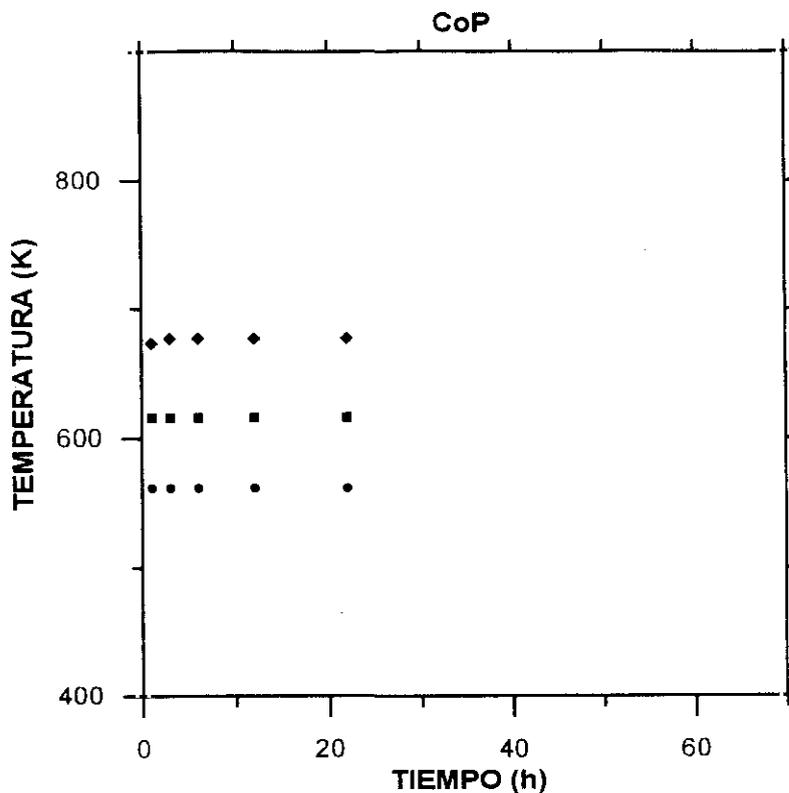
La Fig. 3 muestra los diagramas de difracción XRD de la aleación de Co-P, sometida al proceso de molienda. La imagen inferior, muestra el halo característico del amorfo, sobre el que aparecen pequeños picos correspondientes a Co fcc y Co hcp según aumenta el tiempo de molienda.



*Fig. 4: Diagramas de DSC de los polvos de CoP molidos a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda.*

Los resultados de los distintos DSC se muestran en la fig.4. Los tres picos exotérmicos observados para 5 minutos de molienda, corresponden a los procesos de cristalización de la aleación amorfa de Co-P. Se puede observar como conforme aumenta el tiempo de molienda, estos picos decrecen y finalmente desaparecen a las 60 h de molienda. Este hecho es debido, a la cristalización de la aleación amorfa inducida por el proceso de molienda. Según aumenta el tiempo de molienda, hay mayor proporción de fase cristalina en la muestra y menos amorfo que pueda cristalizar con el tratamiento térmico.

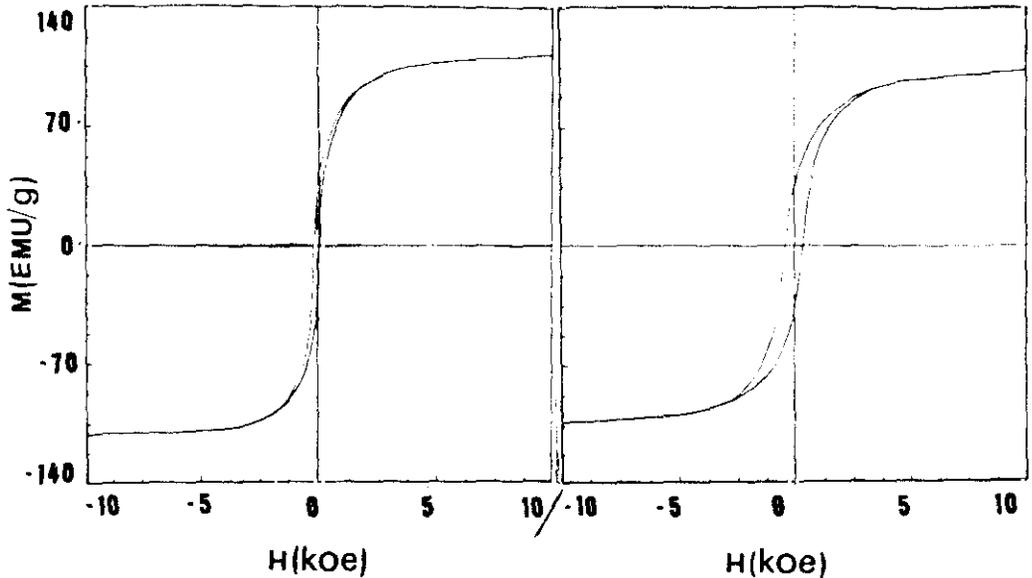
## A.2 Estudio de los Productos de Cristalización



*Fig. 5: Evolución de la temperatura de cristalización de los distintos procesos, con el tiempo de molienda, para la aleación de CoP. Los puntos marcados con (●) corresponden a la cristalización del Co hcp, con (■) al Co<sub>2</sub>P, y con (♦) al Co fcc.*

La figura 5 muestra la evolución de las temperaturas de cristalización con el tiempo de molienda para los tres procesos de cristalización detectados por DSC. Comenzando desde la temperatura más baja, (576 K) el primer pico corresponde a la cristalización del Co hcp, el segundo a (615 K) a la del Co<sub>2</sub>P, y el tercero a la a (666 K) a la transformación martensítica del Co hcp en Co fcc. Como se ve en la figura no se aprecia proceso cristalización a partir de 60 horas de molienda.

## A.3 Medidas Magnéticas

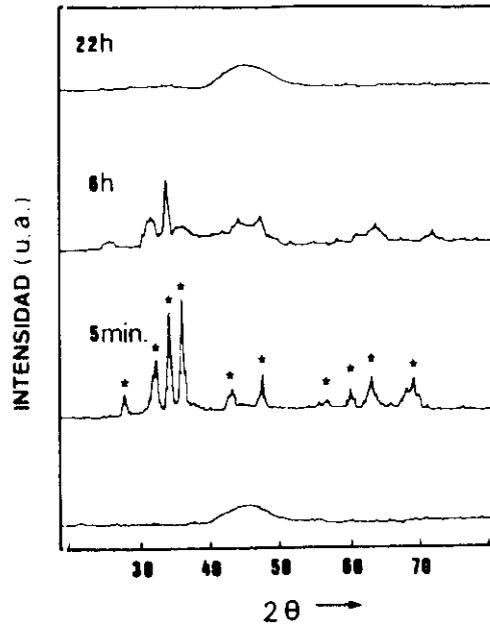


*Fig. 6: Ciclos de Histéresis M-H correspondientes a) La aleación amorfa de Co-P de partida molida durante 22 h, b) la aleación de Co-P molida durante 22 h y sometida a un tratamiento térmico a 923 K.*

La figura 6, muestra los ciclos M-H correspondientes a a) la aleación amorfa inicial molida durante 22 h y b) dicha aleación sometida a un tratamiento térmico a 923 K. Se aprecia un incremento del valor del campo coercitivo a 40 Oe para la muestra molida durante 22 h, y a 163 Oe para la muestra tratada térmicamente. Estos resultados confirman la aparición de cierta cristalinidad con la molienda. Este efecto se hace más patente, al someter la muestra a tratamiento térmico, ya que en ese caso, el material es ya mayoritariamente cristalino. En cuanto a la imanación de saturación, no se aprecia una gran variación en la muestra molida durante 22 h, que tiene un valor similar a la muestra sin moler, 112 EMU/g. Para la muestra sometida a tratamiento térmico, la imanación de saturación, pasa a ser de 104 EMU/g, lo que supone una reducción del 7% del valor inicial.

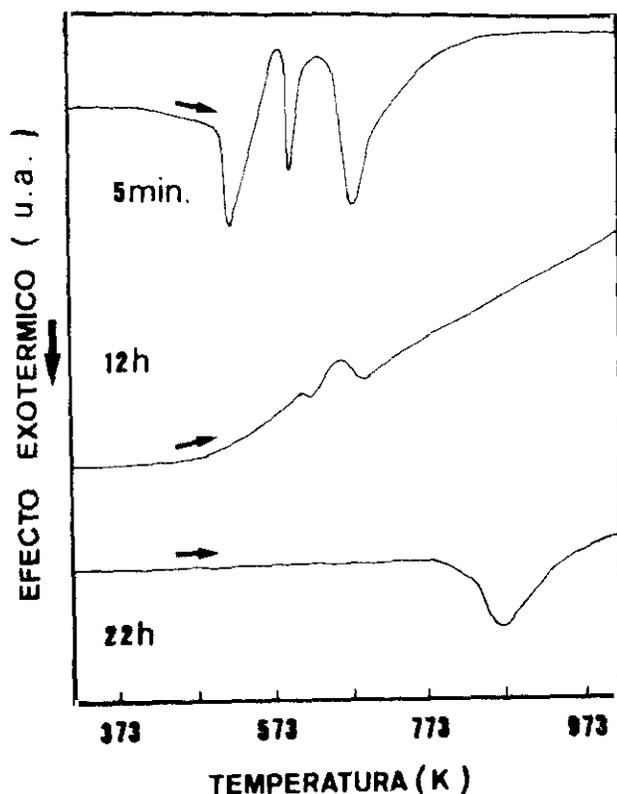
## B. Aleación de Co-P/Zr

### B.1 Estudio del Proceso de Molienda



*Fig. 7: Diagramas de Rayos-X correspondientes al aleado mecánico de la aleación de Co-P/Zr, en función del tiempo de molienda. Los picos marcados con (\*) corresponden al Zr elemental.*

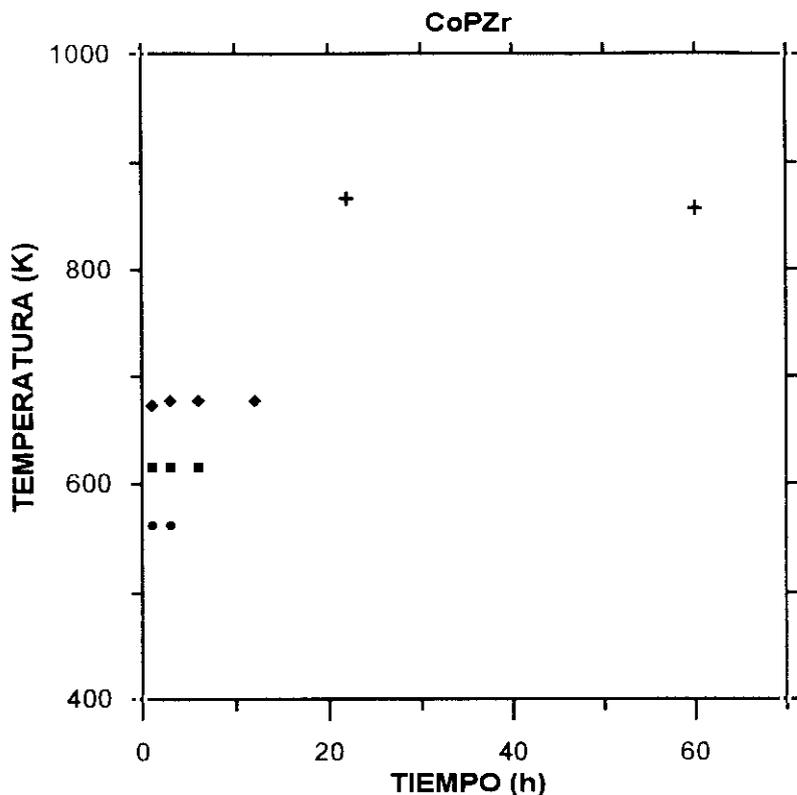
La figura 7 muestra los diagramas DRX del proceso de aleado mecánico de la aleación de  $\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$ , en función del tiempo de molienda. En la parte inferior de la figura, se muestra el estado amorfo inicial de la aleación amorfa de CoP. A continuación se muestra el diagrama de la mezcla ternaria sometida a 5 minutos de molienda, en la que se pueden apreciar los picos correspondientes al Zr elemental. Según aumenta el tiempo de molienda, se produce la amorfización de la aleación ternaria, que es totalmente amorfa a las 22 h de molienda. La molienda para tiempos superiores no parece introducir modificaciones importantes en el estado amorfo de la aleación.



*Fig. 8:* Diagramas de DSC de la mezcla de CoP/Zr molida a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda.

Los resultados de los distintos DSC correspondientes al procesos de aleado mecánico de la aleación de Co-P/Zr, se muestran en la fig. 8. Los tres picos exotérmicos que aparecen a bajos tiempos de molienda, corresponden a los procesos de cristalización típicos de la aleación de Co-P amorfa. En las figuras correspondientes a tiempos de molienda superiores, es posible ver como estos picos decrecen y finalmente desaparecen cuando aumenta el tiempo de molienda. Para la muestra correspondiente a 22 h de molienda, aparece un nuevo pico a unos 870 K. Dicho pico aparece igualmente en la muestra sometida a 60 h de molienda.

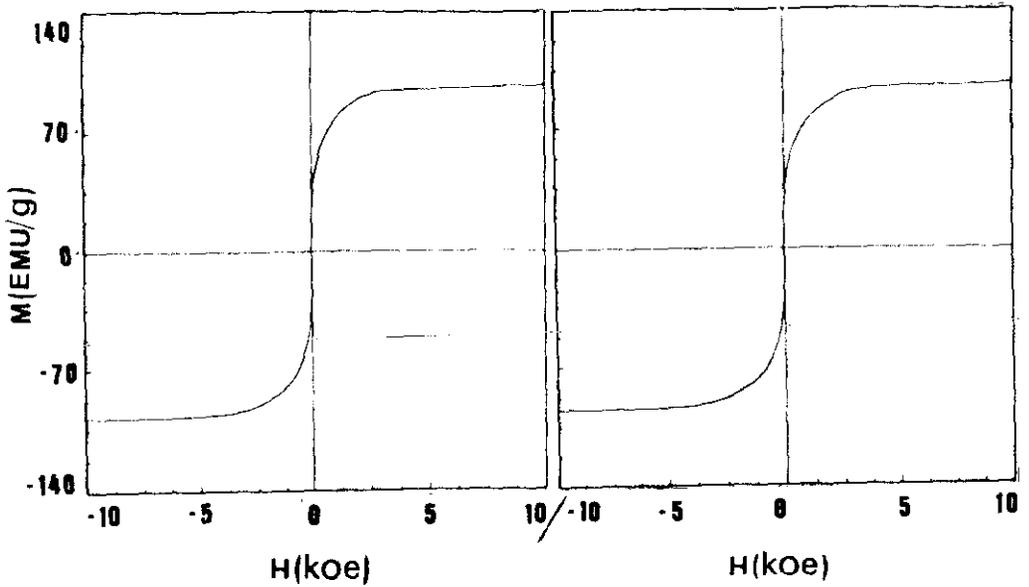
## B.2 Estudio de los Productos de Cristalización



*Fig. 9: Evolución de la temperatura de cristalización de los distintos procesos, con el tiempo de molienda, para la aleación de CoPZr. Los puntos marcados con (●) corresponden a la cristalización del Co hcp, con (■) al Co<sub>2</sub>P, con (◆) al Co fcc, y con (+) a la fase Co<sub>2</sub>Zr y Co<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub>.*

La figura 9, muestra la evolución de las temperaturas de cristalización, correspondientes a la aleación ternaria de Co-P/Zr, con el tiempo de molienda. En dicha figura se puede apreciar, como van desapareciendo los picos correspondientes a la cristalización de la aleación binaria, hasta la aparición de un nuevo proceso correspondiente a la cristalización de la fase Co<sub>2</sub>Zr, junto con una pequeña fracción de Co<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub> a una temperatura de 870 K.

## B.3 Medidas Magnéticas

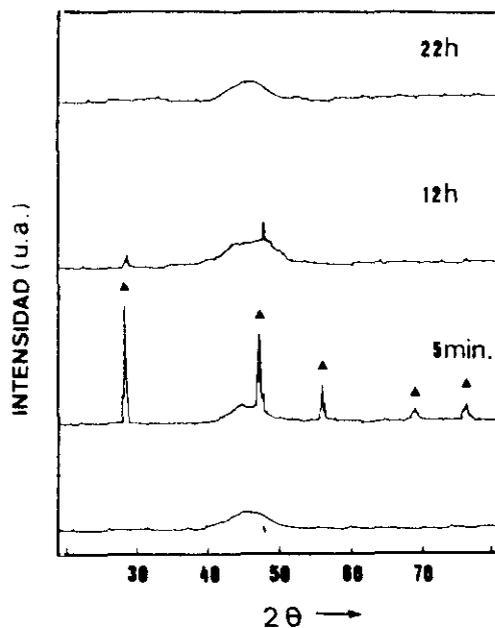


*Fig. 10:* Ciclos de Histéresis M-H correspondientes a) La aleación amorfa ternaria de Co-P/Zr, obtenida después de 22 h de molienda y b) esa misma aleación sometida a un tratamiento térmico a 923 K.

La figura 10 muestra los ciclos M-H correspondientes a, a) la aleación amorfa ternaria de  $\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$  obtenida después de 22h de molienda, b) esa misma muestra sometida a un tratamiento térmico de 973 K. Los dos ciclos son muy similares, con características de material magnético blando, lo que nos indica, que la fases cristalinas  $\text{Co}_2\text{Zr}$  y  $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ , no aportan dureza magnética al material. En cuanto a la imanación de saturación, la aleación amorfa ternaria obtenida después de 22 h de molienda tiene una imanación de saturación de 98 EMU/g, y de 96 EMU/g después del tratamiento térmico, por lo que no se produce un detrimento significativo con el tratamiento térmico.

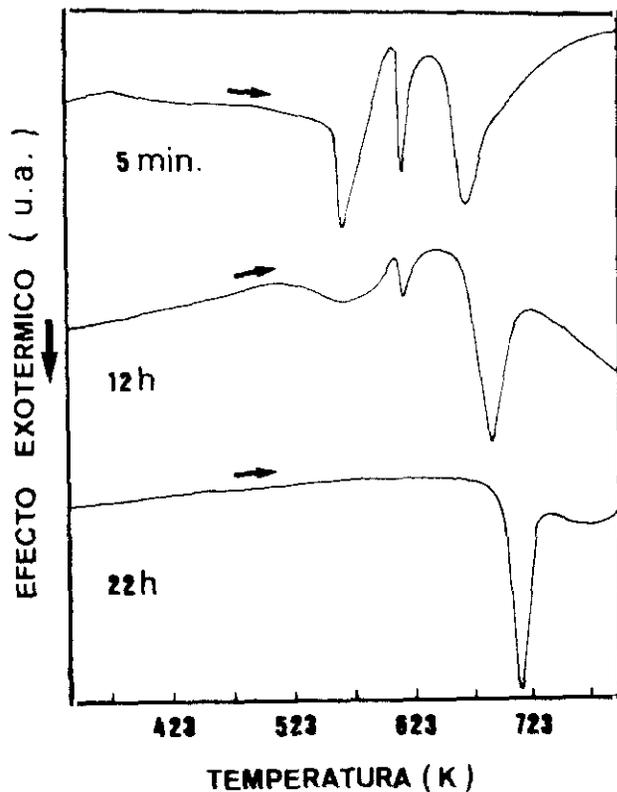
### C. Aleación de Co-P/Si

#### C.1 Estudio del Proceso de Molienda



*Fig. 11: Diagramas de Rayos-X correspondientes al aleado mecánico de la aleación de Co-P/Si, en función del tiempo de molienda. Los picos marcados con (▲) corresponden al Si elemental.*

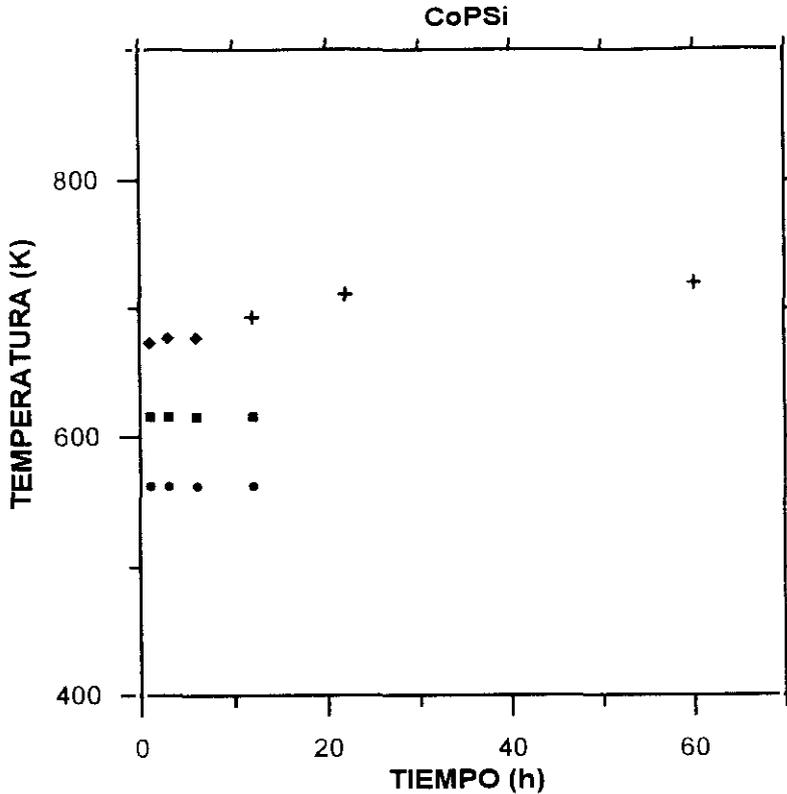
La figura 11 muestra los diagramas DRX del proceso de aleado mecánico de la aleación de CoPSi, en función del tiempo de molienda. En la parte inferior de la figura, se muestra el estado amorfo inicial de la aleación amorfa de CoP. A continuación se muestra el diagrama de la mezcla ternaria sometida a media hora de molienda, en la que se pueden apreciar los picos marcados, correspondientes al Si elemental. Según aumenta el tiempo de molienda, se produce la amorfización de la aleación ternaria, que es totalmente amorfa a las 22 h de molienda. La molienda para tiempos superiores no parece introducir modificaciones importantes en el estado amorfo de la aleación.



*Fig. 12: Diagramas de DSC de la mezcla de Co-P/Si molida a 250 rpm. para diferentes tiempos de molienda.*

Los resultados de los distintos DSC correspondientes al proceso de aleado mecánico de la aleación de Co-P/Si, se muestran en la fig. 12. Los tres picos exotérmicos que aparecen a bajos tiempos de molienda, corresponden a los procesos de cristalización típicos de la aleación de Co-P amorfa. En las figuras correspondientes a tiempos de molienda superiores, es posible ver como los dos primeros picos decrecen y finalmente desaparecen cuando aumenta el tiempo de molienda. El tercer pico, sufre un desplazamiento a temperaturas superiores 713 K para la muestra correspondiente a 22 h de molienda, y  $\sim 720$  K para la muestra molida a 60 h.

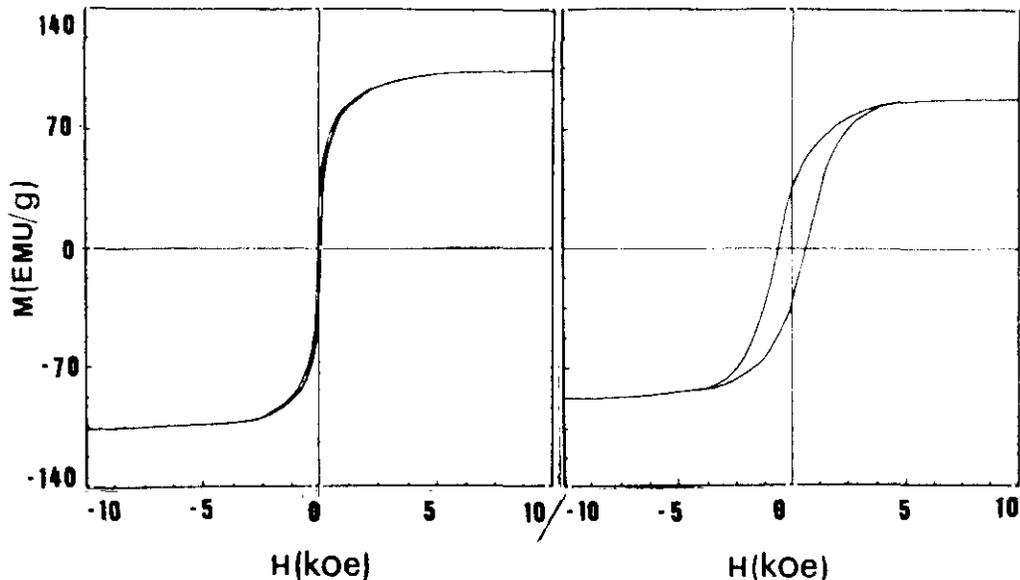
## C.2 Estudio de los Productos de Cristalización



*Fig. 13: Evolución de la temperatura de cristalización de los distintos procesos, con el tiempo de molienda, para la aleación de CoPSi. Los puntos marcados con (●) corresponden a la cristalización del Co hcp, con (■) al Co<sub>2</sub>P, con (◆) al Co fcc, y con (+) a la fase Co<sub>2</sub>Si.*

La figura 13, muestra la evolución de las temperaturas de cristalización, correspondientes a la aleación ternaria de Co<sub>79</sub>P<sub>11</sub>Si<sub>10</sub>, con el tiempo de molienda. En dicha figura se puede apreciar, como van desapareciendo los dos primeros procesos correspondientes a la cristalización de la aleación binaria, hasta desaparecer totalmente a las 22 h de molienda, mientras que el tercer proceso sufre un desplazamiento hacia temperaturas superiores, correspondientes a la cristalización de la fase Co<sub>2</sub>Si a una temperatura de ~ 720 K.

## C.3 Medidas Magnéticas

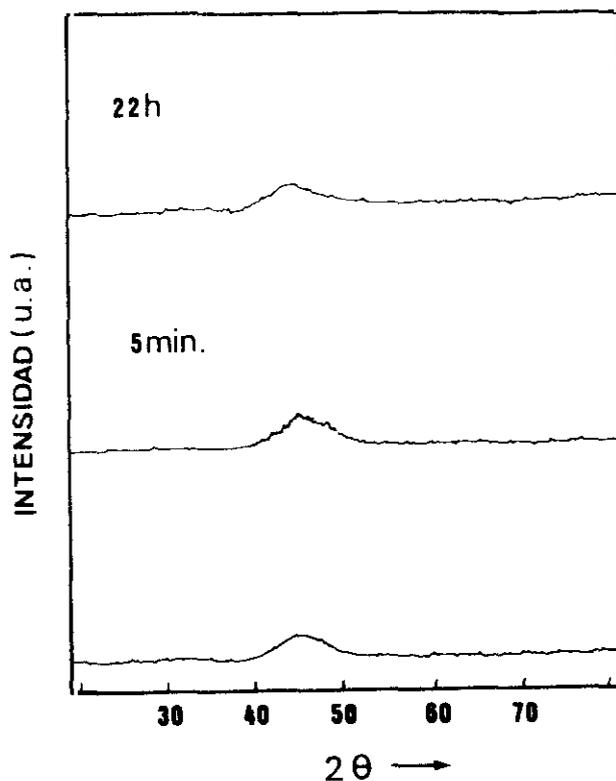


*Fig. 14:* Ciclos de Histéresis M-H correspondientes a) La aleación amorfa ternaria de CoPSi, obtenida después de 22 h de molienda y b) esa misma aleación sometida a un tratamiento térmico a 923 K.

La figura 14 muestra los ciclos M-H correspondientes a, a) la aleación amorfa ternaria de  $\text{Co}_{79}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$  obtenida después de 22h de molienda, b) dicha muestra sometida a un tratamiento térmico de 973 K. En este caso, se observa un pequeño incremento en el valor del campo coercitivo de la muestra molida durante 22 h, respecto al Co-P inicial, aunque sigue manteniendo las características de material magnético blando. Sin embargo, podemos apreciar un considerable aumento en el valor del campo coercitivo para la muestra sometido a tratamiento térmico, que asciende a 380 Oe, debido probablemente a la presencia de la fase cristalina  $\text{Co}_2\text{Si}$  con cierta dureza magnética. En cuanto a la imnación de saturación, la aleación obtenida después de 22 h de molienda tiene un valor de 104 EMU/g, que pasa a ser de 84 EMU/g después del tratamiento térmico.

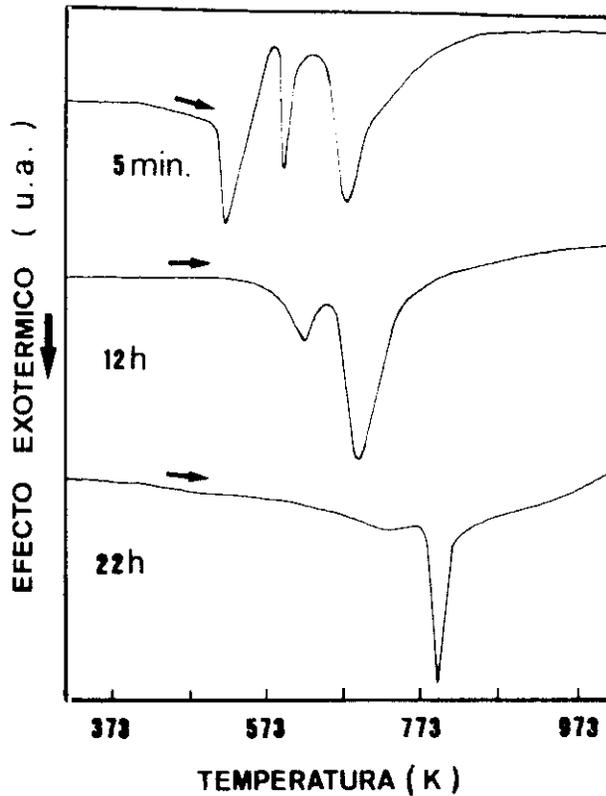
## D. Aleaciones de Co-P/B

## D.1 Estudio del Proceso de Molienda



*Fig. 15: Diagramas de Rayos-X correspondientes al aleado mecánico de la aleación de Co-P/B, en función del tiempo de molienda.*

La figura 15 muestra los diagramas DRX del proceso de aleado mecánico de la aleación de Co-P/B, en función del tiempo de molienda. En este caso es muy difícil seguir la evolución del proceso de molienda mediante los diagramas de DRX, ya que la técnica no parece muy sensible a la detección de la presencia del boro. De todas formas, el diagrama correspondiente a las 22 h de molienda parece igualmente amorfa.



*Fig. 16: Diagramas de DSC de la mezcla de Co-P/B molida a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda.*

Los resultados de los distintos DSC correspondientes al proceso de aleado mecánico de la aleación de Co-P/B, se muestran en la fig. 16. Los tres picos exotérmicos que aparecen a bajos tiempos de molienda, corresponden a los procesos de cristalización típicos de la aleación de Co-P amorfa. En las figuras correspondientes a tiempos de molienda superiores, es posible ver como los picos correspondientes al proceso de cristalización de la aleación binaria del CoP tienden a desaparecer a las 22 h de molienda. Para ese tiempo de molienda aparece un nuevo pico a 828 K.

## D.2 Estudio de los Productos de Cristalización

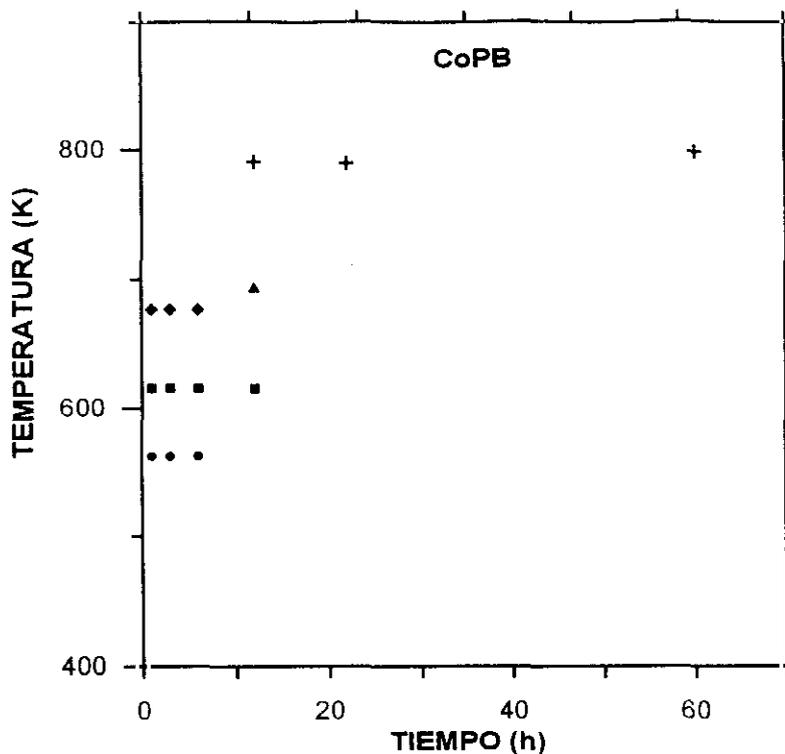
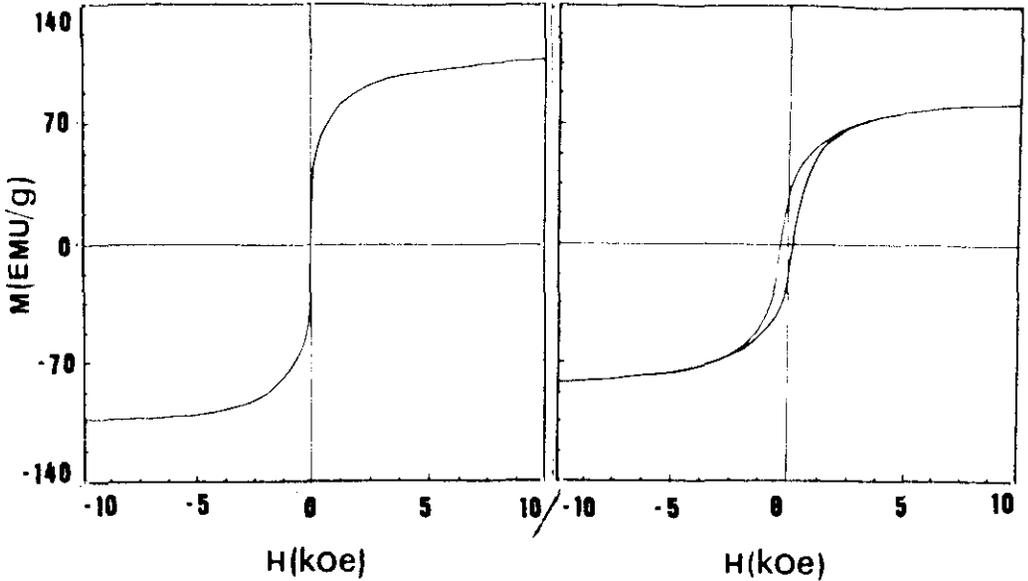


Fig. 17: Evolución de la temperatura de cristalización de los distintos procesos, con el tiempo de molienda, para la aleación de Co-P/B. Los puntos marcados con (●) corresponden a la cristalización del Co hcp, con (■) al  $\text{Co}_2\text{P}$ , con (▲) al Co fcc, y con (+) a la fase  $\text{Co}_2\text{B}$

La figura 17, muestra la evolución de las temperaturas de cristalización, correspondientes a la aleación ternaria de  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$ , con el tiempo de molienda. En dicha figura se puede apreciar, como van desapareciendo los dos primeros procesos correspondientes a la cristalización de la aleación binaria, hasta desaparecer totalmente a las 22 h de molienda, mientras que para dicho tiempo de molienda aparece un nuevo proceso a temperaturas superiores, correspondientes a la cristalización de la fase  $\text{Co}_2\text{B}$  a una temperatura de  $\sim 828$  K.

## D.3 Medidas Magnéticas



*Fig. 18: Ciclos de Histéresis M-H correspondientes a) La aleación amorfa ternaria de  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$ , obtenida después de 22 h de molienda y b) esa misma aleación sometida a un tratamiento térmico a 923 K.*

La figura 18 muestra los ciclos M-H correspondientes a, a) la aleación amorfa ternaria de  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$  obtenida después de 22h de molienda, b) esa misma muestra sometida a un tratamiento térmico de 973 K. La muestra obtenida después de 22 h de molienda es magnéticamente blanda, muy similar al Co-P de partida, a excepción del valor de la imanación de saturación. Sin embargo podemos apreciar un considerable aumento en el valor del campo coercitivo para la muestra sometido a tratamiento térmico, que asciende a 280 Oe, debido probablemente a la presencia de la fase cristalina  $\text{Co}_2\text{B}$ . En cuanto a imanación de saturación, la muestra obtenida para 22 h de molienda, presenta un valor de 102 EMU/g, que pasa a ser de 82 EMU/g después del tratamiento térmico.

## 5.4 **Discusión**

Los resultados expuestos sobre el efecto de la molienda en la aleación binaria, demuestran que este proceso tiende a cristalizar el material amorfo. Este efecto es mucho mayor, cuando se emplean altas intensidades de molienda, tiempos largos o bolas de gran tamaño [17]. La primera conclusión que podemos obtener de ese estudio, es que las condiciones de molienda afectan enormemente a la aleación amorfa binaria. Este hecho tiene vital importancia en uno de los primeros pasos del proceso ECD/MA. Como hemos comentado, una vez obtenida la muestra amorfa binaria mediante ECD, se somete a un proceso de moturación para reducir su tamaño de partícula. Es en este punto, donde las condiciones en las que se realice la moturación pueden llegar a ser críticas, ya que si se muele durante tiempos excesivamente largos, o a intensidades de molienda fuertes, la aleación binaria puede cristalizar. Por ello, basta con realizar la moturación en un molino axial o en el molino planetario para intensidades de molienda bajas. De todas formas, es conveniente verificar el estado de la aleación después de la moturación mediante medidas de DRX, DSC y sobre todo medidas magnéticas, que son las más sensibles a la presencia de fases cristalinas, ya que se produce un aumento en el valor del campo coercitivo [26]. Este aspecto puede ser especialmente importante si se quieren obtener aleaciones ternarias blandas, ya que el proceso de aleado mecánico posterior, tenderá a desarrollar las fases cristalinas nucleadas durante la moturación, impidiendo la difusión del tercer elemento en la aleación binaria. Es más, si no se eligen las condiciones de molienda adecuadas, durante el proceso de molienda de la aleación ternaria, también se puede producir la cristalización parcial de la aleación binaria, antes de que se produzca la difusión del elemento cristalino, e incluso cristalizar la aleación amorfa ternaria ya formada [2].

Una vez aclarados estos puntos conciernes al proceso de obtención, pasamos a discutir y comparar los resultados obtenidos para las tres aleaciones ternarias estudiadas.

	Fases	T <sub>cr</sub> (K)
Co <sub>88</sub> P <sub>12</sub>	Co fcc/Co <sub>2</sub> P/Co hep	<sup>1</sup> 576, <sup>2</sup> 615, <sup>1</sup> 666
Co <sub>76</sub> P <sub>14</sub> Zr <sub>10</sub>	Co fcc/Co <sub>2</sub> P/Co hep Co <sub>2</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 873
Co <sub>79</sub> P <sub>11</sub> Si <sub>10</sub>	Co fcc/Co <sub>2</sub> Si/Co hep	<sup>1</sup> 720
Co <sub>77</sub> P <sub>11</sub> B <sub>12</sub>	Co fcc/Co <sub>2</sub> P/Co hep/Co <sub>2</sub> B	<sup>1</sup> 793

Tabla 1.

Resumen de los datos correspondientes a las fases cristalinas detectadas por XRD en muestras molidas durante 22 h tratadas a 973 K. Las temperaturas de cristalización marcadas con <sup>(1)</sup> corresponden al pico principal del proceso de cristalización y con <sup>(2)</sup> al secundario.

La tabla 1 resume los datos correspondientes a las temperaturas de cristalización y a las fases cristalinas descritas a lo largo del apartado 5.3 para todas las aleaciones estudiadas. El primer hecho importante a destacar, es que efectivamente la temperatura de cristalización de todas las aleaciones ternarias es superior a la de la aleación binaria de partida. Por lo tanto, se ha conseguido aumentar el intervalo de temperaturas en el cual la aleación amorfa ternaria conserva las características de material magnético blando. El mayor incremento en la temperatura de cristalización corresponde a la aleación de Co<sub>76</sub>P<sub>14</sub>Zr<sub>10</sub> a 873 K.

Otro aspecto a tener en cuenta es que se ha logrado la completa amorfización de la aleación  $\text{Co}_{70}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$ , después de 22 h de molienda. Esto no se había conseguido mediante el aleado mecánico partiendo de polvos elementales [19-22]. Este hecho confirma que es más fácil difundir el Si elemental en una matriz amorfa, hasta su completa amorfización, que amorfizar directamente un sistema que contenga Si. En cuanto al proceso de amorfización de todas las aleaciones estudiadas en general, hay que destacar que todas ellas son amorfas transcurridas 22 h de molienda. El tiempo necesario normalmente para amorfizar un sistema partiendo de polvos elementales cristalinos es de 60 h [27]. Se ha conseguido, por tanto, reducir el tiempo de molienda a la tercera parte.

En cuanto a las propiedades magnéticas de las aleaciones, los resultados obtenidos, aparecen resumidos en la tabla 2. Todas las aleaciones ternarias obtenidas después de 22 h de molienda son magnéticamente blandas. En cuanto al valor de la imanación de saturación se produce un descenso del 22% en el caso de la aleación de  $\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$ , y del 16% para las de  $\text{Co}_{70}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$  y  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$ . Los materiales obtenidos después de someter las aleaciones amorfas ternarias a una tratamiento térmico a 973 K, presentan propiedades diversas. En el caso de la aleación de  $\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$ , no se aprecia un cambio significativo en su comportamiento magnético después del tratamiento térmico. Esto puede ser debido a que las fases cristalinas detectadas corresponden al  $\text{Co}_2\text{Zr}$  como fase principal,  $\text{Co}_2\text{P}$  y pequeños rastros de  $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ ,  $\text{Co fcc}$  y  $\text{Co hcp}$ . Todas estas fases magnéticas no introducen características duras en el material. En los últimos años se han publicado una serie de trabajos sobre aleaciones de Co-Zr preparadas por diversos métodos, que presentan propiedades magnéticas duras debido a la presencia de una fase cristalina  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$  [28-33]. En la parte IV de esta Tesis se dedica un capítulo a este tema. La relación de átomos de Co frente a los de Zr idónea para la formación de dicha fase es 5:1. Se preparó una muestra adicional de  $\text{Co}_{70}\text{P}_{17,5}\text{Zr}_{12,5}$ , por el método de ECD/MA que presentaba una temperatura de cristalización de 870 K. Esta muestra fue sometida a un tratamiento térmico de 973 K, con objeto de estudiar sus productos de cristalización, pero no se detectó

la presencia de dicha fase magnéticamente dura. Esto puede ser debido a la presencia del Fósforo en la aleación, ya que tiende a formarse la fase  $\text{Co}_2\text{P}$ , por lo que se rompe la relación estequiométrica adecuada para la formación de la fase dura.

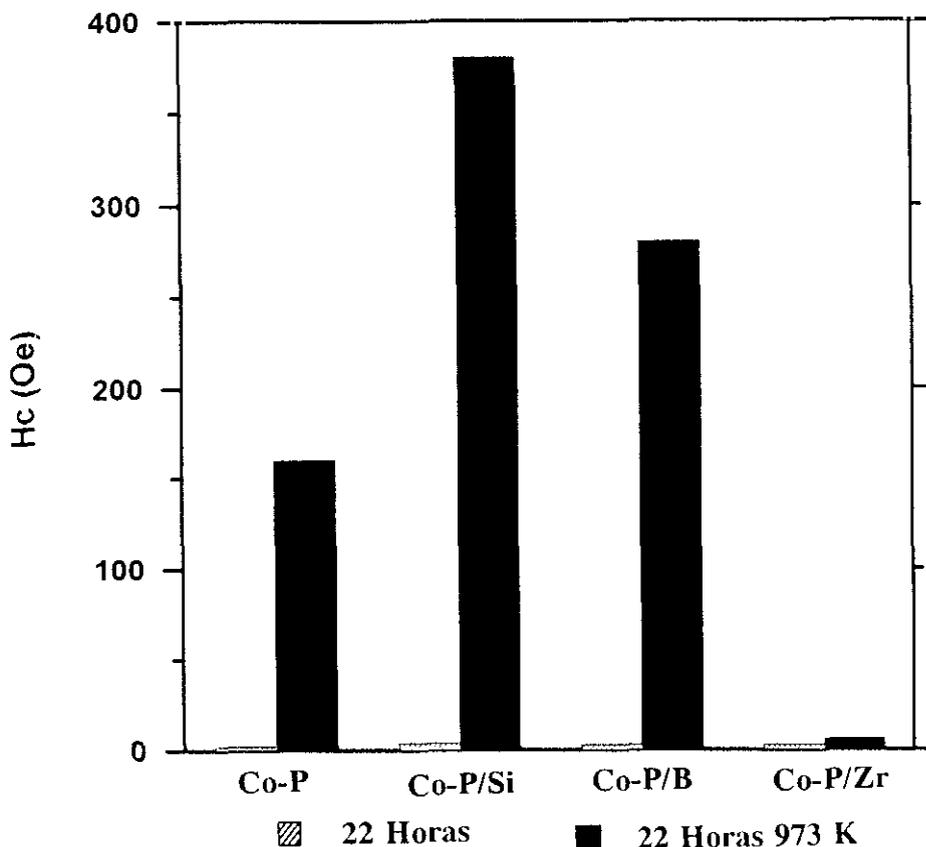
	$M_s$ (EMU/g)	$M_s^*$ (EMU/g)	$H_c^*$ (Oe)
$\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$	120	112	163
$\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$	98	96	-
$\text{Co}_{79}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$	104	84	379
$\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$	102	82	280

Tabla 2.

Resumen de las medidas magnéticas realizadas a temperatura ambiente, bajo un campo aplicado de 15 KOe, a las muestras de diferentes composiciones, obtenidas después de 22 h de molienda. Los parámetros marcados con el asterisco (\*) corresponden a las medidas realizadas después del tratamiento térmico a 973 K.

En cuanto a las aleaciones ternarias formadas con metaloides, el hecho principal a destacar es el aumento del valor del campo coercitivo después de la cristalización, 280 Oe en el caso de la aleación de  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$  y 379 Oe en el caso de  $\text{Co}_{79}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$ . Este aumento del valor del campo coercitivo se explica por la presencia de las fases cristalinas magnéticas relativamente duras. En el caso de la aleación que contiene Si aparece la fase  $\text{Co}_2\text{Si}$  que tiene una temperatura de Curie de 853 K según unos autores [34] y 997 K según otros [35]. En el caso de

la aleación que contiene B, se detecta la presencia de la fase magnética  $\text{Co}_2\text{B}$  que tiene una temperatura de Curie de unos 783 K [36]. Estas aleaciones podrían ser empleadas como soporte magnético, para cintas de grabación magnética, después de haber sido plastificadas en forma de cinta [37]. La figura 19 muestra un diagrama comparativo de los valores del campo coercitivo para todas las aleaciones estudiadas, antes y después del tratamiento térmico.



*Fig. 19: Estudio comparativo del incremento relativo del valor del campo coercitivo de las aleaciones amorfas estudiadas, antes y después del tratamiento térmico.*

## 5.5 Conclusiones

. Se ha conseguido obtener aleaciones amorfas ternarias de  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Co}_{79}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$  y  $\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$ , por el método de ECD/AM. Estas aleaciones, son térmicamente más estables que la aleación binaria de  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  de partida. El proceso de obtención depende críticamente de las condiciones de molienda.

. Por este método se ha conseguido amorfizar totalmente la aleación que contenía Si, que es difícilmente amorfizable por las técnicas de aleado mecánico tradicionales.

. Las aleaciones amorfas ternarias obtenidas después de 22 h de molienda son magnéticamente blandas. Sin embargo, algunas de las aleaciones cristalinas obtenidas al someter a tratamiento térmico las aleaciones amorfas ternarias, presentan un comportamiento magnético semiduro ( $H_c = 379$  Oe).

## 5.6 Referencias

1. M.J. Bernal y J. M. Riveiro, *Proceed. of the GCCMD-14 European Physical Society, Condensed Matter Division*, (Poster) 146, (1994)
2. M. J. Bernal, J. M. Riveiro, A. Hernando, E. Pulido y P. Crespo, *J. of Magn. and Magn. Mat.*, **104-107**, 1090, (1992)
3. J.M. Riveiro y G. Rivero, *IEEE Trans. Magn.*, *MAG-17*, 3082, (1981)
4. J.M. Riveiro, M. C. Sánchez and G. Rivero, *IEEE Trans. Magn.*, *MAG-17*, 1282, (1981)
5. J. M. Riveiro y M. J. Bernal, *J. of Non-Cryst. Solid*, **160**, 18, (1993)
6. A. Sánchez, M. J. Bernal y J- M. Riveiro, *Phys. Rev. E*, **50**, R2427, (1994)
7. A. Sánchez, M. J. Bernal, J. M. Riveiro, *Proceed. of the GCCMD-14 European Physical Society, Condensed Matter Division*, (Comunicación Oral)

230, (1994)

8. F.L. Cumbreira, C.F. Conde, *J. of Mater.Sci. Lett.*, **4**, 43, (1985)
9. U. Koster y U. Herold en H.J. Guntherodt y H. Beck (eds), *Glassy Metals*, I, Springer-Verlag, Berlín, Heilderberg 255 (1981).
10. A. Mehrstens, G. von Minnigerode y K. Samwer, *Z. Phys. B-Condens. Matter*, **83**, 55, (1991).
11. E. Hellstern y L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 124 (1986)
12. R.B. Schwarz y C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1986)
13. J. Eckert, L. Schultz, y K. Urban, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3224 (1988)
14. R. Schulz, M. Trudeau, J. Y. Huot, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2849 (1989)
15. Z. Hen, S. Yuchang, W. Lijun, W. Lingling y Z. Bangwei, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, L85 (1993)
16. L. Schultz, "Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Rapidly Quenched Metals", Montreal 1987 (*Mater. Sci. Eng.*, **97**, 15, (1988).
17. J. Eckert, L. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3224, (1988)
18. L. Schultz, *Phyl. Mag. B*, **61**, 453, (1990)
19. T. Ogasawara, A. Inoue y T. Masumoto, *Mat. Scien. and Engin.*, **A133**, 1338, (1991)
20. A. W. Weeber y H. Bakker, *Zeit. für Phys. Chem. Neue Folge*, **157**, 221, (1988)
21. V. E. Martín, A. García-Escorial, A. Martín, F. Carmona, F. cebollada, P. Aveda y J. M. Gonzalez, *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 2223, (1990)
22. R. K. Viswanadham, S. K. Mannan y S. Kumar, *Script. Meta.*, **22**, 1011, (1988)
23. S. Suriñac, M. D. Baró, J. Segura y M. T. Clavaguera-Mora, *Mat. Scien. and Engin.*, **A134**, 368, (1991)
24. A. Calka, A. P. Radlinski y R. Shanks, *Mat. Scien. and Engin.*, **A133**, 555, (1991)
25. A. Corrias, G. Ennas, G. Marongiu, A. Musinu y G. Paschina, *J. of Non-Cryst Solids*, **163**, 35, (1993)

26. K. Hüller, M. Sydow y G. Dietz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **53**, 269, (1985)
27. M.J. Bernal, R.M. de la Cruz, R. Pareja y J.M. Riveiro, *J. Non-Cryst. Solids*, "Mechanical Alloying in the Ni-Zr System Investigated by Positron Lifetime Spectroscopy" 1995 (en prensa)
28. M.J. Bernal, C. Kuhrtz, L. Schultz y Wecker, *Proceed. of the GCCMD-14 European Physical Society, Condensed Matter Division*, (Poster) 147, (1994)
29. C. Gao, H. Wan y G.C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **67**, 4960, (1990)
30. Shen Bao-gen, Guo Hui-qun, Yang Lin-yuan y Zhao Jian-gao, *Phy. Stat. Sol. (a)*, **121**, k105 (1990)
31. Shen Bao-gen, Guo Hui-qun, Yang Lin-yuan y Zhao Jian-gao, *Mat. Scien. and Engin.*, **A133**, 165 (1991)
32. E. Burzo, R. Grössinger y R. Lemaire, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6550, (1991)
33. H.H. Stadelmaier, T. S. Jang y E-Th. Henig, *Mater. Lett.*, **12**, 295,(1991)
34. U. Haschimoto, *Nippon Kinzoku Gakkai-Shi*, **1**, 135,(1937)
35. W. Köster y E. Schmid, *Z. Metallkunde*, **29**, 232, (1937)
36. W. Köster y W. Mulfinger, *Z. Metallkunde*, **30**, 348, (1938)
37. S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, John Willey and Sons, Inc; R. E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 502 (1978).

## **Parte IV**

# **Aleaciones Binarias de Co/Zr y Ni/Zr Obtenidas por Aleación Mecánica**

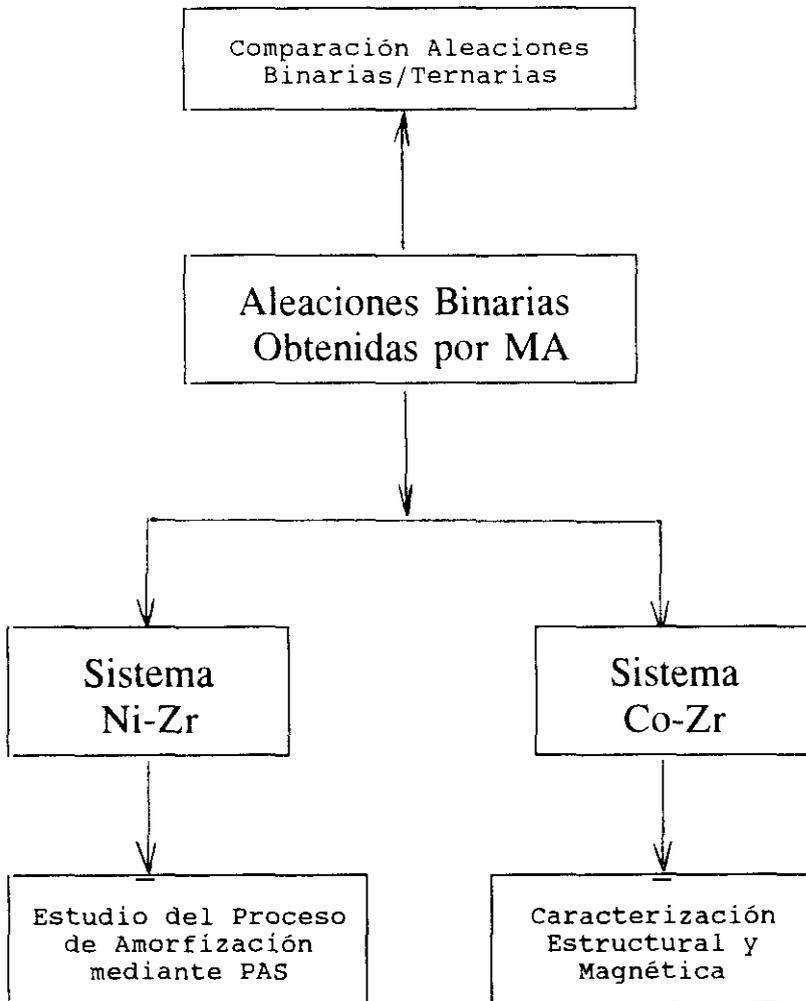


## Introducción

Este cuarto bloque tiene por objeto profundizar en el conocimiento de la técnica de Aleado Mecánico aplicada a la obtención de aleaciones amorfas. (Ver diagrama 1). Para ello, se han desarrollado dos estudios. En el primer trabajo se emplea la técnica de MA en el proceso de amorfización del sistema Co/Zr, estudiándose las propiedades magnéticas del material obtenido antes y después de la cristalización. Los resultados de este trabajo indican que es posible obtener aleaciones magnéticas de Co/Zr y Co/Zr/B relativamente duras ( $\sim 1.4$  KOe) con interesantes propiedades magnéticas. El comportamiento magnéticamente duro de estas aleaciones parece estar asociado a la presencia de la fase cristalina  $Co_{5,5}Zr$ . Estas muestras presentan la gran ventaja de ser fuertemente resistentes a la oxidación.

El segundo, trata de dar respuesta a algunos de los interrogantes que continúan abiertos sobre los mecanismos que rigen el proceso de aleación y amorfización mecánica de dos elementos inicialmente en estado cristalino. La espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) como técnica sensible a los defectos en sólidos, contribuye a dilucidar el papel de estos en el proceso de amorfización inducida por MA. En este trabajo se aportan nuevos datos y conclusiones obtenidas al realizar el seguimiento del proceso de amorfización del sistema Ni/Zr por PAS. Los resultados confirman la posibilidad de que los mecanismos de amorfización estén asociados con la transformación o desaparición de las uniones de las intercaras cristalinas en las partículas de polvo. Dichas uniones podrían ser los lugares donde se nuclea la fase amorfa aleada.





*Diagrama 1: Estudio de aleaciones binarias obtenidas por MA*



## Capítulo 6

# Estudio de las Aleaciones de Co-Zr y Co-Zr-B Obtenidas por MA

En este capítulo se estudian las propiedades magnéticas de algunas aleaciones de Co-Zr y Co-Zr-B obtenidas por el método de aleación mecánica (MA). El objetivo de dicho estudio es conseguir aleaciones magnéticamente duras, a partir de los productos de cristalización, de aleaciones amorfas de Co-Zr Y Co-Zr-B obtenidas por MA, sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Para ello se han realizado medidas magnéticas, de Rayos-X y Calorimetría Diferencial, en muestras obtenidas para un rango muy preciso de composición. Los valores más altos para el campo coercitivo ( $0.9 \leq H_c \leq 1.4$  KOe) corresponden a las aleaciones que se encuentra dentro del crítico intervalo de composición  $\text{Co}_x\text{Zr}_{100-x}$  para ( $83.5 \leq x \leq 86$ ) y ( $0.78 \leq H_c \leq 0.96$  KOe) para las de  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20-x}\text{B}_x$  en el rango ( $2 \leq x \leq 4$ ). La existencia de las propiedades magnéticas duras de éstas aleaciones se asocia a la presencia de la fase cristalina  $\text{ZrCo}_{5,5}$ [1].

## 6.1 Introducción

Dentro del área tecnológica destinada al estudio y desarrollo de nuevos materiales magnéticamente "duros", se ha realizado en los últimos años un gran esfuerzo investigador dirigido a mejorar las propiedades de los mismos minimizando su coste. La prioridad de dicho estudio es debida a la demanda del mercado de tales productos, ampliamente empleados en las industrias eléctricas, aeronáuticas, espaciales, del automovil e informática. Por otro lado, dichos materiales son especialmente interesantes desde un punto de vista meramente científico. En este sentido, el desarrollo que se ha seguido en este campo se inicia con el empleo de la magnetita (que era conocida por el hombre hace unos 5000 años) para las brújulas de navegación, sobre el año 1200 d.c. en Europa (aunque era conocida por los chinos al menos un milenio antes) pasando por los aceros al carbón (1600) de características magnéticas duras muy pobres ( $H_c < 50$  Oe y  $(BH)_{\max} < 0.25$  MGOe). Es realmente en este siglo cuando se produce una mejora vertiginosa, con la aparición de las ferritas ( $H_c < 10$  KOe y  $(BH)_{\max} < 4$  MGOe) y alnicos ( $H_c < 3$  KOe y  $(BH)_{\max} < 12$  MGOe) desarrollados durante el periodo de la segunda guerra mundial. Finalmente, a mediados de los años 60 comienza el desarrollo de los nuevos imanes permanentes obtenidos mediante la adición de tierras raras (Sm-Co y Nd-Fe-B). Con el empleo de estos nuevos materiales se han conseguido los mayores valores del campo coercitivo, remanencia y anisotropía ( $H_c < 55$  KOe y  $(BH)_{\max} < 50$  MGOe, para el SmCo<sub>5</sub>) [2]. Sin embargo su empleo a gran escala presenta serios problemas debido a su alto coste y a la facilidad con que se oxidan, especialmente cuando se emplean como materiales en polvo. Por ello, se sigue investigando en este campo, intentado encontrar materiales que sean una alternativa, para poder evitar dichos inconvenientes. Por otro lado, dada la diversidad de aplicaciones, también interesa encontrar nuevos materiales con propiedades magnéticas "duras" intermedias (1-3 KOe) para las cabezas magnéticas de grabación, aplicadas a la informática. Esos materiales deben ser relativamente duros si tenemos en cuenta el valor del campo coercitivo

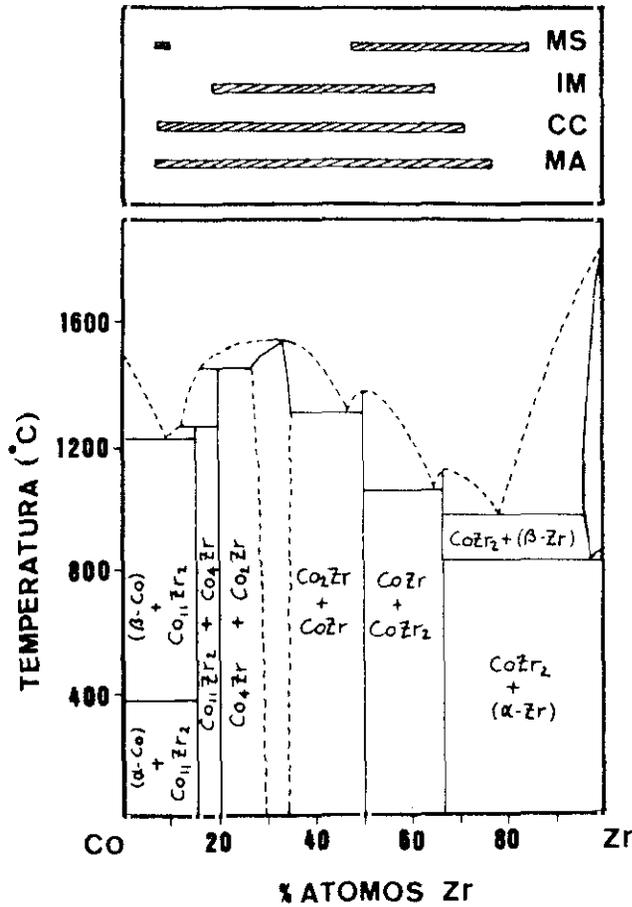
y relativamente blandos ya que deben tener las menores pérdidas posibles [3].

En éste sentido, se han publicado últimamente algunos trabajos realizados sobre los sistemas Co-Zr y Co-Zr-B con campos coercitivos del orden de 1 a 4 KOe, obtenidos por el método de enfriamiento rápido (MS) [4-10]. En estos trabajos se justifica la posibilidad de que las propiedades magnéticas "duras" de dichos materiales estén asociadas con la presencia de la fase cristalina  $ZrCo_{5.5}$ . Dicha fase es actualmente motivo de controversia, ya que la aparición de la misma es relativamente reciente y todavía no ha sido perfectamente caracterizada y determinada su estructura [11], por lo que su estudio en sí mismo tiene un gran interés científico. Un problema que aparece en dichos estudios, es que debido al rango de composiciones en el que se está trabajando (ver fig. 1), algunas de las aleaciones que se obtienen por MS son amorfas y hay que proceder a tratamientos térmicos posteriores para obtener las fases cristalinas, mientras que otras se obtienen directamente con estructura cristalina, por lo que el estudio no puede ser realmente homogéneo. Una solución sería emplear otro método de obtención que no presentara dichos problemas.

Gran cantidad de experimentos llevados a cabo en los últimos años, han demostrado que la Aleación Mecánica es un método satisfactorio para la producción de aleaciones amorfas en polvo [12-18]. En concreto, en el diagrama de fases del Co-Zr que se muestra en la fig. 1, en el que aparecen los rangos de composición para los que es posible la amortización de estas aleaciones obtenidas por diversas técnicas, podemos ver que es posible obtener aleaciones amorfas de  $Co_xZr_{100-x}$  por MA en el rango ( $25 \leq x \leq 90$ ) el más amplio y homogéneo en comparación con las otras técnicas. La zona correspondiente a ( $75 \leq x \leq 90$ ) coincide con la correspondiente a la aparición de la fase cristalina  $ZrCo_{5.5}$ .

En éste trabajo se presenta el estudio de las propiedades magnéticas y procesos de cristalización de las aleaciones amorfas de Co-Zr y Co-Zr-B obtenidas por MA. Las muestras fueron estudiadas por XRD, DSC y medidas magnéticas, prestándose un especial interés a la influencia de la composición y de los tratamientos térmicos en sus propiedades magnéticas. Se obtuvieron muestras

amorfás en polvo en el rango de composiciones  $\text{Co}_x\text{Zr}_{100-x}$  para ( $25 \leq x \leq 90$ ) así como otras a las que se les incorporó B en diferentes proporciones  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{18}\text{B}_2$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{16}\text{B}_4$ ,  $\text{Co}_{76.5}\text{Zr}_{16}\text{B}_{7.5}$  y  $\text{Co}_{68}\text{Zr}_{16}\text{B}_{16}$  con el fin de evaluar la influencia del mismo en los procesos de cristalización. Los resultados confirman que el aumento del valor del campo coercitivo coincide con la presencia de la fase cristalina  $\text{ZrCo}_{5.5}$ .



*Fig. 1: Diagrama de Fases del sistema Co-Zr. Sobre el diagrama aparecen las fases cristalinas correspondientes a los distintos rangos de composición. En la parte superior de la figura se muestran las posibilidades de amorfización del sistema dependiendo de la técnica de obtención: enfriamiento rápido (MS), implantación iónica (IM), co-condensación (CC) y aleación mecánica (MA) [19-20]*

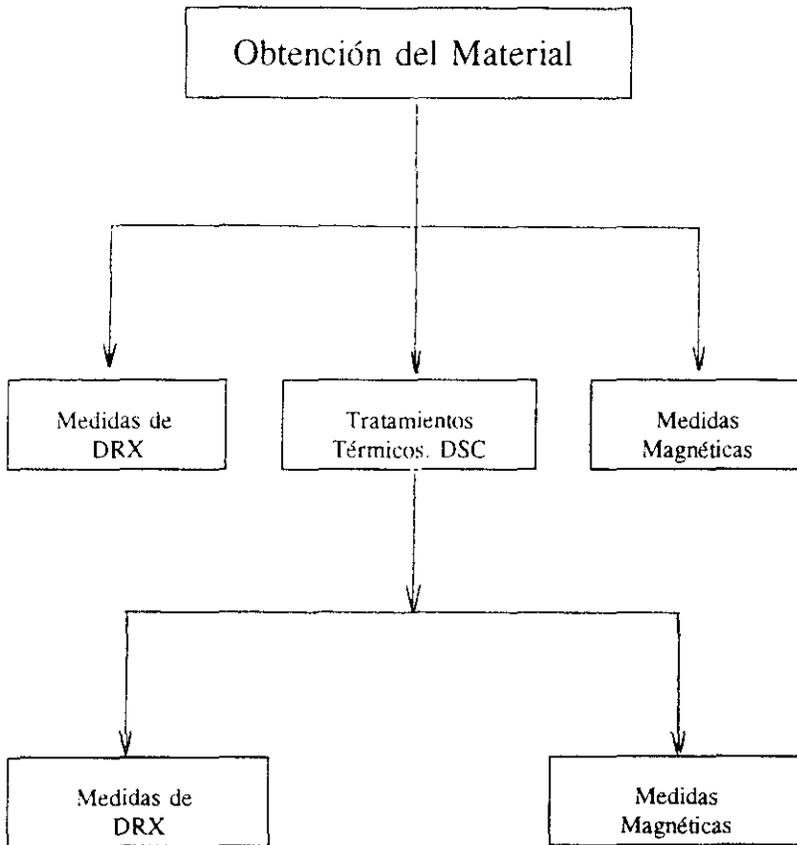
## 6.2 Procedimiento Experimental

Se prepararon mezclas de polvos de Co-Zr de diferentes composiciones con polvos elementales puros (de 99% de pureza) de tamaños de partícula  $\leq 177 \mu$  para el Zr y  $\leq 149 \mu$  para el Co. Las mezclas se depositaron en tarros de acero inoxidable junto con 100 bolas de acero ( $\phi=10\text{mm}$  de diámetro), y fueron mecánicamente aleados en un molino planetario de alta energía (RETSCH PM4). Los tarros tenían un volumen interno de 350 ml. Los polvos fueron manejados en atmósfera de argón en una caja de guantes. La relación inicial de peso bolas/masa era de 20:1. La molienda se realizó a una velocidad del molino de 250 rpm. Las aleaciones de Co-Zr-B se prepararon de forma similar, utilizando boro amorfo en polvo con un tamaño de partícula  $\leq 100 \mu$ .

Los tratamientos térmicos de las muestras amorfas obtenidas después de 60 horas de molienda, se realizaron en atmósfera de argón a diferentes temperaturas y para diversos tiempos.

Las muestras fueron estudiadas primeramente después de finalizar la molienda y posteriormente tras los tratamientos térmicos, mediante difracción de rayos-X, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y medidas magnéticas a temperatura ambiente. Las medidas de difracción de rayos-X se realizaron con un difractómetro SIEMENS D-500 utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ). Los análisis térmicos se realizaron en un calorímetro DSC-7 de PERKIN-ELMER con una velocidad de calentamiento de 20 K/min en atmósfera de argón. Las propiedades magnéticas de las muestras se midieron a temperatura ambiente con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) bajo la acción de un campo máximo externo aplicado de 20 KOe.

El diagrama de flujo de la figura 2, muestra el procedimiento seguido para la caracterización del material.



*Fig. 2: Diagrama del Proceso de Obtención y Caracterización*

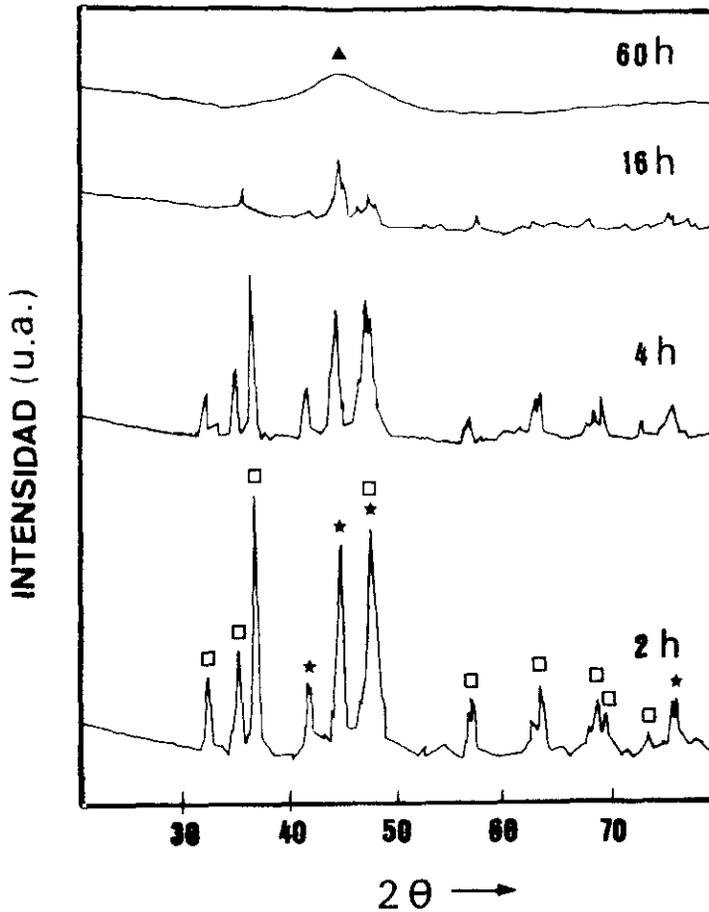
## 6.3 Resultados Experimentales

### A. Aleaciones de Co-Zr

#### A.1 Estudio del Proceso de Molienda

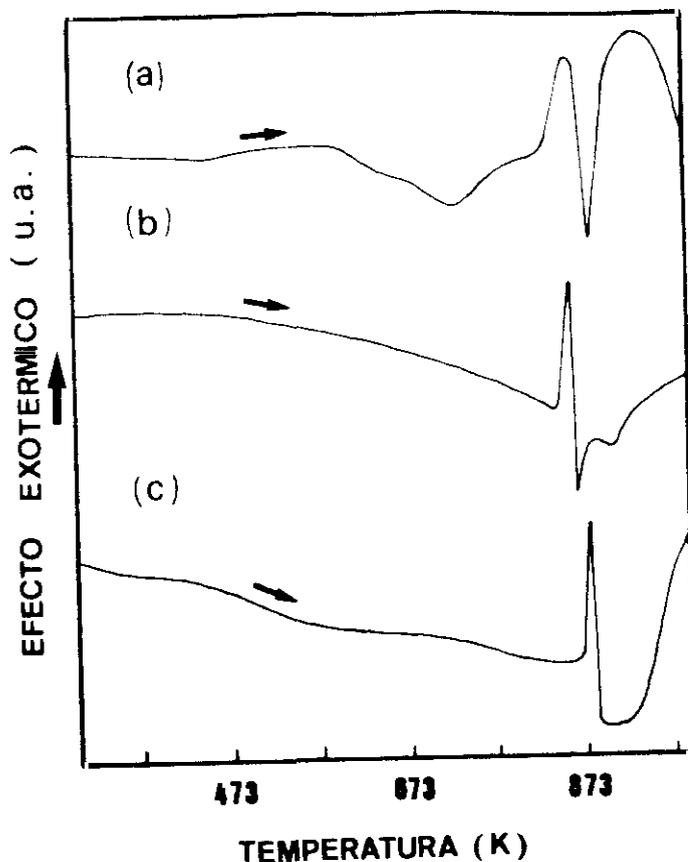
La Fig. 3 muestra los efectos de la molienda en los diagramas de XRD, para los polvos de  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ . Los diagramas XRD confirman que los polvos de  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  son completamente amorfas después de 60 h de molienda, ver figura 3. Debido a la proximidad de las composiciones de las muestras estudiadas, la evolución de los diagramas de RX de todas ellas son muy similares, con la única diferencia de la intensidad relativa de los picos de Co frente a los de Zr, dependiendo de la composición. Por ello podemos considerar que esta figura es representativa del proceso seguido por todas ellas, desde el estado cristalino inicial, a la amorfización después de 60 h de molienda. Comprobamos que las muestras obtenidas a distintas velocidades del molino, y hasta para molinos distintos eran sin embargo, igualmente amorfas después de 60 h de molienda.

Al detener el proceso para tomar pequeñas cantidades de muestra correspondientes a diferentes tiempos de molienda, se observa la evolución sufrida por el material en el transcurso del proceso. Inicialmente el tamaño del grano va aumentando con la molienda debido a la formación de estructuras laminadas, hasta llegar a un punto crítico en que el tamaño del grano comienza a disminuir, fracturándose en trozos más pequeños, cambiando progresivamente su textura, hasta alcanzar la apariencia esponjosa característica del amorfo.



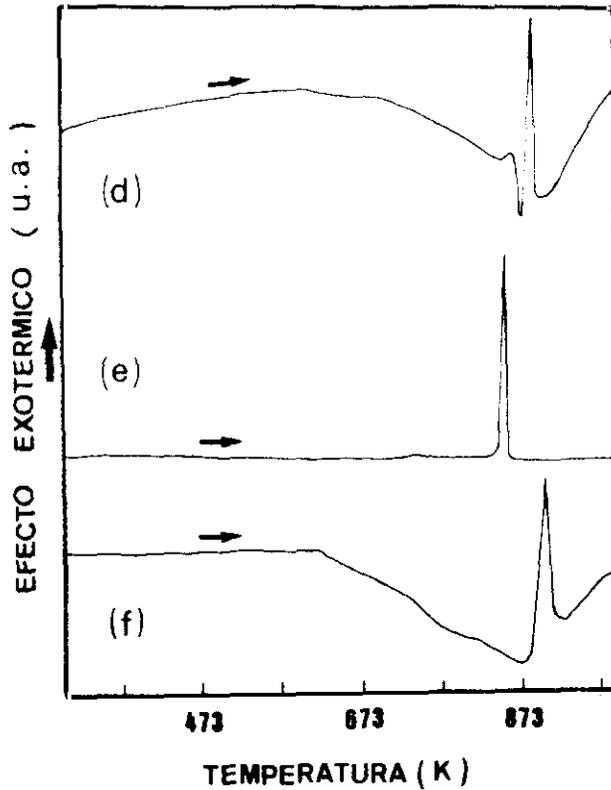
*Fig. 3:* Diagrama de Rayos-X de los polvos de  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda. Los picos marcados con (\*) corresponden al Co y con (□) al Zr. Lo marcado con (▲) indica el halo de la fase amorfa intermetálica.

Las Fig. 4 y 5, muestran los diagramas de DSC más representativos, de los polvos de Co-Zr obtenidos después de 60 horas de molienda a 250 rpm. Como podemos ver, estos diagramas de DSC confirman la naturaleza amorfa de las aleaciones, apareciendo en todos ellos sendos picos exotérmicos correspondientes a procesos de cristalización.



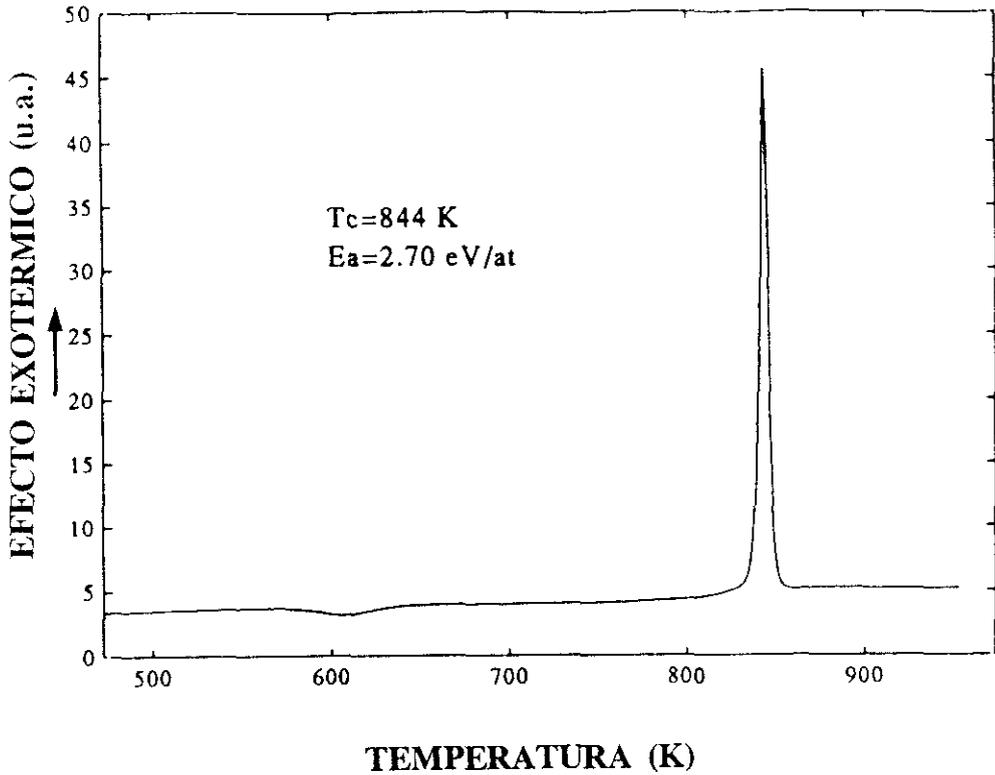
*Fig. 4:* Diagramas de DSC de los polvos amorfos de  $\text{Co}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $85 \leq x \leq 90$ ) aleados mecánicamente a 250 rpm, después de 60 h de molienda. El diagrama a) corresponde a la aleación  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ , el b) a  $\text{Co}_{86}\text{Zr}_{14}$  y el c) a  $\text{Co}_{85}\text{Zr}_{15}$ .

Para la muestra de  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  (Fig. 4.a), hay dos picos a 863 K y 923 K respectivamente; para el  $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$  el diagrama de DSC es muy similar al anterior, apareciendo un pequeño pico a 862 K y otro a 962 K. El diagrama correspondiente a  $\text{Co}_{86}\text{Zr}_{14}$  presenta dos picos uno a 859 K y otro a 881 K (ver Fig. 4.b). Para la aleación de  $\text{Co}_{85}\text{Zr}_{15}$  hay un sólo pico bien definido a 870 K (Fig. 4.c).



*Fig. 5: Diagramas de DSC de los polvos amorfos de  $\text{Co}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $80 \leq x \leq 84$ ) aleados mecánicamente a 250 rpm, después de 60 h de molienda. El diagrama d) corresponde a la aleación de  $\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$ , el e) a  $\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$ , y el f) a  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20}$ .*

Para el  $\text{Co}_{84.5}\text{Zr}_{15.5}$  aparece un pequeño pico a 863 K y otro a 870 K. El diagrama correspondiente a  $\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$  presenta dos picos uno a 861 K y otro a 881 K (Ver fig 5.d). Para la muestra de  $\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$  (ver Fig. 5.e) el pico de cristalización es muy estrecho y bien definido. La temperatura de cristalización disminuye apreciablemente en este caso a 846 K. Para el  $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$  aparece ese mismo pico ligeramente desplazado a 896 K y comienza a aparecer un pico incipiente a 867 K. Los diagramas correspondientes a los polvos de  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{Zr}_{25}$  presentan un pico a 900 K (Ver fig. 5.f)



*Fig. 6: Diagrama de DSC, obtenido a 20 K/min, de los polvos de  $\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, durante 60 h. La figura muestra el pico de cristalización de la fase amorfa intermetálica.*

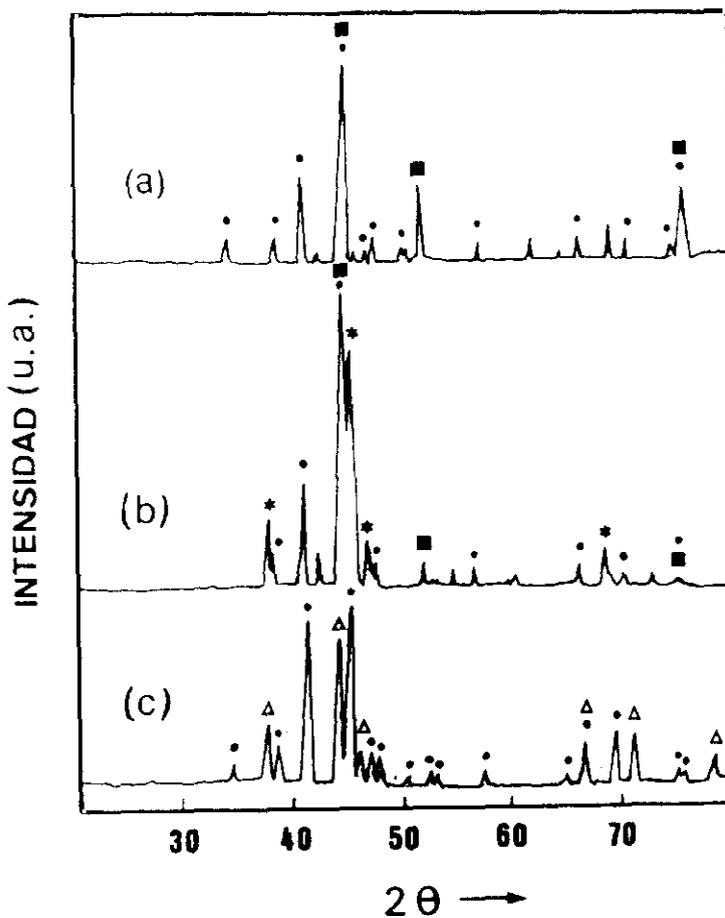
Hemos comentado que en el caso de la aleación  $\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$  la forma del único pico de cristalización es muy afilada y estrecha, definiendo muy bien la temperatura de cristalización. Evaluamos la energía de activación para el proceso de cristalización utilizando el método de Kissinger [21], realizando medidas de DSC a diferentes velocidades de barrido. El valor calculado fue 2.7 eV/at. (Ver Fig. 6)

## A.2 Estudio de los Productos de Cristalización

Las muestras fueron sometidas a diversos tipos de tratamientos térmicos. Uno de ellos consistió en calentar las muestras a 20 K/min y enfriarlas rápidamente a 100 K/min en el calorímetro diferencial, bajo atmósfera de argón. Otra forma fue calentar y enfriar a la misma velocidad 20 K/min, manteniendo 5 min la temperatura máxima alcanzada, antes de iniciar el proceso de enfriamiento. El último método consistió en calentar las muestras en un horno, metidas en tubos de cuarzo precintados, en los que se había hecho primeramente el vacío y posteriormente se había introducido argón a una presión de 600 mbar. Los rangos de temperaturas empleados variaron entre los 773 K y 1273 K, y los tiempos de tratamiento entre pocos minutos a una hora. El objetivo de emplear diferentes tipos de tratamiento consistía en poder estudiar como influían estos en el crecimiento de las fases cristalinas.

Después de los tratamientos térmicos, las muestras fueron nuevamente sometida a análisis de DRX. Los resultados de dichos análisis indicaron que las fases cristalinas detectadas después de los diferentes tratamientos térmicos son siempre las mismas dependiendo más de la composición de las muestras que de las condiciones específicas del tratamiento térmico empleado. Por ello los resultados que vamos a resumir corresponden a las muestras tratadas en el DSC hasta 873 K, enfriando rápidamente. Se pueden distinguir tres rangos de composiciones en función de las fases cristalinas detectadas: a) para el rango de composiciones  $86 \leq x \leq 90$  las fases cristalinas detectadas son  $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$  y Co fcc, b) entre  $82 \leq x \leq 86$  corresponden a  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ ,  $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$  y Co fcc, y c) para  $75 \leq x \leq 82$  las fases son  $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$  y  $\text{Co}_2\text{Zr}$ .

En la figura 7, se muestran los tres diagramas XRD correspondientes a las fases detectadas para los tres rangos de composiciones antes citados.



*Fig. 7: Diagramas de Rayos-X de los distintos productos de cristalización. La parte a) corresponde a los productos de cristalización para las muestras en el intervalo de composición ( $86 \leq x \leq 90$ ). En la parte b) aparecen los correspondientes al intervalo ( $82 \leq x \leq 86$ ) y en la parte c) los del intervalo ( $75 \leq x \leq 82$ ). Los picos marcados con (■) corresponden al Co fcc, los marcados con (●) al  $\text{Co}_2\text{Zr}_6$ , con (\*) al  $\text{Co}_3\text{Zr}$ , y con (Δ) al  $\text{Co}_2\text{Zr}$ .*

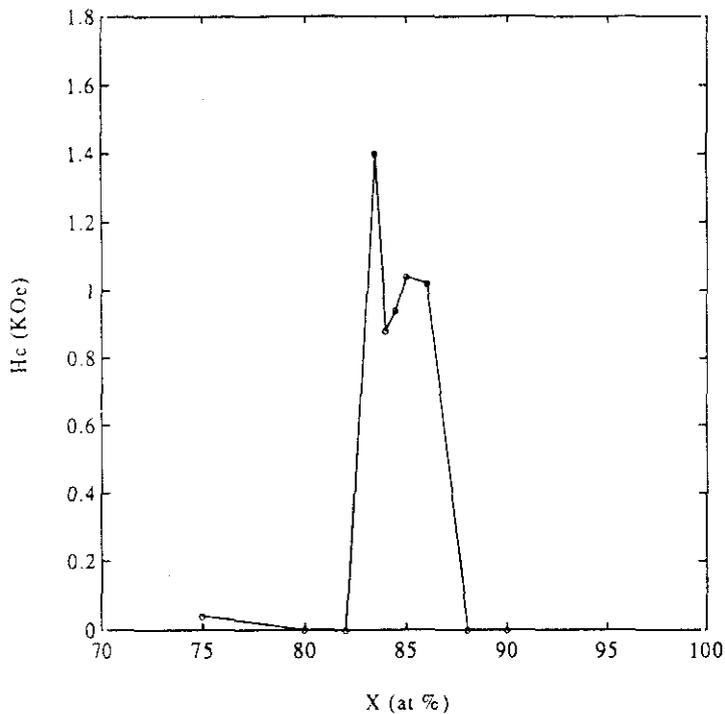
En la tabla I, se muestra el resumen de las fases cristalinas detectadas para las muestras tratadas a 873 K, así como las temperaturas de cristalización del material amorfo de partida determinadas por DSC a 20 K/ min.

	Fases	T <sub>cr</sub> (K)	ΔE (eV/at)
Co <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	Co (fcc)/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 863, <sup>2</sup> 923	-
Co <sub>88</sub> Zr <sub>12</sub>	Co (fcc)/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	862, 962	-
Co <sub>86</sub> Zr <sub>14</sub>	Co <sub>5,5</sub> Zr/Co (fcc)/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 859, <sup>2</sup> 881	-
Co <sub>85</sub> Zr <sub>15</sub>	Co <sub>5,5</sub> Zr/Co (fcc)/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 870	-
Co <sub>84,5</sub> Zr <sub>15,5</sub>	Co <sub>5,5</sub> Zr/Co (fcc)/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>2</sup> 863, <sup>1</sup> 870	-
Co <sub>84</sub> Zr <sub>16</sub>	Co <sub>5,5</sub> Zr/Co (fcc)/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>2</sup> 861, <sup>1</sup> 881	-
Co <sub>83,5</sub> Zr <sub>16,5</sub>	Co <sub>5,5</sub> Zr/Co (fcc)/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 846	2.7
Co <sub>82</sub> Zr <sub>18</sub>	Co <sub>2</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>2</sup> 867, <sup>1</sup> 896	-
Co <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	Co <sub>2</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 900	-
Co <sub>75</sub> Zr <sub>25</sub>	Co <sub>2</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 900	-

**Tabla I.** Resumen de los datos correspondientes a las fases cristalinas detectadas por XRD en muestras tratadas a 873 K. Las temperaturas de cristalización marcadas con (1) corresponden al pico principal del proceso de cristalización y con (2) al secundario.

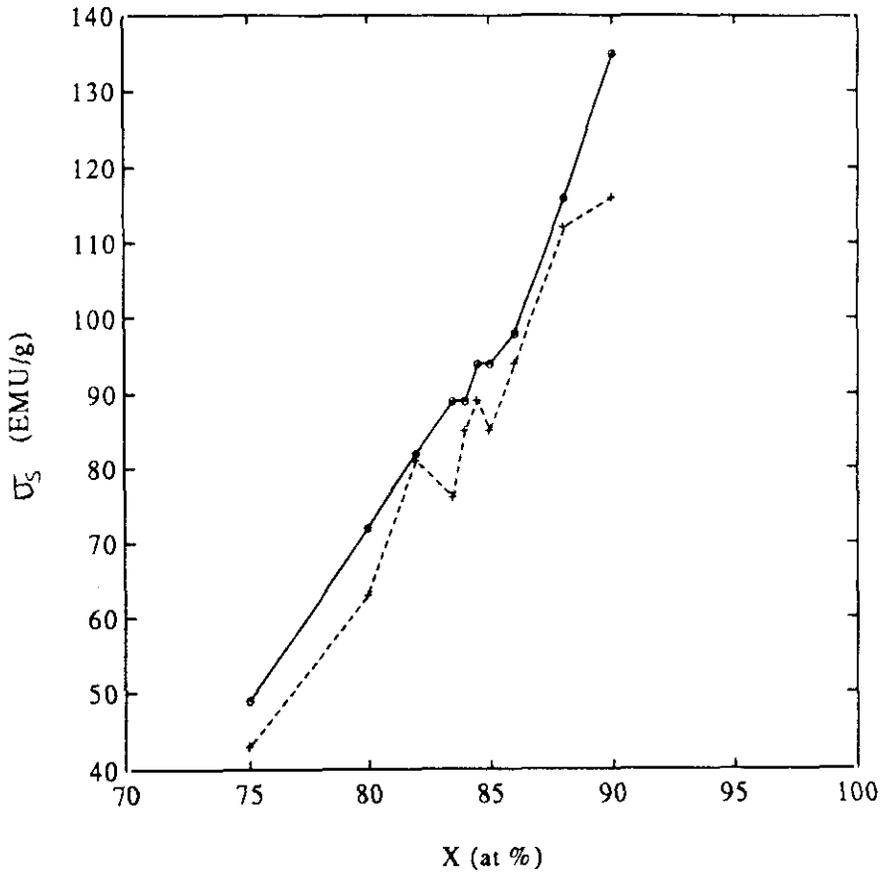
### A.3 Medidas Magnéticas

La figura 8 muestra la evolución del valor del campo coercitivo ( $H_c$ ) con la composición, para las muestras tratadas a 873 K, medidas con un VSM, a temperatura ambiente bajo un campo externo aplicado de 20 KOe. En dicha figura podemos apreciar el considerable aumento del valor del campo coercitivo, para las muestras correspondientes al intervalo de composición  $83.5 \leq x \leq 86$ . El valor del campo coercitivo para todas las muestras amorfas es de unos pocos Oe, debido a la naturaleza magnéticamente blanda de las mismas.



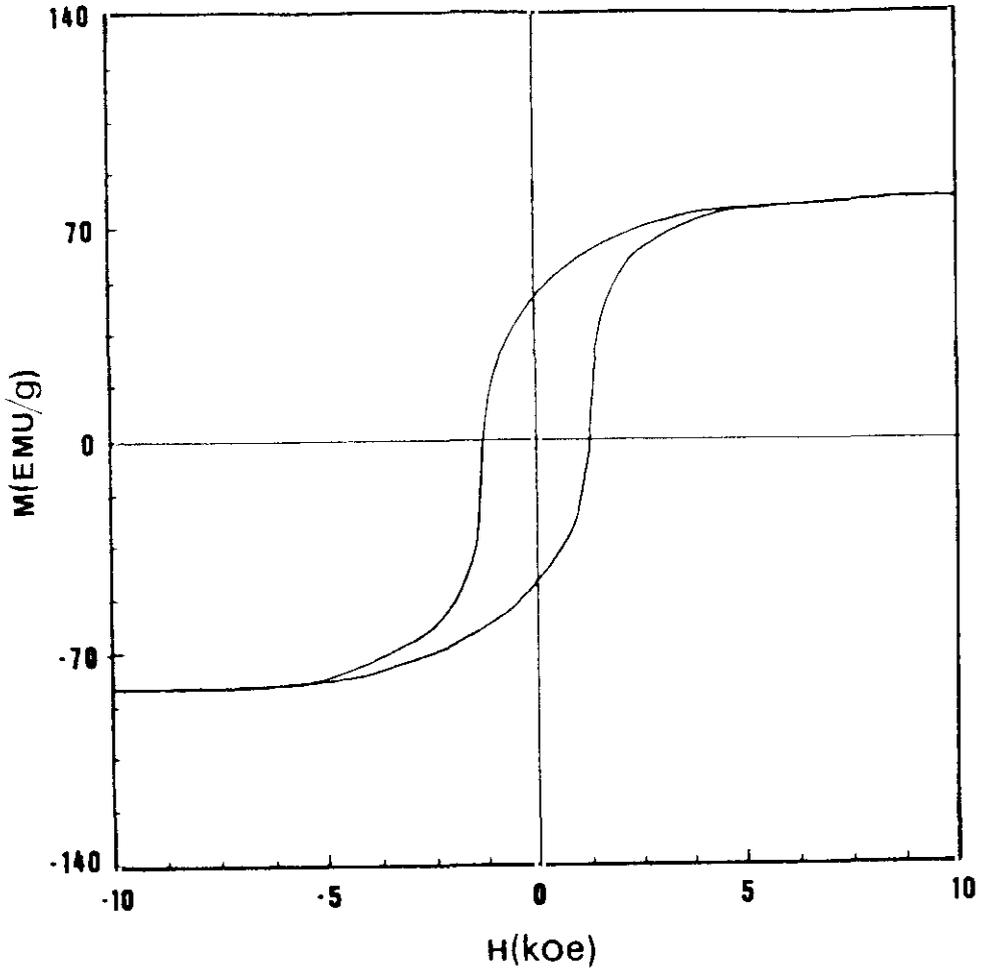
*Fig. 8:* Variación del valor del campo coercitivo ( $H_c$ ) en función de la composición de las aleaciones, para las muestras tratadas a 873 K, medidas a temperatura ambiente bajo un campo externo aplicado de 20 KOe.

En la Fig. 9 se muestra la variación del valor de la imanación de saturación ( $\sigma_s$ ) con la composición, antes y después del tratamiento térmico. En dicha figura no se aprecia un detrimento excesivo de la imanación de saturación después del tratamiento, manteniéndose una evolución similar a la de las muestras sin tratar.



*Fig. 9:* Variación del valor de la imanación de saturación ( $\sigma_s$ ) en función de la composición de las aleaciones, para las muestras amorfas (o) y tratadas a 873 K (+), medidas a temperatura ambiente bajo un campo externo aplicado de 20 KOe.

La Fig. 10 muestra el ciclo de Histéresis de la muestra  $\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$  tratada a 873 K, medida bajo un campo externo de 20 KOe. Dicha muestra presenta un valor del campo coercitivo de 1.4 KOe y del producto de energía de 2.2 MGOe. El valor de la imanación de saturación es de 81 EMU/g.



*Fig. 10:* Ciclo de Histéresis (M-H) de la muestra  $\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$  tratada a 873 K, medidas a temperatura ambiente bajo un campo externo aplicado de 20 KOe.

El resumen de las medidas magnéticas realizadas se muestra en la tabla 2. Los valores de la tabla que aparecen sombreados corresponden a las muestras donde se detecta mediante las medidas de XRD la presencia de la fase  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ . Es precisamente para esas composiciones, para las que aparecen los máximos valores del campo coercitivo.

	$M_s$ (EMU/g)	$M_s^*$ (EMU/g)	$H_c^*$ (Oe)	$(BH)_{\text{max}}^*$ (MGOe)
$\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$	135	116	100	0.1
$\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$	116	112	60	0.9
$\text{Co}_{86}\text{Zr}_{14}$	98	94	1020	1.9
$\text{Co}_{85}\text{Zr}_{15}$	94	85	1040	0.9
$\text{Co}_{84.5}\text{Zr}_{15.5}$	94	89	940	0.9
$\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$	90	85	900	1.7
$\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$	89	81	1400	2.2
$\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$	82	81	80	0.1
$\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20}$	72	63	60	0.1
$\text{Co}_{75}\text{Zr}_{25}$	49	43	40	0

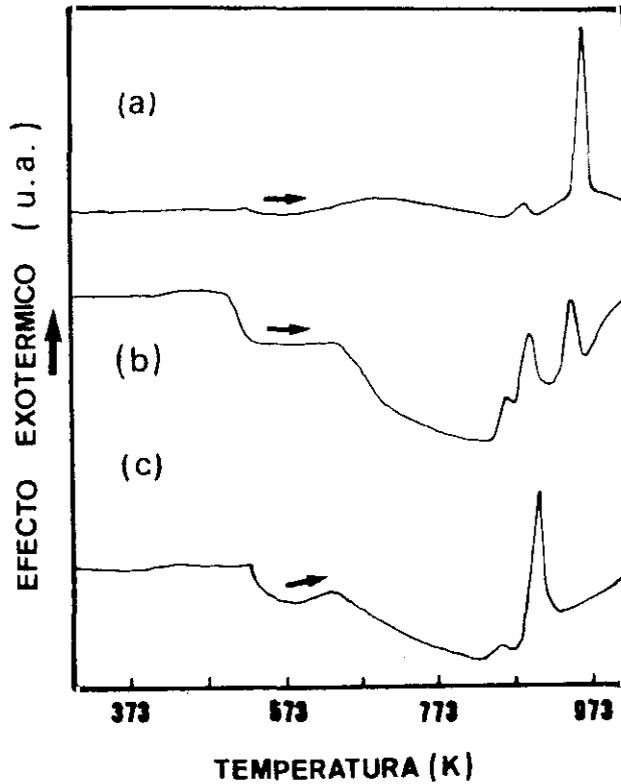
Tabla 2.

Resumen de las medidas magnéticas realizadas a temperatura ambiente, bajo un campo aplicado de 20 KOe, a las muestras de diferentes composiciones. Los parámetros marcados con el asterisco (\*) corresponden a las medidas realizadas después del tratamiento térmico a 873 K.

## B. Aleaciones de Co-Zr-B

### B.1 Estudio del Proceso de Molienda

El proceso de molienda de las aleaciones de Co-Zr-B fue igualmente analizado mediante medidas de DRX y DSC. Los diagramas de DRX de estas muestras fueron muy similares a los de la figura 3, ya que el boro utilizado era amorfo, y su presencia no modificaba sensiblemente los diagramas de XRD. Después de 60 horas de molienda las muestras eran completamente amorfas.



*Fig. 11:* Diagramas de DSC de los polvos amorfos de a)  $\text{Co}_{76.0}\text{Zr}_{10}\text{B}_{7.5}$ , b)  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{10}\text{B}_4$ , y c)  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{10}\text{B}_2$  aleados mecánicamente a 250 rpm, después de 60 h de molienda.

La figura 11, muestra los diagramas de DSC de las aleaciones amorfas de a)  $\text{Co}_{76.5}\text{Zr}_{16}\text{B}_{7.5}$ , b)  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{16}\text{B}_4$  y c)  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{18}\text{B}_2$ . En esta figura, se aprecian dos picos para la muestra de  $\text{Co}_{76.5}\text{Zr}_{16}\text{B}_{7.5}$ . El primero de menor intensidad tiene una temperatura de cristalización de 888 K y el segundo de intensidad mayor a 956 K. En cuanto a la aleación de  $\text{Co}_{68}\text{Zr}_{16}\text{B}_{16}$  aparecen dos picos intensidades similares uno a 949 K y otro a 961 K. Para la muestra  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{16}\text{B}_4$  (fig 11.b) aparecen tres picos, uno débil a 866 K, y dos de intensidades parecidas a 893 y 946 K respectivamente. En la figura 11.c es posible apreciar que para la muestra  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{18}\text{B}_2$ , aparece un pequeño pico a 859 K y otro mayor a 902 K.

## B.2 Estudio de los Productos de Cristalización

Estas muestras fueron también sometidas a diversos tipos de tratamientos térmicos como los descritos en el apartado A.2. Los resultados de dichos análisis indicaron igualmente que las fases cristalinas detectadas después de los diferentes tratamientos térmicos eran siempre las mismas dependiendo más de la composición de las muestras que de las condiciones específicas del tratamiento térmico empleado. Una variación importante respecto a lo descrito en las aleaciones binarias, es la temperatura más idónea a la que realizar el tratamiento. Para las aleaciones binarias esa temperatura era de 873 K, sin embargo si se sometían las aleaciones ternarias a dicho tratamiento térmico, los diagramas de DRX indicaban que el proceso de cristalización solo había comenzado a iniciarse, por lo que era necesario ir a temperaturas mayores para que llegaran realmente a desarrollarse las fases cristalinas. Por ello, los resultados que vamos a resumir corresponden a las muestras tratadas en el DSC hasta 953 K, enfriando rápidamente. En la tabla 3, se muestra el resumen de las fases cristalinas detectadas, así como las temperaturas de cristalización del material amorfo de partida determinadas por DSC a 20 K/min. En esta tabla podemos apreciar la presencia de la fase  $\text{Co}_{5.5}\text{Zr}$  en las muestras de composiciones  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{18}\text{B}_2$  y  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{16}\text{B}_4$ .

	Fases	T <sub>cr</sub> (K)
Co <sub>80</sub> Zr <sub>18</sub> B <sub>2</sub>	Co <sub>5,5</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>2</sup> 859, <sup>1</sup> 902
Co <sub>80</sub> Zr <sub>16</sub> B <sub>4</sub>	Co <sub>5,5</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>2</sup> 866, <sup>1</sup> 893, <sup>1</sup> 946
Co <sub>76,5</sub> Zr <sub>16</sub> B <sub>7,5</sub>	Co <sub>2</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>2</sup> 888, <sup>1</sup> 956
Co <sub>68</sub> Zr <sub>16</sub> B <sub>16</sub>	Co <sub>2</sub> Zr/Co <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 949, <sup>1</sup> 961

**Tabla 3.**

Resumen de los datos correspondientes a las fases cristalinas detectadas por XRD en muestras tratadas a 953 K. Las temperaturas de cristalización marcadas con (<sup>1</sup>) corresponden al pico principal del proceso de cristalización y con (<sup>2</sup>) al secundario.

### B.3 Medidas Magnéticas

Los resultados de las medidas magnéticas realizadas en las muestras de Co<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>B<sub>z</sub> en estado amorfo y tratadas a 953 K, a temperatura ambiente bajo un campo externo aplicado de 20 KOe, se muestran en la tabla 4. La zona de la tabla sombreada corresponde a las muestras donde se detecta la presencia de la fase Co<sub>5,5</sub>Zr que coincide con aquellas que presentan los valores más altos del campo

coercitivo y el producto de energía. Las muestras en estado amorfo son magnéticamente blandas y su campo coercitivo es de unos pocos Oe.

	$M_s$ (EMU/g)	$M_s^*$ (EMU/g)	$H_c^*$ (Oe)	$(BH)_{max}^*$ (MGOe)
$Co_{80}Zr_{18}B_2$	85	58	960	1.4
$Co_{80}Zr_{16}B_4$	85	72	780	1
$Co_{76.5}Zr_{16}B_{7.5}$	72	67	160	0.2
$Co_{68}Zr_{16}B_{16}$	54	45	80	0.2

Tabla 4.

Resumen de las medidas magnéticas realizadas a temperatura ambiente, bajo un campo aplicado de 20 KOe, a las muestras de diferentes composiciones. Los parámetros marcados con el asterisco (\*) corresponden a las medidas realizadas después del tratamiento térmico a 953 K.

## 6.4 Discusión

Comenzaremos comentando los resultados correspondientes a las aleaciones binarias de Co-Zr, a continuación discutiremos los obtenidos para las ternarias, y finalizaremos realizando una comparación entre los resultados obtenidos para ambos sistemas.

Los resultados mostrados en las tablas 1 y 2 ponen de manifiesto que las

propiedades magnéticas duras detectadas en algunas de las aleaciones de Co-Zr estudiadas, están directamente relacionadas con la presencia de la fase cristalina  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ . En concreto, los valores más altos para las medidas del campo coercitivo y el producto de energía, realizadas a temperatura ambiente se obtienen para las aleaciones de  $\text{Co}_x\text{Zr}_{100-x}$  en el rango de composiciones ( $83.5 \leq x \leq 86$ ) tratadas térmicamente a la temperatura de 873 K ( $0.9 \leq H_c \leq 1.4$  KOe). Si estudiamos detenidamente los datos presentados en la tabla 1, podemos ver que todas las muestras pertenecientes a dicho intervalo de composición tienen dos cosas en común. La primera de ellas es el intervalo de temperaturas en el que se encuentran las temperaturas de cristalización de las aleaciones amorfas de partida. Dicho intervalo está comprendido entre ( $846 \leq T_{\text{cri}} \leq 881$  K), mientras que el correspondiente a las muestras que pertenecen a los otros rangos de composición estudiados ( $86 \leq x \leq 90$ ) y ( $75 \leq x \leq 82$ ) comprenden temperaturas sensiblemente superiores ( $862 \leq T_{\text{cri}} \leq 962$  K). La segunda cosa que tienen en común, es que esas muestras, en las que se detecta la presencia de la fase  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ , verifican una relación de átomos de Co frente a los de Zr de  $[(5.6 \pm 0.5):1]$ .

Para explicar el primer resultado expuesto, hemos de recurrir a los datos conocidos sobre los procesos de cristalización en muestras amorfas obtenidas por MS [7-11]. El resumen de los datos más interesantes se muestran en la tabla 5. En ella aparecen la temperatura de Curie de las fases cristalinas en cuestión, el valor de su imanación de saturación y las temperaturas de cristalización para las cuales aparecen dichas fases en muestras amorfas obtenidas por MS tratadas térmicamente. Podemos apreciar como la temperatura de cristalización correspondiente a la fase  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$  es de 814 K, próximo al intervalo de temperaturas de cristalización ( $846 \leq T_{\text{cri}} \leq 881$  K) donde se detectaba la presencia de la fase  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$  en las muestras obtenidas por MA, mientras que la de  $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$  es de 920 K, que está dentro del intervalo ( $862 \leq T_{\text{cri}} \leq 962$  K) que corresponde a las muestras donde ya no se detectaba la presencia de la fase  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ . Estos datos nos están indicando que el material amorfo obtenido en el rango de composiciones ( $83.5 \leq x \leq 86$ ) tiene más posibilidades de tener como producto de

crystalización la fase  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$  que los amorfos obtenidos en los otros dos rangos de composición estudiados.

La explicación la podemos encontrar en el segundo dato al que hemos hecho referencia, la relación estequiométrica entre los átomos de Co y Zr. La estructura concreta de la fase dura, no ha sido todavía exactamente determinada. Algunos resultados apuntan la posibilidad de una estructura cúbica  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$  [11], otros ortorrómbica o pseudohexagonal  $\text{Co}_{5,1}\text{Zr}$  [7-8]; sea cual fuere, los amorfos que verifican la relación  $[(5.6 \pm 0.5):1]$  están en mejores condiciones de llegar a cristalizar en cualquiera de esas estructuras.

Fases	$T_c$ (K)	$T_{cr}$ (K)	Proceso	Ms (EMU/g)
Co (fcc)	1395 [8]	673 [20]	Co(hcp)→Co(fcc)	-
$\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$	458 [8]	920 [11]	Amor.→Co(fcc)+ $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$	44 [9]
$\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$	758 [8]	814 [11]	Amor.→Co(fcc)+ $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$	71.9 [7]

Tabla 5.

Resumen de diversos datos (Temperatura de Curie, temperatura de cristalización, e imanación de saturación) de las fases magnéticas obtenidas mediante tratamiento térmico de muestras amorfas obtenidas pos MS.

El mayor problema que se ha planteado es el poder inducir el crecimiento preferencial de la fase cristalina más anisótropa responsable de las propiedades magnéticas más duras. Esto no se consigue fácilmente, ya que parece que el proceso de cristalización seguido por el amorfo consiste en la cristalización primaria del Co fcc que tiende a precipitar, lo que rompe la estequiometría necesaria para la formación preferencial de la fase cristalina  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ , por lo que aparece conjuntamente la fase  $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ . Este hecho se acentúa con la

inhomogeneidad de la fase amorfa conseguida, que puede ser más rica en Co en unas zonas que en otras. Por ello los mejores resultados obtenidos para el campo coercitivo (1.4 KOe) y el producto de energía  $(BH)_{\max}$  (2.2 MGOe) corresponden a la aleación  $\text{Co}_{83.5}\text{Zr}_{16.5}$ , cuyo DSC indicaba que era el amorfo más homogéneo. Una posible solución al problema de la inhomogeneidad del amorfo sería intentar obtener directamente muestras cristalinas mediante MA, partiendo de los polvos cristalinos elementales. Para ello habría que modificar los parámetros de obtención empleando intensidades de molienda superiores. Otra posibilidad sería recrystalizar el amorfo mediante la molienda, para largos periodos de tiempo e intensidades superiores, aunque probablemente en este caso, tendería a cristalizar igualmente el Co, ya que la energía de activación de su proceso de cristalización es menor que para la fase  $\text{Co}_5\text{Zr}$  y puede ser fácilmente alcanzada durante el proceso de molienda.

En cuanto a las aleaciones ternarias, los mejores resultados se han obtenido para las muestras con menor contenido en boro  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x$  [8]. Como en el caso anterior, las propiedades magnéticas duras están asociadas a la fase  $\text{Co}_5\text{Zr}$  y no se detecta la formación de estructuras cristalinas más complejas en las que intervenga el boro. Por ello no es de extrañar que los mejores resultados aparezcan para las muestras donde el contenido de boro sea menor. Debido a la inhomogeneidad de las muestras a la que hemos hecho referencia anteriormente, es mucho más difícil el inducir el crecimiento de una fase cristalina ternaria. Esto supone una diferencia fundamental respecto a las muestras obtenidas por MS, ya que en ese caso, la adición de Boro aumentaba considerablemente las propiedades magnéticas duras del material ( $2 \leq H_c \leq 4$  KOe). En algunos de esos trabajos se asociaban esas propiedades magnéticamente duras, a una nueva fase cristalina hexagonal compleja  $\text{Co}_{3+x}\text{ZrB}_{2-x}$ . Dicha fase aparecía en las muestras obtenidas por MS directamente con estructura cristalina, o en las amorfas sometidas a sofisticados tratamientos térmicos. En nuestro caso no ha sido detectada la presencia de dicha fase cristalina, como desvelan los diagramas de DRX o las medidas magnéticas.

Por otro lado, como hemos comentado en la presentación de los resultados experimentales, aparece una variación importante respecto a lo descrito en las aleaciones binarias, que es la temperatura más idónea a la que realizar el tratamiento para favorecer la formación de la fase  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ . Para las aleaciones binarias esa temperatura era de 873 K, sin embargo si se sometían las aleaciones ternarias a dicho tratamiento térmico, los diagramas de DRX indicaban que el proceso de cristalización solo había comenzado a iniciarse, por lo que era necesario subir a temperaturas mayores (953 K) para que llegaran realmente a desarrollarse las fases cristalinas. Estos resultados demuestran que las aleaciones amorfas ternarias son más resistentes a la cristalización que las binarias. Esta mayor termoestabilidad puede ser debida tanto al retardo en la nucleación como al descenso de la velocidad de crecimiento de la fase, debido a la presencia de una tercera especie atómica que entorpece el proceso [22].

Finalmente habría que destacar el hecho relevante, de que no se han detectado procesos de oxidación en estos materiales. Esta es una gran ventaja a tener en cuenta, ya que la oxidación degrada las propiedades magnéticas, sobre todo, de los materiales en polvo, que suelen ser los que se oxidan más fácilmente. Por tanto, la resistencia de estas aleaciones a la oxidación, es un resultado realmente importante de cara a las posibles aplicaciones técnicas.

## 6.5 Conclusiones

Los resultados de este trabajo indican que es posible obtener aleaciones magnéticas relativamente duras  $\sim 1.4$  KOe con interesantes propiedades magnéticas, mediante el tratamiento térmico de aleaciones amorfas de Co/Zr y Co/Zr/B obtenidas por el método de la Aleación Mecánica. El comportamiento magnéticamente duro de estas aleaciones parece estar asociado a la presencia de la fase cristalina  $\text{Co}_{5,5}\text{Zr}$ . Estas muestras presentan la gran ventaja de ser fuertemente resistentes a la oxidación.

## 6.6 Referencias

1. M.J. Bernal, C. Kuhrtz, L. Schultz y Wecker, *Proceed. of the GCCMD-14 European Physical Society, Condensed Matter Division*, (Poster) 147, (1994)
2. K. Strnat, *Proceed. of the IEEE, Special Issue on Magn.*, **78**, 923, (1990)
3. G. E. Fish, *Proceed. of the IEEE, Special Issue on Magn.*, **78**, 947, (1990)
4. C. Gao, H. Wan y G.C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **67**, 4960, (1990)
5. Shen Bao-gen, Guo Hui-qun, Yang Lin-yuan y Zhao Jian-gao, *Phy. Stat. Sol. (a)*, **121**, k105 (1990)
6. Shen Bao-gen, Guo Hui-qun, Yang Lin-yuan y Zhao Jian-gao, *Mat. Scien. and Engin.*, **A133**, 165 (1991)
7. E. Burzo, R. Grössinger y R. Lemaire, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6550, (1991)
8. H.H. Stadelmaier, T. S. Jang y E-Th. Henig, *Mater. Lett.*, **12**, 295,(1991)
9. T. Ishikawa y K. Ohmori, *IEEE Trans. on Magn.*, **26**, 1370, (1990)
10. G. Stroink, Z.M. Stadnik, G. Viau y R. A. Dunlap, *J. Appl. Phys.*, **67**, 4963, (1990)
11. Z. Altounian, E. Batalla y J.O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **59**, 2364, (1986)
12. A. Mehrrens, G. von Minnigerode y K. Samwer, *Z. Phys. B-Condens. Matter*, **83**, 55, (1991).
13. E. Hellstern y L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 124 (1986)
14. R.B. Schwarz y C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1986)
15. J. Eckert, L. Schultz, y K. Urban, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3224 (1988)
16. R. Schulz, M. Trudeau, J. Y. Huot, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2849 (1989)
17. Z. Hen, S. Yuchang, W. Lijun, W. Lingling y Z. Bangwei, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, L85 (1993)
18. A. Memezawa, K. Aoki y T. Masumoto, *Scripta Met.*, **28**, 361 (1993)
19. F. Gärtner y R. Bormann *J. de Physique (France)*, (colloques) **5t**, c4 95 (1990)
20. W. H. Pechin, D.E. Williams y W.L. Larsen, *Trans. ASM*, **57**, 464 (1964)

21. H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* , **29**, 1702 (1957)
22. U. Koster y U. Herold en H.J. Guntherodt y H. Beck (eds), *Glassy Metals*, **I**, Springer-Verlag, Berlín, Heilderberg 255 (1981).

## **Capítulo 7**

# **Amorfización Mecánica del Sistema Ni-Zr. Estudio mediante P.A.S.**

El objetivo de este capítulo es profundizar en el estudio del proceso de amorfización del sistema Ni-Zr obtenido por aleado mecánico de alta energía de los dos elementos, inicialmente en estado cristalino. La espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) como técnica sensible a los defectos y volumen libre en sólidos, puede contribuir a elucidar el papel de estos, en el proceso de amorfización en estado sólido inducida por MA [1 y 2]. Con este fin hemos realizado experimentos de espectroscopía de vida media de positrones, difracción de rayos-X (XRD) y medidas de calorimetría diferencial (DSC), en muestras de Ni-Zr en polvo, obtenidas por MA para un amplio rango de composiciones, utilizando diferentes intensidades y tiempos de molienda. Los resultados indican, que la reacción de estado sólido llevada a cabo durante el proceso de molienda, está asociada a la transformación y desaparición de las uniones de las intercaras cristalinas en las partículas de polvo.

## 7.1 Introducción

En los últimos años se ha logrado sintetizar un gran número de aleaciones amorfas mediante reacciones de estado sólido. Para ello, se han empleado técnicas como el recocido isoterma de láminas alternas de materiales compuestos, preparadas por evaporación o por trabajo en frío (templado), y la aleación mecánica de polvos elementales. Como se ha explicado en la primera parte de la tesis en la introducción de la técnica de MA, la aleación mecánica de mezclas de polvos elementales produce en una etapa intermedia del proceso, partículas con una microestructura laminada que puede transformarse en una nueva fase aleada al concluir el proceso de molienda. Esta nueva fase puede ser amorfa, si se verifican una serie de condiciones en las intercaras de las láminas que hagan posible la amortización; dichas condiciones son explicadas en las referencias [3-5]. Se han obtenido por esta técnica aleaciones completamente amorfas de Ni-Nb, Ni-Ti, Ni-Zr, Cu-Zr, Zn-Zr, y Ti-Zr entre otras para un amplio rango de composiciones [6-11]. Las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión, en el sistema Ni-Zr, muestran que la fase amorfa se nuclea en las intercaras cristalinas, tanto si la reacción de amortización es inducida por aleación mecánica de polvos cristalinos como si es lo es por difusión entre láminas vecinas de materiales compuestos producida por recocido isoterma [12-14]. Es más, los experimentos de aleación mecánica llevados a cabo en este sistema, indican que la nucleación y el crecimiento de la fase amorfa se deben a una reacción de estado-sólido, similar a la que se observa en el caso de amortización por inducción térmica de materiales compuestos laminados preparados por evaporación, o por co-deformación de láminas [4,12-14]. Sin embargo, el mecanismo que controla la cinética del proceso es todavía objeto de debate. La amortización de aleaciones en estado sólido requiere una entalpía de mezcla negativa para los componentes elementales [3 y 15], pero no está claro si en el proceso de MA la cinética de la amortización es predominantemente controlada por la *temperatura* alcanzada durante la molienda [9 y 14], o por la

producción de *defectos* y la *fluencia plástica* generada durante el proceso de molienda [5,7,12,13 y 16]. Una mejor comprensión del mecanismo de amorfización durante el proceso de molienda sería particularmente interesante, ya que permitiría la aplicación de ésta técnica para la obtención de nuevos materiales a gran escala.

Los experimentos se realizaron en aleaciones obtenidas para un amplio rango de composiciones, empleando diferentes tiempos e intensidades de molienda. El material así obtenido fue estudiado mediante PAS, DSC y XRD siguiendo el diagrama de flujo de la Fig. 1. Se eligió el sistema Ni/Zr debido al amplio rango de composiciones en el que es posible su amorfización.

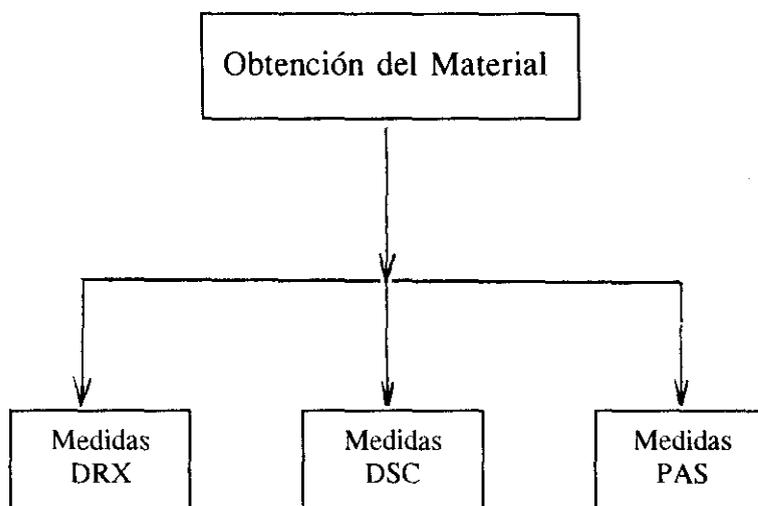


Fig. 1: Diagrama del Proceso de Obtención y Caracterización

## 7.2 Procedimiento Experimental

Se prepararon mezclas de polvos de Ni-Zr de distintas composiciones, con polvos cristalinos elementales de tamaños de partícula  $\leq 20 \mu\text{m}$  para el Ni y  $\leq 80 \mu\text{m}$  para el Zr. Las mezclas se depositaron en tarros de acero junto con 30 bolas de 10 mm de diámetro, y se alearon mecánicamente en un molino planetario de alta energía (RESTCH PM4). Las dimensiones de los tarros eran de 55 mm de diámetro y 45 mm de altura. Los polvos fueron manejados en atmósfera de Ar en el interior de una caja de guantes. La relación inicial de masa bolas/polvo fue de 12:1. Los experimentos de molienda se realizaron para dos velocidades de rotación del molino, 250 y 200 rpm. Durante el proceso de molienda se detuvo el molino a intervalos regulares de tiempo para extraer una pequeña cantidad de muestra sobre la que realizar las medidas. (Ver el diagrama de la figura 1).

Con objeto de realizar las medidas de PAS, se prepararon pares de muestras compactadas en forma de discos, de 13 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor, a una presión de 1.0 GPa. Una fuente de positrones de  $^{22}\text{Na}$  de unos 0.6 MBq, depositada sobre una fina lámina de Ni, se colocó entre los dos discos de muestra quedando totalmente rodeada por los mismos. Se utilizó un espectrómetro de 240 ps de tiempo de resolución (FWHM). Los espectros de tiempos de vida tenían típicamente  $1.5 \times 10^6$  número de cuentas, y fueron analizados como suma de dos o tres componentes de decaimiento exponencial después de sustraerle las correcciones de los efectos del ruido y de la fuente.

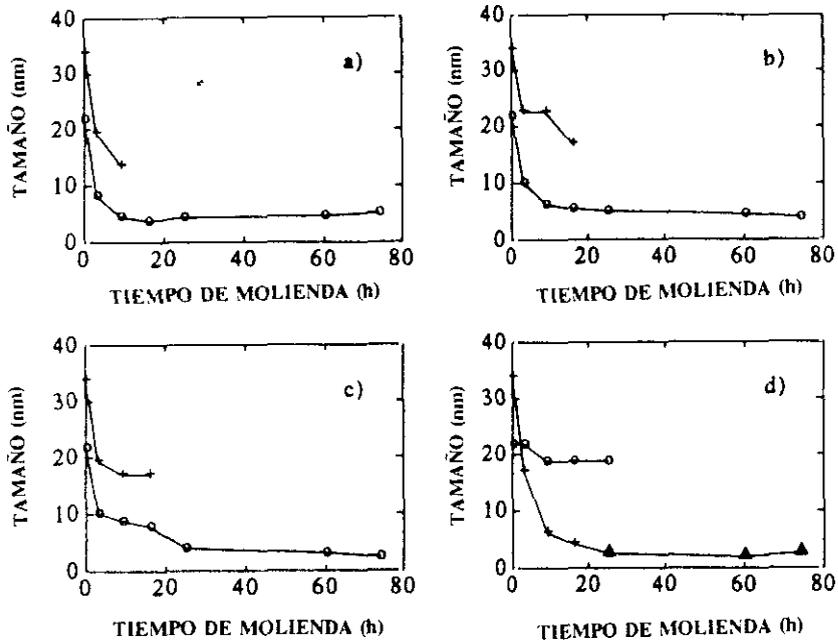
Las medidas de difracción de rayos-X se llevaron a cabo con un difractómetro PHILIPS PW-1710 usando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ). El tamaño efectivo de los cristalitos  $L$  fue estimado mediante la fórmula de Scherrer  $L=0.91\lambda/W\cos\theta$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $W$  es el ancho del pico de difracción a la mitad de su altura máxima, y  $2\theta$  la posición del pico.

Las entalpías y temperaturas de cristalización, se midieron con un calorímetro diferencial DSC-7 de PERKIN-ELMER a una velocidad de calentamiento de 20 K/min en atmósfera de Ar.

### 7.3 Resultados Experimentales

#### 7.3.1 Medidas de Difracción de Rayos-X y DSC

La Fig. 2 muestra la dependencia del tamaño efectivo de los cristalitas con el tiempo de molienda obtenida a partir de los datos de los diagramas de rayos-x. Las Fig. (3,5,7, y 9) muestran los efectos de la molienda en los diagramas de DSC y las (4,6,8 y 10) en los de XRD, para cuatro composiciones diferentes.



*Fig. 2:* Tamaño efectivo de los cristalitas frente al tiempo de molienda, para (+) el Ni y (o) para el Zr en las mezclas de polvo molido a 250 rpm: a)  $Ni_{20}Zr_{80}$ ; b)  $Ni_{40}Zr_{60}$ ; c)  $Ni_{50}Zr_{50}$ ; d)  $Ni_{80}Zr_{20}$ . (▲) tamaño efectivo de partícula medida del halo correspondiente a la fase amorfa intermetálica

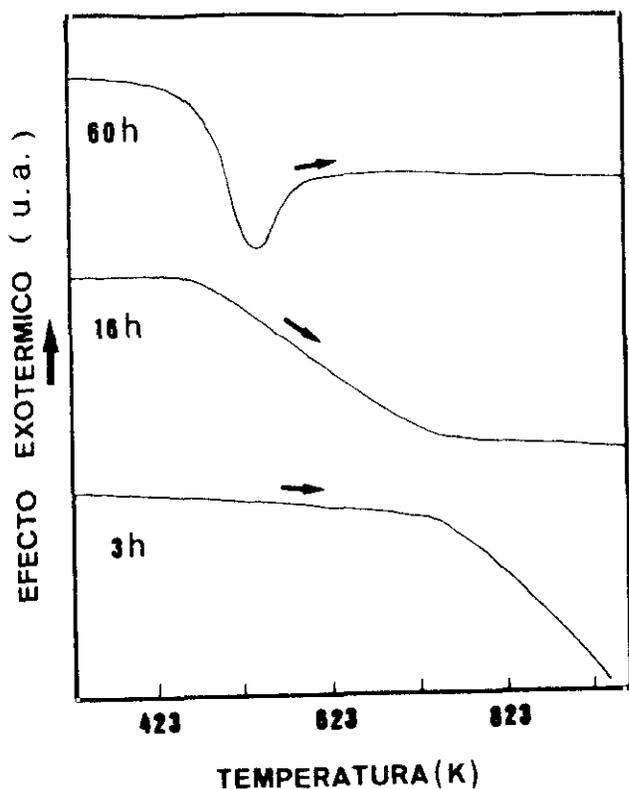
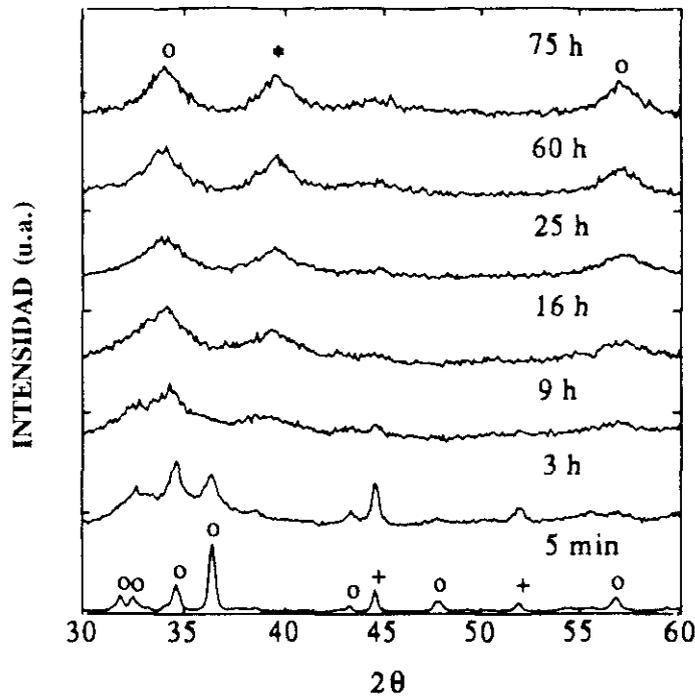


Fig. 3: Diagramas de DSC de los polvos de  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{80}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda.

Las medidas de DSC para  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{80}$  representadas en la Fig. 3 no muestran ningún pico exotérmico atribuible a un proceso de cristalización pasadas 60 o 75 h de molienda. Únicamente se observa un desplazamiento en la caída endotérmica hacia temperaturas menores. Este proceso indica el crecimiento de cristalitas. Es lógico que se produzca a temperaturas menores según aumenta el tiempo de molienda, debido a que se refina el tamaño de los cristalitas, mientras que el tratamiento térmico tiende a aumentar el tamaño de los mismos. Cuanto menor es el tamaño del cristallito, menor es la energía térmica necesaria para inducir el crecimiento del mismo.



*Fig. 4: Diagrama de Rayos-X de los polvos de  $Ni_{20}Zr_{80}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda. Los picos marcados con (+) corresponden al Ni y con (o) al Zr. Los marcados con (\*) se atribuyen a una fase cristalina intermetálica.*

Para la aleación  $Ni_{20}Zr_{80}$ , ver Fig.4, los picos correspondientes al Ni desaparecen después de 16 horas de molienda, y comienza a aparecer una nueva fase atribuida a  $Ni_7Zr_2$  para las muestras aleadas a 200 rpm, se observan los mismos resultados para las muestras aleadas a 250 rpm sólo que los fenómenos descritos aparecen cuando se han cumplido sólo 9 horas de molienda. Los picos correspondientes al Zr, permanecen a las 75 h de molienda, permaneciendo su tamaño de cristalito efectivo constante en 5 nm, después de 9 h de molienda independientemente de la intensidad de molienda utilizada, ver Fig. 2a. Como en el caso de los DSC, los diagramas de XRD *no muestran la presencia de ninguna fase amorfa.*

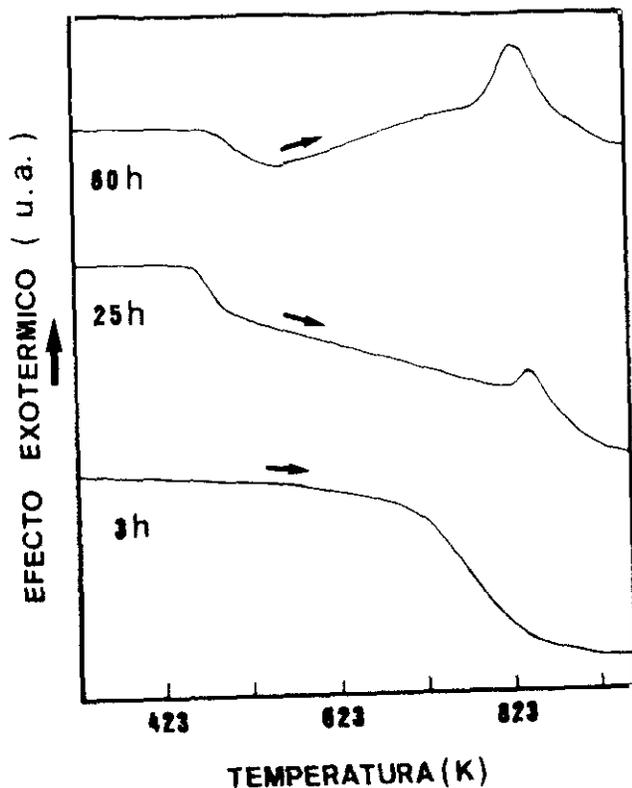
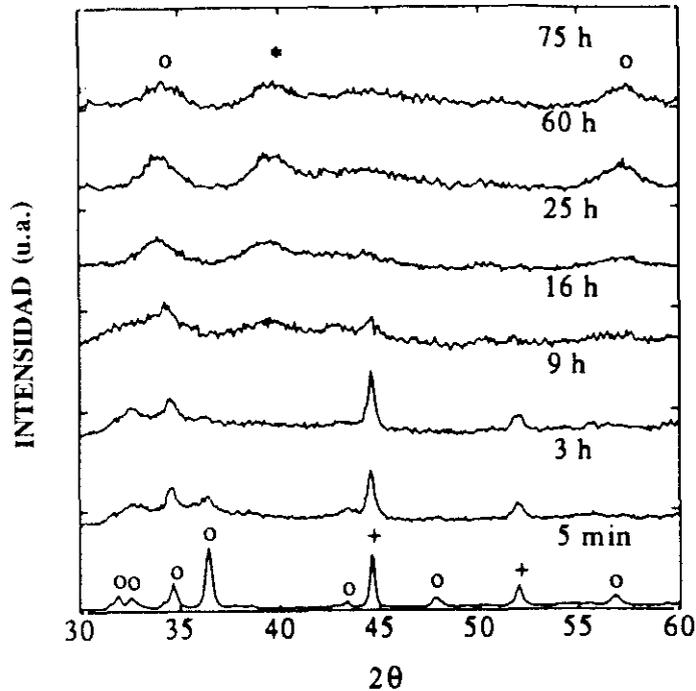


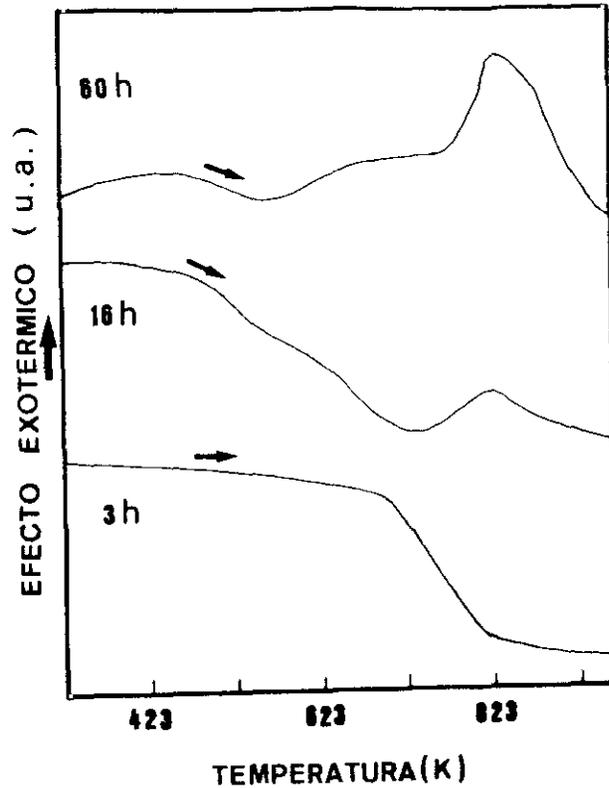
Fig. 5: Diagramas de DSC de los polvos de  $Ni_{40}Zr_{60}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda.

Las medidas de DSC (Fig. 5) revelan la presencia de una fase amorfa en muestras molidas 60 h a 200 rpm, o 25 h a 250 rpm. La temperatura de cristalización correspondía a 836 K. Esta temperatura disminuye en 15 K para tiempos de molienda superiores en las muestras molidas a 250 rpm. Por la apariencia del pico del DSC se puede deducir que dicha fase amorfa es incipiente, ya que la intensidad del mismo es muy pequeña. Además el pico es muy ancho abarcando un amplio intervalo de temperaturas, por lo que la fase amorfa detectada ha de ser bastante inhomogénea.



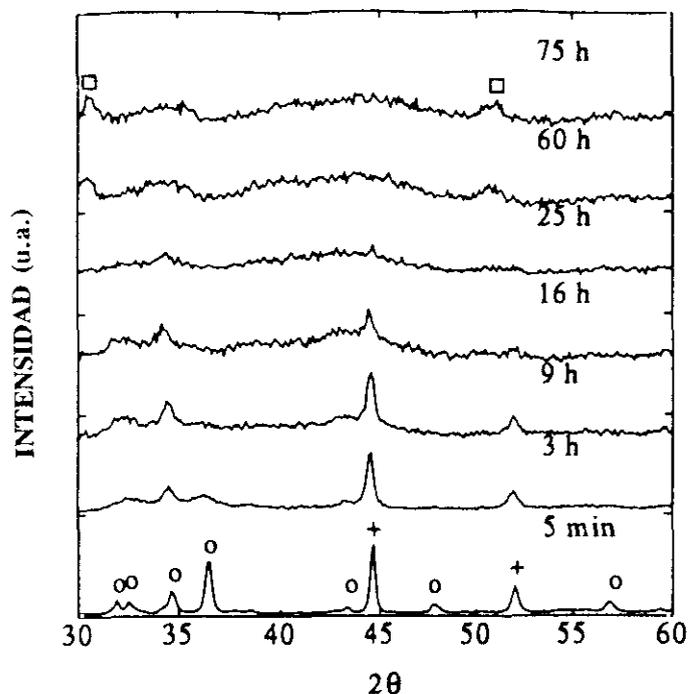
*Fig. 6: Diagramas de Rayos-X de los polvos de  $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{60}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda. Los picos marcados con (+) corresponden al Ni y con (o) al Zr. Los marcados con (\*) se atribuyen a una fase cristalina intermetálica.*

Los diagramas de XRD de la aleación  $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{60}$  muestran un comportamiento similar al observado para el  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{80}$ , ver Fig. 6. Sin embargo, como hemos visto, las medidas de DSC (Fig. 5) revelaban la presencia de una fase amorfa. En este diagrama, es muy difícil detectar dicha fase amorfa, ya que debe constituir una fracción de la muestra. Además los picos cristalinos pertenecientes a las fases cristalinas intermetálicas son policristalinos como revela su anchura, lo que aumenta el nivel de ruido, a la hora de detectar un incipiente halo amorfo.



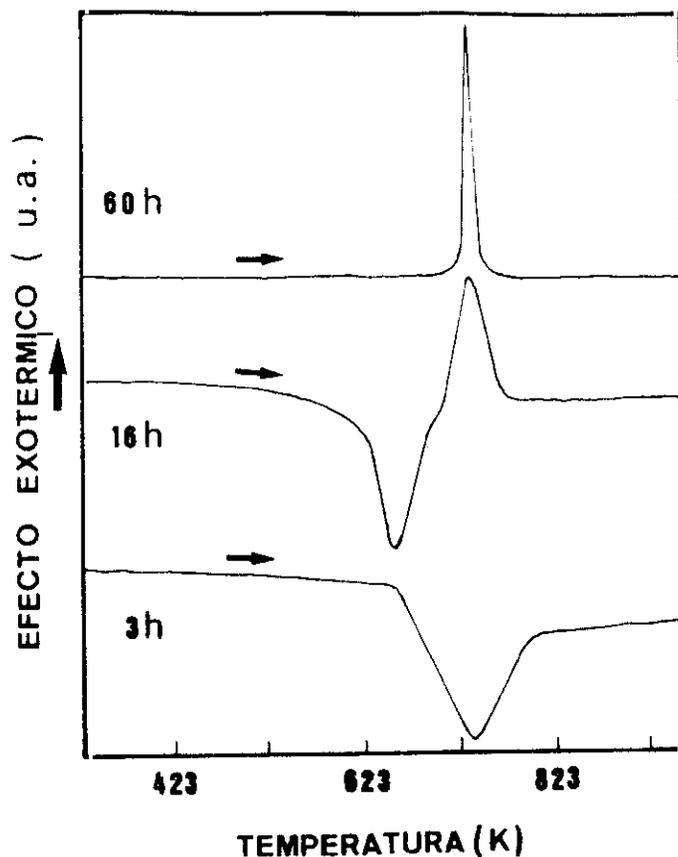
*Fig. 7: Diagramas de DSC de los polvos de  $Ni_{50}Zr_{50}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda.*

Los diagramas presentan la aparición de una fase amorfa después de 60 h de molienda a 200 rpm y después de 16 h en muestras molidas a 250 rpm, ver Fig. 7. La temperatura de cristalización de la fase amorfa es de unos 830 K para todos los casos. Observamos que la fracción de fase amorfa en este caso, es mucho más importante que en la muestra anterior. El pico de cristalización es mucho más intenso, aunque continúa siendo muy ancho. Por ello la fracción de muestra que ha amorfizado debe ser bastante inhomogénea.



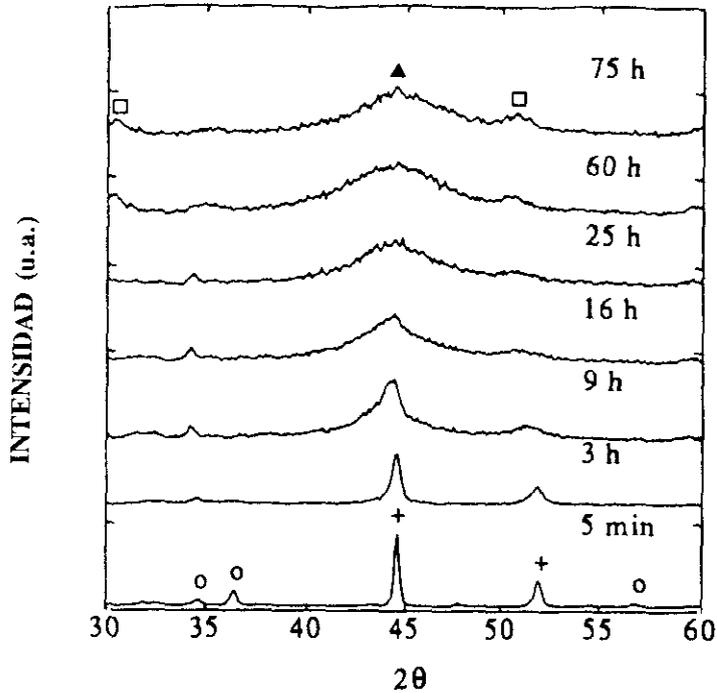
*Fig. 8: Diagrama de Rayos-X de los polvos de  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda. Los picos marcados con (+) corresponden al Ni y con (o) al Zr. Los marcados con (□) se atribuyen a óxidos de Zr.*

Para la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  los diagramas de XRD no muestran ninguna evidencia de la formación de fases cristalinas intermetálicas. Una fase amorfa aparece después de 60 h de molienda a 200 rpm. La presencia de esta fase amorfa comienza a ser detectada en muestras molidas a 250 rpm después de 16 h, coincidiendo con los resultados de DSC, ver Figs. 7 y 8. Sin embargo, *después de 75 h de molienda el polvo es parcialmente cristalino* como revela la presencia de anchos picos de Zr. Para ambas intensidades de molienda, se observa un ancho pico, atribuible a un óxido de Zr después de 60 h de molienda.



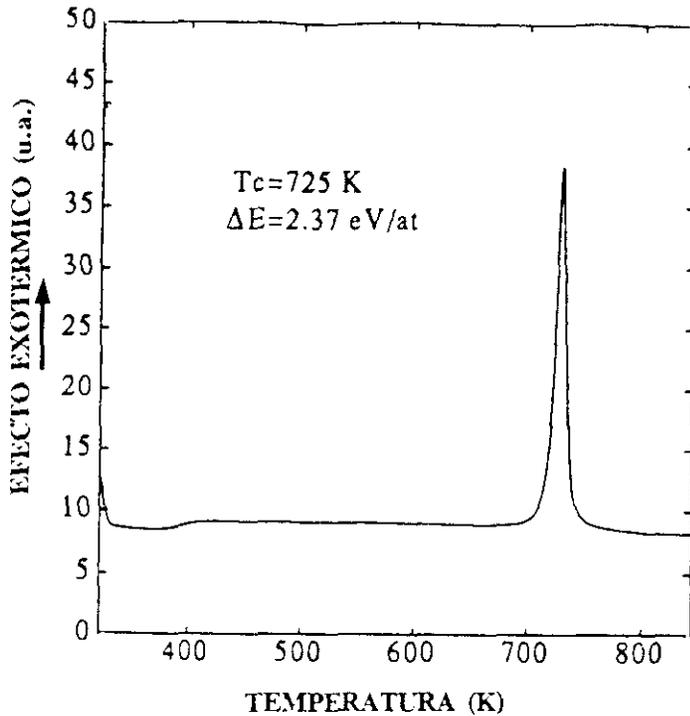
*Fig. 9: Diagramas de DSC de los polvos de  $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda.*

Los polvos de  $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$  comienzan a ser amorfos después de 16 h de molienda a 250 rpm o a 60 h a 200 rpm, ver Figs. 9 y 10. Las medidas de DSC de estas muestras muestran un pico de cristalización en el rango de temperaturas de 720-730 K. La forma de este pico es *muy afilada y estrecha*, definiendo muy bien la temperatura de cristalización en contraposición a los picos observados para los polvos de  $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{60}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ , ver Figs. 9 y 11.



*Fig. 10:* Diagramas de Rayos-X de los polvos de  $Ni_{80}Zr_{20}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, para diferentes tiempos de molienda. Los picos marcados con (+) corresponden al Ni y con (o) al Zr. Los marcados con (□) se atribuyen a óxidos de Zr y el marcado con (▲) indica el halo de la fase amorfa intermetálica.

Los diagramas XRD confirman que los polvos de  $Ni_{80}Zr_{20}$  comienzan a ser amorfos después de 16 h de molienda a 250 rpm o a 60 h a 200 rpm, ver Fig. 10. Después de 60 h de molienda a 250 rpm las muestras son prácticamente amorfas, exceptuando unos pequeños picos debidos a un óxido de Zr. Comprobamos que la presencia del óxido de Zr podía ser eliminada si se realizaba el proceso de molienda sin interrupción, obteniéndose entonces únicamente la fase amorfa. Este hecho es debido a que al detener numerosas veces el proceso para obtener distintas muestras, hay mayor riesgo de oxidación, aún trabajando en atmósfera inerte.



*Fig. 11: Diagrama de DSC, obtenido a 20 K/min, de los polvos de  $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$  aleados mecánicamente a 250 rpm, durante 60 h. La figura muestra el pico de cristalización de la fase amorfa intermetálica.*

Las medidas de DSC de estas muestras mostraban un pico de cristalización en el rango de temperaturas de 720-730 K. Hemos comentado que la forma de este pico es muy afilada y estrecha, definiendo muy bien la temperatura de cristalización. Este hecho sugiere que la fase amorfa formada en los polvos  $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$  es más homogénea que las formadas en las otras aleaciones. Evaluamos la energía de activación para el proceso de cristalización utilizando el método de Kissinger [17], realizando medidas de DSC a diferentes velocidades de barrido. El valor calculado fue 2.37 eV/at que coincide con el dato publicado en la bibliografía para fases amorfas obtenidas por aleación mecánica en aleaciones de  $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$  [3] (Ver Fig. 11). El resumen de todos los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 1.

	w (rpm)	t <sub>m</sub> (h)	Fases	T <sub>cr</sub> (K)	ΔE (eV/at)
Ni <sub>30</sub> Zr <sub>80</sub>	250	t ≥ 9	Zr/Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	-	-
	200	t ≥ 16	Zr/Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	-	-
Ni <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	250	t ≥ 25	Zr/Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub> /Amor	836-821	-
	200	t = 60	Zr/Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub> /Amor	834	-
Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	250	t ≥ 16	Zr/Amor.	830	-
	200	t = 60	Zr/Amor.	830	-
Ni <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	250	t ≥ 16	Zr/Amor*	730	2.34
		t = 60	Amor*	728	2.34
	200	t = 60	Amor*	730	2.34

Tabla 1. Resumen de los datos obtenidos de las medidas de XRD y DSC

### 7.3.2 Experimentos de Aniquilación de Positrones

El espectro de vidas medias de los positrones en las muestras, podía descomponerse en dos componentes. Para algunas muestras en particular, el espectro se ajustaba mejor a una descomposición en tres componentes, la tercera de las cuales, tomaba los valores de  $\tau_3 \approx 1.5$  ns para el tiempo de decaimiento, e  $I_3 \approx 0.2$  % para la intensidad. Esta componente de larga-vida, se puede atribuir en principio, a la superficie de la muestra y no será considerada en nuestra discusión. Los resultados obtenidos para las muestras molidas a 250 y 200 rpm se muestran en las tablas 2 y 3 respectivamente.

Tiempo de Molienda (h)	Ni <sub>20</sub> Zr <sub>80</sub>			Ni <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>		
	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>
	(ps)	(ps)	%	(ps)	(ps)	%
0*	200±2	450±15	7±0.7	193±3	414±11	8.3±0.7
3	225±1	680±30	2.3±0.2	213±1	710±40	1.6±0.2
9	233±1	680±40	1.6±0.2	226±2	720±40	1.4±0.3
16	236±1	870±70	0.8±0.1	230±1	830±90	0.7±0.1
25	239±1	980±110	0.5±0.1	233±1	1330±230	0.3±0.1
60	240±1	810±90	0.6±0.1	237±1	1000±130	0.4±0.1
75	242±1	780±100	0.6±0.2	238±1	1010±190	0.3±0.1

Tiempo de Molienda (h)	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>			Ni <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>		
	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>
	(ps)	(ps)	%	(ps)	(ps)	%
0*	191±1	472±14	5.0±0.4	180±1	448±20	3.8±0.5
3	210±3	620±30	2.1±0.2	203±1	550±30	2.1±0.3
9	221±1	720±40	1.4±0.2	209±1	980±100	0.5±0.1
16	226±1	1010±150	0.4±0.1	208±1	1250±300	0.3±0.1
25	228±1	1600±400	0.2±0.1	207±1	1220±300	0.2±0.1
60	230±1	1600±500	0.2±0.1	200±1	820±150	0.4±0.1
75	231±1	1800±400	0.2±0.1	203±1	1500±300	0.2±0.1

**Tabla 2.** Parámetros de Aniquilación de los Positrones en las muestras molidas a 250 rpm. Los datos sombreados corresponden a las muestras que contienen una fracción significativa de fase amorfa. \* El tiempo real corresponde a 5 min.

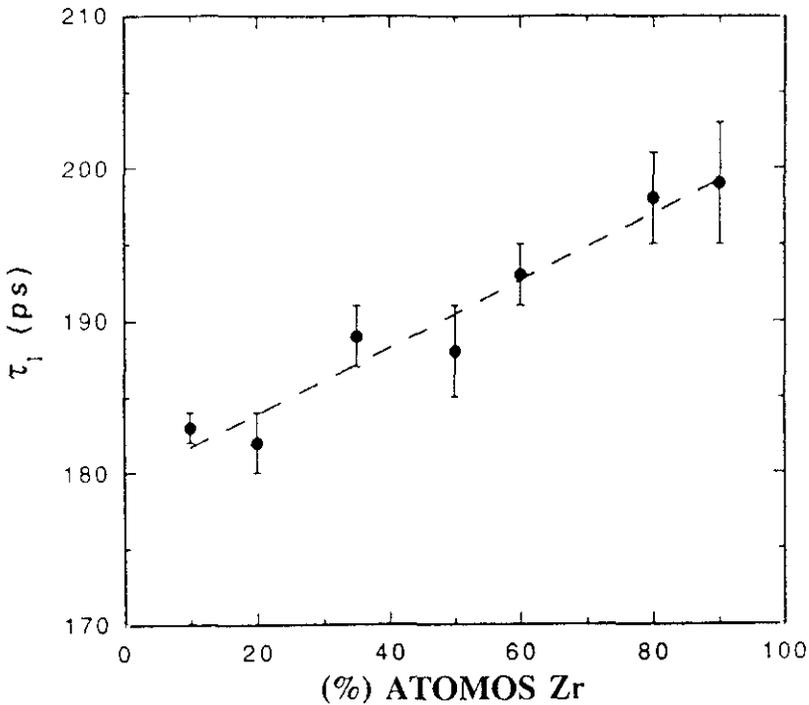
Tiempo de Molienda (h)	Ni <sub>20</sub> Zr <sub>80</sub>			Ni <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>		
	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>
	(ps)	(ps)	%	(ps)	(ps)	%
0*	195 ± 4	374 ± 22	16 ± 3	192 ± 3	375 ± 22	11.7 ± 2.3
3	218 ± 2	412 ± 15	14.7 ± 2.0	220 ± 2	470 ± 30	7.5 ± 1.6
9	240 ± 2	510 ± 40	5.4 ± 1.3	226 ± 3	410 ± 30	9 ± 3
16	242 ± 1	450 ± 40	5.9 ± 2.2	239 ± 2	440 ± 50	4.6 ± 2.2
25	246 ± 2	490 ± 70	3.4 ± 1.5	239 ± 2	460 ± 70	3.2 ± 1.9
60	244 ± 4	420 ± 70	5 ± 3	243 ± 3	490 ± 130	1.4 ± 1.0

Tiempo de Molienda (h)	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>			Ni <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>		
	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>	$\tau_1$	$\tau_2$	I <sub>2</sub>
	(ps)	(ps)	%	(ps)	(ps)	%
0*	185 ± 2	380 ± 16	12.1 ± 1.6	183 ± 1	521 ± 24	2.5 ± 0.3
3	204 ± 3	388 ± 18	15 ± 3	210 ± 1	525 ± 21	3.8 ± 0.4
9	216 ± 3	390 ± 30	10 ± 3	210 ± 1	690 ± 60	1.0 ± 0.2
16	230 ± 7	400 ± 90	6 ± 2	214 ± 1	690 ± 80	0.7 ± 0.2
25	230 ± 4	400 ± 80	5 ± 3	215 ± 1	730 ± 120	0.4 ± 0.2
60	228 ± 5	360 ± 90	6 ± 3	207 ± 1	1100 ± 200	0.3 ± 0.1

**Tabla 3. Parámetros** de Aniquilación de los Positrones en las muestras molidas a 200 rpm. Los datos sombreados corresponden a las muestras que contienen una fracción significativa de fase amorfa. \* El tiempo real corresponde a 5 min.

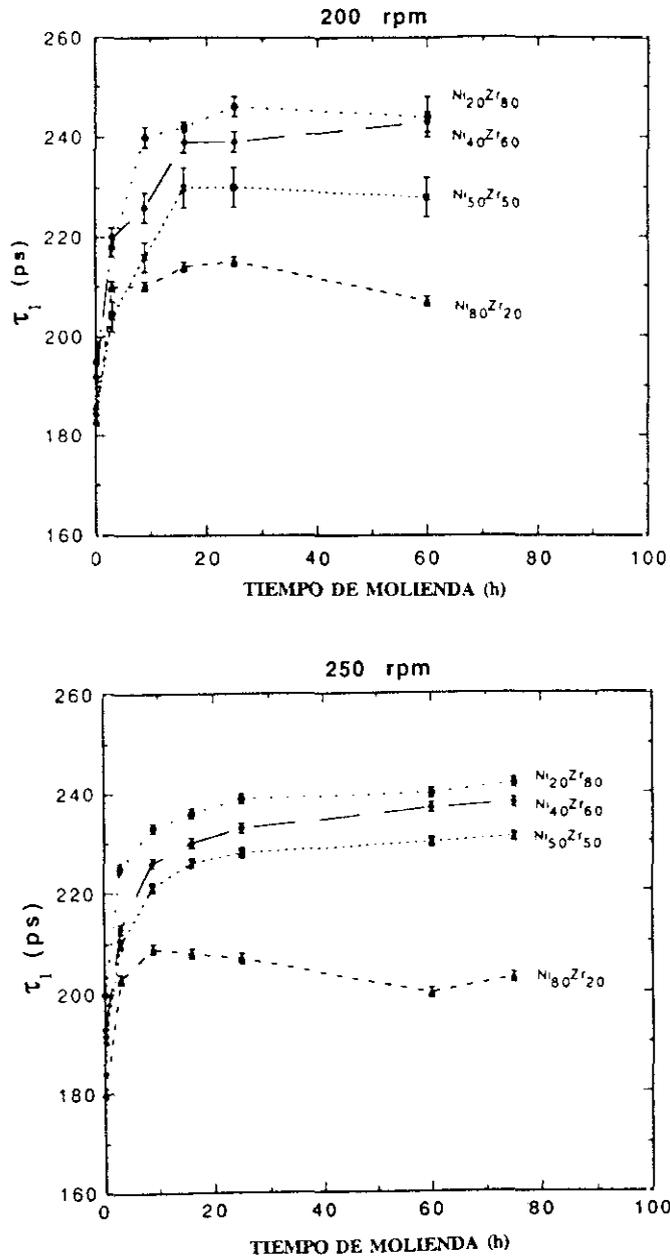
## 7.4 Discusión

La componente de vida corta  $\tau_1$  depende de la composición y del tiempo de molienda como muestran los gráficos en las figuras 12-14.



*Fig. 12:* Valor de la componente de vida corta  $\tau_1$ , frente al contenido de Zr para mezclas de polvos de Ni-Zr molidos durante 5 min. Dichos valores fueron calculados realizando una media de los valores medidos para diversos pares de muestras, molidas a 200 y 250 rpm.

La dependencia del tiempo de vida, para la primera componente, con el tiempo de molienda presenta una tendencia a la saturación para las aleaciones de  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{80}$ ,  $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{60}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  (ver Fig. 13 y 14). La segunda componente de tiempo de vida tiende a incrementar su constante de tiempo  $\tau_2$  y simultáneamente a reducir su intensidad  $I_2$  según aumenta el tiempo de molienda, como indican los valores dados en las tablas 2 y 3.



*Fig. 13: Dependencia del valor de la componente de vida corta  $\tau_1$  con el tiempo de molienda para los polvos de Ni-Zr molidos a 200 rpm y 250 rpm.*

Con objeto de investigar el origen de la segunda componente de tiempo de vidas de los polvos aleados, realizamos medidas adicionales de muestras compactadas de polvos de Ni puro molidos y sin moler. Estos resultados se muestran en la tabla 4.

Tiempo de Molienda (h)	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ps)	$I_2$ (%)
Sin Moler	$170 \pm 2$	$250 \pm 40$	$5.2 \pm 1.6$
56	$204 \pm 4$	$385 \pm 10$	$33 \pm 3$
148	$215 \pm 4$	$390 \pm 10$	$38 \pm 3$

Tabla 4. Parámetros de Aniquilación de los Positrones en muestras de Ni puro en polvo

Se puede ver que existe una correlación entre la variación del tamaño efectivo de cristalito y la de la componente  $\tau_1$ , con el tiempo de molienda, como muestran las figuras 2 y 13. Dicha correlación se muestra en la figura 14.

Para las aleaciones  $Ni_{20}Zr_{80}$ ,  $Ni_{40}Zr_{60}$  y  $Ni_{50}Zr_{50}$ , parece que la saturación del valor de  $\tau_1$  tiene lugar cuando el tamaño efectivo del cristalito  $L$  de la fase elemental dominante llega a ser constante, es decir cuando  $L \leq 5$  nm. Como la longitud de difusión de los positrones térmicos en Ni y Zr es de unos 100 nm,

longitud de difusión de los positrones térmicos en Ni y Zr es de unos 100 nm, todo lo dicho induce a pensar que la *componente de vida corta es debida a la aniquilación del positrón en las intercaras de Ni/Zr o cristal/amorfo y en las fronteras de grano*, cuando la molienda mecánica realizada en las presentes condiciones se prolonga por encima de 9 o 16 h.

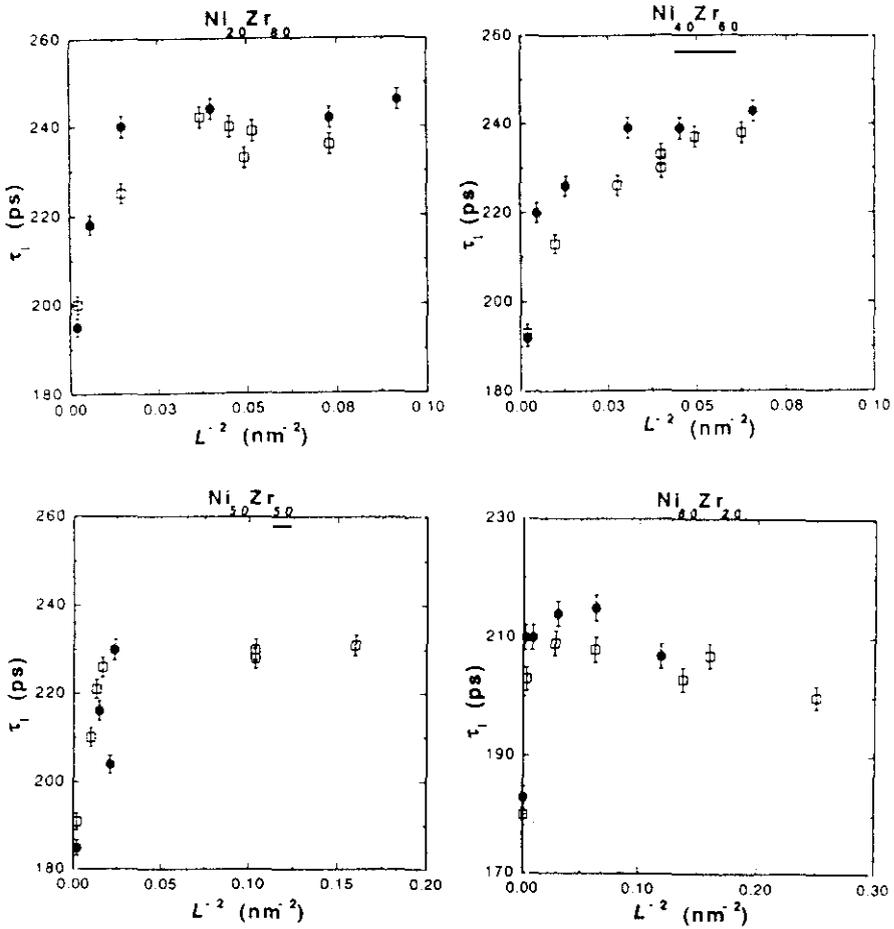


Fig. 14. Dependencia del valor de la componente de vida corta  $\tau_1$  con el tamaño de cristalito  $L$  en polvos de Ni-Zr molidos (□) a 200 rpm y (●) a 250 rpm.

En cuanto a la dependencia del valor de saturación de  $\tau_1$  con la composición se sabe que el tiempo de vida del positrón tanto en el material masivo como en las vacantes, es mayor para el Zr que los correspondientes al Ni. Para el Zr estos valores son de 162 y 252 ps, respectivamente, frente a 110 y 180 ps para el Ni [18 y 19] lo que explica los diferentes valores para el valor de la saturación de  $\tau_1$  dependiendo del contenido de Ni y Zr en la aleación.

Durante los primeros estadios de la molienda, es decir para tiempos de molienda inferiores a 9 h, la componente de vida corta podría ser debida a la aniquilación del positrón dentro de los cristalitos, en las intercaras y en las fronteras de grano. La tendencia del valor de  $\tau_1$  a decrecer para  $L < 5$  nm, observada en los polvos de  $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{20}$ , puede ser atribuida a la desaparición de las intercaras cristalinas inducida por la mayoritaria amorfización del material como muestran los diagramas XRD y las medidas de DSC.

En cuanto a la segunda componente, los datos mostrados en las tablas 2, 3, y 4 muestran los siguientes hechos:

1. Para los polvos aleados,  $I_2$  decrece y  $\tau_2$  aumenta con el tiempo de molienda.
2. Las muestras que tienen una mayor fase amorfa producen una segunda componente muy débil y larga, con  $0.2 \leq I_2 \leq 0.4$  % y  $0.9 \leq \tau_2 \leq 1.8$  ns.
3. Para los polvos de Ni puros,  $I_2$  aumenta con el tiempo de molienda permaneciendo  $\tau_2$  esencialmente constante alrededor de los 375 ps.

Los hechos descritos pueden ser explicados si *la segunda componente de tiempo de vida es atribuida a los positrones atrapados en voids, o volumen libre, localizado en las uniones de las intercaras cristalinas*. El repetitivo proceso de coalescencia, o trabajo en frío, de las partículas durante la molienda produce una alta concentración de uniones de los cristalitos. El desajuste atómico en las uniones puede producir defectos de volumen abierto como voids, o a un volumen libre asociado a las uniones. Con respecto a esto, sería interesante mencionar que

los valores de tiempos de vida de  $(360 \pm 30)$  ps. observados en el espectro de tiempos de vida de positrones de Fe nanocristalino compactado, son atribuidos a los positrones atrapados en el volumen libre asociado a estas uniones [20]. Sería de esperar un incremento de  $I_2$  cuando decreciera el tamaño de los cristaliticos, es decir incrementando el tiempo de molienda, ya que la concentración de las uniones de las intercaras y el rango de difusión del positrón en las uniones aumenta. Esto ocurre para el caso de los polvos de Ni puros. Sin embargo, encontramos el comportamiento contrario en los polvos mecánicamente aleados. Nosotros atribuímos este decrecimiento de  $I_2$  a la desaparición, o transformación, de las uniones de las intercaras de Ni/Zr como resultado de la reacción de estado sólido que tiene lugar en su entorno durante la aleación mecánica. La energía asociada a los átomos y al volumen libre, sería mayor en las uniones incrementando el rango de difusión atómica en esas regiones. De esta forma, la débil componente residual de larga vida que aparece en los polvos que han reaccionado sería debida a la aniquilación del positrón en grandes poros o en la superficie de la muestra.

Es interesante resaltar que las muestras de  $Ni_{40}Zr_{60}$  y  $Ni_{50}Zr_{50}$  molidas a 200 rpm durante 60 h, a pesar de ser parcialmente amorfas, todavía presentan una significativa y corta segunda componente de tiempo de vida. Esto es atribuido a la presencia de una fracción importante de polvos elementales que no han reaccionado en las muestras.

En resumen podemos decir que:

- *La componente de vida corta  $\tau_1$  depende de la composición y del tiempo de molienda. Esta dependencia presenta una tendencia a la saturación para las aleaciones que no llegaban a ser completamente amorfas. La tendencia del valor de  $\tau_1$  a decrecer observada en los polvos de  $Ni_{80}Zr_{20}$ , puede ser atribuida a la desaparición de las intercaras cristalinas inducida por la mayoritaria amorfización del material como muestran los diagramas XRD y las medidas de DSC.*

- La segunda componente tiende a incrementar su constante de tiempo  $\tau_2$  y simultáneamente a reducir su intensidad  $I_2$  según aumenta el tiempo de molienda. Las muestras que tienen una mayor fase amorfa producen una segunda componente muy débil y larga. Este decrecimiento de  $I_2$  es atribuido a la desaparición, o transformación, de las uniones de las intercaras de Ni/Zr como resultado de la reacción de estado sólido que tiene lugar en su entorno durante la aleación mecánica. La débil componente residual de larga vida que aparece en los polvos que han amorfizado sería debida a la aniquilación del positrón en grandes poros o en la superficie de la muestra.

## 7.5 Conclusiones

Los experimentos de aniquilación de positrones realizados en los polvos de Ni-Zr mecánicamente aleados indican que las reacciones de estado sólido que inducen el aleado o la amorfización durante la molienda están asociadas con la transformación o desaparición de las uniones de las intercaras cristalinas en las partículas de polvo. Estos resultados, apoyan la hipótesis, de que es en dichas uniones, donde se nuclea la fase amorfa resultante del proceso de aleación.

## 7.6 Referencias

1. M.J. Bernal, R.M. de la Cruz, T. Leguey, R. Pareja y J.M. Riveiro, *Proceedings of the 10th International Conference on Positron Annihilation*, "Solid State Amorphization in the Ni-Zr System Investigated by Positron Lifetime Spectroscopy" (Poster), Baijing (China) 1994.
2. M.J. Bernal, R.M. de la Cruz, R. Pareja y J.M. Riveiro, *J. Non-Cryst. Solids*, **180**, 164 (1995)
3. A.W. Weeber y H. Bakker, *Physica B*, **153**, 93 (1988)
4. L. Schultz, *Phyl. Mag. B*, **61**, 453 (1990)
5. C. C. Koch, *J. Non-Cryst. Solids*, **117/118**, 670 (1990)

5. C. C. Koch, *J. Non-Cryst. Solids*, **117/118**, 670 (1990)
6. E. Hellstern y L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 124 (1986)
7. R.B. Schwarz y C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1986)
8. J. Eckert, L. Schultz, y K. Urban, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3224 (1988)
9. R. Schulz, M. Trudeau, J. Y. Huot, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2849 (1989)
10. Z. Hen, S. Yuchang, W. Lijun, W. Lingling y Z. Bangwei, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, L85 (1993)
11. A. Memezawa, K. Aoki y T. Masumoto, *Scripta Met.*, **28**, 361 (1993)
12. S. B. Newcomb y K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1436 (1986)
13. G. Mazzone, A. Montone y M.V. Antisari, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2019 (1990)
14. J. Eckert, L. Schultz, y K. Urban, *J. Mat. Sci.*, **26**, 441 (1991)
15. R.B. Schwarz y W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 415 (1983)
16. G. Mazzone, A. Montone y M.V. Antisari, *Scripta Met.*, **28**, 821 (1993)
17. H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)
18. A. Seeger y F. Banhart, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **102**, 171 (1987)
19. G. Dlubek, O. Brümmer, N. Meyendorf, P. Hatojärvi, A. Vehanen y J. Yli-Kauppila, *J. Phys. F; Met. Phys.*, **9**, 1961 (1979)
20. H.E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer y H. Gleiter, *Phys. Rev. B*, **38**, 9545 (1988)



## Conclusiones y Perspectivas

Las conclusiones más importantes a las que se ha llegado en este estudio son las siguientes:

1. **Es posible obtener aleaciones amorfas de Co-P ( $\sim \text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ ) mediante crecimiento dendrítico por electrodeposición.** Este método presenta grandes ventajas respecto a otros métodos convencionales de producir aleaciones amorfas de CoP.
  - 1.1 La **composición** de la aleación **tiende a saturarse** en un valor de 88% de átomos de Co para densidades de corriente aplicadas  $J > 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ .
  - 1.2 Es posible producir **depósitos homogéneos de un espesor de milímetros** frente al máximo espesor homogéneo obtenido por crecimiento planar de unas centenas de micras.
  - 1.3 Cuando el crecimiento comienza a ser mayoritariamente dendrítico, ( $J > 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ), el tiempo  $T_M$  necesario para obtener una cantidad de masa  $M$  dada, varía de forma inversamente proporcional a la densidad de corriente aplicada ( $T_M \sim J^{-1}$ ). Por ello alcanzado el valor de saturación ( $J > 4 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}$ ) es posible obtener **mayor cantidad de masa en menos**

- tiempo** eligiendo de forma adecuada el valor de  $J$ . La aleación puede ser producida a una velocidad de crecimiento al menos 10 veces mayor que por crecimiento planar.
- 1.4 Los depósitos pueden ser **separados** del sustrato por **métodos mecánicos**, sin necesidad de interrumpir el proceso de obtención.
  - 1.5 Las medidas magnéticas indican que son **materiales magnéticos blandos** similares a los obtenidos por crecimiento planar de la misma composición. En concreto para la aleación de  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ , el valor de la imanación de saturación es de 112 EMU/g.
  - 1.6 Dicho material podría ser reducido a polvo mediante una molienda suave, siendo posteriormente sinterizado a temperaturas del orden de  $400^\circ\text{C}$  y altas presiones con el fin de posibilitar sus aplicaciones.
  - 1.7 Como conclusión final diremos, que los resultados sugieren, que el material dendrítico obtenido, podría ser aplicado satisfactoriamente en diversos usos industriales.
2. Se ha desarrollado un nuevo **modelo fenomenológico de agregación** basado en las teorías de la dinámica de sistemas no lineales, **con el fin de comprender el proceso de formación de las aleaciones dendríticas de Co-P por electrolisis**. Este conocimiento será muy importante a la hora de obtener nuevas aleaciones electrolíticas, en un próximo futuro.
- 2.1 Dicho modelo, tiene sus **antecedentes** en los modelos **DLA multipartícula con reducción de ruido**. La **novedad** que aporta el MBDLA es que introduce una **anisotropía** en el movimiento aleatorio de las partículas.
  - 2.2 El modelo se ha aplicado al estudio y modelización del proceso de deposición ECD de las **aleaciones amorfas de Co-P**. En dicho caso, la **anisotropía** en el movimiento de las partículas es debido a la aplicación de **altas densidades de corriente**.
  - 2.3 El modelo **reproduce** el efecto de las altas densidades de corriente

introduciendo un parámetro de anisotropía  $p$ , para cada uno de los iones involucrados en el proceso. Dichos parámetros están a su vez relacionados entre sí, mediante un parámetro  $\alpha$  simulando el efecto de la codeposición inducida, discutida en el texto.

2.4 Los resultados demuestran que **la aplicación del MBDLA es plenamente satisfactorio ya que el modelo reproduce:**

- . **cuantitativamente** la dependencia funcional de la composición de la aleación para todos los rangos de densidad de corriente aplicada,
- . la **homogeneidad** de la muestra durante el proceso de obtención
- . la **relación** entre el **tiempo** necesario para crecer una cantidad de **masa** dada y la **densidad de corriente** aplicada,
- . los efectos de la **codeposición inducida**,
- . la **morfología** de los depósitos, así como la **transición** entre los distintos tipos de crecimiento (dendrítico abierto, compacto y planar).

2.5 Todos estos resultados, nos hacen pensar, que **el modelo aglutina** perfectamente **los hechos físicos más importantes** que tienen lugar en el proceso que pretendíamos estudiar.

2.6 Mediante la aplicación del MBDLA se pueden **predecir** nuevos comportamientos del proceso de deposición y podría ser aplicado a otras especies químicas, o procesos de crecimiento de distinta naturaleza, como el crecimiento de depósitos cristalinos.

3. Se ha conseguido **aumentar la estabilidad térmica** de las aleaciones amorfas de Co-P obtenidas por electrodeposición mediante la incorporación de un

tercer elemento por aleado mecánico.

- 3.1 Los resultados expuestos sobre el efecto de la **molienda** en la aleación amorfa binaria de partida, demuestran que este proceso **tiende a cristalizar la aleación amorfa de partida**, si se emplean altas intensidades de molienda, tiempos largos o bolas de gran tamaño. **Para evitar este efecto**, la moturación de la aleación binaria deberá realizarse en un molino axial o en el molino planetario para **intensidades de molienda bajas**.
  - 3.2 Se ha conseguido obtener **aleaciones amorfas ternarias** de  $\text{Co}_{77}\text{P}_{11}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Co}_{79}\text{P}_{11}\text{Si}_{10}$  y  $\text{Co}_{76}\text{P}_{14}\text{Zr}_{10}$ , por el método de ECD/AM. Estas aleaciones, son **térmicamente más estables** que la aleación binaria de  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  de partida. El proceso de obtención depende críticamente de las condiciones de molienda.
  - 3.3 Por este método **se ha conseguido amorfizar totalmente la aleación que contenía Si**, que es difícilmente amorfizable por las técnicas de aleado mecánico tradicionales.
  - 3.4 Las **aleaciones amorfas ternarias** obtenidas después de 22 h de molienda son **magnéticamente blandas**. Sin embargo, algunas de las **aleaciones cristalinas** obtenidas al someter a tratamiento térmico las aleaciones amorfas ternarias, presentan un comportamiento **magnético semiduro** ( $H_c = 379$  Oe).
4. Con objeto de estudiar materiales magnéticos en polvo más duros, **se han amorfizado mediante MA muestras de Co-Zr y Co-Zr-B** estudiando sus propiedades magnéticas, con la intención de obtener a partir de ellas, **aleaciones cristalinas duras**. Algunas aleaciones de la misma composición obtenidas por enfriamiento rápido, alcanzan campos coercitivos del orden de 1.5 Koe.

- 4.1 Los resultados de este trabajo indican que es posible obtener **aleaciones magnéticas relativamente duras  $\sim 1.4$  KOe** con interesantes propiedades magnéticas, mediante el tratamiento térmico de aleaciones amorfas de Co/Zr y Co/Zr/B obtenidas por el método de la Aleación Mecánica.
  - 4.2 El comportamiento **magnéticamente duro** de estas aleaciones parece estar asociado a la presencia de la **fase cristalina  $Co_{5,5}Zr$** .
  - 4.4 Estas muestras presentan la gran ventaja de ser fuertemente **resistentes a la oxidación**.
  - 4.3 Dichas fases no aparecían en las aleaciones ternarias de Co-P-Zr lo que induce a pensar que **la presencia del fósforo inhibe su formación**.
  - 4.4 Los **tiempos de molienda** necesarios para amorfizar el sistema binario a partir de los elementos cristalinos, **son tres veces superiores** a los necesarios para difundir un elemento cristalino en una matriz amorfa.
5. Se ha estudiado el proceso de **amorfización** de aleaciones binarias, mediante **molienda mecánica**, sometiendo a dicho proceso el sistema Ni-Zr. Dicho sistema fue elegido debido al amplio rango de composiciones en el que es posible su amorfización mediante esta técnica. Dicho proceso fue estudiado mediante **espectroscopía de aniquilación de positrones**.
    - 5.1 Los resultados indican que las reacciones de estado sólido que inducen el aleado o la amorfización durante la molienda están asociadas con la transformación o desaparición de las **uniones de las intercaras cristalinas** en las partículas de polvo.
    - 5.2 Estos resultados, apoyan la hipótesis, de que es en dichas uniones, donde **se nuclea la fase amorfa** resultante del proceso de aleación.