

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE VIDRIOS METÁLICOS A PARTIR  
DE ALEACIONES  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  Y  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$  POR EL MÉTODO DE  
SOLIDIFICACIÓN SOBRE DISCO ROTATORIO (MELT SPINNING)**

**CLAUDIA VANESSA ROA SANMARTÍN  
JONATHAN VALENCIA HURTADO**



Universidad del Valle

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES  
SANTIAGO DE CALI  
2011**

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE VIDRIOS METÁLICOS A PARTIR  
DE ALEACIONES  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  Y  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$  POR EL MÉTODO DE  
SOLIDIFICACIÓN SOBRE DISCO ROTATORIO (MELT SPINNING)**

**CLAUDIA VANESSA ROA SANMARTÍN  
JONATHAN VALENCIA HURTADO**

**Trabajo de Grado Presentado  
Para Optar Por el título de Ingeniero (a) de Materiales**

**Director:  
IRVIN JADWAY CASTRO NAVAS**



Universidad del Valle

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES  
SANTIAGO DE CALI  
2011**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

---

---

---

---

**IRVIN JADWAY CASTRO NAVAS**  
**Director del trabajo de Grado**  
**Ingeniero de Materiales**

---

**Jurado 1**  
**HÉCTOR SÁNCHEZ STEPHA**  
**Ph.D Física**

---

**Jurado 2**  
**WILLIAM APERADOR**  
**Ph.D Ingeniería de Materiales**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Dios en primer lugar, por ser el autor de nuestras vidas, por acompañarnos a lo largo de este recorrido e iluminarnos en cada una de las dificultades presentes. A nuestros padres por brindarnos la oportunidad de prepararnos, por estar a nuestro lado acompañándonos, aconsejándonos y restaurando nuestro ánimo en cada momento difícil.

En especial agradecemos al profesor Irvin Castro, por aceptarnos con un proyecto nuevo y ambicioso, por brindarnos su apoyo, consejos, motivación y ofrecernos todo su conocimiento. Agradecemos también a todo el personal tanto de la universidad como externo, que colaboraron e hicieron posible la realización de este proyecto, entre ellos están Ernesto, Edison, Mario, Constanza, Carlos, José Luis, Carolina, Josefina, Víctor y Jimmy.

A los profesores Oscar Vanegas, Fernando Franco, Héctor Sánchez, Germán Pérez y Rubí Mejía porque con sus consejos, ayudas o aportes se logro dar termino a este proyecto. A la compañía Cobres de Colombia por su aporte de material.

Igualmente existe un sentimiento de gratitud hacia nuestro compañeros, quienes vivieron con nosotros esta linda experiencia y nos animaron durante todo el proceso.

## TABLA DE CONTENIDO

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMEN .....                                                             | 10 |
| 1. INTRODUCCIÓN .....                                                     | 11 |
| 2. OBJETIVOS .....                                                        | 12 |
| 2.1.1 Objetivo general .....                                              | 12 |
| 2.1.2 Objetivos específicos. ....                                         | 12 |
| 3. ANTECEDENTES .....                                                     | 13 |
| 4. JUSTIFICACIÓN .....                                                    | 16 |
| 5. MARCO TEÓRICO .....                                                    | 17 |
| 5.1 Formación de un vidrio metálico .....                                 | 17 |
| 5.2 Sistemas de formación empleados .....                                 | 23 |
| 5.3 Métodos de obtención .....                                            | 25 |
| 5.4 Propiedades .....                                                     | 29 |
| 5.4.1 Propiedades mecánicas .....                                         | 29 |
| 5.4.2 Propiedades químicas .....                                          | 30 |
| 5.4.3 Comportamiento térmico .....                                        | 31 |
| 5.4.4 Propiedades físicas .....                                           | 32 |
| 5.4.5 Comportamiento eléctrico .....                                      | 32 |
| 5.4.6 Propiedades magnéticas .....                                        | 33 |
| 5.5 Aplicaciones .....                                                    | 34 |
| 5.6 Aleaciones de trabajo .....                                           | 35 |
| 5.6.1 Aleaciones aluminio cobre .....                                     | 35 |
| 5.6.2 Aleaciones aluminio silicio .....                                   | 36 |
| 5.7 Técnicas de caracterización .....                                     | 37 |
| 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....                                          | 39 |
| 6.1 Construcción del equipo de solidificación sobre disco rotatorio ..... | 39 |
| 6.2 Pruebas preliminares .....                                            | 43 |
| 6.3 Producción de aleaciones de trabajo .....                             | 44 |
| 6.3.1 Selección del tipo de aleación .....                                | 44 |
| 6.3.2 Preparación de las aleaciones .....                                 | 45 |
| 6.3.3 Caracterización de las aleaciones .....                             | 46 |
| 6.4 Obtención de vidrios metálicos .....                                  | 46 |
| 6.5 Caracterización del material obtenido .....                           | 49 |
| 6.5.1 Evaluación estructural .....                                        | 49 |
| 6.5.2 Caracterización térmica .....                                       | 50 |
| 6.5.3 Identificación de la morfológica y análisis químico .....           | 50 |

|     |                                                                                                        |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.  | PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....                                                            | 51 |
| 7.1 | Espectrofotometría de absorción atómica .....                                                          | 51 |
| 7.2 | Análisis metalográfico.....                                                                            | 51 |
| 7.3 | Difracción de rayos X (DRX) .....                                                                      | 54 |
| 7.5 | Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....                                                        | 62 |
| 7.7 | Estereomicroscopia.....                                                                                | 65 |
| 7.8 | Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) ..... | 67 |
| 8.  | CONCLUSIONES .....                                                                                     | 72 |
| 9.  | RECOMENDACIONES .....                                                                                  | 73 |
| 10. | BIBLIOGRAFÍA .....                                                                                     | 74 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Aleaciones amorfas macizas y fecha de publicación .....                                                            | 15 |
| Tabla 2. Habilidad de formación de vidrios para diferentes aleaciones (Extraída de Bulk Metallic glasses An Overview) ..... | 22 |
| Tabla 3. Sistemas que forman vidrios metálicos (Extraída de "Metallic Glass - American Society") .....                      | 23 |
| Tabla 4. Variables de operación para el proceso de Melt Spinning .....                                                      | 27 |
| Tabla 5. Propiedades mecánicas (Extraída de "Metallic Glass - American Society") .....                                      | 30 |
| Tabla 6. Secciones del equipo - Figura 14 b. ....                                                                           | 43 |
| Tabla 7. Características de elementos y aleaciones seleccionados .....                                                      | 44 |
| Tabla 8. Composición química de materias prima .....                                                                        | 45 |
| Tabla 9. Composición química de aleaciones producidas .....                                                                 | 51 |
| <b>Tabla 10.</b> Porcentaje de amorficidad .....                                                                            | 60 |
| Tabla 11. Calculo de estabilidad térmica.....                                                                               | 64 |
| Tabla 12. Dimensiones de las cintas producidas .....                                                                        | 65 |
| <b>Tabla 13.</b> Resultados EDS para la aleación 1-AlCu.....                                                                | 68 |
| Tabla 14. Resultados EDS para cintas de la aleación 3-AlSi .....                                                            | 70 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Variación en el espesor de fundición crítico y su respectivo año de descubrimiento (Extraído de the case for bulk metallic glasses by Mark Telford)                                                                                                  | 15 |
| Figura 2 . Variación del volumen con la temperatura para un vidrio, líquido y cristal (Extraída de <a href="http://www.mty.itesm.mx">www.mty.itesm.mx</a> )                                                                                                    | 18 |
| Figura 3. Variación del volumen con la temperatura para vidrios formados a velocidades de enfriamiento $R_3 > R_2 > R_1$ (Extraída de Metallic Glasses – American Society for Metals)                                                                          | 19 |
| Figura 4. Diagrama TTT para una aleación hipotética (Extraída de Bulk Metallic Glasses)                                                                                                                                                                        | 20 |
| Figura 5. Posición de la curva TTT con adición de elementos de aleación (Extraída de Bulk Metallic Glasses)                                                                                                                                                    | 21 |
| Figura 6. Ilustración esquemática del proceso de solidificación sobre disco rotatorio (Extraída de Bulk Metallic Glasses)                                                                                                                                      | 26 |
| Figura 7. Representación esquemática de la relación entre $C_p$ de un sólido cristal, $C_p$ de un sólido amorfo y $C_p$ de un líquido. (Extraída de Metallic Glasses - American Society")                                                                      | 31 |
| Figura 8. Densidad en función de la velocidad de enfriamiento para $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . (Extraída del Bulk Metallic Glasses)                                                                                                                        | 32 |
| Figura 9. Resistividad eléctrica vs temperatura para la aleación $Pd_{81}Si_{19}$ y $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ en estado vítreo, cristalino y líquido (Extraída de Metallic Glasses - American Society")                                                         | 33 |
| Figura 10. Curva de histéresis para la aleación $Fe_{76}Si_{3.3}P_{8.7}C_7B_5Co_x$ , $X = \frac{1}{4}, 1, 3, 5, 7$ y $9$ . (Extraída de Effects of alloying elements on glass formation, mechanical and soft-magnetic properties of Fe-based metallic glasses) | 33 |
| Figura 11. Diagrama de fase Al-Cu (Extraída de Asm Metals Handbook Volume 3 - Alloy phase diagrams)                                                                                                                                                            | 36 |
| Figura 12. Diagrama de fase Al-Si (Extraída de Asm Metals Handbook Volume 3 - Alloy phase diagrams)                                                                                                                                                            | 37 |
| Figura 13. Sistema de fusión construido                                                                                                                                                                                                                        | 40 |
| Figura 14. Equipo de solidificación sobre disco rotatorio construido a). Modelo 3D b). Esquema completo del sistema empleado                                                                                                                                   | 42 |

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15. Imágenes de cintas producidas durante las pruebas preliminares .....                                                             | 44 |
| Figura 16. Microfotografías aleación 1-AlCu a).50x, b) y c).100X, d).500X .....                                                             | 52 |
| Figura 17. Microfotografías aleación 2-AlCu a).50x, b).100X c).200X d).500X .....                                                           | 53 |
| Figura 18. Microfotografías aleación 3-AlSi a).50x, b).100X c).200X d).500X...                                                              | 54 |
| Figura 19. Difractograma para la aleación 1-AlCu, en condición de aleación madre, cintas producidas con (CR) y sin refrigeración (SR) ..... | 55 |
| Figura 20. Difractograma comparativo de las condiciones con (CR) y sin refrigeración (SR) para la aleación 1-AlCu .....                     | 56 |
| Figura 21. Difractograma para la aleación 2-AlCu, en condición de aleación madre y cintas producidas sin refrigeración. ....                | 57 |
| Figura 22. Difractograma refinado para la aleación 1-AlCu-CR .....                                                                          | 58 |
| Figura 23. Difractograma refinado para la aleación 2-AlCu-SR .....                                                                          | 58 |
| Figura 24. Difractograma highScore para la aleación 1-AlCu-CR .....                                                                         | 59 |
| Figura 25. Difractograma highScore para la aleación 2-AlCu-SR .....                                                                         | 59 |
| Figura 26. Difractograma para la aleación 3-AlSi, en condición de aleación madre, cintas producidas con y sin refrigeración .....           | 61 |
| Figura 27. Grafico de interacción del diseño experimental .....                                                                             | 61 |
| Figura 28. Curva DSC para las cintas 1-AlCu .....                                                                                           | 63 |
| Figura 29. Curva DSC para las cintas 2-AlCu .....                                                                                           | 63 |
| Figura 30. Imagen de las cintas 1-AlCu a).2.8X, b).16.8X, c).50X .....                                                                      | 66 |
| Figura 31. Imagen de las cintas 3-AlSi a).3X, b).17,5X, c).90X .....                                                                        | 66 |
| Figura 32. Imágenes MEB para la aleación 1-AlCu en Lado disco .....                                                                         | 68 |
| Figura 33. Espectro EDS para cintas 1-AlCu (Punto 3) .....                                                                                  | 69 |
| Figura 34. Imágenes MEB para aleación 3-AlSi en Lado disco .....                                                                            | 70 |
| Figura 35. Espectro EDS para cintas 3-AlSi (Punto 3) .....                                                                                  | 71 |

## RESUMEN

Con el propósito de obtener vidrios metálicos, se diseñó y construyó un equipo para aplicar el método de solidificación rápida sobre disco rotatorio (Melt Spinning). El equipo está constituido por un sistema de fusión que consta de un horno de resistencias y un crisol de cuarzo, un sistema de enfriamiento basado en un disco macizo de cobre y un mecanismo de refrigeración con nitrógeno líquido, todo esto contenido en una cámara de protección.

Se utilizaron los criterios de Inoue (2011) para seleccionar dos aleaciones de estudio, las cuales se fundieron a través de métodos convencionales, con el fin de evaluar la influencia de la composición química en la formación de vidrios metálicos. Las aleaciones escogidas fueron AlCu y AlSi, en composiciones cercanas a la eutéctica.

Posteriormente dichas aleaciones fueron refundidas en el equipo construido y se obtuvieron cintas metálicas delgadas y continuas, las cuales se caracterizaron a través de técnicas como DRX y DSC para identificar la formación de una estructura amorfa. A partir de estos análisis se encontró que las aleaciones AlCu formaron aproximadamente un 46% de fase amorfa, mientras que para las AlSi no hubo variación, este hecho se explica por la diferencia entre la velocidad de enfriamiento crítica requerida para cada aleación.

Se evaluó la morfología y topología de las cintas producidas a través de MEB, de donde se dedujo que la calidad y homogeneidad del material generado depende directamente de la composición química de la aleación empleada y por ende de sus propiedades reológicas (fluidez) con la temperatura.

**Palabras Claves:** sólido amorfo, estructura cristalina, difracción de rayos x, estabilidad térmica, transición térmica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios metálicos son aleaciones que carecen de ordenamiento periódico de largo alcance, es decir son materiales amorfos o no cristalinos, se producen bajo técnicas que garantizan una alta velocidad de enfriamiento durante la solidificación desde el estado líquido.

La ausencia de estructura cristalina está dada por el desorden y la aleatoriedad en la que se encuentran dispuestos los átomos en estas aleaciones, semejante al estado líquido o a los vidrios convencionales, esta falta de orden, es lo que les confiere propiedades diferentes e interesantes en el campo de nuevos materiales, ya que no tienen ninguna frontera de grano son mucho más fuertes y resistentes tanto al impacto como a la corrosión.

Por sus propiedades estos materiales encuentran múltiples aplicaciones, como en transformadores de energía, sensores magnéticos y cabezas de grabación, piezas para la industria aeronáutica, implementos deportivos y carcasas para dispositivos portátiles.

Existen diversos métodos que permiten la fabricación de estos materiales, uno de ellos es la técnica de solidificación rápida sobre disco rotatorio "Melt Spinning", en este se funde el metal alojado en un crisol, con un espiral calentador y mediante un sistema de presión de gas, el metal fundido es proyectado contra la superficie de un cilindro de cobre que se encuentra en rotación provocando así un enfriamiento rápido, en este proceso el metal líquido se convierte en una delgada cinta con una estructura amorfa.

El propósito de esta investigación fue producir vidrios metálicos, a partir de las aleaciones  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  y  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$ , empleando la técnica de solidificación sobre disco rotatorio y efectuar la caracterización correspondiente, verificando su condición estructural, evaluando su morfología y estabilidad térmica a partir de técnicas avanzadas de caracterización como DRX, MEB/EDS y DSC. Finalmente, se logra generar conocimiento en el campo de nuevos materiales.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1.1 Objetivo general**

Producir vidrios metálicos a partir de las aleaciones  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  y  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$ , empleando la técnica de solidificación sobre disco rotatorio y caracterizar su estructura, morfología, estabilidad térmica y composición química.

### **2.1.2 Objetivos específicos.**

- Diseñar y construir el sistema requerido para la aplicación del método de solidificación sobre disco rotatorio.
- Adaptar al sistema construido y establecer los parámetros para la producción de los vidrios metálicos, todo esto considerando las variables reportadas en la literatura, como velocidad de rotación, flujo de gas, temperatura del metal fundido entre otros.
- Generar a través de métodos convencionales de fundición las aleaciones  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  y  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$ , para posteriormente obtener los vidrios metálicos, garantizando su composición química.
- Producir cintas metálicas de las aleaciones en estudio por el método de solidificación sobre disco rotatorio empleando el sistema construido.
- Utilizar técnicas avanzadas de caracterización, como microscopia electrónica de barrido (MEB), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y difracción de rayos X (DRX), para evaluar la amorficidad de las cintas metálicas producidas.
- Evaluar las características generales del material producido como apariencia, morfología y dimensiones.

### 3. ANTECEDENTES

A través de los años los estudios referentes a las aleaciones amorfas buscan aumentar el volumen, o lo que se conoce como espesor de fundición crítico, disminuyendo la tasa de enfriamiento y logrando así alcanzar una estructura donde sus átomos no obedezcan a una periodicidad, todo esto guiado por la potencial aplicabilidad de este tipo de materiales que se ha visto restringida por su espesor.

Duwez, P. (1960), obtuvo el primer vidrio metálico (Metal Glass)  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ , en el Institute of Technology Pasadena California, el cual presentaba modificación de la estructura, (estado de congelamiento líquido). Para su obtención el desarrollo una técnica de enfriamiento rápido que permitió alcanzar altas velocidades de solidificación, entre  $10^5$  y  $10^6$  °C/s, motivo por el cual esta aleación y las primeras aleaciones amorfas presentaban limitaciones en su geometría, fomentando así el estudio, desarrollo y producción de gran número de aleaciones en los años posteriores.

Chen, H.S., y Turnbull, D. (1969), proporcionaron los primeros estudios minuciosos acerca de la cristalización de vidrios metálicos obteniendo esferas amorfas de 0,5 mm de diámetro de  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ , Pd-Ag-Si, Pd-Cu-Si con una velocidad crítica de enfriamiento entre  $10^2$  y  $10^3$  °C/s.

Chen, H.S. (1974), continuando con sus estudios logro ampliar el espesor logrado anteriormente, consiguiendo un espesor de fundición crítica de 1 mm para aleaciones Pd-Fe-P, Pd-Ni-P y Pd-Co-P.

Liebermann, H., y Graham, C. (1976), desarrollaron un nuevo método de producción de vidrios metálicos (melt spinning), que consistió en fundir un metal y proyectarlo en una rueda superenfriada para obtener cintas de Fe, Ni, P y B.

Turnbull, D. (1980), obtuvo el primer el vidrio metálico macizo (Bulk Metallic Glass), el cual presentaba una tasa de enfriamiento crítica lo suficientemente baja que permitió la producción de lingotes vidriosos de  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  en los que se aumento el espesor de fundición crítica a 1 cm.

Inoue, A., y Johnson, W. (1980), en el Instituto de la Universidad de Tohoku y Caltech respectivamente han descubierto aleaciones multicomponentes basadas en Mg, Zr, Pd, Fe, Cu y Ti, aleaciones que presentaban bajas tasas de enfriamiento entre 1 a 100 °C/s, lo que permitió aumentar el tiempo antes de la cristalización, por ende el espesor. Adicionalmente fueron ellos quienes comercializaron el Metglas, una aleación amorfa de Fe,Ni,P,B, que se utilizó en transformadores por sus propiedades magnéticas (materiales magnéticos blandos).

Chen, H.S. (1980), siguiendo con sus investigaciones logro aumentar un poco más el espesor de fundición crítico a valores ligeramente superiores a 1 mm con la aleación  $\text{Au}_{55}\text{Pb}_{22.5}\text{Sb}_{22.5}$ .

Inoue, A. (1988), descubrió la alta habilidad de formación de vidrio de las aleaciones La-Al- Ni, La-Al Cu obteniendo la aleación  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  con 5 mm de espesor crítico.

Inoue, A. (1991), obtuvo aleaciones vidriosas de  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$  con un espesor hasta de 9 mm y demostró la alta habilidad de formación de vidrio de las aleaciones Mg-Ni-Y, Mg-Cu-Y además de obtener aleaciones de  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$  y Zr-Al-Ni-Cu con espesor crítico de 15 mm.

Johnson, W.L., y Peker, A. (1992) del departamento de investigación de materiales de la Universidad de Caltech, junto con la NASA y el Departamento de Energía de los EEUU desarrollaron la primera aleación amorfa comercial Vitreloy 1, la cual corresponde a  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  con un espesor crítico hasta de 10 cm.

Inoue, A. (1995), desarrollo un sistema macizo correspondiente a la aleación amorfa Fe-Al-Ga-P-C-B con espesores máximos de 1 mm.

Poon, J., y Shiflet, G. (2003) de la Universidad de Virginia desarrollaron el primer vidrio de acero, aleación compuesta de Fe-Mn-Cr-Mo-C-B, el cual es mucho más fuerte que el acero convencional y no magnético a temperatura ambiente con espesor crítico de 4 mm.

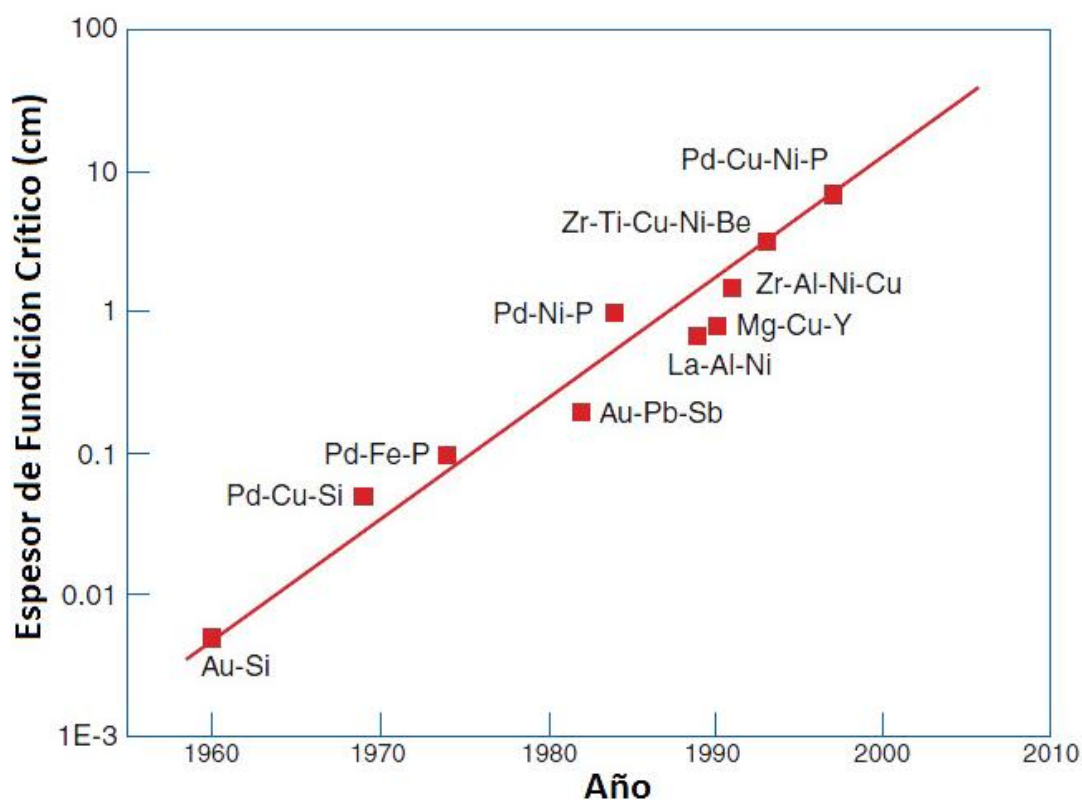
Poon, J., y Shiflet, G., (2004) estableció que al adicionar tierras raras como Y, Er, Yb, Gd o Dy en la aleación de Fe-Mn-Cr-Mo-C-B, incrementaba drásticamente el espesor crítico a 12 y 16 mm.

Del 2003 en adelante instituciones y universidades europeas crean grupos de investigación para el desarrollo de nuevos vidrios metálicos macizos a partir de Zr, Mg, Fe, Al, Pd, Hf y aleaciones a base de Nd, Ti, Al y Mg.

Durante los últimos años Thompson, C.V., y Kalb, J.A del Massachusetts Institute of Technology, y Li, Y. y Guo, Q., de la Universidad Nacional de Singapur realizaron estudios variando las proporción de los elementos y analizando los cambios de la densidad de las mezclas de ciertas aleaciones contribuyendo significativamente a la comprensión de los vidrios metálicos, ya que encontraron relación entre las densidades específicas superiores y la habilidad de formación de vidrios.

En la Tabla 1, se listan algunas aleaciones amorfas trabajadas y su respectivo año de publicación, en la Figura 1 se muestra la variación en el espesor crítico de fundición trabajado con el tiempo.

| <b>Tabla 1. Aleaciones amorfas macizas y fecha de publicación</b><br>(Extraída de metallic glasses on the threshold) |                                                                                                                                                                       |                       |                      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|------|
| Metal Base                                                                                                           | Composición (% atómico)                                                                                                                                               | Diámetro Crítico (mm) | Método de producción | Año  |
| Pd                                                                                                                   | Pd <sub>40</sub> -Ni <sub>40</sub> -P <sub>20</sub>                                                                                                                   | 10                    | Fluxado              | 1984 |
|                                                                                                                      | Pd <sub>40</sub> -Cu <sub>30</sub> -Ni <sub>10</sub> -P <sub>20</sub>                                                                                                 | 72                    | Templado en agua     | 1997 |
| Zr                                                                                                                   | Zr <sub>65</sub> -Al <sub>7.5</sub> -Ni <sub>10</sub> -Cu <sub>17.5</sub>                                                                                             | 16                    | Molde de cobre       | 1993 |
|                                                                                                                      | Zr <sub>41.2</sub> -Ti <sub>13.8</sub> -Cu <sub>12.5</sub> -Ni <sub>10</sub> -Be <sub>22.5</sub>                                                                      | 25                    | Molde de cobre       | 1996 |
| Cu                                                                                                                   | Cu <sub>46</sub> -Zr <sub>42</sub> -Al <sub>7</sub> -Y <sub>5</sub>                                                                                                   | 10                    | Molde de cobre       | 2004 |
|                                                                                                                      | Cu <sub>49</sub> -Hf <sub>42</sub> -Al <sub>9</sub>                                                                                                                   | 10                    | Molde de cobre       | 2006 |
| Tierras raras                                                                                                        | Y <sub>36</sub> -Sc <sub>20</sub> -Al <sub>24</sub> -Co <sub>20</sub>                                                                                                 | 25                    | Templado en agua     | 2003 |
|                                                                                                                      | La <sub>62</sub> -Al <sub>15.7</sub> -Cu <sub>11.15</sub> -Ni <sub>11.15</sub>                                                                                        | 11                    | Molde de cobre       | 2003 |
| Mg                                                                                                                   | Mg <sub>54</sub> -Cu <sub>26.5</sub> -Ag <sub>8.5</sub> -Gd <sub>11</sub>                                                                                             | 25                    | Molde de cobre       | 2005 |
|                                                                                                                      | Mg <sub>65</sub> -Cu <sub>7.5</sub> -Ni <sub>7.5</sub> -Zn <sub>5</sub> -Ag <sub>5</sub> -Y <sub>5</sub> -Gd <sub>11</sub>                                            | 14                    | Molde de cobre       | 2005 |
| Fe                                                                                                                   | Fe <sub>48</sub> -Cr <sub>15</sub> -Mo <sub>14</sub> -Er <sub>2</sub> -C <sub>15</sub> -B <sub>6</sub>                                                                | 12                    | Molde de cobre       | 2004 |
|                                                                                                                      | (Fe <sub>44.3</sub> -Cr <sub>5</sub> -Co <sub>5</sub> -Mo <sub>12.8</sub> -Mn <sub>11.2</sub> -C <sub>15.8</sub> -B <sub>5.9</sub> ) <sub>98.5</sub> Y <sub>1.5</sub> | 12                    | Molde de cobre       | 2004 |
|                                                                                                                      | Fe <sub>41</sub> -Co <sub>7</sub> -Cr <sub>15</sub> -Mo <sub>14</sub> -C <sub>15.8</sub> -B <sub>6</sub> -Y <sub>2</sub>                                              | 16                    | Molde de cobre       | 2005 |
| Co                                                                                                                   | Co <sub>48</sub> -Cr <sub>15</sub> -Mo <sub>14</sub> -Er <sub>2</sub> -C <sub>15</sub> -B <sub>6</sub>                                                                | 10                    | Molde de cobre       | 2006 |
| Ti                                                                                                                   | Ti <sub>40</sub> -Zr <sub>25</sub> -Cu <sub>12</sub> -Ni <sub>3</sub> -Be <sub>20</sub>                                                                               | 14                    | Molde de cobre       | 2005 |
| Ca                                                                                                                   | Ca <sub>65</sub> -Mg <sub>15</sub> -Zn <sub>20</sub>                                                                                                                  | 15                    | Molde de cobre       | 2004 |
| PT                                                                                                                   | Pt <sub>42.5</sub> -Cu <sub>27</sub> -Ni <sub>9.5</sub> -P <sub>21</sub>                                                                                              | 20                    | Templado en agua     | 2004 |



**Figura 1.** Variación en el espesor de fundición crítico y su respectivo año de descubrimiento (Extraído de the case for bulk metallic glasses by Mark Telford)

#### **4. JUSTIFICACIÓN**

En el campo de los nuevos materiales están presentes los vidrios metálicos, cuya innovación radica en el revolucionario concepto de metales amorfos y una sinergia excepcional de propiedades (mecánicas, eléctricas, magnéticas, térmicas y químicas). Bajo estas características aparece entonces a nivel global un alto grado de interés en la investigación de estos materiales, que podrían concluir en múltiples aplicaciones y grandes desarrollos tecnológicos.

Con este trabajo se busca producir vidrios metálicos con los elementos y recursos que se tienen a nuestro alcance. Por lo tanto el valor agregado de este proyecto es pretender incursionar en una temática novedosa, ya que generalmente en nuestro entorno académico y más en nuestro país, se investiga y trabaja con materiales tradicionales.

Es también significativo, el hecho de que para cumplir con los objetivos planteados, se deben poner a prueba habilidades en el diseño de equipos, selección y obtención de materiales además de caracterización de propiedades, aplicando y profundizando los conocimientos adquiridos durante la formación como ingenieros.

Como resultado de este trabajo se pretende dar un aporte en la investigación que motive e impulse el desarrollo de estudios en el campo de nuevos materiales y genere conocimiento a nuestra región.

## 5. MARCO TEÓRICO

Los vidrios metálicos son sólidos amorfos, aleaciones que no presentan estructura cristalina, por el contrario sus átomos se encuentran dispuestos de forma desordenada o aleatoriamente. Esta estructura es producto de un enfriamiento lo suficientemente rápido desde el estado líquido, para evitar la formación de cristales durante la solidificación.

Los sólidos amorfos son materiales isotrópicos, siendo equivalentes sus propiedades en todas las direcciones, esto es debido a la falta de regularidad en su estructura, y lo que es una diferencia significativa respecto a los materiales metálicos tradicionales que conocemos como cristalinos.

Aunque se ha citado que los vidrios metálicos poseen una estructura desordenada, es necesario aclarar que no se trata de un desorden total, si no que a diferencia de los sólidos cristalinos, los vidrios metálicos solo presentan orden de corto alcance, es decir, el ordenamiento atómico está restringido a los vecinos más próximos.

### 5.1 Formación de un vidrio metálico

Producir un material cristalino demanda tiempo ya que las posiciones de equilibrio en una red cristalina se alcanzan a través de fenómenos difusivos, por lo tanto para obtener un material amorfo se debe garantizar velocidades de enfriamiento elevadas, con el fin de evitar los movimientos difusivos.

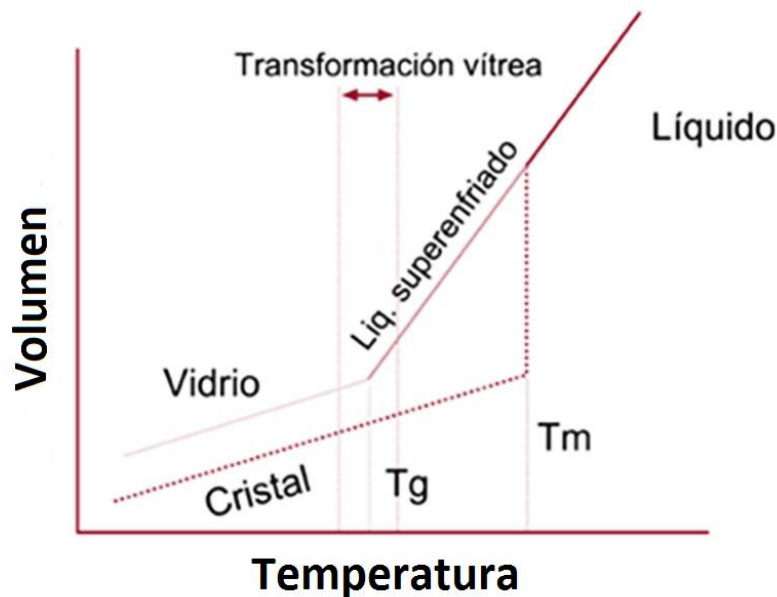
La Figura 2, ilustra el cambio de volumen específico en función de la temperatura para un líquido, un vidrio y un material cristalino. En esta figura se muestra que para un cristal, un enfriamiento del líquido desde altas temperaturas genera un cambio abrupto en el volumen a la temperatura de fusión ( $T_m$ ). Ocurre lo contrario cuando el material no cristaliza, no hay un cambio completo en las propiedades del líquido enfriado en  $T_m$ , por lo que el volumen decrece con la temperatura a la misma razón que en la región anterior a  $T_m$ , el decrecimiento del volumen específico depende del coeficiente térmico de expansión.

Si se continúa con el enfriamiento, la relación volumen específico - temperatura presenta un cambio de pendiente, lo que indica que estamos en la región de transición vítrea. En esta región la viscosidad del material se ha incrementado a un valor lo suficientemente alto, generalmente entre  $10^{11}$ - $10^{12}$  Ns/m<sup>2</sup> y se tiene el comportamiento de un sólido ideal.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es aquella en la que el líquido subenfriado se vuelve un vidrio sólido, esta no es una transición de fase termodinámica, su origen es netamente cinético, ya que  $T_g$  depende de la velocidad de enfriamiento y del material vítreo fabricado. La temperatura de

transición vítrea está por debajo del punto de fusión y en ella las entropías de las fases líquida y sólida son iguales.

A altas temperaturas la fase líquida se caracteriza por una estructura amorfa en equilibrio, la cual puede ser meta-estable con respecto a la estructura cristalina, mientras a temperaturas por debajo de la transición vítrea la estructura es la de un líquido congelado.

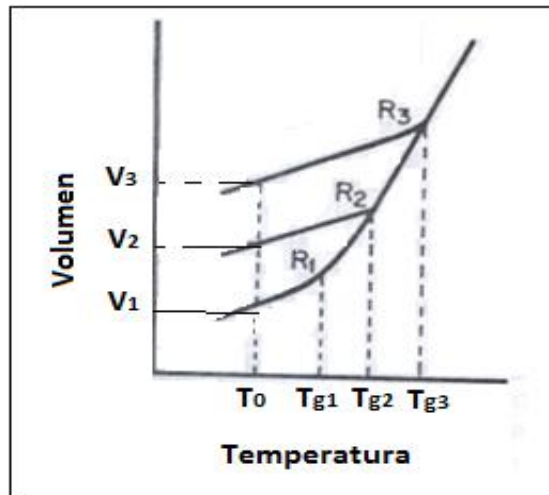


**Figura 2 .** Variación del volumen con la temperatura para un vidrio, líquido y cristal  
(Extraída de [www.mty.itesm.mx](http://www.mty.itesm.mx))

Los materiales vítreos pueden producirse a diferentes velocidades de enfriamiento, como se ilustra en la Figura 3, donde se exponen las curvas de enfriamiento para vidrios generados en varias condiciones. Se nota en esta gráfica que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) incrementa cuando se aumenta la velocidad de enfriamiento, lo mismo ocurre con el volumen específico.

También se observa, que el volumen específico de un vidrio a una temperatura dada, por ejemplo  $T_0$ , puede variar dependiendo de la velocidad de enfriamiento usada para su producción, por lo que en función de la velocidad de enfriamiento se afectan directamente las propiedades.

En conclusión, el valor de  $T_g$  no es único de cada material, depende directamente de la velocidad de enfriamiento, por ejemplo de dos aleaciones producidas con la misma composición, la de mayor velocidad de enfriamiento tendrá un mayor valor de  $T_g$ .



**Figura 3.** Variación del volumen con la temperatura para vidrios formados a velocidades de enfriamiento  $R_3 > R_2 > R_1$  (Extraída de *Metallic Glasses* – American Society for Metals)

A partir de las descripciones anteriores, se dirá, que la transformación sólido-líquido de un metal amorfo es diferente a la de un cristalino. Un vidrio metálico primero se transforma en un líquido subenfriado a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y luego cristaliza a la temperatura de cristalización  $T_x$ . El metal cristalino en cambio solamente se transforma en líquido a la temperatura de fusión  $T_m$ . Estos materiales no se encuentran en un estado termodinámicamente estable, están en un estado excitado y con el tiempo su estructura puede relajarse y convertirse en cristalina, aunque para esto debe pasar mucho tiempo.

Para fabricar vidrios metálicos se requiere una velocidad de enfriamiento lo suficientemente rápida como para esquivar la formación de cristales, esto es aproximadamente una velocidad de  $10^6$  K/s, pero adicionalmente a esto se requiere una tendencia por parte del material para formar un vidrio. La habilidad de formar un vidrio (GFA), se define como la capacidad de un metal en estado líquido para conformar una estructura amorfa al momento de la solidificación, esta capacidad depende de la naturaleza de la aleación, la composición química, el número de componentes y la velocidad crítica de enfriamiento, determinada por el proceso de producción.

A una temperatura  $T_x$  mayor que  $T_g$ , el líquido subenfriado se transforma en una fase cristalina, el intervalo entre estas temperaturas se conoce como la región del líquido subenfriado, dada por la expresión:

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (1)$$

El valor de  $\Delta T_x$  es diferente para cada vidrio y es una indicación de la estabilidad térmica del material, un alto valor de  $\Delta T_x$  indica que la fase vidriosa producida es muy estable y que resiste la cristalización, por lo que se considera como un indicador del GFA.

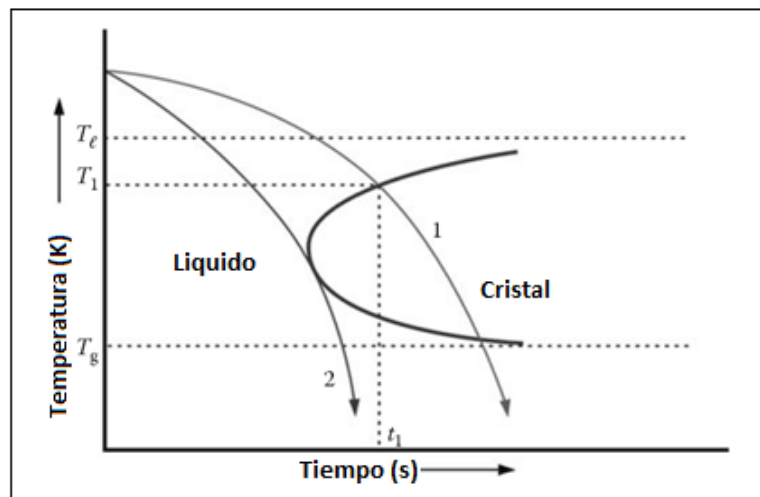
Un parámetro importante que permite discutir sobre la habilidad de formación vítrea es la temperatura de transición vítrea reducida, la cual está dada por la relación entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de liquidus (no debe emplearse la temperatura de solidus o  $T_m$ ) tal como se expresa en la ecuación 2.

$$T_{gr} = \frac{T_g}{T_l} \quad (2)$$

Altos valores de  $T_{gr}$  favorecen la formación de vidrios, valores de  $T_{gr} > 0.45$  han sido empleados en la formación de vidrios metálicos. Los valores más altos observados para  $T_{gr}$  están alrededor de 0.65. (American Society for Metals, 1976).

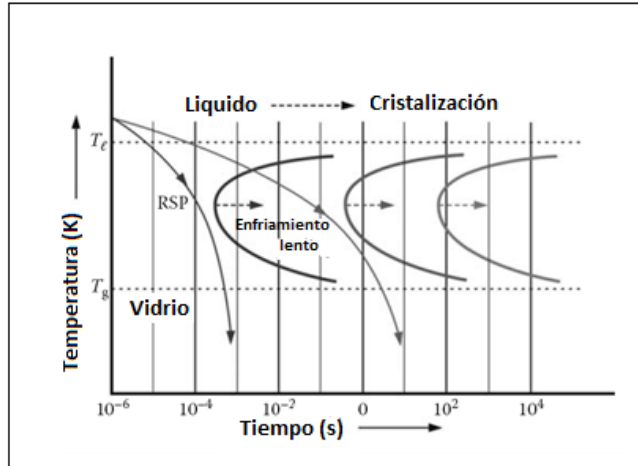
Otra forma de explicar la formación de los vidrios metálicos es a través de los diagramas de temperatura, tiempo y transformación (curvas TTT) estos a su vez contienen toda la información que se necesita para predecir la capacidad de formación de los sólidos amorfos.

Cada aleación posee su curva de transformación característica en forma de C, como se ilustra en la Figura 4, la cual representa el principio de la formación de una estructura cristalina. Si la aleación se enfría desde el estado líquido en condiciones de equilibrio es decir lentamente, se obtiene un sólido cristalino (curva 1). Al aumentar la velocidad de enfriamiento por encima de la velocidad crítica, el líquido conservará su estructura desordenada, evitando la cristalización, debido a que se evade la nariz de la curva de transformación, por lo tanto el líquido debe ser enfriado rápidamente desde la temperatura de líquido ( $T_l$ ) hasta la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) sin interceptar la curva TTT para obtener un material vítreo (curva 2).



**Figura 4.** Diagrama TTT para una aleación hipotética (Extraída de Bulk Metallic Glasses)

La adición de elementos aleantes de distinto radio atómico desplaza hacia la derecha la curva TTT, lo cual hace que el valor de velocidad crítica disminuya y se beneficie la facilidad de formación vítrea, tal como se puede apreciar en la Figura 5 .



**Figura 5.** Posición de la curva TTT con adición de elementos de aleación (Extraída de Bulk Metallic Glasses)

La velocidad crítica de enfriamiento ( $R_c$ ), está en función de la composición de la aleación, y corresponde a la velocidad mínima de enfriamiento que se debe alcanzar para que ocurra la formación de un vidrio. Durante la solidificación se debe garantizar una alta velocidad por encima de la velocidad crítica de enfriamiento. Dicho parámetro se expresa en la literatura como aparece en la ecuación 3, donde  $\Delta T$  es el subenfriamiento y  $t_n$  el tiempo en la nariz de una curva TTT:

$$R_c = \frac{\Delta T}{t_n} = \frac{T_l - T_n}{t_n} \quad (3)$$

Si un material inicialmente no está en equilibrio, caso de los vidrios metálicos y es puesto a una temperatura en la región de transición vítrea, su estructura se relajara hacia el equilibrio, este proceso de relajación estructural es un periodo de estabilización.

La estructura de un material vítreo depende de la extensión de la relajación estructural que ocurre durante el calentamiento a altas temperaturas, antes de llegar a la temperatura de cristalización  $T_x$ , una alta relajación estructural promueve fácilmente la formación de un vidrio metálico. La forma de cuantificar esta influencia, está dada por el parámetro de la ecuación 4, con el cual podemos relacionar directamente la velocidad de enfriamiento crítico y el diámetro máximo de espesor que se puede obtener (Suryanarayana e Inoue, 2011).

$$\gamma \approx \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (4)$$

$$R_c = 2.1 \times 10^{21} \exp(-114.8\gamma) \quad (5)$$

$$D_{max} = 2.80 \times 10^{-7} \exp(41.7\gamma) \quad (6)$$

Todos los parámetros anteriormente descriptos, temperatura de transición vítrea reducida ( $T_{gr}$ ), el factor  $\gamma$ , y la velocidad crítica de enfriamiento ( $R_c$ ), establecen la habilidad de formación de los vidrios metálicos (GFA), brindando información acerca de que aleaciones son más probables convertir al estado vítreo. En la Tabla 2 se citan ejemplos de estos parámetros para diferentes aleaciones.

| <b>Tabla 2.</b> Habilidad de formación de vidrios para diferentes aleaciones (Extraída de Bulk Metallic glasses An Overview) |                                |                            |                            |                         |                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| <b>Aleación</b>                                                                                                              | <b><math>\Delta T_x</math></b> | <b><math>T_{gr}</math></b> | <b><math>\gamma</math></b> | <b><math>R_c</math></b> | <b><math>D_{max}</math></b> |
| Ti <sub>34</sub> Zr <sub>11</sub> Cu <sub>47</sub> Ni <sub>8</sub>                                                           | 28.8                           | 0.597                      | 0.389                      | 100                     | 4.5                         |
| Mg <sub>80</sub> Ni <sub>10</sub> Nd <sub>10</sub>                                                                           | 16.3                           | 0.517                      | 0.353                      | 1,251.4                 | 0.6                         |
| Mg <sub>75</sub> Ni <sub>15</sub> Nd <sub>10</sub>                                                                           | 20.4                           | 0.570                      | 0.379                      | 46.1                    | 2.8                         |
| Mg <sub>70</sub> Ni <sub>15</sub> Nd <sub>15</sub>                                                                           | 22.3                           | 0.553                      | 0.373                      | 178.2                   | 1.5                         |
| Mg <sub>65</sub> Ni <sub>20</sub> Nd <sub>15</sub>                                                                           | 42.1                           | 0.571                      | 0.397                      | 30.0                    | 3.5                         |
| Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Y <sub>10</sub>                                                                            | 54.9                           | 0.551                      | 0.401                      | 50.0                    | 7.0                         |
| Zr <sub>65</sub> Al <sub>7.5</sub> Cu <sub>17.5</sub> Ni <sub>10</sub>                                                       | 79.1                           | 0.562                      | 0.403                      | 1.5                     | 16.0                        |
| Zr <sub>57</sub> Ti <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>8</sub>                                           | 43.3                           | 0.591                      | 0.395                      | 10.0                    | 10.0                        |
| Zr <sub>41.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Cu <sub>12.5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22.5</sub>                                 | 49.0                           | 0.626                      | 0.415                      | 1.4                     | 50.0                        |
| La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>20</sub>                                                                           | 64.3                           | 0.521                      | 0.388                      | 67.5                    | 3.0                         |
| La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub>                                                          | 79.8                           | 0.560                      | 0.420                      | 22.5                    | 5.0                         |
| La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Cu <sub>20</sub>                                                                           | 38.9                           | 0.509                      | 0.366                      | 72.3                    | 3.0                         |
| La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>10</sub> Co <sub>5</sub>                                           | 76.6                           | 0.566                      | 0.421                      | 18.8                    | 9.0                         |
| La <sub>66</sub> Al <sub>14</sub> Cu <sub>20</sub>                                                                           | 54.0                           | 0.540                      | 0.399                      | 37.5                    | 2.0                         |
| Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>                                                           | 74.0                           | 0.685                      | 0.458                      | 0.1                     | 72.0                        |
| Pd <sub>79.5</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>16.5</sub>                                                                        | 40.0                           | 0.585                      | 0.392                      | 500.0                   | 0.75                        |
| Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>                                                                        | 41.0                           | 0.602                      | 0.400                      | 100.0                   | 1.5                         |
| Pd <sub>77</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>17</sub>                                                                            | 44.0                           | 0.569                      | 0.388                      | 125.0                   | 2.0                         |
| Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>                                                                            | 63.0                           | 0.585                      | 0.409                      | 1.57                    | 25.0                        |

## 5.2 Sistemas de formación empleados

Las composiciones y sistemas de aleación que se ha estudiado por diferentes técnicas para producir metales amorfos son:

- Metal – metal (metales de transición y metales alcalino térreos)
- Metal – metaloide (metal de transición)
- Metales de transición - aleaciones de tierras raras

En la Tabla 3, se citan ejemplos de algunas de estas composiciones y las técnicas por las cuales fueron obtenidos los materiales amorfos.

| <b>Tabla 3. Sistemas que forman vidrios metálicos (Extraída de "Metallic Glass - American Society")</b>                                                                                                                  |                                                    |                                 |                           |                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Sistemas</b>                                                                                                                                                                                                          | <b>Grupo</b>                                       | <b>Sistemas representativos</b> | <b>Composición Típica</b> | <b>Método de Preparación</b>              |
| <b>Principales</b>                                                                                                                                                                                                       | T <sup>2</sup> o metal noble + metaloide (x)       | Pd-Si, Co-P, Fe-P-C, Ni-P-B     | 15-25 X                   | Enfriamiento Liquido<br>Electrodeposición |
|                                                                                                                                                                                                                          | T <sup>1</sup> metal + T <sup>2</sup> metal (o Cu) | Zr- Cu                          | 30-65 Cu                  | Enfriamiento Liquido,<br>Sputtering       |
|                                                                                                                                                                                                                          |                                                    | Y-Cu,                           | 30-40 T <sup>2</sup> , Cu | Enfriamiento Liquido                      |
|                                                                                                                                                                                                                          |                                                    | Nb-Ni, Ta-Ni                    | 40 – 64 Ni                | Enfriamiento Liquido,<br>Sputtering       |
| <b>Misceláneos</b>                                                                                                                                                                                                       | A metal + B metal                                  | Mg - Zn                         | 25 – 35 Zn                | Enfriamiento Liquido                      |
|                                                                                                                                                                                                                          | T <sup>1</sup> metal + A metal                     | (Ti-Zr)-Be                      | 20-60 Be                  | Enfriamiento Liquido                      |
|                                                                                                                                                                                                                          | Actínido + T <sup>1</sup> metal                    | U – V, U-Cr                     | 20-40 T <sup>1</sup>      | Enfriamiento Liquido                      |
| <b>Estables térmicamente</b>                                                                                                                                                                                             | T <sup>2</sup> + metal de tierras raras            | Co – Gd – (Mo)                  | ~20 Gd                    | Sputtering                                |
| A metal : Li, Mg<br>B metal: Cu, Zn, Al<br>T <sup>1</sup> metal: Primeros metales de transición (Sc, Ti, grupo V)<br>T <sup>2</sup> metal: Últimos metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni)<br>Metaloides: B, C, Si, Ge, P |                                                    |                                 |                           |                                           |

**Inoue** ha establecido parámetros o reglas empíricas en cuanto a la formación de vidrios metálicos, relacionados directamente con la composición de los elementos de aleación, (Suryanarayana e Inoue, 2011). Tal cómo se enuncian a continuación:

- **Sistemas multi-componentes:** La aleación empleada en la obtención de la fase vítrea debe contener al menos tres componentes. La formación de un vidrio es más fácil con el aumento de componentes en el sistema de aleación debido a que se prolonga el tiempo requerido para la cristalización, además de que se disminuye la velocidad de enfriamiento crítica requerida.

- **Diferencia de radio atómico entre los elementos constituyentes:** La diferencia de radio atómico de los elementos constituyentes tiene que ser representativa, superior al 12%, para que dificulte la preferencia a la formación de redes cristalinas. La diferencia de tamaño en los átomos desestabiliza la estructura cristalina y genera tensiones volumétricas en la red además de restringir la solubilidad.
- **Calores de mezcla negativos entre los elementos:** la formación de una fase vidriosa requiere que su energía libre sea mínima, menor que la de la fase cristalina, para competir en la formación. Esto se logra incrementando la entropía de fusión ( $\Delta S_f$ ) o disminuyendo la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ). La entropía puede aumentarse con un mayor número de componentes en la aleación, lo que provoca un incremento en el grado de empaquetamiento al azar de los átomos y resulta en un decrecimiento de la entalpía, promoviendo la formación de una fase vidriosa.

En sistemas de aleaciones binarias simples, existe un criterio empírico pero de gran utilidad, se debe garantizar la composición de la aleación en el eutéctico, con el fin de tener el punto de fusión más bajo para la aleación y obtener fácilmente vidrios metálicos.

La explicación termodinámica a este hecho, es que el estado líquido es preferido energicamente frente a las fases cristalinas solidas, en la composición eutéctica (en aquellas donde  $T_{gr}$  aumenta con la concentración del soluto), esto se evidencia a través de la desestabilización de las fases cristalinas o a través de la estabilización del estado líquido.

Por otra parte, la fuerza impulsora de la nucleación y el crecimiento de las fases cristalinas bajo la temperatura eutéctica es relativamente pequeña a la composición eutéctica, esto en comparación con las aleaciones fuera del eutéctico, que presentan mayor tendencia a la cristalización, por lo tanto cinéticamente también la formación de la fase vítrea es preferida en la composición eutéctica.

Empleando la técnica de solidificación sobre disco rotatorio se ha producido vidrios metálicos en forma de cintas, a partir de varios sistemas de aleación binarios cercanos a la composición eutéctica, entre ellos encontramos los sistemas Fe-B, Pd-Si, Cu-Zr, Ni-Nb, Ni-Ta, incluso se ha reportado la obtención de vidrios metálicos macizos de sistemas binarios como Ca-Al, Cu-Hf, Cu-Zr, Ni-Nb y Pd-Si, algunas de estas aleaciones contenían partículas nanocristalinas embebidas en una matriz vítrea.

### 5.3 Métodos de obtención

Existen varias técnicas para la obtención de aleaciones amorfas a partir de los diferentes estados de la materia, líquido, sólido y vapor. A continuación se describe brevemente cada uno de ellos.

**Proceso en estado sólido:** Es una forma ampliamente utilizada para la obtención de aleaciones amorfas, se basa en fenómenos de interdifusión por aleación mecánica, donde se realiza molienda, combinación y agitación de polvos en un recipiente con bolas de acero, logrando así la obtención de una estructura amorfa, dependiente de las condiciones de molienda y composición del polvo. En este proceso se puede emplear una amplia variedad de composiciones para obtener una estructura amorfa, se destaca la producción de las aleaciones amorfas de Y-Co, y Ni-Nb.

**Proceso en estado vapor:** Este proceso a partir del estado vapor es utilizado para obtener material amorfo en pequeña cantidad. Se basa en principios de cambio de estado, destacándose el método de pulverización catódica, donde ocurre evaporación de los átomos de la superficie del material por el bombardeo de iones de alta energía y deposición sobre el sustrato enfriado. Este encuentra una aplicabilidad más estrecha con relación a los demás métodos, debido a la pequeña cantidad de estructura amorfa que se genera y el mayor costo que implica su producción. Bajo esta técnica se ha trabajado la formación de fase amorfa Sb en películas delgadas de Bi, Ga, y las aleaciones de Sn-Bi.

**Proceso en estado líquido:** En este proceso se aplica el principio de solidificación rápida, consiste en alcanzar altas velocidades de enfriamiento para solidificar un líquido en pocos segundos, por el excelente contacto con un sustrato de buena conductividad térmica, en esta categoría se destaca la técnica de solidificación sobre disco rotatorio.

A continuación se describen las principales técnicas empleadas en la obtención de metales amorfos en estado líquido.

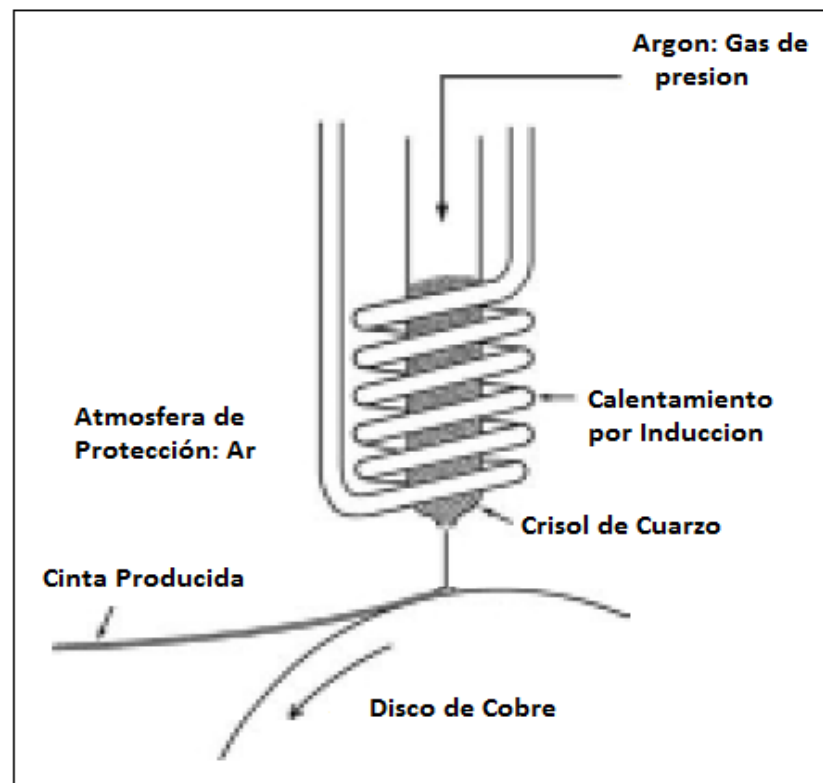
#### 5.3.1 Solidificación sobre disco rotatorio

Esta técnica denominada también "*Melt-spinning*" ha sido ampliamente usada en la producción de vidrios metálicos. Permite alcanzar velocidades de solidificación, entre  $10^5$  -  $10^6$  °C/s, debido a esto es posible producir la mayoría de aleaciones de composición apropiada al estado vítreo. El producto final son cintas largas y continuas, expulsadas a velocidades que exceden los 25 m/s y con dimensiones entre 2 - 5 mm de ancho y 20 - 50 micras de espesor.

La Figura 6 ilustra esquemáticamente este proceso, una porción de la aleación preparada previamente, se funde en el interior de un crisol, generalmente por inducción electromagnética, luego el metal líquido es expulsado a presión a través de una fina boquilla ubicada en un extremo del crisol, hacia una rueda de cobre que se encuentra girando rápidamente, lo que provoca una extracción

rápida del calor, una alta velocidad de solidificación y la transformación del metal líquido en una cinta delgada de estructura vidriosa.

El proceso de producción se debe hacer al vacío o en una atmósfera inerte, garantizando la protección del material frente a la oxidación. Cada uno de estos parámetros debe ser controlado cuidadosamente para obtener el material deseado.



**Figura 6.** Ilustración esquemática del proceso de solidificación sobre disco rotatorio (Extraída de Bulk Metallic Glasses)

El crisol usado para aplicar esta técnica generalmente es de Alúmina o cuarzo, por su comportamiento térmico y químico, la boquilla de salida es circular con diámetro entre 50 - 1250  $\mu\text{m}$ , en casos pueden emplearse una boquilla con múltiples salidas, existe una variación que usa una boquilla rectangular denominada: "planar flow casting". La presión de expulsión del metal está entre 5-70 KPa dependiendo de la velocidad de expulsión deseada, para menores diámetros de la boquilla se requiere una presión de expulsión mayor. (Suryanarayana e Inoue, 2011).

La rueda o disco habitualmente es de cobre, por su alta conductividad térmica logra una rápida extracción de calor. Para procesos continuos es recomendable que la rueda se encuentre refrigerada. El acabado superficial de la rueda, es un aspecto importante en el proceso, ya que el producto final es una réplica de esta, por lo tanto puede influir defectos superficiales o interferir en la continuidad de las cintas. La velocidad a la cual gira el disco y sus dimensiones son también un factor determinante del espesor de las cintas.

Una limitación que encuentra esta técnica de producción, es el tamaño de las cintas producidas, tanto el ancho como el espesor son muy reducidos, lo que restringe su aplicabilidad.

Posteriormente han aparecido técnicas que permiten producir vidrios metálicos macizos conocidos como “bulk metallic glasses”, estas serán brevemente descriptas en la sección 5.3.3.

En la Tabla 4, podemos encontrar las implicaciones que tienen sobre la calidad de las cintas las variables de operación en la técnica de solidificación sobre disco rotatorio.

| <b>Tabla 4. Variables de operación para el proceso de Melt Spinning</b> |                                    |                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Parámetro</b>                                                        | <b>Variable</b>                    | <b>Explicación</b>                                                                                                                                              |
| Espesor de las Cintas                                                   | Velocidad de rotación del disco    | Mayor velocidad de rotación implica un menor espesor, pero aumenta la probabilidad de obtener amorficidad.                                                      |
|                                                                         | Diámetro de la boquilla            | El diámetro de la boquilla varía el flujo de metal fundido hacia el disco, por lo tanto influye en el espesor de las cintas.                                    |
|                                                                         | Presión del gas eyección           | La presión del gas afecta el flujo de metal fundido, variando así el espesor de las cintas.                                                                     |
|                                                                         | Temperatura del Metal Fundido      | La temperatura afecta la viscosidad del metal fundido y esta a su vez afecta el flujo de material lo que implica variaciones en el espesor final de las cintas. |
| Calidad de las cintas                                                   | Acabado superficial del disco      | La superficie del disco debe estar finamente pulida, para eliminar la presencia de rugosidad y defectos en las cintas.                                          |
|                                                                         | Distancia rueda - crisol           | Influye en la adhesión y calidad de las cintas.                                                                                                                 |
|                                                                         | Angulo de salida del metal fundido | Un ángulo óptimo permite que todo el chorro de metal fundido pegue directamente sobre el disco y no se desperdicie material.                                    |

### 5.3.2 Temple en agua rotatorio

Esta es una técnica de solidificación rápida denominada también “Quenching into rotating water”, ha sido utilizada para formar vidrios metálicos ya que permite producir aleaciones de composición apropiada en estado vídrio. El producto final son hilos amorfs, con dimensiones entre 80 - 160 micras de diámetro. La aleación es expulsada a presión a través de la boquilla situada en un extremo del crisol de cuarzo, hacia el agua que se encuentra rotando por fuerza centrípeta dentro de un toroide hueco.

Las variables de operación en el proceso son las mismas que se emplean en la técnica de rotación sobre disco rotatorio, anexando un parámetro primordial que corresponde a la relación de la velocidad tangencial del agua en movimiento y la velocidad de eyección de la aleación, donde se debe garantizar igualdad de velocidades para obtener homogeneidad de los hilos producidos (Torrejón, 2008).

### 5.3.3 Métodos para obtener vidrios metálicos macizos

Los vidrios metálicos macizos "Bulk Metallic Glass –BMG" son sólidos amorfos obtenidos por enfriamiento continuo desde el estado líquido con un espesor de unos cuantos milímetros. Se consideran macizos los vidrios metálicos a partir de 1 mm de espesor aunque en la actualidad se busca que para usar este término se tenga como mínimo 10 mm de espesor. Entre los métodos más empleados para producir BMG se encuentran:

**Método de enfriamiento por agua:** Técnica sencilla que consiste en enfriar rápidamente el material fundido en agua, permitiendo alcanzar tasas de solidificación alrededor de 10-100 °C/s, y la producción de un pequeño volumen de estructura amorfa. Debido a la tasa de solidificación alcanzada, esta técnica es utilizada solo en sistemas con alto GFA (habilidad para formación de vidrio), es decir aleaciones que poseen baja tasa de enfriamiento crítico. En esta técnica se destacan la producción de aleaciones de Al-Au y Pd-Ni-P.

**Fundición en molde de cobre:** Es una técnica muy utilizada ya que permite producir vidrios metálicos macizos de diferentes formas y tamaños, en esta el material se funde y se vierte en un molde de cobre, donde por su alta conductividad se genera una extracción rápida de calor y por ende una veloz solidificación. En esta técnica se han trabajado los vidrios metálicos macizos  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}$  y  $Cu_{15}Pd_5$ .

**Fundición a alta presión en molde de cobre:** En esta técnica se producen diferentes tipos de piezas moldeadas, permite alcanzar tasas de solidificación alrededor de  $10^3$  °C/s. El material se funde y luego es expulsada por un embolo (movimiento hidráulico) hacia el molde, el líquido fundido solidifica cuando entra en contacto con el molde de cobre, cumpliendo los requisitos del proceso de solidificación rápida. Cabe mencionar que esta técnica permite producir aleaciones de mayores dimensiones que los otros procesos de solidificación rápida y por lo tanto es muy adecuada para producir metales amorfos. En esta técnica se destaca la producción de vidrios metálicos macizos Mg-Ni-Ln y La-Al-TM (TM = metales de transición).

**Colado por succión en molde de cobre:** Esta técnica es conocida también como "gota de fundición a presión", el metal es fundido por un electrodo o arco eléctrico y forzado a pasar al molde de cobre a través de un pequeño orificio por medio de un proceso de succión. El metal se solidifica rápidamente al entrar en contacto con dicho molde. En esta técnica se ha trabajado el vidrio metálico macizo  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ .

## 5.4 Propiedades

La estructura amorfa de los vidrios metálicos, les confiere divergencias de propiedades en comparación con sus homólogos de estructura cristalina, entre sus propiedades se resalta la dureza, resistencia mecánica y comportamiento frente a la corrosión, en cuanto a sus propiedades físicas se destacan la densidad y resistencia eléctrica.

### 5.4.1 Propiedades mecánicas

El punto de partida para describir el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos, es que estos tienen un comportamiento isotrópico, por su estructura aleatoria y desordenada, aunque pueden tenerse propiedades anisotrópicas presentes, debido a que bajo tratamientos se imprima un carácter direccional a la estructura.

Normalmente los vidrios metálicos exhiben alta **resistencia mecánica**, al no presentar dislocaciones en su estructura, por lo tanto son muy fuertes y muestran un alto límite elástico. La temperatura de transición vítrea no es el único factor atribuyente a la resistencia mecánica de estos materiales, pero se tiene que en general se presenta una disposición a aumentar la resistencia a medida que  $T_g$  aumenta.

Los vidrios metálicos presentan dos **mecanismos de deformación**, uno homogéneo y otro no homogéneo. La deformación homogénea se presenta a altas temperaturas donde muestran un flujo newtoniano, y no newtoniano dependiendo de la magnitud del esfuerzo aplicado. El no homogéneo se presenta a bajas temperaturas y consiste en un aumento de la resistencia por la disminución de la densidad, al disminuir la viscosidad en las bandas de cizalladura. Los vidrios metálicos presentan mayor deformación frente a una misma magnitud de fuerza que un material cristalino, debido a la estructura amorfa que los caracteriza.

Estos metales amorfos carecen de **ductilidad** dada la ausencia de dislocaciones, presentan deformación plástica prácticamente nula, es decir son rígidos y se rompen inesperadamente, por lo tanto son frágiles.

La ausencia de límites de granos en la estructura de los vidrios metálicos hace que estos no presenten un sitio de creación o de iniciación de grietas definido, lo que implica que la **resistencia a la fatiga** sea baja, debido a que dicha ausencia no frena el crecimiento de *bandas de cizalladura (grietas)*, no obstante presentan propagaciones de grietas similares a sus homólogos cristalinos. Sin embargo la resistencia a la fatiga no se ve afectada por el cambio de temperatura, lo que si sucede en la mayoría de los metales cristalinos, en los cuales la resistencia a la fatiga disminuye con el aumento de la temperatura.

En cuanto a la **resistencia al impacto**, para estos materiales se tiene que es alta, debido a que los átomos de su estructura se encuentran robustamente empaquetados y regresan fácilmente a su forma original después de un golpe, sin absorber parte de la energía, por no presentar fronteras de granos.

En la Tabla 5, se listan propiedades mecánicas para algunas aleaciones amorfas, donde  $\sigma_f$  es el esfuerzo de fractura, E el modulo de Young's y  $\nu$  el modulo de Poisson's.

| <b>Tabla 5. Propiedades mecánicas (Extraída de "Metallic Glass - American Society")</b> |                                                      |                                  |                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| <b>Aleación</b>                                                                         | <b><math>\sigma_f</math><br/>(Kg/mm<sup>2</sup>)</b> | <b>E<br/>(MN/cm<sup>2</sup>)</b> | <b><math>\nu</math></b> |
| Pd <sub>77</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>17</sub>                                       | 160                                                  | 10.29                            | 0.411                   |
| (Pd <sub>2</sub> Ni <sub>8</sub> ) <sub>80</sub> P <sub>20</sub>                        | 180                                                  | 10.58                            | 0.396                   |
| (Pt <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> P <sub>20</sub>                        | 190                                                  | 9.61                             | 0.421                   |
| Cu <sub>57</sub> Zr <sub>43</sub>                                                       | 200                                                  | 7.60                             | -----                   |
| Fe <sub>80</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>                                         | 310                                                  | 12.40                            | -----                   |
| Fe <sub>72</sub> Cr <sub>8</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>                         | 385                                                  | -----                            | -----                   |
| Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>                                                        | 370                                                  | 16.9                             | -----                   |

#### 5.4.2 Propiedades químicas

Los vidrios metálicos al ser producidos por rápido enfriamiento, se encuentran en un estado de alta energía, por lo que se espera que ellos muestren altas velocidades de corrosión, pero contradictoriamente su resistencia a la corrosión es superior que la de los materiales cristalinos de composición química similar.

Dicho comportamiento se atribuye a varios factores, entre ellos, la homogeneidad química, al ser producidos por métodos de rápida solidificación no se tiene el tiempo suficiente para que ocurra difusión en estado sólido y el soluto se divida. Además estas aleaciones no contienen ningún defecto cristalino, como limites de grano donde pueda precipitar alguna fase y actuar como celda galvánica para iniciar una corrosión localizada. Por último se tiene la formación de películas pasivas uniformes. Todo esto les confiere la estabilidad química mencionada anteriormente.

Dicho comportamiento frente a los fenómenos corrosivos, al igual que para los cristalinos depende principalmente de la composición química y el medio de exposición.

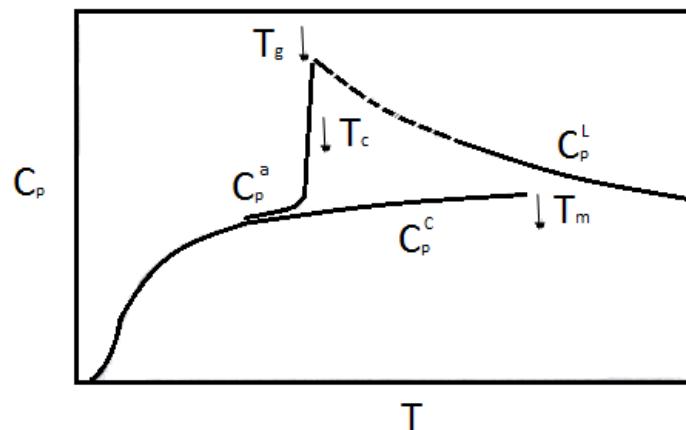
### 5.4.3 Comportamiento térmico

Los vidrios metálicos poseen una alta **estabilidad térmica**, dada por la presencia de la región del líquido subenfriado (ecuación 1), por lo tanto sus propiedades o características se mantienen estables con el cambio de temperatura.

La estabilidad térmica de las aleaciones amorfas varía extensamente con la composición, cuando son producidas por enfriamiento desde el estado líquido son más estables a  $t_m$  y generalmente la temperatura de cristalización se encuentra entre 40 y 60% del valor de  $t_m$ .

En cuanto al **calor específico** diremos que puede proveer información acerca de la relajación estructural de estos materiales. En la Figura 7, se encuentra la relación entre el calor específico ( $C_p$ ) de un sólido cristalino, uno amorfo y el líquido, se puede evidenciar claramente el incremento en  $C_p$  del vidrio durante el calentamiento, este cambio ( $\Delta C_p$ ) es la manifestación térmica de la transición vítrea, comportamiento típico de todo vidrio, en esta región el material comienza a ablandarse mecánicamente es decir ocurre un cambio en su viscosidad. Este es un fenómeno completamente cinético.

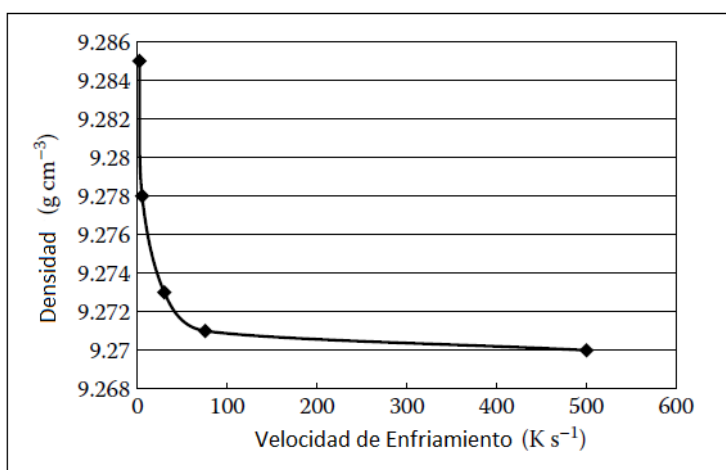
Por encima de la región de transición vítrea, el material es un líquido subenfriado metaestable respecto a la cristalización pero en equilibrio interno, debajo de esta región es un vidrio que no está en equilibrio, ambos materiales son amorfos. Como se ha citado anteriormente, la temperatura de transición vítrea no es un constante del material, es función de las condiciones experimentales. Todo lo contrario ocurre con el  $C_p$  del sólido cristalino, este no presenta un cambio abrupto mientras alcanza la temperatura de fusión.



**Figura 7.** Representación esquemática de la relación entre  $C_p$  de un sólido cristal,  $C_p$  de un sólido amorfo y  $C_p$  de un líquido. (Extraída de Metallic Glasses - American Society")

#### 5.4.4 Propiedades físicas

Los vidrios metálicos son menos **densos** que los sólidos cristalinos, para estos se obtienen reducciones de densidad entre 0.5 y 3%, este porcentaje de reducción depende del tipo de proceso de solidificación ya que al variar el proceso cambia la velocidad de enfriamiento y se modifica el volumen libre del material amorfo. En la Figura 8 se muestra el decremento de la densidad como función de la velocidad de enfriamiento para un vidrio metálico de  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ .

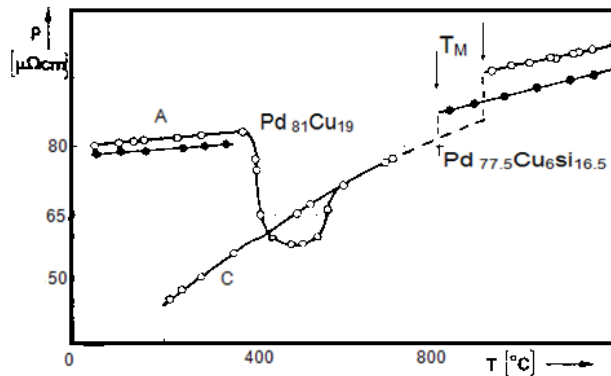


**Figura 8.** Densidad en función de la velocidad de enfriamiento para  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ .  
(Extraída del Bulk Metallic Glasses)

#### 5.4.5 Comportamiento eléctrico

La estructura desordenada de los vidrios metálicos hace que presenten mayor **resistencia eléctrica** que los sólidos cristalinos, ya que el desorden estructural impide el movimiento de los electrones, por lo que no son especialmente buenos conductores.

Para este tipo de materiales, se resalta su alta resistividad eléctrica y su pequeño coeficiente térmico de resistencia (TRC) que incluso puede ser negativo dependiendo el tipo de aleación, lo que es muy similar al comportamiento del estado líquido. Esto puede apreciarse en la Figura 9, donde se compara la resistividad eléctrica de las aleaciones  $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$  y  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  en estado vítreo, cristalino y líquido en función de la temperatura.

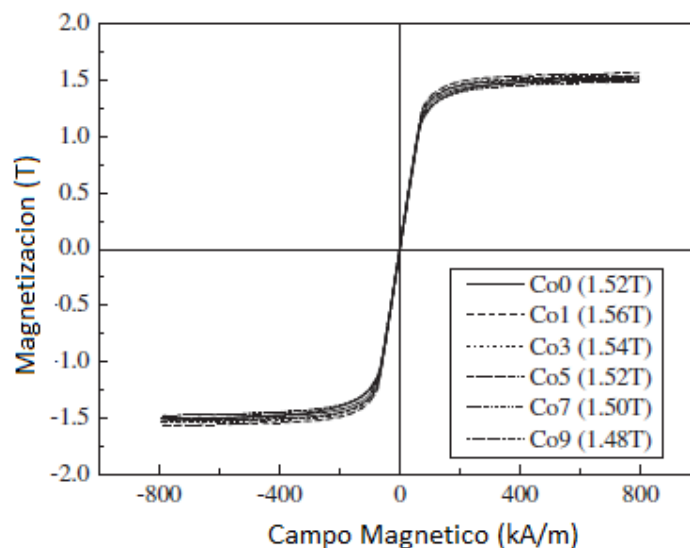


**Figura 9.** Resistividad eléctrica vs temperatura para la aleación  $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$  y  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  en estado vítreo, cristalino y líquido (Extraída de Metallic Glasses - American Society")

#### 5.4.6 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los vidrios metálicos son excelentes y de ellas depende la mayoría de sus aplicaciones. Dichas aleaciones, principalmente basadas en hierro, níquel y cobalto, son blandas magnéticamente, al no presentar límites de grano ni anisotropía cristalina de largo alcance, las paredes de los dominios se desplazan con facilidad, por lo tanto presentan baja coercitividad y alta magnetización de saturación.

La energía de anisotropía es prácticamente cero, presentan una alta permeabilidad, baja pérdida por histéresis y pérdidas por corrientes parásitas muy pequeñas, dado que su resistividad es alta. En la Figura 10 puede evidenciarse un ejemplo de este comportamiento para la aleación  $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{3.3}\text{P}_{8.7}\text{C}_7\text{B}_5\text{Co}_x$  donde se varía la cantidad de cobalto.



**Figura 10.** Curva de histéresis para la aleación  $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{3.3}\text{P}_{8.7}\text{C}_7\text{B}_5\text{Co}_x$ ,  $X = \frac{1}{4} 1, 3, 5, 7$  y  $9$ . (Extraída de Effects of alloying elements on glass formation, mechanical and soft-magnetic properties of Fe-based metallic glasses)

## 5.5 Aplicaciones

La estructura amorfa característica de estos materiales permite lograr una óptima combinación de propiedades, sobresaliendo frente a los metales metálicos tradicionales en diversas aplicaciones.

Dado que se comportan como materiales magnéticos blandos, encuentra aplicación en sensores magnéticos y transformadores de energía. En los sensores magnéticos se aprovechan sus propiedades de baja pérdida tanto como por histéresis como por corrientes parásitas y alta resistividad, empleándose cuando se requiere alta estabilidad de la resistividad frente al cambio de temperatura. La aleación empleada en esta aplicación ha sido el Metglas ( $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  Metglas 2605).

En cuanto a los transformadores de energía, los vidrios metálicos son aplicados en sus núcleos, remplazando las ferritas convencionales, gracias a sus bajas pérdidas y mayor eficiencia, como son magnéticamente isótropos no hay un eje preferencial de imanación, por lo cual se requiere menor cantidad de energía para cambiar la dirección (menores pérdidas energéticas por imanación-desimanación). La aleación empleada en esta aplicación ha sido Fe-B-Si.

La aplicación de los vidrios metálicos también incluye el campo de los dispositivos electrónicos, utilizados en carcasa de celulares y carcasas de computadores portátiles por su gran relación resistencia/peso, su alto módulo de elasticidad, y su gran resistencia al impacto. Incluso formaran parte de los dispositivos de la marca Apple, recientemente esta firma ha adquirió las patentes de una aleación desarrollada por la empresa Liquid Metals technologies (2010), después de dejarse cautivar por sus excelentes características, mayor resistencia a la deformación que los materiales convencionales, excelente resistente a la corrosión y rayados, también su alta conductividad eléctrica y térmica.

Están presentes además en el campo de la joyería, destacándose por su alta dureza, resistencia a los rasguños, excelente acabado, resistencia a la corrosión y alta capacidad de procesamiento, lo que reduce costos de acabado final.

Los vidrios metálicos son aplicados en piezas de automóviles y alas de aviones remplazando incluso el uso del titanio, debido a que combinan resistencia, fuerza y son ligeros, además de su resistencia al desgaste mecánico y a la corrosión.

Estos materiales abarcan también elementos deportivos, por ejemplo palos de golf y raquetas de tenis, en ellos se aprovecha la alta resistencia frente a la deformación permanente, su alta capacidad de transferencia de energía, toda la energía se refleja directamente en la pelota generando un golpe con mayor potencia y precisión, además de su densidad intermedia en comparación con el titanio y el acero que son los metales convencionalmente utilizados en la fabricación de estos elementos.

Encuentran aplicación también como biomateriales, son usados en implantes óseos, como implantes espinales, tornillos y placas para fijar fracturas, reemplazando en ocasiones el uso del titanio, por su alta relación resistencia/peso, flexibilidad, durabilidad y biocompatibilidad.

## **5.6 Aleaciones de trabajo**

La materia prima en la fabricación de vidrios metálicos son las aleación de partida, en este caso denominadas aleaciones de trabajo, para esta investigación se seleccionaron aleaciones binarias de aluminio (ver sección 6.3), estas abarcan un gran campo de aplicación dadas sus propiedades.

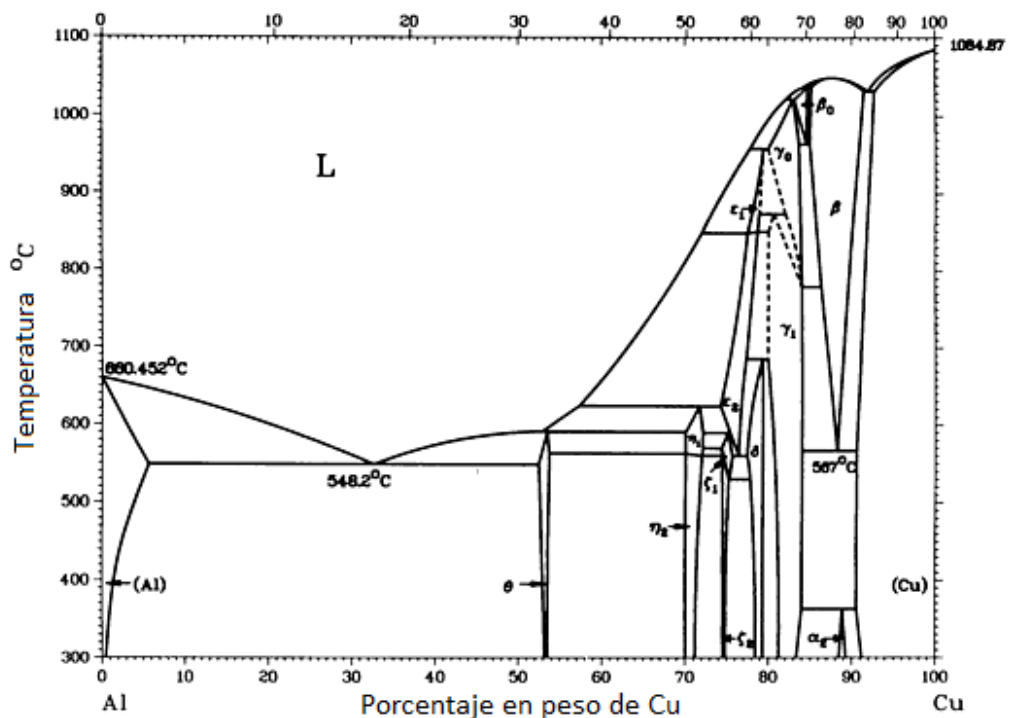
### **5.6.1 Aleaciones aluminio cobre**

Corresponden a la serie 2000 de las aleaciones de aluminio, en ellas se adiciona cobre al aluminio para incrementar la dureza, resistencia y maquinabilidad pero manteniendo la ligereza del aluminio, generalmente tienden a ser frágiles, debido a la formación de compuestos intermetálicos.

Esta serie de aleaciones presentan alta resistencia mecánica, buena resistencia al calor, menor resistencia a los agentes atmosféricos que las aleaciones sin cobre y baja soldabilidad, para mejorar las propiedades mecánicas se realiza tratamiento térmico de solubilidad.

Encuentran aplicación en piezas de alta resistencia, generalmente en forma de barras para mecanizar o para forjar, además en suspensión y ruedas de camiones. Se conocen también como Cobral. A nivel industrial las aleaciones mas empleadas son las que contiene entre un 4 y 6% de cobre, puesto que son las de mejor comportamiento frente a tratamientos térmicos de endurecimiento.

El diagrama de fases para aleaciones aluminio cobre aparece en la Figura 11, allí se evidencia la formación de un eutéctico a una temperatura de 547° C y una composición del 33% de cobre. En este punto están en equilibrio dos fases, una solución solida de aluminio (fase  $\alpha$ ) que cristaliza en una estructura FCC y un compuesto intermetálico denominado aluminuro de cobre ( $\text{CuAl}_2$ ) de estructura cristalina tetragonal centrada. La solubilidad del cobre en la fase  $\alpha$  varía con la temperatura, su valor máximo es de 5,7% a la temperatura eutéctica y se reduce a valores entre 0,1 - 0,2% a 250° C



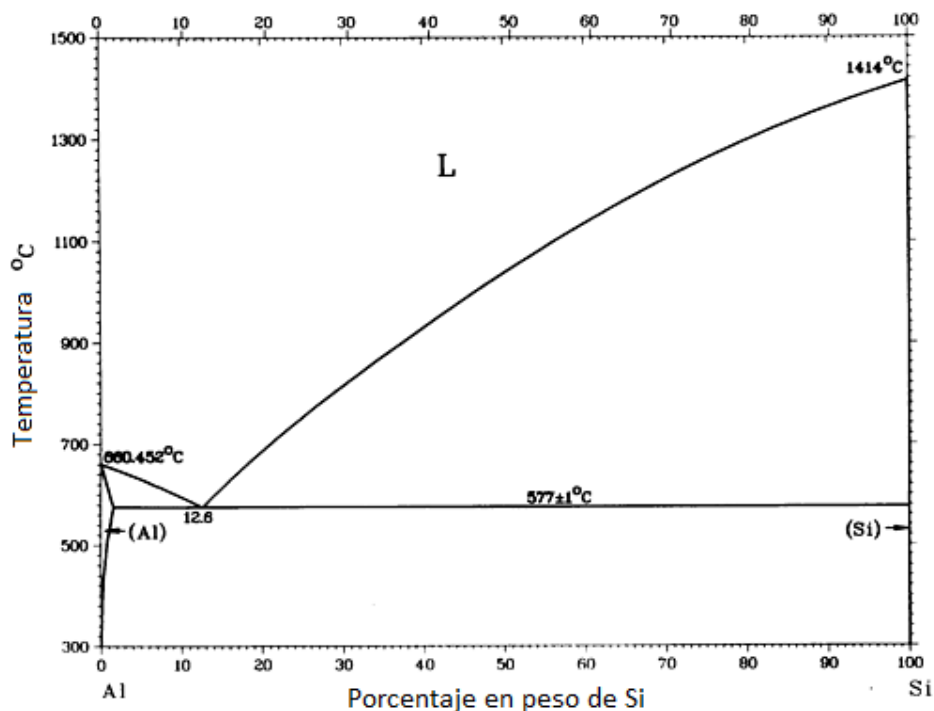
**Figura 11.** Diagrama de fase Al-Cu (Extraída de Asm Metals Handbook Volume 3 - Alloy phase diagrams)

### 5.6.2 Aleaciones aluminio silicio

Corresponden a las aleaciones de la serie 4000, donde se adiciona silicio para dar mayor resistencia al aluminio y aumentar su fluidez, presentan buenas propiedades de moldeo, soldabilidad y resistencia a la corrosión, para mejorar la resistencia y choque térmico se realiza tratamiento térmico con precipitación a alta temperatura. La aleaciones AlSi-12, (12.5% Si) presenta gran capacidad de forjado y bajo coeficiente de expansión térmica.

Este tipo de aleaciones encuentra aplicación generalmente en pistones de motores, turbinas de aviación, producción de piezas industriales y automotrices de formas complejas con paredes delgadas.

El silicio forma un eutéctico con el aluminio, el diagrama para esta aleación se muestra en la Figura 12, en él están presentes la fase  $\alpha$  que es una solución sólida de aluminio, y la fase eutéctica que está formada por precipitados de silicio. La temperatura eutéctica es 577° C, que corresponde a una concentración del 12,6% de Silicio. La solubilidad del silicio en el aluminio es prácticamente nula a bajas temperaturas y de 1,65% a la temperatura eutéctica.



**Figura 12.** Diagrama de fase Al-Si (Extraída de Asm Metals Handbook Volume 3 - Alloy phase diagrams)

## 5.7 Técnicas de caracterización

Los vidrios metálicos se pueden caracterizar a través de diferentes técnicas de acuerdo a los requerimientos, en este caso para dar cumplimiento a los objetivos planteados se realizara: difracción de rayos X (DRX) para evaluar la estructura del material, calorimetría diferencial de barrido (DSC) que permite cuantificar la estabilidad térmica, microscopia óptica para determinar la apariencia general, a través de microscopia electrónica de barrido (MEB) se evaluara la morfología y mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) se determina la composición química final.

Al analizar materiales cristalinos por DRX se producen espectros de difracción claros y precisos, lo que indica una orientación definida de los átomos, mientras que para sólidos amorfos se dan espectros indefinidos, lo que indica una distribución desorganizada, en casos algunos casos se evidencia un arreglo parcial, según sea el alcance del ordenamiento. Por lo tanto para esta investigación resulta necesario el uso de DRX para evaluar el material obtenido, ya que de esta forma se identifica el grado de amorficidad inducido.

El análisis DSC se fundamenta en la medición del flujo de calor que se suministra a una muestra para que se caliente a una velocidad determinada. Esta técnica permite analizar las transiciones térmicas de un material (fusión, cristalización y transición vítrea), dado que cada una de ellas tiene su propia

señal térmica. La cristalización necesita energía por lo que su señal es endotérmica y la transición vítrea libera energía, es exotérmica. A través de una curva DSC se puede identificar en un material una fase amorfa por la presencia de una región de transición vítrea, en el caso de materiales cristalinos únicamente se evidencian cambios de fase y la fusión.

En microscopia electrónica (MED) se recorre la muestra con un haz muy concentrado de electrones, a lo largo del recorrido se tienen imágenes de la superficie de la muestra las cuales brindan información sobre la composición y estructura, por lo tanto es una herramienta idónea en este estudio para caracterizar las cintas metálicas además de permitir analizar la morfología del material. El EDS se usa en conjunto con el microscopio electrónico y permite determinar la composición química de áreas puntuales (microanálisis) por interacción entre la radiación electromagnética y la muestra, lo que resulta apropiado para las cintas por tratarse de una muestra homogénea.

## **6. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Para aplicar el método de solidificación sobre disco rotatorio fue necesario diseñar y construir un sistema que permitiera aplicar a las aleaciones de trabajo esta técnica, considerando cada uno de los parámetros fundamentales del proceso. Una vez acoplado el sistema se selecciono las aleaciones de trabajo de acuerdo a los criterios de formación vítrea y las cualidades del equipo, se prepararon dichas aleaciones y se continuo con la producción del material, por ultimo fueron aplicadas técnicas de caracterización para evaluar su estructura y propiedades.

### **6.1 Construcción del equipo de solidificación sobre disco rotatorio**

El equipo de solidificación sobre disco rotatorio en general cuenta con un sistema de fusión, un sistema de enfriamiento y un sistema de atmosfera controlada. En este trabajo los sistemas fueron contruidos de forma independiente y en el orden que se describe a continuación.

#### **6.1.1 Sistema de fusión**

Habitualmente se emplea para el sistema de fusión una bobina de inducción electromagnética, porque los tiempos invertidos en el calentamiento de la muestra son mínimos y se facilita el proceso, este mecanismo resulta altamente costoso y de difícil adquisición, por lo que en este caso el sistema de fusión consta de un horno de resistencias, en el cual una estructura cerámica hueca permite alojar las resistencias y mantenerlas en su posición durante el calentamiento, seguido a dicha estructura se tiene manta de fibra cerámica que garantiza el aislamiento térmico y todo esto se encuentra contenido en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable con dos tapas, que le da rigidez y facilita su movimiento. Este sistema de fusión construido permite alcanzar una temperatura máxima de 950° C en aproximadamente 15 minutos y tiene una capacidad de 12 a 15 gramos.

La estructura cerámica fue fabricada en cemento refractario, Concrax 1500-3 clase D, cuya temperatura máxima de servicio es de 1540° C, el proceso seguido para su fabricación fue pasar el cemento por el tamiz numero 20 (tamaño máximo de partícula 0.850 mm), mezclarlo con agua en una proporción de 1 a 3, verterlo en un molde previamente fabricado con tubos y mangueras plásticas que da la forma deseada a la estructura (cilindro hueco con ranuras en su interior). Después de llenado, el molde se deja secar a temperatura ambiente aproximadamente por 12 horas, pasado este tiempo y estando la pieza más seca se llevo a un horno de recirculación de aire (Termolab D53) a una temperatura de 80° C por aproximadamente 72 horas. Terminado este proceso el molde se encuentra totalmente seco y para extraer la pieza se llevo a un horno convencional (Terrigeno D-8) hasta 1000° C, con un incremento gradual para no afectar el material cerámico, de esta forma por combustión se elimina el molde y queda únicamente la estructura.

Una vez construida la estructura refractaria, se introdujo en ella las resistencias, fabricadas de alambre de Kanthal Calibre 21, con un diámetro exterior de las espiras de 7 mm y una longitud total de 100 cm. Seguida a la estructura refractaria se dispuso una capa de 3 cm de manta de fibra cerámica tipo Z, la cual tiene una densidad de  $128 \text{ Kg/m}^3$  y su temperatura máxima de servicio es de  $1427^\circ \text{C}$ . Todo este sistema, se introdujo en un cilindro de acero inoxidable de 12 cm de alto por 12 cm de diámetro, construido por soldadura de una lámina rolada.

Un elemento obligatorio en todo proceso de fusión es el crisol, se selecciono el cuarzo por su resistencia térmica y química además de su disponibilidad. Para su fabricación se utilizo un tubo de cuarzo de 20 cm de largo por 12 mm de diámetro, el cual se sello en un extremo, en el taller de soplado de vidrio de la Universidad del Valle. Posteriormente en el fondo se le realizo una perforación de alrededor de 0.8 mm que actuó como boquilla, la cual se hizo con un mototool (generalmente se emplea entre 0.05 y 1.25 mm).

Para causar la proyección del metal fundido desde el crisol hacia el disco se debe emplear la presión de un gas inerte, en este caso se uso nitrógeno, para ello se realizo una conexión entre el cilindro del gas y el crisol. La naturaleza del gas se seleccionó por criterios económicos.

Para el control del sistema de fusión, se adapto un dispositivo constituido por un relé de estado sólido, un controlador de temperatura KT4 y una termocupla tipo K. Todo esto se dispuso en una caja metálica conectado directamente al horno pero aislado de forma que permite la programación y lectura de la temperatura durante el proceso.



**Figura 13.** Sistema de fusión construido

### **6.1.2 Sistema de enfriamiento**

Como se ha indicado anteriormente el sistema de enfriamiento, generalmente consiste en un disco metálico girando a altas revoluciones, en este caso el sistema es similar aunque cuenta con una característica adicional que es la refrigeración del disco con nitrógeno líquido.

Se optó por utilizar un disco de cobre por su elevada conductividad térmica  $400 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , además de que es el material más ampliamente usado en esta sección. Para la construcción de este disco, se emplearon dos laminas de cobre con una pureza del 99.99% y dimensiones 12 por 25 cm y un espesor de 1 cm, estas fueron soldadas a tope y en posición (1G) por el procedimiento de soldadura por fricción- agitación (SFA), a 1120 rpm, una velocidad de avance de 3,42 pulg/min y una inclinación de un grado, empleando la fresadora del laboratorio de procesos de manufactura de la Universidad Autónoma de Occidente. Con el fin de dar la forma cilíndrica, la pieza se mecanizó en el torno del taller de maquinas de la Escuela de Ingeniería Mecánica en la Universidad del Valle.

Finalmente se obtuvo un disco de cobre de 24 cm de diámetro y 1 cm de espesor, el diámetro está cercano a lo reportado por la literatura (25 cm) y el espesor obedece a la disponibilidad del material porque generalmente se emplean espesores mucho más amplios. Dicho disco, se instaló en un motor de  $1 \frac{1}{2}$  HP y 3500 rpm. El sistema alcanza una velocidad angular ( $\omega$ ) de 366.52 rad/s y una velocidad tangencial ( $V_t$ ) de 43.98 m/s. Las características del motor fueron seleccionadas en función de la velocidad tangencial reportada en la literatura, generalmente se emplea 26,6 o 46,5 m/s.

Para refrigerar el disco se implementó un sistema sencillo, constituido por un recipiente plástico aislante, una válvula de acero inoxidable y una manguera resistente a bajas temperaturas, en este se almacenaba y suministraba nitrógeno líquido por acción de la válvula en el momento y cantidad requerida.

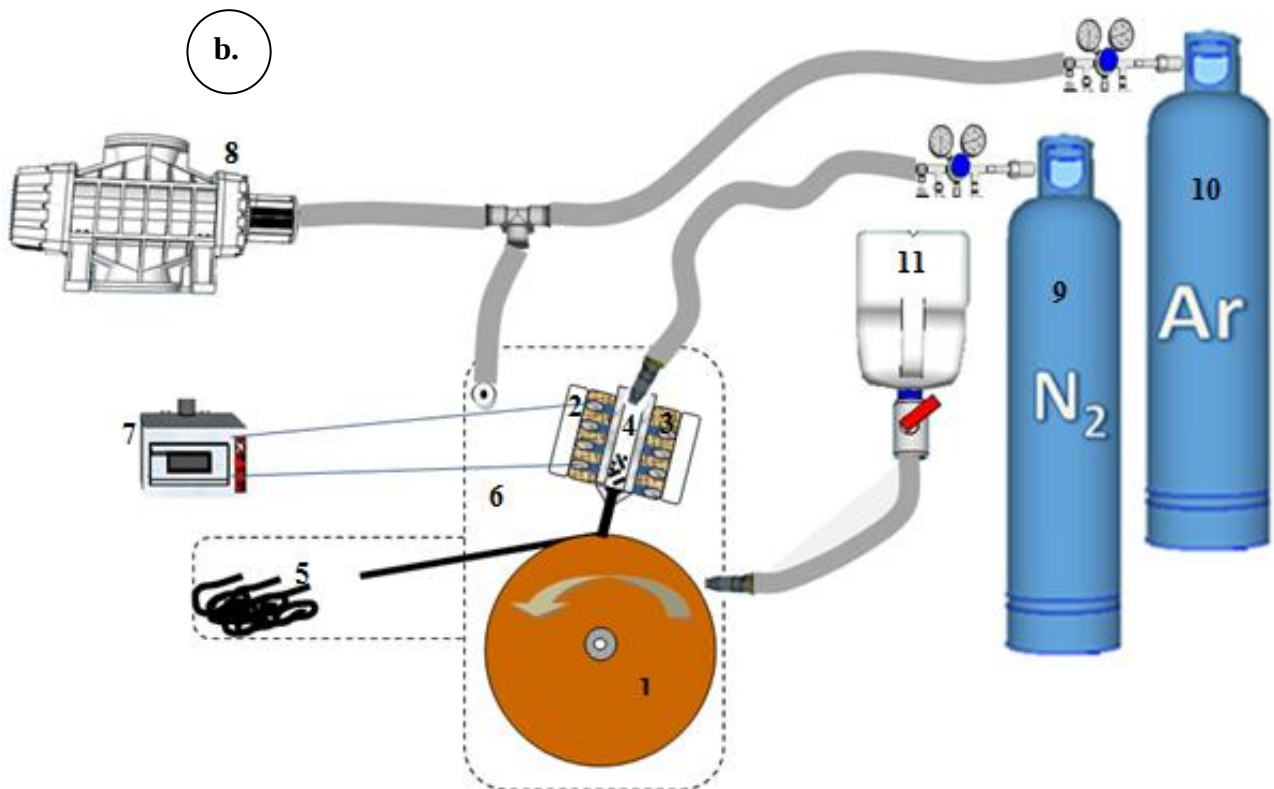
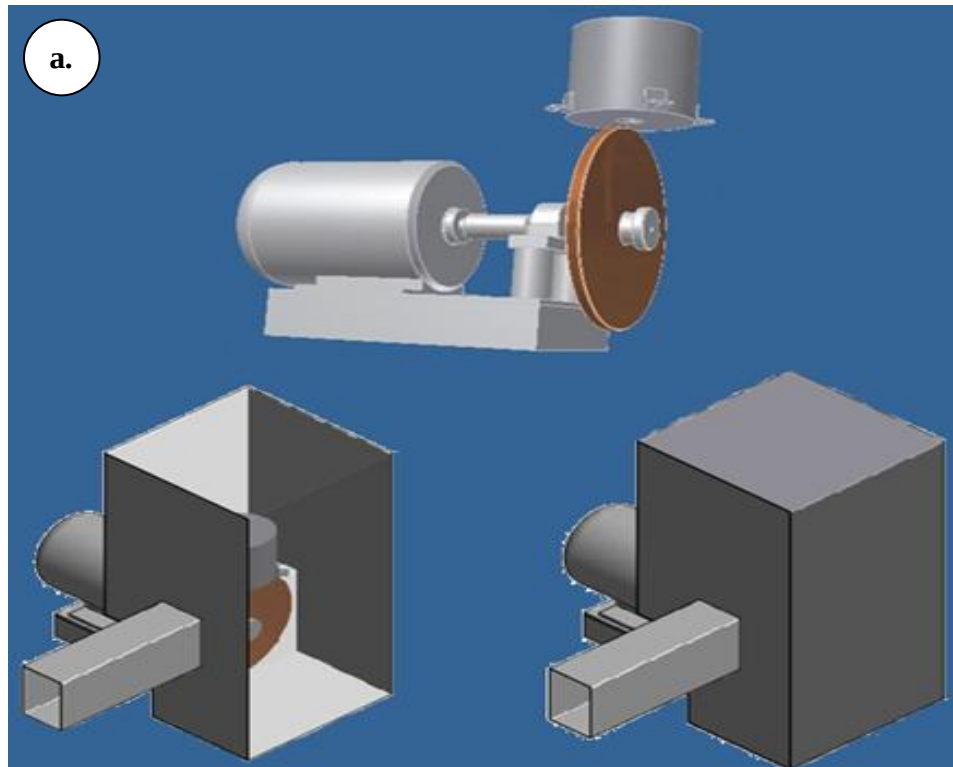
### **6.1.3 Sistema contenedor y de atmosfera controlada**

Para aislar todo el sistema del medio, se construyó una cámara en polimetilmetacrilato (PMMA o acrílico) con perfiles metálicos en los que se incorporan las láminas y se aprisionan con un empaque (caucho), creando cierto grado de hermeticidad, esto facilita el ensamble y desmontaje de la cámara en cualquier momento. Este diseño además incluye un accesorio en forma de paralelepípedo donde se alojan las cintas producidas.

En cuanto al sistema de atmosfera controlada, se tiene una conexión directa de la cámara a una bomba de vacío GAST DOA-P704-AA, la cual se emplea para succionar el aire contenido en la cámara antes de iniciar el proceso (ejerciendo un vacío positivo parcial a una presión de 2 Bar). También existe una conexión a un cilindro de gas argón que se inyecta a la cámara para tener una atmosfera inerte después de realizar el vacío y durante el resto del proceso.

En la

Figura 14 se expone una representación del equipo de solidificación sobre disco rotatorio construido para el presente proyecto. En la sección a) se aprecia el acople de los sistemas de fusión y enfriamiento con la cámara, en la sección b) se tiene la representación esquemática de todos los componentes de cada sistema.



**Figura 14.** Equipo de solidificación sobre disco rotatorio construido a). Modelo 3D  
b).Esquema completo del sistema empleado

En la Tabla 6, se especifica cada una de las partes rotuladas en la figura 14b.

| <b>Tabla 6. Secciones del equipo - Figura 14 b.</b> |                               |    |                                                 |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|----|-------------------------------------------------|
| 1                                                   | Disco de Cobre                | 7  | Controlador de Temperatura                      |
| 2                                                   | Manta cerámica- Horno         | 8  | Bomba de vacio                                  |
| 3                                                   | Resistencias y Concrax -Horno | 9  | Sistema de inyección N <sub>2</sub> gaseoso     |
| 4                                                   | Crisol de cuarzo              | 10 | Sistema de suministro de Ar                     |
| 5                                                   | Cintas producidas             | 11 | Sistema de refrigeración N <sub>2</sub> liquido |
| 6                                                   | Cámara de Acrílico            |    |                                                 |

## 6.2 Pruebas preliminares

Con el propósito de verificar el correcto funcionamiento del equipo de solidificación sobre disco rotatorio, una vez finalizada su construcción, se realizaron unas pruebas preliminares. Estas consistieron en introducir al equipo pequeñas fracciones de materiales metálicos y observar la calidad, cantidad y forma del producto final (cintas). Para estas pruebas no se ensambló la cámara, es decir se realizaron expuestas al medio.

Inicialmente se efectuaron pruebas con láminas muy pequeñas de Zinc, estas se introdujeron al interior del crisol, se encendió el horno programando una temperatura de 750° C, y el flujo de gas empleado fue de 5 Cfh, la distancia entre el horno y el disco fue de 1 cm, cerca a los 730° C se presentó la proyección del material sobre el disco y produjeron las cintas. Estas presentaban una apariencia un poco rugosa y prácticamente todas tenían un tamaño similar (entre 30 y 35 cm de longitud), su tonalidad era bastante grisácea indicando oxidación pero en general se cumplió con el objetivo inicial de producir cintas metálicas con el sistema diseñado.

Posteriormente se realizaron pruebas con pequeños trozos de aluminio reciclado, estos se introdujeron al interior del crisol, se encendió el horno programando una temperatura de 850° C, y el flujo de gas empleado fue de 5 Cfh, la distancia entre el horno y el disco fue de 1 cm, cerca a los 800° C se presentó la proyección de una parte del material, a 830° C se proyectó el material remanente. En este caso se apreció que las cintas eran mucho más rígidas, la tonalidad se tornó plateada y se obtuvieron longitudes cercanas a los 30 cm.

Estos procedimientos fueron realizados en diferentes ocasiones con el fin de garantizar la reproducibilidad del experimento y la homogeneidad en los resultados para posteriormente centrarse en la producción de cintas metálicas amorfas.



**Figura 15.** Imágenes de cintas producidas durante las pruebas preliminares  
**a).** Aluminio **b).** Zinc

### 6.3 Producción de aleaciones de trabajo

Para obtener un metal amorfo es indispensable seleccionar una aleación de composición química adecuada, que cumpla los parámetros de Inoue y presente habilidad de formación vítrea, durante su obtención se debe garantizar homogeneidad en la composición química.

#### 6.3.1 Selección del tipo de aleación

Partiendo de los requisitos para formar vidrios metálicos relacionados con la limitación de composiciones, el tipo de calentamiento, es decir las temperaturas que se alcanzan en el horno de resistencias, la facilidad adquisición de elementos con alto grado de pureza, se selecciono los elementos Aluminio, Cobre y Silicio para formar las aleaciones de trabajo (sus características generales se exponen en la Tabla 7), ambas aleaciones corresponden a eutécticos poco profundos.

| Tabla 7. Características de elementos y aleaciones seleccionados |                                       |       |                                 |                            |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------|---------------------------------|----------------------------|
| Elementos                                                        |                                       | Grupo | Radio Atómico (Å)               | Tipo                       |
|                                                                  | Al                                    | IIIA  | 1,43                            | Metal                      |
|                                                                  | Cu                                    | IB    | 1,28                            | Metal de transición        |
|                                                                  | Si                                    | IVA   | 1,18                            | Metaloide                  |
| Aleaciones                                                       |                                       |       | Diferencia de Radio Atómico (%) | Tipo                       |
|                                                                  | Al <sub>67</sub> Cu <sub>33</sub>     |       | 10.48                           | Metal –Metal de transición |
|                                                                  | Al <sub>87.4</sub> Si <sub>12.6</sub> |       | 17.48                           | Metal– metaloide           |

### 6.3.2 Preparación de las aleaciones

Para preparar las aleaciones seleccionadas se empleo aluminio y cobre en lingote de pureza comercial (la composición química se reporta en la Tabla 8), los cuales fueron seccionados en pequeños trozos con ayuda de una segueta automática y una cortadora manual. El silicio que inicialmente era una roca grande (pureza del 100%) fue triturado en la trituradora de mandíbulas Massco Crusher C-2, de la escuela de Ingeniería de Materiales.

| <b>Tabla 8. Composición química de materias prima</b> |          |              |          |
|-------------------------------------------------------|----------|--------------|----------|
| <b>Aluminio</b>                                       |          | <b>Cobre</b> |          |
| Elemento                                              | Cantidad | Elemento     | Cantidad |
| Al                                                    | 99.8061  | Cu           | 99.980   |
| Si                                                    | 0.04701  | Pb           | <0.0015  |
| Fe                                                    | 0.12027  | Zn           | <0.0025  |
| Cu                                                    | 0.00026  | Fe           | 0.0029   |
| Mn                                                    | 0.00103  | Ni           | <0.0015  |
| Mg                                                    | 0.00007  | As           | <0.0035  |
| Zn                                                    | 0.00030  | Bi           | 0.0047   |
| Ti                                                    | 0.00429  | Sb           | 0.0015   |
| Cr                                                    | <0.00013 | Te           | <0.0020  |
| Ni                                                    | 0.00231  | Al           | <0.0050  |
| Pb                                                    | 0.00041  | Sn           | 0.0023   |
| Sn                                                    | 0.00078  | p            | <0.0010  |
| Na                                                    | 0.00082  | S            | 0.0024   |
| Ca                                                    | 0.00007  | Si           | <0.0015  |
| B                                                     | 0.00021  | Cr           | <0.0010  |
| Bi                                                    | <0.00020 | Mn           | <0.0050  |
| Zr                                                    | 0.00117  |              |          |
| V                                                     | 0.00280  |              |          |
| Be                                                    | 0.00001  |              |          |
| Cd                                                    | <0.00036 |              |          |
| Ga                                                    | 0.01323  |              |          |
| Li                                                    | <0.00001 |              |          |
| As                                                    | <0.00039 |              |          |

El procedimiento seguido para la obtención de la **aleación  $Al_{67}Cu_{33}$** , consistió en depositar trozos de los dos elementos en las proporciones indicadas, estimadas mediante una balanza digital, en el interior de un crisol de carburo de silicio, el cual se sello con ayuda de una adaptación en ladrillo refractario, este fue puesto en un horno de resistencias Terrigeno D-8, adicionalmente se introdujo un dispositivo constituido de un tubo cerámico, un tubo de acero inoxidable y una conexión por mangueras a un cilindro de nitrógeno gaseoso, con el fin de poder agitar durante la fusión de los materiales e inyectar nitrógeno para tener un control de la atmosfera circundante. Esto se llevo hasta una temperatura de 850° C y se aplico un flujo de nitrógeno de 5 Cfh, a esta temperatura se realizo la

agitación de la mezcla por 20 minutos de forma constante, para finalizar se realizó un recocido con el propósito de garantizar mayor homogeneidad en la aleación, para lo cual se descendió la temperatura a 600° C y se sostuvo por espacio de dos horas, por último a temperatura ambiente se extrajo del crisol el bloque de aleación producido.

Un proceso similar se siguió para la producción de la **aleación  $Al_{87.4}Si_{12.6}$** , las secciones de aluminio fueron depositadas en el crisol de carburo de silicio, que luego fue llevado al horno a una temperatura de 800° C, con ayuda de la lanza cerámica se agito y verifico la fluidez del fundido, luego se adiciono la cantidad de silicio pesada previamente y se agito rápidamente con la lanza. Se dejo enfriar en el interior del horno y por último se extrajo del crisol el bloque de la aleación preparada.

### **6.3.3 Caracterización de las aleaciones**

Se ha expuesto que la composición química de las aleaciones empleadas en la formación de vidrios metálicos es un parámetro importante y significativamente influyente, por lo que resulta idóneo verificar la composición química de las aleaciones preparadas, para esto se realizó un análisis por absorción atómica empleando el espectrómetro de absorción atómica Varían Spectra 220 FS, en la compañía PM. Group S.A. El ensayo consistió en realizar un ataque con ácidos oxidantes fuertes concentrados, como HF, HCl y HNO<sub>3</sub>, presentando disolución total de las muestras.

Adicionalmente se realizó una evaluación microestructural, para ello se tomó un fragmento de las aleaciones, el cual se embebió en baquelita para su fácil manipulación y se les realizó una preparación superficial empleando papel abrasivo desde 320 hasta 1200, posteriormente se realizó el pulido fino con alúmina de 1 y 0.3 micras. Para el ataque químico se utilizó reactivo de Keller's. La observación microestructural se realizó con el microscopio óptico Olympus GX41F y se tomaron microfotografías a 50X, 100X, 200X y 500X.

## **6.4 Obtención de vidrios metálicos**

Para garantizar la validez del proceso y obtener un análisis objetivo con deducciones válidas, se aplicó un diseño de experimentos a la producción de material en el equipo construido. Después de establecer las condiciones del diseño se inició la fabricación de cintas metálicas.

### **6.4.1 Diseño experimental**

A través del diseño de experimentos se pretende estudiar el grado de amorficidad de las cintas producidas para las aleaciones base AlCu y AlSi, en función de la composición química y el sistema de enfriamiento empleado, para lo cual se utilizó la metodología descrita a continuación:

**Unidad experimental:** Lingote de las aleaciones  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  y  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$  preparadas por fundición de acuerdo a lo establecido en la sección 6.3.2, se tiene homogeneidad por la forma de obtención. Para aplicar los tratamientos se usó una cantidad de 10 gramos de cada muestra.

**Factores de estudio y niveles:**

- Composición química de la aleación de trabajo:  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  y  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$
- Sistema de refrigeración: aplicando refrigeración, sin refrigeración.

**Tratamientos:** Se requiere aplicar cuatro tratamientos de acuerdo a la combinación de factores y niveles:

| Tratamiento | Composición química                | Sistema de refrigeración |
|-------------|------------------------------------|--------------------------|
| 1           | $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$     | Con refrigeración        |
| 2           | $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$     | Sin refrigeración        |
| 3           | $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$ | Con refrigeración        |
| 4           | $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$ | Sin refrigeración        |

Cada tratamiento se realizó una sola vez debido a los costos de los ensayos que determinan el grado de amorficidad.

**Variable de respuesta:** Grado de amorficidad (%), es una medida de la proporción de fase amorfa formada en el material producido.

**Diseño:** El modelo a aplicar para este experimento es un diseño completamente al azar con estructura factorial  $2^2$ . El modelo estadístico para este diseño se expone en la ecuación 7.

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad (7)$$

$$i = 1, 2 \quad j = 1, 2$$

Donde:

|                      |                                                                                                  |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $y_{ij}$             | Es el grado de amorficidad (%)                                                                   |
| $\mu$                | Parámetro de centralidad o efecto medio general                                                  |
| $\alpha_i$           | Efecto del i-ésimo nivel del factor composición química                                          |
| $\beta_j$            | Efecto del j-ésimo nivel del factor sistema de refrigeración                                     |
| $(\alpha\beta)_{ij}$ | Efecto debido a la interacción entre los factores composición química y sistema de refrigeración |
| $\varepsilon_{ij}$   | Efecto debido al error experimental                                                              |

Las hipótesis asociadas al experimento factorial  $2^2$  son:

**A. Hipótesis de interacción:** la primera que se debe probar.

**Hipótesis Nula:**  $H_0: (\alpha\beta)_{ij} = 0$ , no hay interacción entre la composición química y el sistema de refrigeración

**Hipótesis Alternativa:**  $H_a: (\alpha\beta)_{ij} \neq 0$ , hay interacción entre la composición química y el sistema de refrigeración

**B. Hipótesis de efectos principales:** Solo se prueban si la hipótesis de interacción no ha sido rechazada.

**Hipótesis nula:**  $H_0: (\alpha)_i = 0$ , no hay efecto del factor composición química en el grado de amorficidad

**Hipótesis alternativa:**  $H_a: (\alpha)_i \neq 0$ , hay efecto del factor composición química en el grado de amorficidad

**Hipótesis nula:**  $H_0: (\beta)_j = 0$ , no hay efecto del factor sistema de refrigeración en el grado de amorficidad

**Hipótesis alternativa:**  $H_a: (\beta)_j \neq 0$ , hay efecto del factor sistema de refrigeración en el grado de amorficidad

Establecido el diseño experimental se continuó con la producción de las cintas metálicas a partir de las aleaciones de trabajo.

#### 6.4.2 Producción de cintas de $Al_{67}Cu_{33}$ y $Al_{87.4}Si_{12.6}$ sin refrigeración

Inicialmente se realizó una preparación en la superficie del disco del equipo, para ello se efectuó un pulido con papel abrasivo 180, 400, 600 y 1200, las lijas se ponen en contacto con el disco mientras este se encuentra girando.

Luego se depositó fragmentos de la aleación de trabajo para cada caso, en el interior del crisol de cuarzo, se realizó la conexión de este al cilindro de nitrógeno, se verificaron las condiciones de operación: posición y conexión correcta de los sistemas y posteriormente se selló el equipo. Seguidamente se encendió la bomba de vacío por espacio de seis minutos, pasado esto se apagó la bomba y enciende el motor eléctrico, el horno y se abren las válvulas que controlan el flujo de los gases ( $Ar$  y  $N_2$ ), el proceso se mantuvo en estas condiciones hasta alcanzar una temperatura de  $750^\circ C$ , donde se apagan los equipos, se destapa la cámara y extrae el material producido.

En el caso de la aleación  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  se observa que la proyección de material inicia cerca a los  $618^\circ\text{C}$ , para la aleación  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$  esto ocurre alrededor de los  $700^\circ\text{C}$ . En general transcurren entre 25 y 30 minutos desde que se enciende el equipo hasta el final del proceso. La temperatura del disco al final del proceso es en promedio es de  $26^\circ\text{C}$ , esta se determinó con un termómetro infrarojo E.B.C. 94926.

#### **6.4.3 Producción de cintas de $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$ y $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$ con refrigeración**

Igual que en el procedimiento sin refrigeración, se inicia con una preparación de la superficie del disco de cobre. El siguiente paso fue disponer secciones de las aleaciones de trabajo para cada caso en el interior del crisol de cuarzo y efectuar la conexión de este al resto del equipo, se verifican las condiciones de operación y sella la cámara. Se aplicó vacío igualmente por espacio de 6 minutos, y seguido a esto se tiene el suministro de nitrógeno líquido, se vierte 2 litros de este sobre la superficie del disco de cobre. Realizado esto, se encienden el motor, el horno y se abre únicamente la válvula que suministra nitrógeno gaseoso al sistema, (el sistema de argón no se empleó en este caso dado que el nitrógeno líquido al entrar en contacto con el disco generaba una atmósfera inerte en el interior de la cámara).

El proceso se mantuvo en estas condiciones hasta alcanzar una temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , donde se apagan los equipos, se destapa la cámara y extrae el material producido. Para la aleación  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{33}$  se observó que la proyección de material inicia cerca a los  $550^\circ\text{C}$ , para la aleación  $\text{Al}_{87.4}\text{Si}_{12.6}$  esto ocurre alrededor de los  $600^\circ\text{C}$ . Desde que se encienden los sistemas hasta el final del proceso transcurre aproximadamente 25 minutos. La temperatura del disco al final del proceso es en promedio de  $10^\circ\text{C}$ , esta se determinó con un termómetro infrarojo E.B.C. 94926.

### **6.5 Caracterización del material obtenido**

Una vez producidas las cintas metálicas es necesario evaluar su comportamiento y determinar sus propiedades, en el presente trabajo se evalúa la estructura, morfología y composición química.

#### **6.5.1 Evaluación estructural**

Se efectuó análisis por difracción de rayos x (DRX), dada la geometría del material para practicar este ensayo fue necesario macerar las cintas, esto se realizó de forma manual, con todas las precauciones para evitar su contaminación y posteriormente los fragmentos fueron pasados por un tamiz 100, que garantiza un tamaño de partícula inferior a  $0,149\text{ mm}$ . Las muestras fueron analizadas en el difractómetro PANalytical's X'Pert Pro, de la Universidad del Valle.

En análisis cualitativo de los patrones de difracción de las distintas muestras, se encontró que el mejor comportamiento lo exhibe la aleación aluminio cobre, por lo que se optó por preparar otra aleación aluminio cobre, en menor proporción,

pero tratando de ajustar mejor su composición y evaluar nuevamente por difracción de rayos X las cintas provenientes de esta, verificando así la sensibilidad del proceso frente a la composición química.

En las mediciones de DRX se realizó identificación y cuantificación de fases, determinación de la línea de fondo y cálculo del porcentaje de amorficidad con el programa X'pert HighScore Plus v2.2e. También se utilizó GSAS v1.75 para efectuar refinamiento Rietveld, donde se elimina el error experimental en las mediciones, una vez refinados los difractogramas se calculó el porcentaje de amorficidad con ayuda de Origin Pro v8.0724.

### **6.5.2 Caracterización térmica**

Se realizó análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando el equipo Instrumes SDT Q600 V20.5. Las gráficas se analizaron con el programa TA Instruments Universal Analysis 2000 v4.4A. La velocidad de calentamiento empleada fue de 10° C/min, generalmente se realiza entre 10 y 40° C/min (Perepezko y Rainer, 2002), este parámetro es muy importante ya que las temperaturas  $T_g$  y  $T_x$  se determinan en función de esta, no se estableció ningún valor para la velocidad de enfriamiento, ya que esta no tiene incidencia sobre nuestro estudio, la temperatura máxima a la que se llevó las muestras fue de 500° C, que representa aproximadamente el 86 y 89 % del punto de fusión de las aleaciones AlSi y AlCu respectivamente.

### **6.5.3 Identificación de la morfológica y análisis químico**

Para determinar características generales se observó fragmentos de las cintas bajo el estereomicroscopio Nikon SMZ1000, donde se tomaron fotografías a diferentes aumentos. Se efectuaron mediciones de longitud en las cintas manualmente con un flexómetro, usando un micrómetro Fowler se determinó el espesor de estas, en ambos casos para tener una apreciación general se realizó varias mediciones a distintas cintas de cada aleación.

También se observó la superficie del material con el Microscopio de barrido electrónico (MEB) Jeol JSM – 6490LV de la Universidad del Valle, donde se tomaron registros a 40X, 100X, 200X y 400X, además de efectuar algunas mediciones respecto a el ancho de las cintas.

Por último se hizo análisis por espectrometría de energía dispersiva de rayos x (EDS) con la finalidad de conocer la composición química en áreas puntuales (1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ ) de las muestras estudiadas, para ello se hizo un barrido de tres puntos en cada una de las muestras, empleando el equipo EDS INCAPentaFET X3 OXFORD INSTRUMENTS Modelo 7573.

## 7. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se exponen los resultados experimentales, inicialmente se efectuó la caracterización de las aleaciones de trabajo por absorción atómica y metalografía, seguido se aplicó técnicas avanzadas de caracterización como DRX, DSC y MEB/EDS para evaluar el material producido, por último se exponen observaciones y mediciones generales.

### 7.1 Espectrofotometría de absorción atómica

Los datos de composición química obtenidos en el ensayo de absorción atómica son presentados en la Tabla 9. Para la aleación aluminio silicio la composición obtenida corresponde a la esperada inicialmente, es decir se encuentra en el eutéctico, a diferencia de los resultados de la aleación aluminio cobre, donde su composición difiere estrechamente de la región eutéctica, situándose por debajo de ella. Estos resultados pueden atribuirse a que en el proceso de producción se presentaron pérdidas durante la fusión y agitación.

Este ensayo solo permitió identificar dos componentes y cuantificarlos por dilución, por lo que se debería complementar con otra técnica que permita identificar más componentes y realizar lecturas más precisas como por ejemplo fluorescencia de rayos X.

| Tabla 9. Composición química de aleaciones producidas |           |        |          |       |
|-------------------------------------------------------|-----------|--------|----------|-------|
| Aleación                                              | %Aluminio | %Cobre | %Silicio | Total |
| 1-AlCu                                                | 63,56     | 31,04  | N.A.     | 94,6% |
| 3-AlSi                                                | 88,43     | N.A.   | 11,57    | 100%  |

### 7.2 Análisis metalográfico

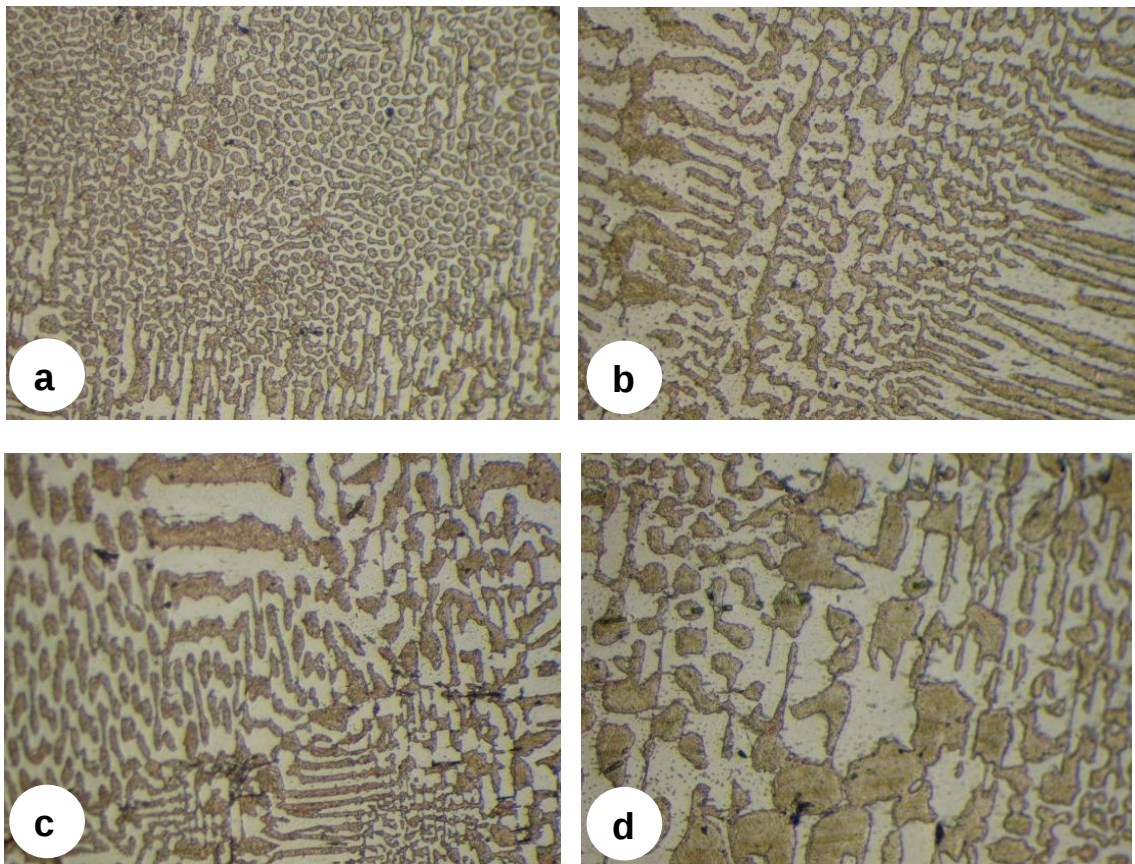
Con el análisis metalográfico se pretende identificar los microconstituyentes estructurales de las aleaciones producidas, determinar su distribución, identificar la presencia de inclusiones, segregaciones o heterogeneidades y correlacionar las características encontradas para verificar la composición química.

#### 7.2.1 Aleaciones aluminio cobre

Según el diagrama de equilibrio (Figura 11) para una aleación aluminio cobre hipoeutéctica las fases presentes deben ser la solución sólida  $\alpha$  rica en aluminio y la fase eutéctica, formada por el compuesto intermetálico aluminuro de cobre ( $\text{CuAl}_2$ ) y la solución sólida  $\alpha$ . En el caso de aleaciones eutécticas únicamente está presente el componente eutéctico ( $\alpha + \text{CuAl}_2$ ).

En la Figura 16 se exponen las microfotografías de la aleación 1-AlCu, la microestructura esta preferencialmente constituida por el eutéctico ( $\alpha$  +  $\text{CuAl}_2$ ), sin embargo se aprecia en ciertas posiciones segregación, evidenciada por el aumento de la solución sólida  $\alpha$  (áreas claras).

Aunque se aplicó tratamiento térmico de recocido por dos horas, en la muestra no se tiene una completa homogeneidad microestructural, en general la composición de aleación está muy cercana a la región eutéctica. Dado esto se espera una variación en los resultados experimentales.

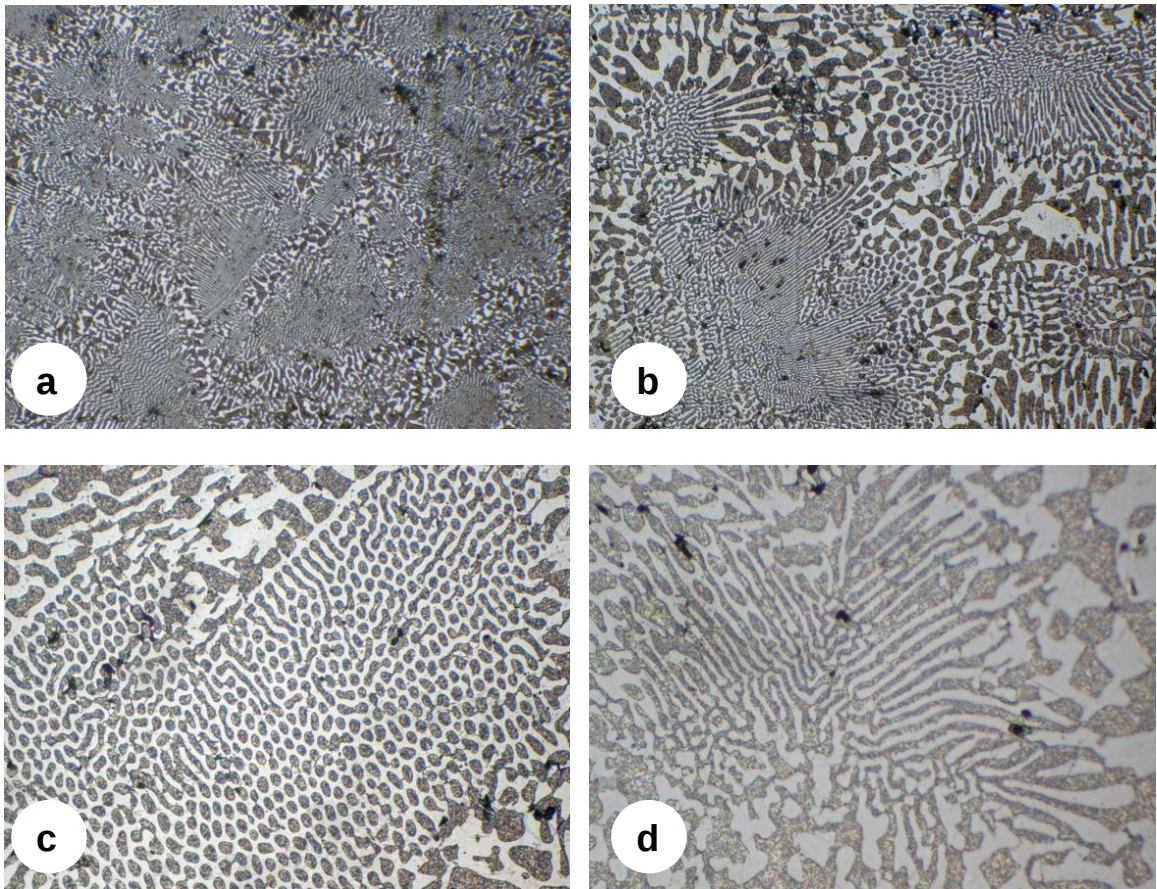


**Figura 16.** Microfotografías aleación 1-AlCu a).50x, b) y c).100X, d).500X

En la Figura 17 se exponen las microfotografías de la aleación 2-AlCu, los constituyentes microestructurales presentes son una pequeña fracción de  $\alpha$  y en mayor proporción la fase eutéctica ( $\alpha$  +  $\text{CuAl}_2$ ), en escasas regiones se evidencio segregación de  $\text{CuAl}_2$ , se infiere que la composición química es mucho más cercana a la composición eutéctica con relación a la aleación 1-AlCu evaluada anteriormente.

Durante la observación microestructural se encontró una amplia homogeneidad de los constituyentes a lo largo de la muestra, para esta aleación se aplicó

igualmente tratamiento térmico de recocido por espacio de dos horas después del proceso de fundición.

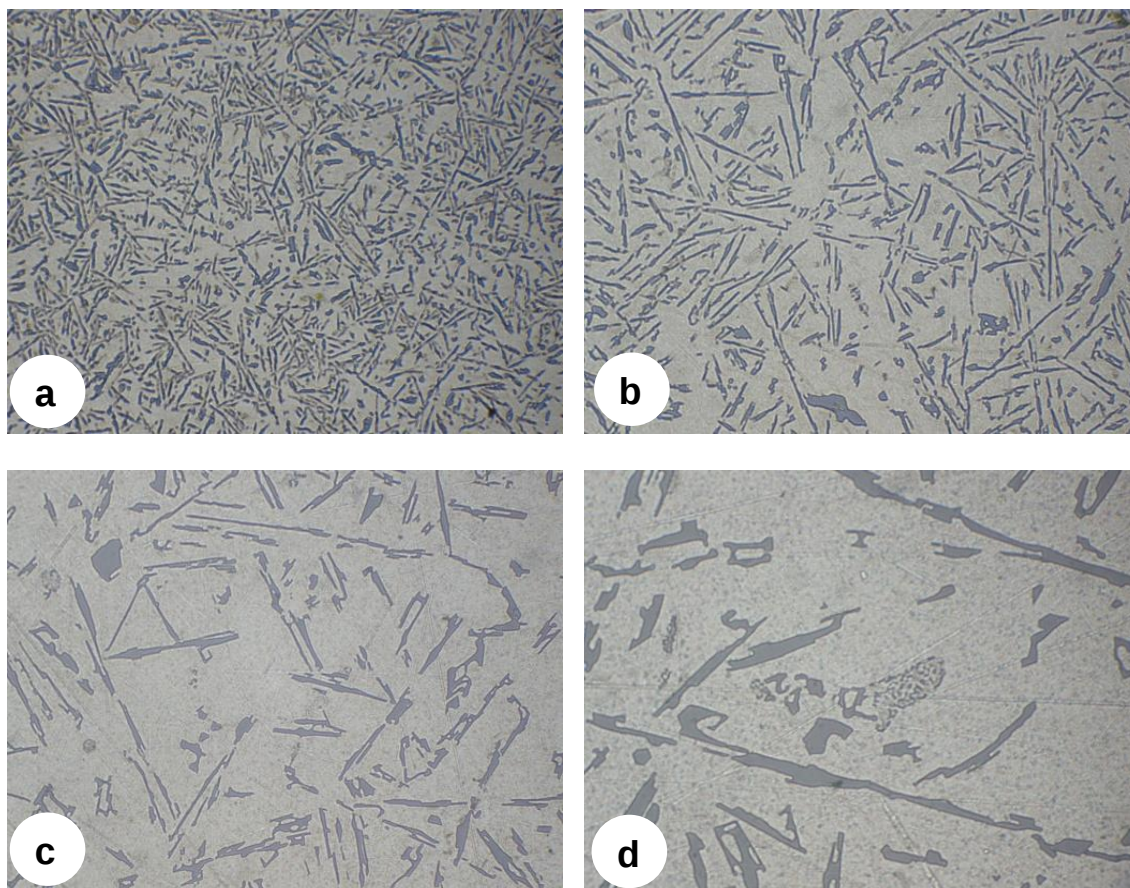


**Figura 17.** Microfotografías aleación 2-AlCu a).50x, b).100X c).200X d).500X

### 7.2.2 Aleación aluminio silicio

De acuerdo al diagrama de fase (Figura 12) la microestructura de una aleación aluminio silicio eutéctica está constituida por una matriz de solución sólida  $\alpha$  rica en aluminio y precipitados de silicio eutéctico dispersos sobre la matriz.

Los constituyentes evidenciados en las microfotografías de la Figura 18 corresponden a una matriz  $\alpha$  (fondo claro) y silicio eutéctico disperso en forma de láminas largas (aéreas grisáceas), por estas observaciones se dirá que la composición química está muy ajustada a lo esperado y se trata de una aleación eutéctica. En la evaluación general se aprecia una total homogeneidad en la distribución de los constituyentes, aunque en este caso no se aplicó tratamiento térmico.



**Figura 18.** Microfotografías aleación 3-AlSi a).50x, b).100X c).200X d).500X

### 7.3 Difracción de rayos X (DRX)

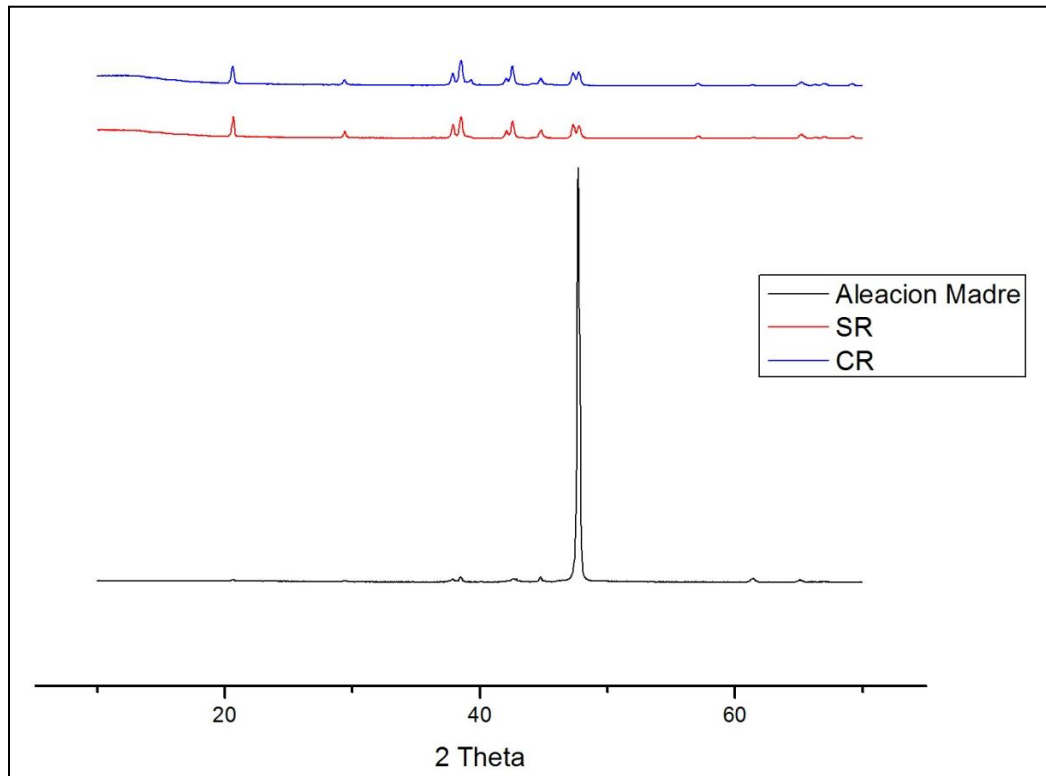
El análisis por DRX permite evaluar la estructura de los sólidos. En el caso de los vidrios metálicos por su ausencia de cristalinidad los patrones de difracción deben contener series muy anchas en contraste con los picos agudos de los materiales cristalinos. Otra consideración importante es que la intensidad de los picos es proporcional al grado de cristalización.

#### 7.3.1 Aleaciones aluminio cobre

En la Figura 19 se expone el patrón de difracción para la aleación 1-AlCu, producida en condiciones normales (aleación madre), bajo enfriamiento rápido con y sin sistema de refrigeración.

Es evidentemente que las cintas producidas presentan una disminución drástica en el pico de mayor intensidad presente en la aleación madre, ubicado a un ángulo  $2\theta=47.82^\circ$ , bajo ambos parámetros, este corresponde a la fase  $\text{CuAl}_2$  de estructura tetragonal en el plano (022). También se nota un ensanchamiento en los otros picos, lo que implica disminución en el tamaño de cristalito y un aumento de microtensiones respecto a la aleación de referencia.

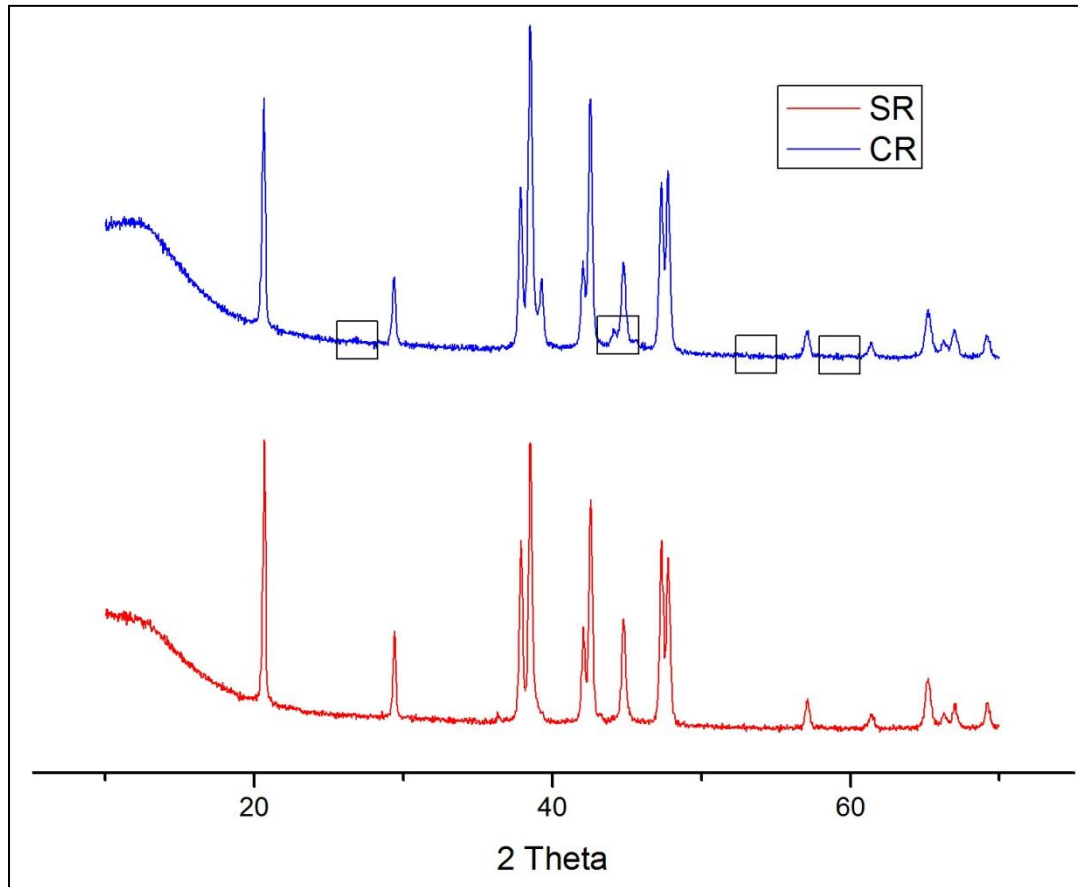
El cambio generado en los patrones de difracción se interpreta como la aparición de cierto grado de amorficidad en el material, inducido por el proceso de enfriamiento rápido.



**Figura 19.** Difractograma para la aleación 1-AlCu, en condición de aleación madre, cintas producidas con (CR) y sin refrigeración (SR)

En la Figura 20 es importante resaltar que aunque existe variación entre los patrones de difracción en las condiciones con y sin refrigeración como discontinuidades en la línea de fondo (áreas sombreadas en la grafica), esta no es muy significativa, se esperaba que las muestras enfriadas usando nitrógeno líquido mostraran una mayor atenuación.

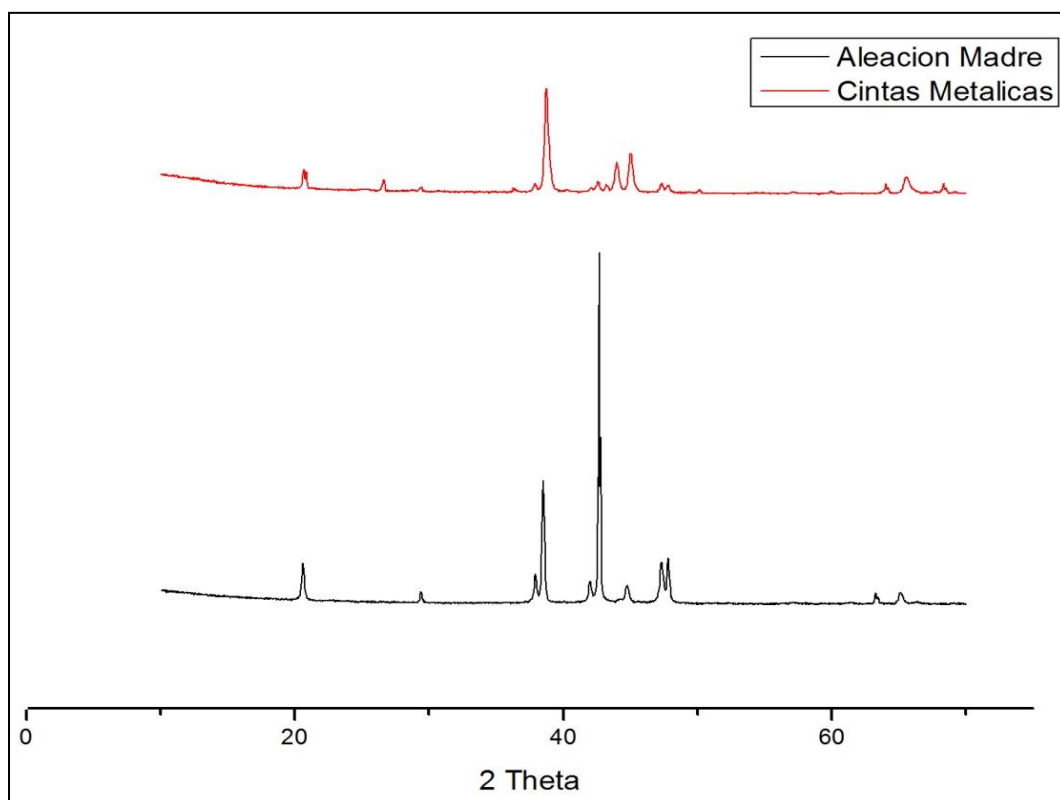
Se dirá entonces que el enfriamiento con nitrógeno líquido no genera un efecto adicional en la estructura, en comparación con el enfriamiento sin refrigeración, esto se atribuye al hecho de que en ambas condiciones se obtiene velocidades de enfriamiento similares y estas resultan inferiores a la velocidad crítica de enfriamiento requerida. Este análisis permite inferir que para esta composición (1-AlCu) se requiere un grado de subenfriamiento mayor para garantizar la formación de una mayor proporción de fase amorfa.



**Figura 20.** Difractograma comparativo de las condiciones con (CR) y sin refrigeración (SR) para la aleación 1-AlCu

Dado que no existe un efecto marcado del nitrógeno líquido en la estructura de la aleación 1-AlCu, para la aleación 2-AlCu donde se ajustó la composición química para acercarse más a la región eutéctica, solamente se produjo cintas metálicas en la condición sin refrigeración.

En la Figura 21 se expone el patrón de difracción para la aleación 2-AlCu, producida en condiciones normales (aleación madre) y bajo enfriamiento rápido sin refrigeración. Existe una disminución notoria en el pico de la aleación de referencia situado a un ángulo  $2\theta=42,61^\circ$  que corresponde a la fase  $\text{CuAl}_2$  en el plano (112), otros picos de menor intensidad ubicados en  $2\theta=20,7$  y  $2\theta=47,8$  también presentan atenuación. Adicionalmente se observa la aparición de discontinuidades en la línea de fondo de la grafica para las cintas metálicas. Estos resultados permiten inferir que se formó una porción de fase amorfa, disminuyendo el grado de cristalinidad en la aleación.



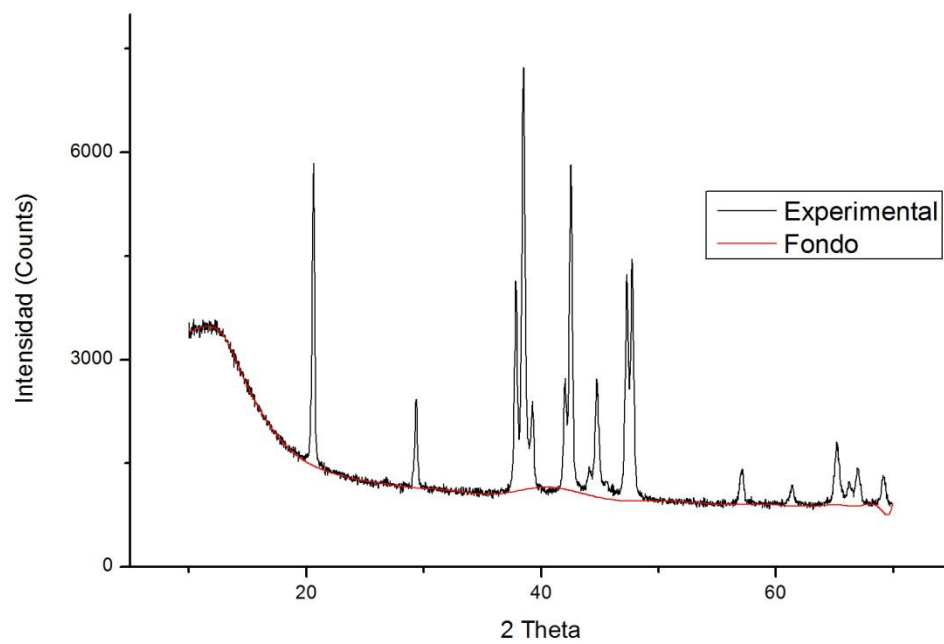
**Figura 21.** Difractograma para la aleación 2-AlCu, en condición de aleación madre y cintas producidas sin refrigeración.

### 7.3.2 Estimación del porcentaje de amorficidad

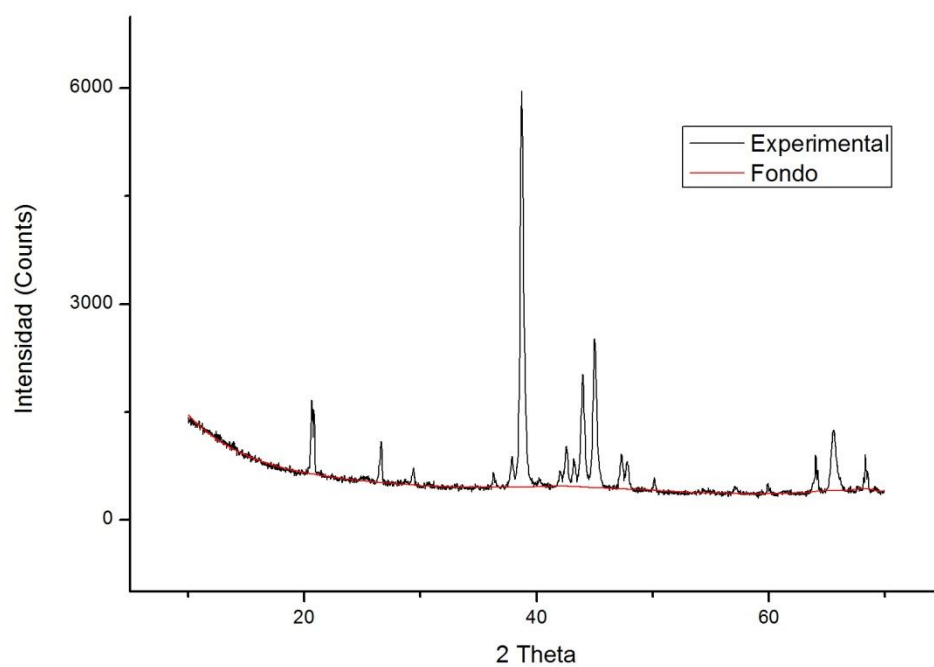
La fracción de fase amorfa obtenida en las aleaciones de cobre, se calculo por dos métodos. Primero se realizo el proceso de refinamiento Rietveld con Gsas, las curvas producto de este se ilustran en las Figura 22 y 23, el porcentaje de amorficidad se calculo empleando las áreas bajo la curva experimental y de la línea de fondo, de acuerdo con la ecuación 7.

$$\%Amorfo = \frac{A_{Fondo}}{A_{Exp} + A_{Fondo}} \quad (8)$$

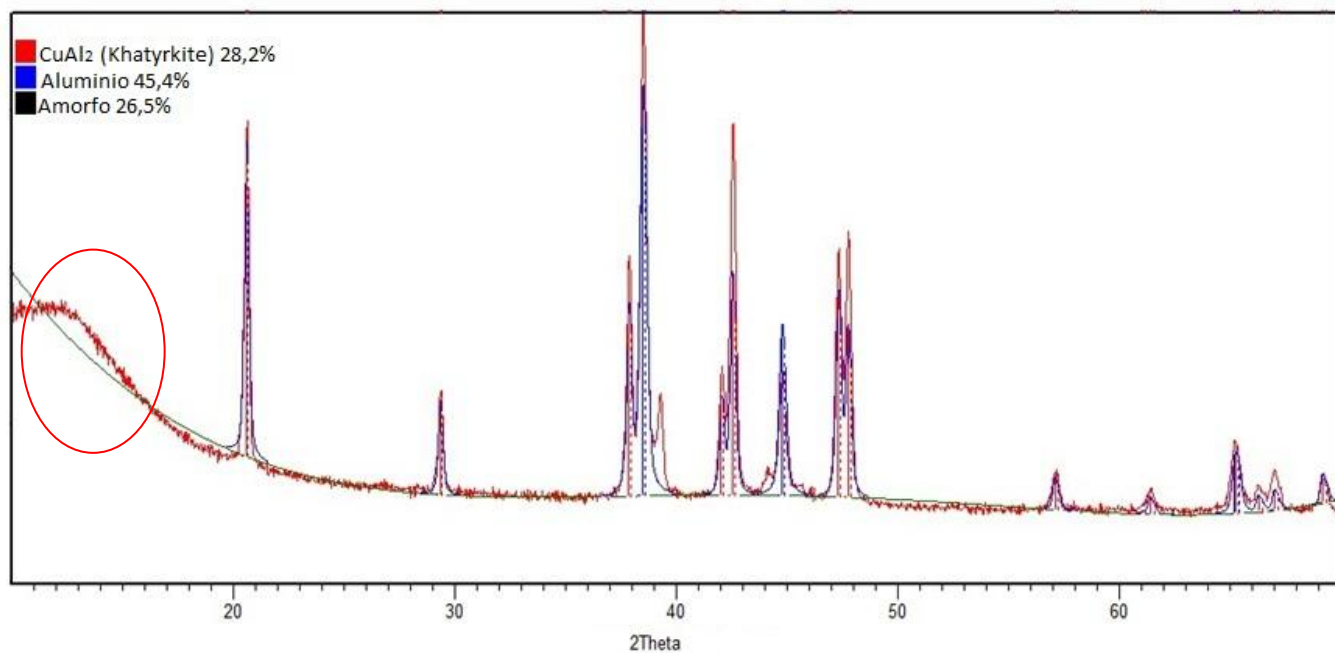
Para corroborar los resultados obtenidos se efectuó el cálculo de porcentaje de amorficidad en X'Pert HighScore Plus, las curvas que arroja el programa se ilustran en las Figura 24 y 25. Los resultados obtenidos por ambos procedimientos se reportan en la Tabla 10.



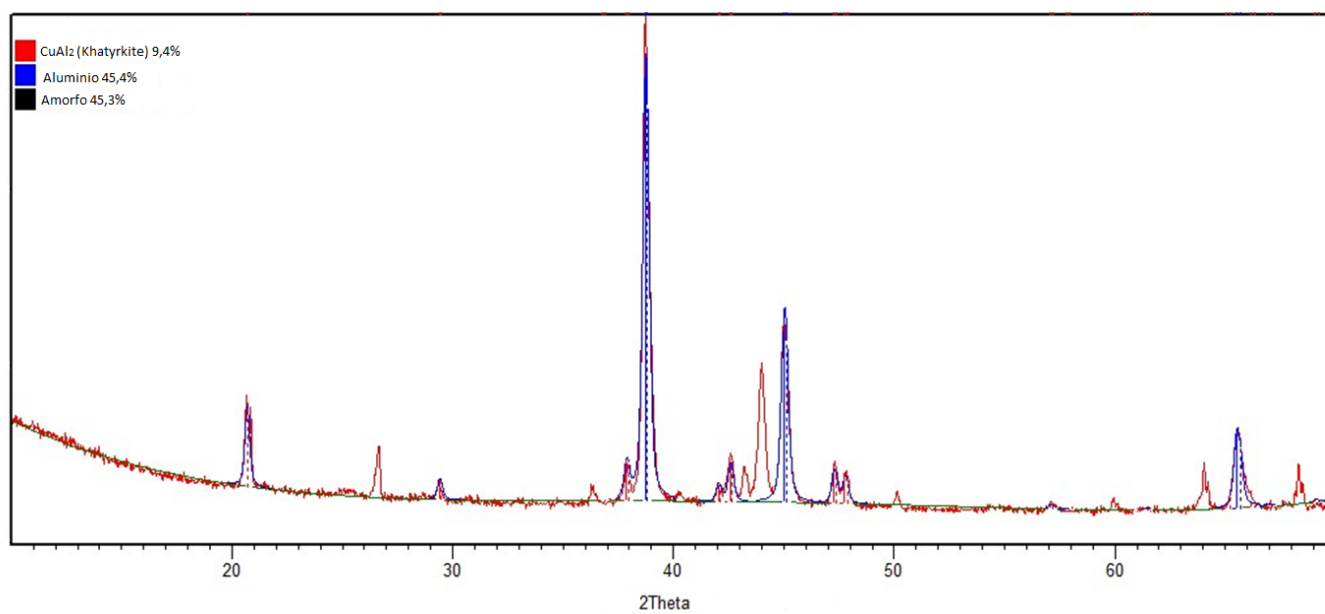
**Figura 22.** Difractograma refinado para la aleación 1-AlCu-CR



**Figura 23.** Difractograma refinado para la aleación 2-AlCu-SR



**Figura 24.** Difractograma highScore para la aleación 1-AlCu-CR



**Figura 25.** Difractograma highScore para la aleación 2-AlCu-SR

| <b>Tabla 10. Porcentaje de amorficidad</b> |                  |                  |               |
|--------------------------------------------|------------------|------------------|---------------|
| <b>Método</b>                              | <b>1-AlCu-CR</b> | <b>1-AlCu-SR</b> | <b>2-AlCu</b> |
| Refinamiento Gsas                          | <b>46,1%</b>     | <b>45,5%</b>     | <b>45,6%</b>  |
| X'Pert HighScore Plus                      | <b>26,5%</b>     | <b>26,9%</b>     | <b>45,3%</b>  |

De acuerdo a los resultados obtenidos con Gsas se indujo mayor cantidad de fase amorfa en la aleación 1-AlCu con refrigeración en una proporción del 0.5% respecto a la aleación 2-AlCu, gráficamente esto se evidencia en la Figura 22 como la presencia de una región montañosa en la línea de fondo, lo que se conoce como contribución amorfa, tendencia que no tiene la aleación 2-AlCu, siendo menor su porcentaje de fase amorfa.

Los cálculos con el High Score resultan diferentes respecto a los reportados por Gsas para la aleación 1-AlCu en ambas condiciones, esta diferencia se atribuye a que durante el refinamiento automático que realiza el programa excluye una región al inicio de la curva que aporta amorficidad para esta aleación tal como se resalta en la grafica de la Figura 24. Los valores obtenidos por ambos métodos para la aleación 2-AlCu resultan muy similares lo que permite corroborar la validez de la información.

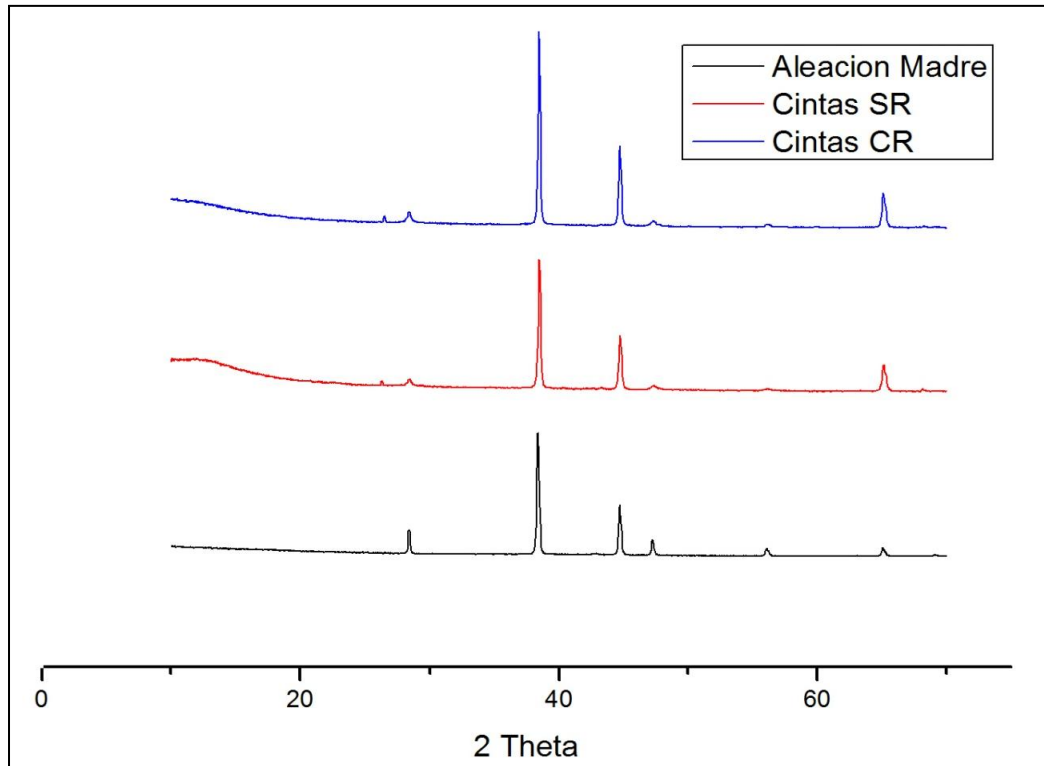
Existe una contribución por parte de la radiación de interferencia en la línea base para cada aleación, lo que afecta el porcentaje de amorficidad, aunque se haya efectuado procesos de refinamiento que ajustan y eliminan errores experimentales.

### **7.3.3 Aleación aluminio silicio**

El difractograma de las muestras aluminio silicio se presenta en la Figura 26, comparando la aleación de referencia (aleación madre) con las cintas producidas con y sin refrigeración. Los picos permiten identificar la presencia de las fases aluminio y silicio eutéctico.

En general, el grafico muestra que para las cintas no hay un cambio significativo en las intensidades de los picos cristalográficos, no hay presencia de ensanchamiento, características que son definidas para una fase amorfa, por lo que se considera que para esta aleación no se indujo un cambio en la estructura con el proceso de enfriamiento rápido, es decir no se promovió la formación de una fase amorfa.

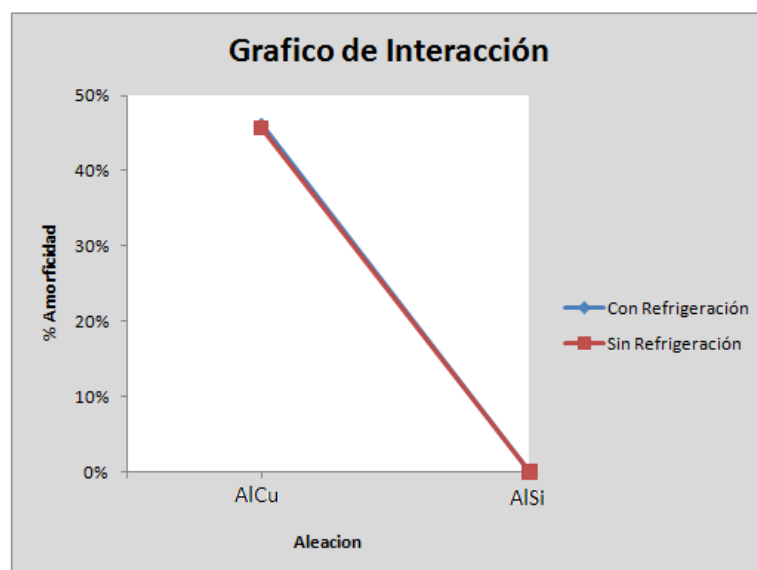
Este resultado se explica a partir de la afirmación de que esta aleación bajo la composición empleada no tiene una tendencia marcada para la formación de fase vítrea por lo que requiere de un grado de enfriamiento mucho mayor ( $>10^6$ ) para lograr formar un vidrio. Dado esto no se efectuó cálculos de porcentaje de amorficidad para esta aleación.



**Figura 26.** Difractograma para la aleación 3- $\text{AlSi}$ , en condición de aleación madre, cintas producidas con y sin refrigeración

#### 7.4 Análisis del diseño experimental

Dado que no se hizo repetición a los tratamientos, se realiza un grafico de interacción o perfil para estudiar las hipótesis de interacción planteadas.



**Figura 27.** Grafico de interacción del diseño experimental

A partir del análisis gráfico de la Figura 27 se deduce que hay una diferencia significativa entre los niveles del factor composición química, es decir las aleaciones AlCu y AlSi generan una respuesta diferente frente al grado de amorficidad, lo que se explica porque el subenfriamiento que requiere cada una de las aleaciones para formar una fase amorfa es diferente, mayor en el caso de la aleación AlSi por lo que no se logra formación.

En cuanto al factor sistema de refrigeración, no existe una diferencia entre usar o no refrigeración, porque para estas aleaciones no se induce un cambio en la estructura adicional al usar refrigeración. Esta condición es propia de las aleaciones estudiadas y no puede generalizarse para otro tipo de aleaciones.

Indudablemente el mejor comportamiento lo exhibe la aleación AlCu, donde se obtuvo un grado de amorficidad de 46.14% y 45.65% para las condiciones con y sin refrigeración respectivamente.

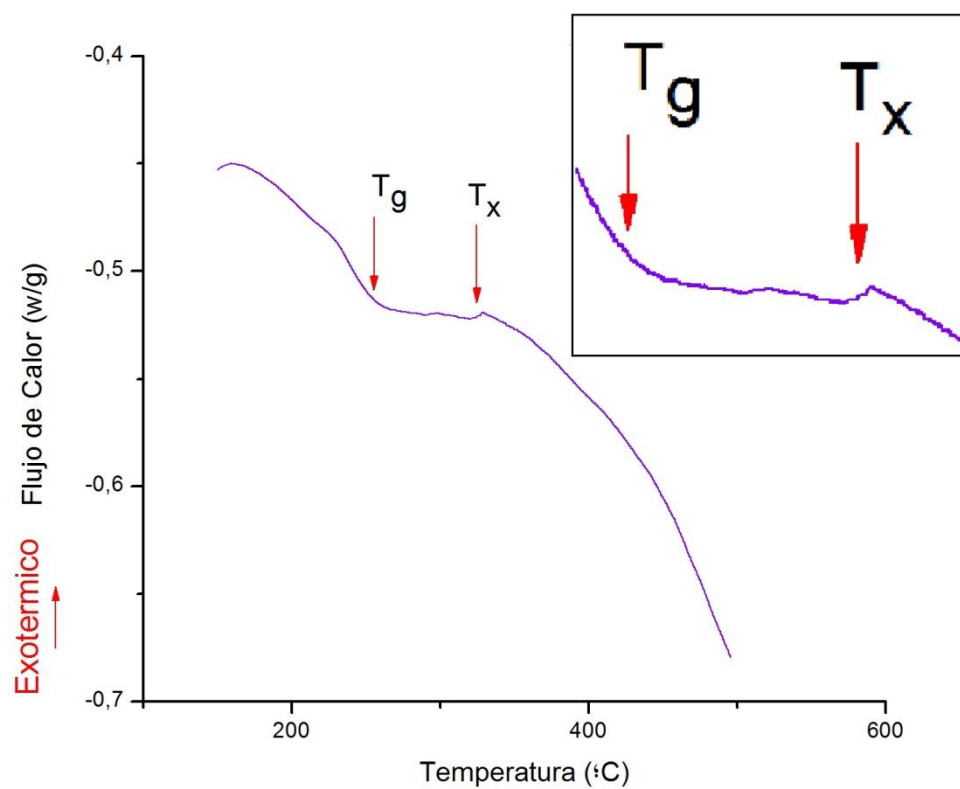
No existe interacción entre los factores composición química y sistema de refrigeración en este caso, por lo que se acepta la hipótesis nula, adicionalmente es evidente que el único factor que aporta al experimento es la composición química.

### **7.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

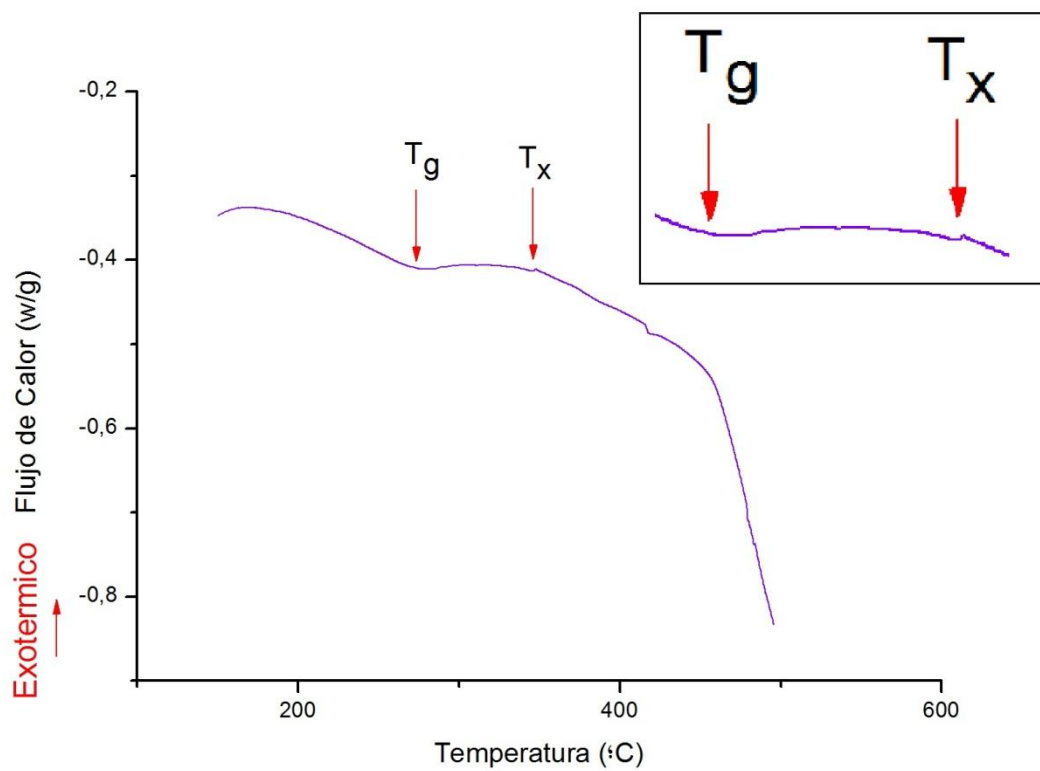
El análisis por DSC permite estudiar la estabilidad térmica del material a partir de las transiciones térmicas, este estudio se centra principalmente en las temperaturas de transición vítrea y cristalización, ya que de estos parámetros depende fundamentalmente la habilidad de formación vítrea, solamente se realizó para las aleaciones aluminio cobre, los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 11.

Figura 28 corresponde a la curva DSC para la aleación 1-AlCu, en ella se puede reconocer la presencia de una temperatura de transición vítrea de 253.27° C, identificada como el cambio de pendiente en la curva o un descenso pronunciado, lo que representa un cambio endotérmico y que genera un aumento en la capacidad calorífica de material.

También existe una temperatura de cristalización, 328.20° C, que se aprecia en la gráfica como un pico exotérmico y se debe a la presencia de una fase metaestable, ambas secciones ( $T_g$  y  $T_x$ ) son muy pequeñas pero corroboran la existencia de una porción de fase amorfa en la muestra. Continuando el recorrido de la curva se tiene el inicio de un pico endotérmico que representa la fusión de todo el material en estudio ( $T_m$ ).



**Figura 28.** Curva DSC para las cintas 1-AlCu



**Figura 29.** Curva DSC para las cintas 2-AlCu

La Figura 29, ilustra la curva DSC para la aleación 2-AlCu, al igual que en la grafica anterior, en ella existe una región de transición vítrea, iniciada con la temperatura de transición vítrea, para este caso 275.64° C y que se extiende hasta la temperatura de cristalización, 347.30° C.

Se puede apreciar en las curvas DSC que el cambio de pendiente que representa a  $T_g$ , es menor para la aleación 2-AlCu, lo que significa la presencia de menor cantidad de fase amorfa en comparación con la aleación 1-AlCu, hecho que corroborando la información obtenida de los difractogramas que indican una porción menor en un 0.5% de fase amorfa para esta aleación.

| <b>Tabla 11. Calculo de estabilidad térmica</b> |                              |                              |                                     |                                      |
|-------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Aleación</b>                                 | <b><math>T_g</math> (°C)</b> | <b><math>T_x</math> (°C)</b> | <b><math>\Delta T_x</math> (°C)</b> | <b><math>T_m</math> Teórica (°C)</b> |
| 1-AlCu                                          | 253.27                       | 328.20                       | 74,93                               | 547                                  |
| 2-AlCu                                          | 275.64                       | 347.30                       | 71,66                               | 547                                  |

La aleación 1-AlCu presenta una estabilidad térmica mayor 74,93° C, frente a la aleación 2-AlCu con tan solo 71,66° C, resultados que son directamente proporcionales al grado de amorficidad inducido en cada aleación, por lo tanto se dira que esta aleación presenta mayor habilidad de formacion vítrea y que su fase amorfa es más estable y resistente a la cristalización, en comparación con la de 2-AlCu.

La estabilidad térmica de las aleaciones producidas se encuentran dentro de lo reportado en la literatura, en la Tabla 2 se describe un rango de 16.3 a 79.8° C de estabilidad para diferentes aleaciones.

Para tener una mejor apreciación de la habilidad de formación vítrea es necesario calcular otros parámetros como la temperatura de transición vítrea reducida, el factor  $\gamma$  y la velocidad critica de enfriamiento, anteriormente descriptos (sección 5.1), por lo que se requiere durante el análisis DSC llevar las muestras hasta una temperatura superior a la temperatura de fusión.

## 7.6 Caracterización dimensional

En la Tabla 12 se presentan los resultados de las mediciones efectuadas a las citas metálicas y se compara con los valores reportados en la literatura (Suryanarayana e Inoue, 2011), los espesores obtenidos en ambas muestras se encuentran dentro del rango esperado, indicando un manejo adecuado en las variables flujo de gas y temperatura. Para la aleación 3-AlSi los datos resultan superiores en comparación con la aleación 2-AlCu, esto es producto de la viscosidad del metal fundido, la adición de silicio proporciona mayor fluidez lo que facilita y aumenta la proyección de material en el disco, generando cintas más continuas y de mayores espesores.

En cuanto al ancho de las muestras se tiene dimensiones inferiores en un 16% al valor mínimo esperado, efecto que induce emplear una distancia amplia entre el crisol y el disco, lo que genera salpicaduras evitando que todo el líquido se esparza y solidifique a lo ancho del disco. También se debe considerar que la inclinación del crisol es poco controlada, lo que puede provocar pérdida de material por impactos fuera del disco.

La mayoría de las cintas producidas son continuas aunque difieren en su longitud. En los reportes teóricos no se documenta un valor preciso en cuanto a la extensión de las cintas, pero se establece que después de su producción son enrolladas en carretes por lo que se infiere longitudes superiores a 50 cm.

Para las muestras de AlSi las dimensiones oscilan entre 22 y 32 cm, mientras que para las cintas de AlCu solo se tiene entre 12 y 15 cm de largo. La variación en la longitud del material también se atribuye a la viscosidad, como la aleación aluminio silicio presenta menor viscosidad a la temperatura del fundido se proporciona un flujo continuo de material, lo que genera cintas de mayor longitud. En el caso de la aleación aluminio cobre el flujo es más restringido y se requiere modificar los demás parámetros (temperatura o flujo de gas) para lograr la misma extensión.

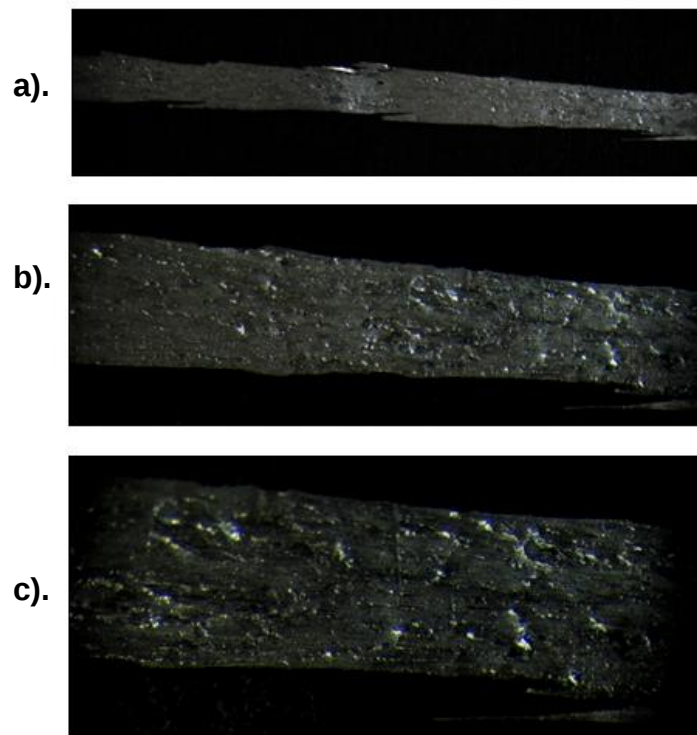
Debe aclararse que la comparación de dimensiones se hace respecto a cintas producidas para diferentes aleaciones, principalmente ferrosas, (Suryanarayana e Inoue, 2011), porque hasta el momento no existen estudios donde se reporte cintas de las aleaciones empleadas en esta investigación.

| <b>Tabla 12. Dimensiones de las cintas producidas</b> |               |               |                          |
|-------------------------------------------------------|---------------|---------------|--------------------------|
| <b>Dimensión</b>                                      | <b>1-AlCu</b> | <b>3-AlSi</b> | <b>Reportes teóricos</b> |
| Espesor ( $\mu$ )                                     | 23 - 52       | 41 - 57       | 20 - 50                  |
| Ancho (mm)                                            | 1.67 - 1.71   | 1.03 - 1.04   | 2 - 5                    |
| Longitud (cm)                                         | 12 - 15       | 22 - 32       | -----                    |

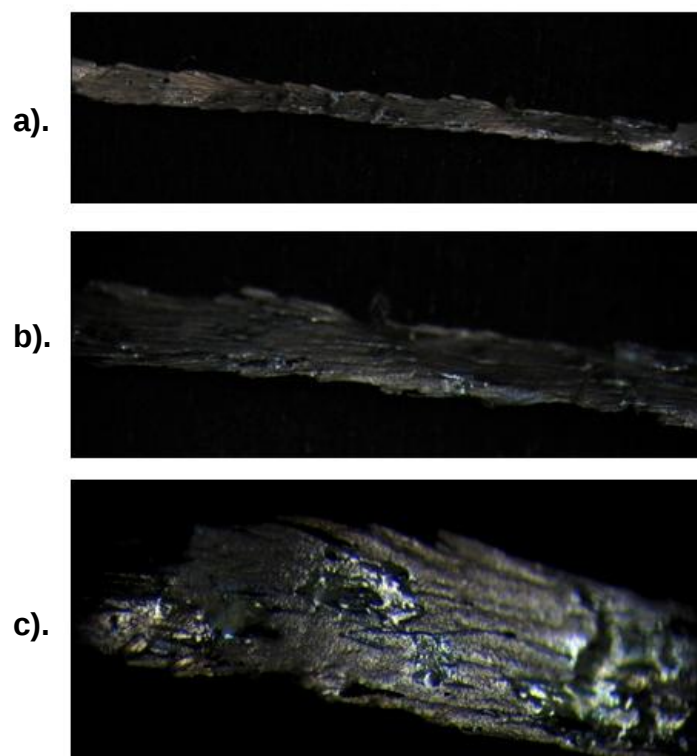
## 7.7 Estereomicroscopia

La apariencia y la forma general de las cintas se pueden determinar por la observación en estereomicroscopio, donde se tomo fotografías para cada aleación a diferentes aumentos, estas se exponen en las Figura 30 y 31.

En cuanto a la apariencia, las cintas presentan el brillo característico de todos los metales, se observo diferencias en la tonalidad, las cintas de AlCu son completamente plateadas mientras las de AlSi son grises con secciones rojizas, esta diferencia en la tonalidad es producto de la composición química, los elementos aleantes influyen sobre ella, por ejemplo el silicio aporta el aspecto gris a la aleación.



**Figura 30.** Imagen de las cintas 1-AlCu **a).**2.8X, **b).**16.8X, **c).**50X



**Figura 31.** Imagen de las cintas 3-AlSi **a).**3X, **b).**17,5X, **c).**90X

En cuanto a la condición superficial, es un poco irregular, es decir las cintas no son completamente lisas, aunque se efectuó un proceso de pulido en la superficie del disco para evitar que copiaran sus imperfecciones. Esta condición también se ve influenciada por la inclinación del crisol, la falta de control sobre este parámetro afecta la calidad de las cintas y genera distorsiones superficiales.

Se observa la presencia de algunas discontinuidades en los bordes de las cintas, esto puede ser ocasionado por que durante la proyección parte del material fundido no cae en el centro del disco sino en sus extremos generándose irregularidades en el producto final, por lo que se debe considerar el uso de un disco de cobre más ancho y un estricto control en la posición del crisol.

## **7.8 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)**

La técnica de microscopia electrónica de barrido permite observar la morfología y topología de las cintas metálicas y a partir de ello explicar algunos comportamientos del material. El análisis EDS permitió verificar los elementos presentes en áreas puntuales seleccionadas para cada muestra.

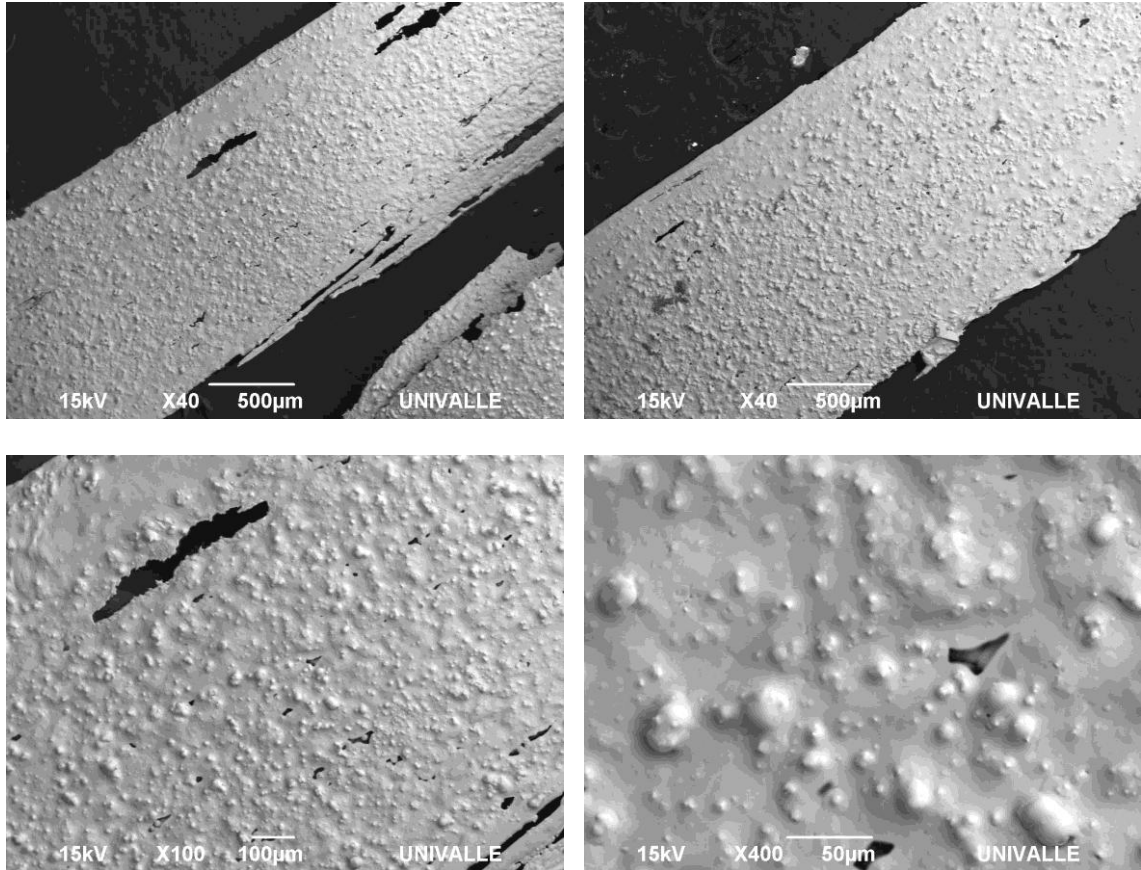
### **7.6.1. Cintas de aluminio cobre**

Las imágenes MEB de las cintas producidas para la aleación 1-AlCu, mostradas en la Figura 32, permiten identificar en su topología una textura rugosa por la presencia de abultamientos, esto se debe principalmente a la composición química y el tipo de aleación, está en particular presenta alta viscosidad a la temperatura de colado, lo que dificulta que el fundido se adapte a la forma del disco. Además de que la contracción térmica que experimenta esta aleación durante la solidificación es mayor que para la aleación de silicio.

Por otra parte, en la zona de inspección no se distingue segregación de compuestos, al contrario se evidencia una completa homogeneidad. En cuanto al aspecto, ambas caras lucen un acabado superficial completamente brillante.

La morfología en general es bastante continua, hay presencia de mínimas interrupciones en algunas zonas al interior de las cintas, identificadas como microporosidades, esto se atribuye a que el flujo de material fundido durante el proceso no es continuo, también puede considerarse la formación de pequeñas burbujas de gas durante la solidificación del metal fundido. En secciones de los bordes se tiene leves interrupciones atribuidas a que la inclinación del crisol no es la apropiada, pequeñas variaciones pueden ocasionar discontinuidades en las cintas.

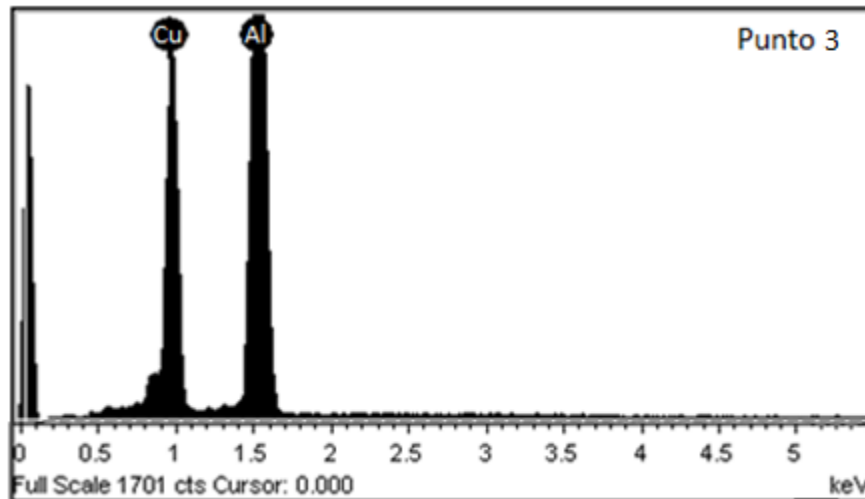
Se observa la presencia de algunas grietas de mayor tamaño en zonas apartadas de las cintas, esto se atribuye principalmente al desgarro de estas en el momento de desprenderse de la superficie del disco, ocasionado por la fragilidad de la aleación.



**Figura 32.** Imágenes MEB para la aleación 1-AlCu en Lado disco

Los resultados del análisis EDS se reportan en la Tabla 13. Resultados EDS para la aleación 1-AlCu, en ellos se refleja la uniformidad en la composición química a lo largo de los diferentes puntos inspeccionados, composición que resulta muy similar a la de la aleación de trabajo empleada en su producción, por lo que se estima que los porcentajes de pérdida durante la refusión son mínimos.

| Tabla 13. Resultados EDS para la aleación 1-AlCu |        |       |       |
|--------------------------------------------------|--------|-------|-------|
| Elemento                                         | % Peso |       |       |
|                                                  | 1      | 2     | 3     |
| Al                                               | 60.38  | 60.87 | 61.60 |
| Cu                                               | 39.62  | 39.13 | 38.40 |



**Figura 33.** Espectro EDS para cintas 1-AlCu (Punto 3)

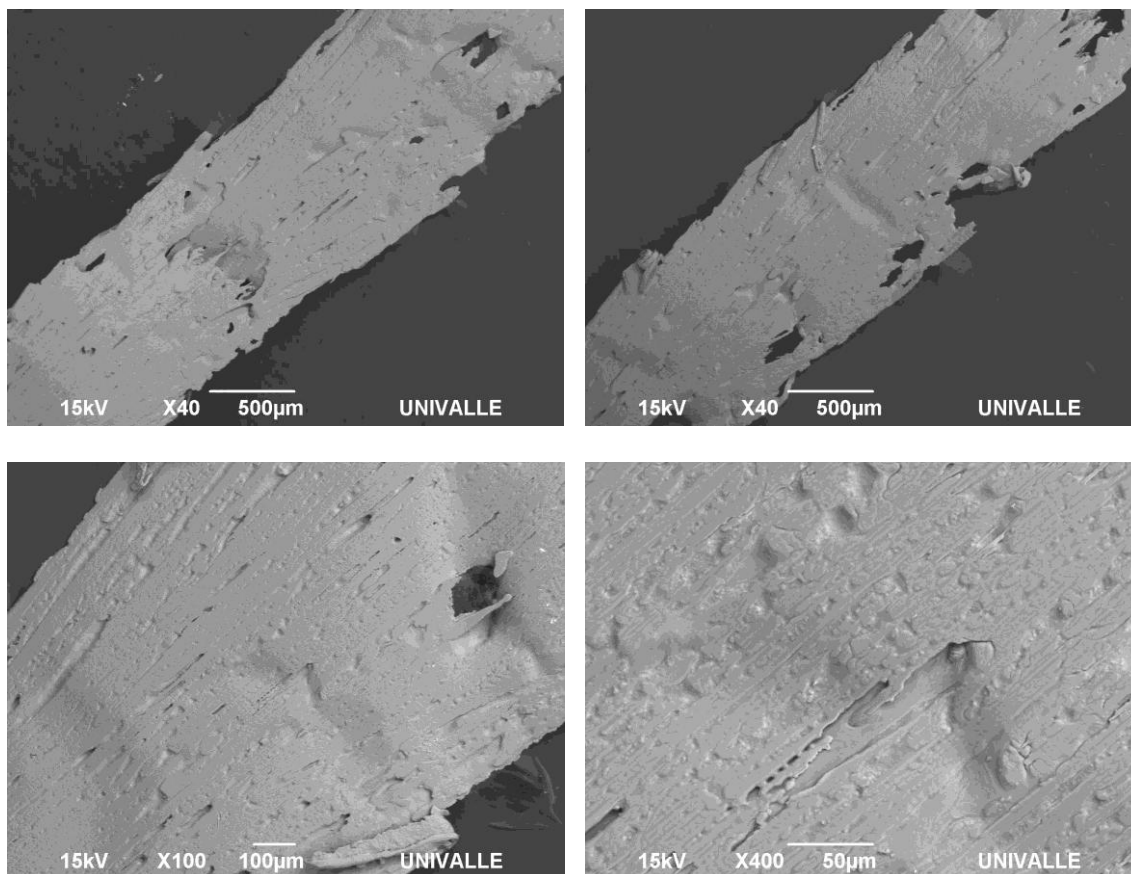
En la Figura 33 se expone el espectro EDS emitido para el tercer punto de inspección, se denota que no existe la presencia de impurezas o elementos ajenos a la composición inicial de la aleación.

#### **7.6.2. Cintas de aluminio silicio**

Las imágenes MEB de las cintas producidas para la aleación 3-AlSi, se exponen en la Figura 34, en la topología del material se observa una textura lisa con presencia de solapamiento o superposición en las cintas, ocasionado por el alto suministro de material, dado por la fluidez de la aleación que genera un exceso de material durante la solidificación.

En el área de inspección no existe segregación de compuestos, al contrario se evidencia homogeneidad a lo largo de la muestra.

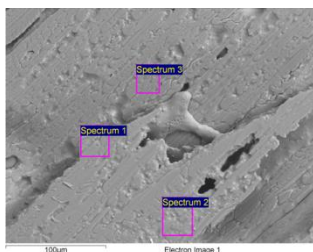
La morfología de las cintas es bastante continua, se manifiestan mínimas interrupciones en algunas zonas al interior y bordes de las cintas, pero en menor cantidad que para las muestras de 1-AlCu, esto se le atribuye al silicio, este proporciona mayor fluidez a la colada generando un flujo más constante de material en el proceso y por ende unas cintas de mejor calidad. Adicionalmente se resalta que esta aleación cuenta con un comportamiento mecánico superior, es decir menor fragilidad por lo que al desprenderse del disco las cintas no se fracturan con facilidad.

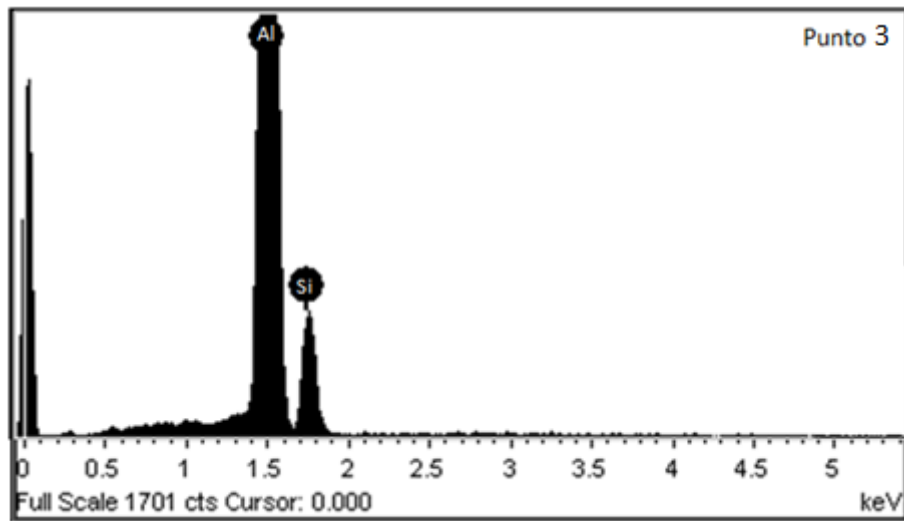


**Figura 34.** Imágenes MEB para aleación 3-AlSi en Lado disco

Los resultados del análisis EDS se exponen en la Tabla 14, donde al igual que para las muestras de 1-AlCu existe completa uniformidad en la composición química a lo largo de los diferentes puntos de medición, estos resultados son aun más ajustados a la composición de la aleación de trabajo empleada.

| <b>Tabla 14.</b> Resultados EDS para cintas de la aleación 3-AlSi |               |          |          |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|----------|----------|
| <b>Elemento</b>                                                   | <b>% Peso</b> |          |          |
|                                                                   | <b>1</b>      | <b>2</b> | <b>3</b> |
| <b>Al</b>                                                         | 88.00         | 88.39    | 87.79    |
| <b>Si</b>                                                         | 12.00         | 11.61    | 12.21    |





**Figura 35.** Espectro EDS para cintas 3-AlSi (Punto 3)

La Figura 35 corresponde al espectro EDS para las cintas producidas en el tercer punto de inspección, no existe presencia de elementos ajenos a la composición inicial de la aleación, únicamente se evidencia aluminio y silicio.

## 8. CONCLUSIONES

Empleando el método de solidificación sobre disco rotatorio se fabrico cintas metálicas con un grado de amorficidad 46.1% para 1-AlCu y 45.3% para 2-AlCu, el cual se determino a través del análisis de los patrones de difracción de rayos x y se evidencia como cambio en la estructura por ensanchamiento de los principales picos cristalográficos, disminución de la intensidad y presencia de discontinuidades en la línea de fondo.

Para formar una fase amorfa en la aleación AlSi se requiere una velocidad de enfriamiento superior a la aportada por la técnica de solidificación sobre disco rotatorio, expresada en la literatura como  $10^6$  °C/s aproximadamente, ya que con esta no se inducen cambios en la estructura, es decir no existe una variación apreciable en los patrones de difracción, por lo que se dirá que esta aleación tiene una baja habilidad de formación vítrea.

A través de las curvas DSC se confirmo la presencia de una fase amorfa detectada por DRX en las aleaciones de aluminio cobre, encontrándose una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 253.27° C y 275.64 ° C, una temperatura de cristalización ( $T_x$ ) de 328.20° C y 347.30 ° C para las aleaciones 1-AlCu y 2-AlCu respectivamente.

Las aleaciones aluminio cobre evaluadas, presentan habilidad de formación vítrea considerable, destacándose la aleación 1-AlCu con una estabilidad térmica de 74.93° C con respecto a los 71.66° C reportados por la aleación 2-AlCu. Dichos valores de estabilidad térmica resultan apreciables respecto a los reportados en la literatura que se sitúan entre 16.3 y 79.8° C para diversas aleaciones.

Las cintas producidas tienen características físicas y espesores dentro de los rangos expuestos en la literatura, de 20 a 50  $\mu\text{m}$ , lográndose en promedio 32.8  $\mu\text{m}$  para 1-AlCu y 47,2  $\mu\text{m}$  para 3-AlSi, lo que indica un control optimo de las variables de producción, como flujo de gas, temperatura y velocidad de giro. Respecto al ancho, las cintas obtenidas son un 16% inferior en tamaño a lo reportado por la teoría (2 a 5 mm). Indicando que se requiere modificar la boquilla de expulsión y el ancho del disco de cobre.

La morfología de las cintas metálicas, es un factor dependiente de la composición química de la aleación y los parámetros de producción. Para una aleación con elevada fluidez como es la AlSi se aprecio una superficie lisa y con menor cantidad de defectos que para la aleación AlCu, que es viscosa y posee propiedades mecánicas inferiores. En cuanto a los parámetros de producción resulta indispensable controlar el flujo de material fundido y el ángulo con que este se proyecta sobre el disco para obtener la calidad deseada en las cintas.

## 9. RECOMENDACIONES

El sistema de fusión del equipo de solidificación sobre disco rotatorio, debe estar constituido por un horno de inducción electromagnética, esto facilita substancialmente la obtención de metales amorfos, dado que disminuyen los tiempos de fusión, se evita el calentamiento innecesario del disco de cobre, se amplía la gama de aleaciones que se pueden investigar y se tiene un mejor control en cuanto a la composición química.

La probabilidad de obtener vidrios metálicos se incrementa con el uso de aleaciones ferrosas, porque al presentar puntos de fusión elevados en el momento de la solidificación rápida el grado de subenfriamiento generado es muy alto evadiendo con facilidad la formación de fases cristalinas.

La composición química es un factor determinante en la formación de un vidrio metálico, que debe controlarse durante todo el proceso de producción, tanto en la aleación madre como en las cintas, por lo que se recomienda el uso de hornos de inducción al vacío, además de disponer también de un sistema de caracterización química como puede ser espectrómetro de masas o un equipo de fluorescencia de rayos X durante el proceso de fusión.

Una variación substancial en el equipo construido, es remplazar el disco macizo de cobre, por un disco de cobre hueco y refrigerado internamente por un sistema de recirculación constante, con esto la disipación de calor es más rápida y por ende se aumenta la velocidad de enfriamiento. Además se recomienda ampliar el ancho del disco para obtener cintas de mayores dimensiones.

Para mejorar la calidad, homogeneidad y dimensiones de las cintas, se debe emplear boquillas metálicas acopladas al tubo de cuarzo, esto garantiza el tamaño del orificio de salida y genera una mejor distribución del flujo de material durante la proyección sobre el disco de cobre.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

### • Artículos

- [1] Jiao Z. B, Li H. X, Gao J. E, Wu Y, Lu Z. P, (2011). Effects of alloying elements on glass formation, mechanical and soft-magnetic properties of Fe-based metallic glasses .China, Sciencedirect, 1502-1508.
- [2] Lu B. F, Li J. F, Kong L. T, Zhou Y. H, (2011). Correlation between mechanical behavior and glass forming ability of Zr-Cu metallic glasses. China, Science direct, 1032-1035.
- [3] Qiao J. C, Pelletier J. M, Wang Q, Jiao W, Wang W. H, (2011). On calorimetric study of the fragility in bulk metallic glasses with low glass transition temperature:  $(\text{Ce}_{0.72}\text{Cu}_{0.28})_{90-x}\text{Al}_{10}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 5$  o  $10$ ) and  $\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Ca}_{32}\text{Yb}_{18}$ . China, Science direct, 1367-1373.
- [4] Cózar R, (2010). Estudio de las propiedades viscoelásticas en aceros amorfos. España. Trabajo final de carrera.
- [5] Zhang A, Chen D, Chen Z, (2010).Predicting the thermal stability of RE-based bulk metallic glasses. China, Science direct, 74-76.
- [6] Liaw P, Wang G, Schneider J. (2010). Bulk metallic glasses: overcoming the challenges to widespread Applications. Springer Link Vol 62 No 2.
- [7] Rosalbino F, De Negri S, Saccone A, Angelini E, Delfino S. (2010). Bio-corrosion characterization of Mg–Zn–X ( $X=\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Si}$ ) alloys for biomedical applications. Springer,1091-1008.
- [8] Peña B, Lozano J. A, VanderVoort G. F, (2010). Metalografía a color en aleaciones Al-Si comerciales. Optimización de las técnicas de caracterización microestructural mediante microscopía óptica de reflexión. España, Rev. Metal Madrid, 0034-8570.
- [9] Xu Y, Hahn H, Li J, (2010). Effects of room-temperature rolling on microstructure and crystallization behavior of  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{40}\text{Al}_5$  metallic glass. China, Science direct, 2039-2043.
- [10] Bo H, Wang J, Jin S, Qi H. Y, Yuan X. L, Liu L. B, Jin Z. P. (2010).Thermodynamic analysis of the Al-Cu-Zr bulk metallic glass system. China, Science direct, 2322-2327.
- [11] Báez S, Betancourt I, (2009). Propiedades magnéticas y habilidad para la formación vítrea de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .México. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, S1 (2): 525-529.

- [12] Zberg B, Uggowitzer P. J, Löffler, J. F, (2009). Towards a new generation of biodegradable implants: MgZnCa glasses without hydrogen evolution. Alemania, Nature materials, 887 – 891.
- [13] Greer A. L, (2009).Metallic glasses on the threshold. Materials today Vol 12 No 1-2.
- [14] Salamanca V. L, (2009). Ensayos dinamo-mecánicos de una aleación amorfa de Pd-Si-Cu. España, (Tesis para optar por el título de ingeniero).
- [15] Todorova St, Spassov T, (2009). Formation in rapidly quenched amorphous Mg–Ni alloys. Sciencedirect, 193–196.
- [16] Lin L, Rui T, Xueshan X. (2008). Development of bulk metallic glasses based on the Dy-Al binary eutectic composition. China, Sciencedirect.
- [17] Ignacio F, Apaolaza A, (2008). Las aleaciones amorfas en el aula. España, Aula y laboratorio de química. Reseq, 140–145.
- [18] Torrejón Diaz. J, (2008) Estudio del acoplamiento magnetoelástico y magnetostático en microsisemas multicapas bifásicos. España, trabajo final de carrera (Tesis doctoral).
- [19] Tao Z, Ding C, Hua C. Z,(2008)..Microstructures and properties of rapidly solidified Mg–Zn–Ca alloys. China, Science press, s101-s106.
- [20] Téllez Arias M. G., Lemus Ruiz J, Verduzco Martínez J. A, (2007). Unión de acero inoxidable AISI 316L usando una cinta metálica amorfa ( $\text{Ni}_{76.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Cr}_{13}\text{B}_{2.8}\text{Si}_{4.5}$ ). México, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 1-7.
- [21] Vora A. M, (2007). Superconducting state parameters of binary metallic glasses. India, science Direct, 492–503.
- [22] Lu Z. P, Bei H, Liu C. T, (2007). Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses. Usa, Sciencedirect, 618-624.
- [23] Moscoso O, Rivera A Pineda, P, (2007).Influencia del contenido de boro en la estabilidad térmica y magnética de aleaciones FeBSi. Colombia, Revista mexicana de física. S 53 (7) 150–153.
- [24] Caamaño Z, Baró M. D, Suriñach S, Muñoz J, (2006). Preparación y caracterización de aleaciones basadas en FeCoNbBSiCu. Colombia, Revista colombiana de física. Vol. 38, No 4.
- [25] Senkov O. N, Scott J.M., Miracle D. B, (2006). Composition range and glass forming ability of ternary Ca–Mg–Cu bulk metallic glasses. Usa, Science direct. 394–399.

- [26] Morando C, Garbellini O, (2005). Palacio H, The structures expected in a simple ternary eutectic system. Cicpba, 1850-1158.
- [27] Loffler J. (2003).Review bulk metallic glasses. Usa, Sciencedirect, 1502-1508.529–540.
- [28] John H. Perepezko and Rainer J. Hebert. (2002) Amorphous Aluminum Alloys—Synthesis and Stability.
- [29] Hu X., Li Y. (1999). Observation of glass transition upon cooling in Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> alloy by DSC. Singapore, Science direct, 294–297.
- [30] Inoue A, (1999).Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloy. Japon, Pergamon, 279-306.

#### • Libros

- [1] Apelian D, (2009).Aluminum Cast Alloys: Enabling Tools for Improved Performance, Nadca.
- [2] Miller M, Liaw P, Bulk Metallic Glasses an overview. Springer, 2007929110.
- [3] Suryanarayana C,inoue A, Bulk Metallic Glasses. Crc, 13: 978-1-4200-8597-6.
- [4] Coronel muñoz J .C, Duran Cortes J.M, (2002).Fabricación de un vidrio metálico mediante el sistema de laminación por rotación (melt spinning).Colombia.
- [5] American society for metals (1976). Metallic glasses (papers presented at a seminar of the materials science division of the American society for metals, 440073)
- [6] Asm metals handbook volume 3 - alloy phase diagrams
- [7] ASM Metals Handbook Volume 09 - Metallography And Microstructures

#### • Páginas de internet

- [1] <http://www.liquidmetal.com/>
- [2] <http://www.solociencia.com/ingenieria/06030203.htm>
- [3] <http://www.cec.uchile.cl/~mpilleux/id42a/Trabajos/1Amorfos/SolidosAmorfs>
- [4] <http://www.uab.es/servlet/Satellite>
- [5] <http://adsabs.harvard.edu/abs/2011ChPhB..20f6102H>
- [6] <http://ayudaelectronica.com/blog/metal-glass-estructura>