

Posgrado en Ciencia e Ingeniería en Materiales

Tesis:

“DISEÑO Y FORMACIÓN DE ALEACIONES
METÁLICAS VÍTREAS”

Tesis

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
LOS MATERIALES**

Presenta:

Ing. José Ramón Fonseca Velázquez

Asesor:

Dr. Ignacio A. Figueroa Vargas
Instituto de Investigaciones en Materiales



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis *padres*,
los seres más preciados para mí,
quienes dando lo mejor de sí
me empujan a dar lo mejor de mí

AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial, agradezco al Dr. Ignacio Figueroa por ser la pieza fundamental en ésta etapa; por su gran disponibilidad e interés en mi trabajo, ha sobrepasado con creces mis expectativas de un asesor; por haber llenado de energía positiva las pláticas y discusiones que mantuvimos, y por ser un gran mentor y un gran amigo.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental de mi trabajo, sin algún orden en particular los menciono a continuación: G. A. Lara Rodríguez, Dr. O. Novelo Peralta, A. Tejada Cruz, J. J. Camacho, G. Arámburo, R. Reyes, C. Flores, E. Sánchez, J. Morales, C. González y M. J. Arellano por su apoyo y colaboración técnica y Jorge por su ayuda que fue de gran utilidad durante mis estudios.

De igual forma a: Alberto, David, Galois, Ricardo, Gabriel, Javier, Diana, Isaac, Itzel, Fernando, Antoine, y a todos los del IIM y de la FI que me conocen por *reimon*, agradezco su gran y valiosa amistad (pueden no estar presentes aquí, pero lo están en mi mente).

Fuera del Instituto, agradezco a mi gordation, NHG, por ser quien es, por mostrarme los frutos del esfuerzo y de la dedicación y por elegir estar a mi lado y darme tanto amor.

A mis hermanas, les agradezco su apoyo incondicional, así como: a mis tíos (Arturo, Fer, Paco, Rey, Cony, Ana,...), a mis abuelos Francis y moyo, a mis primos (Luis, Monse, Ami, Lupis, Saira, Vero, Axel, Pao, Pepe, Diego,...), a mi sobrino-ahijado Marco y a Luxor y Janis, los quiero mucho y me motivan a dar lo mejor de mí por ser una familia excepcional.

A mis amigos o “carnales”: Beto, Yorch, Lalín, Benoît, Juan Carlos, Albert, Etienne, Carlos Eloy, Chapu, Diego Erando, Miguel, Chuy, Richard, Gabriel, Omar, Javier, que son como mis hermanos y que han hecho memorable cada minuto que he estado en su compañía, ya sea en silencio, escuchando música, hablando de chicas, autos, videojuegos, fiestas, etc. Ustedes son “la banda pesada”.

Agradezco a la UNAM por ser mucho más que una universidad, y, agradezco a la *vida*...

PREFACIO

El trabajo realizado en esta tesis comprende, además del trabajo de investigación bibliográfica (fundamentos teóricos) y del trabajo de experimentación, el desarrollo de un programa de cómputo. Dada la relevancia de dicho software (escrito en lenguaje C++) para el campo y tema de investigación del cual es objeto el presente trabajo, fue registrado ante el Registro Público del Derecho de Autor por parte del Instituto Nacional de Derechos de Autor (INDAUTOR), perteneciente a la Secretaría de Educación Pública (SEP).

La obra intelectual lleva por título: “Software para predecir y diseñar aleaciones metálicas vítreas y sus propiedades elásticas”, y al obtenerse el Certificado de Registro, cuenta con el número de registro: **03-2012-033013402300-01**, el cual protege a un software mediante propiedad intelectual en la modalidad de derecho de autor, ya que en México es la forma de protección utilizada, en lugar de la protección de la propiedad industrial como patente.

RESUMEN

Existen varios modelos estructurales para los vidrios metálicos, y uno de los más sobresalientes y aceptados debido a su capacidad predictiva es el modelo estructural de D.B. Miracle. Dicho modelo fue estudiado con mayor énfasis en este trabajo, con la visión de poderlo plasmar en un software o programa de cómputo con el objetivo de diseñar, fabricar y/o descubrir con mayor facilidad aleaciones metálicas vítreas.

El código del programa desarrollado, contiene información del radio atómico y de las constantes elásticas principales de cada uno de los elementos usados con mayor frecuencia en la preparación de aleaciones. Esto no sólo permite la facultad de predecir, con base en modelos teóricos para vidrios metálicos, la composición con mayor habilidad para formar vidrio, GFA (glass forming ability), de una aleación metálica vítrea (sea binaria, ternaria o cuaternaria) desde una perspectiva estructural, sino también permite estimar las propiedades elásticas que, de ser fabricada, la aleación investigada presentaría.

Se investigaron veinte aleaciones metálicas vítreas diferentes por sistema (binario, ternario y cuaternario) experimentalmente obtenidas reportadas en la literatura. Las composiciones reportadas fueron comparadas con las calculadas mediante el programa. Tablas comparativas y gráficas mostraron una correlación suficientemente buena entre las composiciones reportadas y las estimadas por el programa.

Dada la capacidad predictiva del programa, se prosiguió con la fabricación de aleaciones a partir de predicciones de composición efectuadas por el software. Se fabricaron seis diferentes aleaciones, algunas de ellas mostraron un patrón de difracción que se podría considerar amorfo, después de someterse a un análisis preliminar por difracción de rayos-X.

Respecto a las propiedades elásticas, se investigaron veinte diferentes aleaciones metálicas vítreas en bulto o bultos metálicos vítreos (BMG) con sus respectivos módulos elásticos (módulo de Young E , módulo de rigidez a corte G y módulo bulk o de resistencia al cambio de volumen B) medidos experimentalmente y reportados en la literatura. Se realizaron las correspondientes predicciones para dichos BMGs y se elaboraron tablas y diagramas donde se muestra la similitud entre ambos resultados, los medidos experimentalmente (reportados en la literatura) y los correspondientes a las predicciones efectuadas a través del software.

Las predicciones de las propiedades elásticas podrían ser utilizadas para elaborar diagramas de Blackman con el fin de conocer, por adelantado, la tenacidad intrínseca que las aleaciones investigadas podrían exhibir, además de utilizarlos como un criterio novedoso para predecir formación vítrea considerando su índice de fragilidad cinética, también estimado por el programa de cómputo. Lo anterior, permitirá evaluar el potencial del programa, en el diseño y el descubrimiento de nuevos BMGs.

CONTENIDO

DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTOS	3
PREFACIO	4
RESUMEN	5
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS	11
GLOSARIO	13
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO	14
1.1. Panorama actual de los Vidrios Metálicos	14
1.2. Objetivo	15
2. VIDRIOS METÁLICOS	16
2.1. Introducción	16
2.2. Vidrios Metálicos	17
3. FORMACIÓN VÍTREA	18
3.1. Fundamentos teóricos de Formación Vítrea	18
3.2. Aspectos Termodinámicos de Formación Vítrea	21
3.3. Aspectos Cinéticos de Formación Vítrea	29
3.4. Aspectos Estructurales y Formación Vítrea	34
3.4.1. Coordinación local en dos dimensiones	37
3.4.2. Coordinación local en tres dimensiones	38
3.5. Empaquetamiento Eficiente	38
3.5.1. Valores críticos de R para máxima eficiencia de empaquetamiento	42
3.6. Modelo Estructural para Vidrios Metálicos	44
3.6.1. Volumen de la celda fcc idealizada para cúmulos	45
3.7. Composición Atómica	49
4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE VIDRIOS METÁLICOS	50

4.1.	<u>Vidrios Metálicos</u>	50
4.1.1.	<u>Gun quenching</u>	50
4.1.2.	<u>Melt-spinning</u>	50
4.2.	<u>Bultos Metálicos Vítreos, BMG</u>	52
4.2.1.	<u>Método de colado por succión (suction-casting)</u>	52
4.2.2.	<u>Método de colado a alta presión (high-pressure die-casting)</u>	53
4.2.3.	<u>Colada por inyección en molde de cobre</u>	54
5.	<u>RELACIONES RELEVANTES DE LOS VÍDRIOS METÁLICOS</u>	55
5.1.	<u>Diagramas de Blackman</u>	55
5.2.	<u>Correlación entre las Constantes Elásticas de los Vidrios Metálicos y las Constantes Elásticas de sus componentes</u>	60
5.3.	<u>Índice de Fragilidad Vítreo, m</u>	63
5.4.	<u>Correlación entre Módulo Elástico y Resistencia</u>	65
5.5.	<u>Correlación entre Módulo Elástico y Microdureza</u>	68
5.6.	<u>Correlación entre Módulo Elástico y Tenacidad/Plasticidad</u>	70
6.	<u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	71
6.1.	<u>Descripción del Software</u>	71
6.2.	<u>Funcionamiento del Software</u>	72
6.2.1.	<u>Cálculo de la composición</u>	75
6.2.2.	<u>Cálculo de la eficiencia de empaquetamiento (EP)</u>	76
6.2.3.	<u>Cálculo de propiedades elásticas y fragilidad ($E, G, B, c_{11}, c_{12}, c_{44}$ y m)</u>	78
6.3.	<u>Validación del Software</u>	79
6.3.1.	<u>Pesaje de los materiales</u>	79
6.3.2.	<u>Horno de arco</u>	80
6.3.3.	<u>Horno de inducción</u>	81
6.3.4.	<u>Obtención de las muestras</u>	82
6.3.5.	<u>Difracción de Rayos-X</u>	85

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
8. CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	102

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3. 1. COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO CRÍTICA Y LA T_{RG} PARA BMG, VIDRIOS DE SILICATOS Y VIDRIOS METÁLICOS CONVENCIONALES [7].	20
FIGURA 3. 2. CAPACIDADES CALORÍFICAS ESPECÍFICAS PARA VARIAS ALEACIONES EN LÍQUIDO SUBENFRIADO, NORMALIZADAS CON LA TEMPERATURA EUTÉCTICA [28]	24
FIGURA 3. 3. ENTROPÍA CALCULADA PARA EL SISTEMA $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (VITALLOY 1 O VIT1) EN LÍQUIDO SUBENFRIADO Y EN CRISTAL [27].	25
FIGURA 3. 4. LA FUNCIÓN DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS CALACULADA CON RESPECTO AL ESTADO CRISTALINO [27].....	26
FIGURA 3. 5. DIFERENCIA DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ENTRE EL LÍQUIDO SUBENFRIADO Y LA MEZCLA CRISTALINA PARA DIFERENTES ALEACIONES FORMADORAS DE VIDRIO [28].	27
FIGURA 3. 6. VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DEL LÍQUIDO SUBENFRIADO DE $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ (VITALLOY 4 O VIT4). LA PRECISIÓN DE LA MEDICIÓN ES MAYOR QUE EL TAMAÑO DE LOS SÍMBOLOS. TAMBIÉN SE MUESTRA EL AJUSTE DE VOGEL-FULCHER A LOS DATOS [32]. 29	29
FIGURA 3. 7. COMPARACIÓN DE VISCOSIDADES DE VARIOS LÍQUIDOS FORMADORES VÍTREOS. LA GRÁFICA MUESTRA QUE LOS FORMADORES DE BMG PUEDEN SER CLASIFICADOS DENTRO DE LÍQUIDOS “FUERTES” [28].....	30
FIGURA 3. 8. CURVAS TIEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMACIÓN (T-T-T) EN SÓLIDO Y SUS RESPECTIVAS CURVAS (PUNTEADAS) DE ENFRIAMIENTO CONTINUO PARA LA FORMACIÓN DE UNA PEQUEÑA FRACCIÓN DE VOLUMEN PARA Ni PURO, Y PARA LAS ALEACIONES $Au_{78}Ge_{14}Si_8$, $Pd_{82}Si_{18}$ Y $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ [15].....	34
FIGURA 3. 9. RED DEL CRISTAL (LADO IZQUIERDO) Y RED DEL VIDRIO (LADO DERECHO) [38].	35
FIGURA 3. 10. MODELO DE LOS HOYOS DE BERNAL MÁS GRANDES PARA UNA ESTRUCTURA AMORFA. A) PRISMA TRIGONAL TAPADO POR TRES MITADES DE OCTAEDRO; B) ANTI-PRISMA ARQUIMEDIANO TAPADO POR DOS MITADES DE OCTAEDRO; C) DODECAEDROS TETRAGONALES [42].	36
FIGURA 3. 11. ÁNGULO DE VISIÓN HACIA EL VECINO [45].	37
FIGURA 3. 12. PRIMERA CAPA DE COORDINACIÓN PARA LOS TRES CASOS TRATADOS EN [17].	39
FIGURA 3. 13. ÁREA SUPERFICIAL A_0 SOBRE LA ESFERA A QUE ESTÁ ASOCIADA A S_{REF} [17].	40
FIGURA 3. 14. CÚMULOS CONSTRUIDOS PARA $N=9$ (A) Y 10 (B) CON UNA $R=0.732$ Y 0.834 RESPECTIVAMENTE [48].....	43
FIGURA 3. 15. REPRESENTACIÓN BIDIMENSIONAL DE UNA ESTRUCTURA DE CÚMULOS EFICIENTEMENTE EMPAQUETADOS EN EL PLANO (A) $\{100\}$ Y EL (B) $\{110\}$ DE UNA CELDA UNITARIA DE CÚMULOS FCC [50].	45

FIGURA 4. 1. ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL PROCESO DE MELT-SPINNING [15].	51
FIGURA 4. 2. PROCESO DE SUCTION-CASTING [55].	52
FIGURA 4. 3. ESQUEMA DEL EQUIPO DISEÑADO Y UTILIZADO POR INOUE [57].	53
FIGURA 4. 4. COLADA EN MOLDE DE COBRE (POR INYECCIÓN EN ATMÓSFERA DE ARGÓN) [58].	55
FIGURA 5. 1. DIAGRAMA DE BLACKMAN TÍPICO; MUESTRA LOS LÍMITES DE ESTABILIDAD MECÁNICA [61].	57
FIGURA 5. 2. DIAGRAMA DE BLACKMAN DE LA ZONA 1, MOSTRANDO LÍNEAS DE ANISOTROPÍA ZENER CONSTANTE. TAMBIÉN SE MUESTRA LA LÍNEA DE “FUERZA CENTRAL” CORRESPONDIENTE A $C_{12} = C_{44}$, UN FACTOR IMPORTANTE EN LOS CÁLCULOS TEÓRICOS DE C_{ij} [61].	58
FIGURA 5. 3. DIAGRAMA DE BLACKMAN PARA ELEMENTOS FCC [61].	59
FIGURA 5. 4. RAZÓN ENTRE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES ELÁSTICAS EXPERIMENTALES Y LAS CALCULADAS CON LA EC. (5.2.3) [66].	62
FIGURA 5. 5. CORRELACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA σ_F CON EL MÓDULO DE YOUNG E PARA LOS VIDRIOS METÁLICOS LISTADOS EN LA TABLA 4, PARA LOS CUALES EXISTE INFORMACIÓN RELEVANTE DISPONIBLE [66].	68
FIGURA 5. 6. CORRELACIÓN DE H_V CON EL MÓDULO DE ELASTICIDAD E PARA LOS VIDRIOS METÁLICOS LISTADOS EN LA TABLA 4, PARA LOS CUALES EXISTE INFORMACIÓN RELEVANTE DISPONIBLE [66].	69
FIGURA 5. 7. CORRELACIÓN DE H_V CON σ_F PARA LOS BMGS DISPONIBLES [66].	69
FIGURA 6. 1. DIAGRAMA DE FLUJO REPRESENTATIVO DEL FUNCIONAMIENTO DEL SOFTWARE.	74
FIGURA 6. 2. FIGURA ESQUEMÁTICA DE UN HORNO DE ARCO TÍPICO [123].	80
FIGURA 6. 3. ARREGLO EXPERIMENTAL PARA LLEVAR A CABO EL DROP-CASTING O COLADA POR GRAVEDAD..	82
FIGURA 6. 4. EN LA IMAGEN PUEDEN OBSERVARSE LOS COMPONENTES QUE CONFORMAN AL HORNO DE INDUCCIÓN, ENTRE ELLOS SE VE EL GENERADOR, LA CÁMARA DEL HORNO, LA VÁLVULA DE EVACUACIÓN, ETC.	82
FIGURA 6. 5. LA FIGURA MUESTRA LA SEPARACIÓN DE LA PARTE MÁS CALIENTE DEL BOTÓN O LINGOTE.	83
FIGURA 6. 6. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA FUNDICIÓN POR INDUCCIÓN UTILIZANDO EL CERÁMICO NITRURADO (EN BLANCO).	83
FIGURA 6. 7. LINGOTES EN FORMA CÓNICA DE LAS 6 ALEACIONES DISEÑADAS.	84
FIGURA 6. 8. EL LINGOTE APARENTABA ESTAR BIEN CONFORMADO, SIN EMBARGO, AL MANIPULARSE SE FUE DESMORONANDO.	85
FIGURA 6. 9. DEL LADO IZQUIERDO SE MUESTRAN LAS COMPOSICIONES CALCULADAS TEÓRICAMENTE COMPARADAS CON LAS EXPERIMENTALES REPORTADAS EN LA LITERATURA; DEL LADO DERECHO SE MUESTRA QUE LA DIFERENCIA ENTRE DICHS VALORES, EN SU MAYORÍA ES MENOR QUE 5 PUNTOS PORCENTUALES.	89
FIGURA 6. 10. COMPOSICIONES CALCULADAS COMPARADAS CON LAS EXPERIMENTALES REPORTADAS PARA CADA COMPONENTE DE LAS ALEACIONES TERNARIAS.	89
FIGURA 6. 11. COMPARACIÓN DE COMPOSICIONES PARA CADA COMPONENTE DE LAS ALEACIONES CUATERNARIAS.	90
FIGURA 6. 12. VALORES ESTIMADOS Y REPORTADOS PARA G ; ALEACIONES 1–12 DE [66], Y 13–20 DE [65].	91
FIGURA 6. 13. VALORES ESTIMADOS Y REPORTADOS PARA E ; ALEACIONES 1–12 DE [66], Y 13–20 DE [65].	92

FIGURA 6. 14. VALORES ESTIMADOS Y REPORTADOS PARA B ; ALEACIONES 1–12 DE [66], 13–20 DE [65].....	92
FIGURA 6. 15. DIAGRAMA DE BLACKMAN CONSTRUIDO A PARTIR DE LOS COCIENTES C_{12}/C_{11} Y C_{44}/C_{11} ; VALORES DE ν TOMADOS DE [66].	94
FIGURA 6. 16. PATRÓN DE DIFRACCIÓN PROPIO DE UN MATERIAL CRISTALINO.....	96
FIGURA 6. 17. PATRÓN DE DIFRACCIÓN CORRESPONDIENTE A LA PRESENCIA DE ESTRUCTURA VÍTREA HASTA UN D_C DE 3–3.5 MM.	96
FIGURA 6. 18. PATRÓN DE DIFRACCIÓN CON PRESENCIA DE AMBAS ESTRUCTURAS, CRISTALINA EN SU MAYORÍA, Y UN POCO DE VÍTREA.....	97
FIGURA 6. 19. PATRÓN DE DIFRACCIÓN CON PRESENCIA DE ESTRUCTURA VÍTREA, PROPIA DE UN MATERIAL AMORFO.....	97
FIGURA 6. 20. PATRÓN DE DIFRACCIÓN CON ESTRUCTURA VÍTREA HASTA UN D_C DE 5 MM.	98
FIGURA 6. 21. PATRÓN DE DIFRACCIÓN QUE EXHIBE LA PRESENCIA DE ESTRUCTURA DE VIDRIO METÁLICO.	98

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIONES DE BMGS REPRESENTATIVOS, SU TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA, T_G , TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN, T_x , PUNTO DE FUSIÓN, T_m , Y GFA REPRESENTADO POR T_{RG} (TEMPERATURA REDUCIDA DE TRANSICIÓN VÍTREA) [7].	28
TABLA 2. VALORES DE R^* CORRESPONDIENTES A $N(R_N^*)$; OBTENIDOS DE LA ECUACIÓN (3.5.5) Y DE LA CONSTRUCCIÓN DE CÚMULOS.	42
TABLA 3. VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON EC. 5.2.3 PARA VARIOS BMGS TÍPICOS. VALORES EXPERIMENTALES DE [7, 74–77].	62
TABLA 4. INFORMACIÓN DE E , G , σ_f , ETC. DE VIDRIOS METÁLICOS Y NO VIDRIOS METÁLICOS (COMPOSICIONES EN AT.%) [67].	67
TABLA 5. PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS INCORPORADOS AL PROGRAMA. LA INFORMACIÓN DE LOS RADIOS ATÓMICOS Y LA DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS SE TOMARON DE [120–123].	72
TABLA 6. COMPOSICIONES Y MASAS TEÓRICAS PARA LAS ALEACIONES INVESTIGADAS EN ÉSTE TRABAJO.....	79
TABLA 7. MASAS MEDIDAS ANTES Y DESPUÉS DE LA FUSIÓN.	80
TABLA 8. ALEACIONES BINARIAS INVESTIGADAS, COMPOSICIONES REPORTADAS TOMADAS DE [2, 8, 125–135] (COMPOSICIÓN EN AT.%) Y EP ESTIMADA MEDIANTE EL SOFTWARE.....	90
TABLA 9. ALEACIONES TERNARIAS INVESTIGADAS, COMPOSICIONES REPORTADAS TOMADAS DE [136–155] (COMPOSICIÓN EN AT.% Y SOLUTOS DEL MAYOR AL MENOR DE IZQUIERDA A DERECHA) Y EP ESTIMADA MEDIANTE EL SOFTWARE.	91
TABLA 10. ALEACIONES CUATERNARIAS INVESTIGADAS, COMPOSICIONES REPORTADAS TOMADAS DE [138, 139, 142–144, 150, 156–161] (COMPOSICIÓN EN AT.% Y SOLUTOS DEL MAYOR AL MENOR DE IZQUIERDA A DERECHA) Y EP ESTIMADA MEDIANTE EL SOFTWARE.	91
TABLA 11. VALORES CALCULADOS Y REPORTADOS DE COMPOSICIÓN Y G , PARA VARIAS ALEACIONES; 1–12 DE [67] Y 13–20 DE [66].	93
TABLA 12. VALORES CALCULADOS Y REPORTADOS DE COMPOSICIÓN Y E , PARA VARIAS ALEACIONES; 1–12 DE [67] Y 13–20 DE [66].	93

TABLA 13. VALORES CALCULADOS Y REPORTADOS DE COMPOSICIÓN Y B , PARA VARIAS ALEACIONES; 1–12 DE [67] Y 13–20 DE [66].	94
TABLA 14. VALORES CALCULADOS DE COMPOSICIÓN, C_{12}/C_{11} Y C_{44}/C_{11} ; VALORES REPORTADOS DE COMPOSICIÓN Y DE ν DE [67].	95
TABLA 15. SUMARIO DE LOS RESULTADOS PARA LOS SISTEMAS INVESTIGADOS EN ÉSTE TRABAJO.	99

GLOSARIO

- BMG = Bulk Metallic Glass (Bulto metálico vítreo)
- DRP = Dense Random Packing (Empaquetamiento aleatorio denso)
- FCC = Face Centred Cubic (Cúbica centradas en la caras)
- GFA = Glass Forming Ability (Habilidad para formar vidrio)

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

1.1. Panorama actual de los Vidrios Metálicos

En Estados Unidos de América se ha llevado a cabo un programa coordinado para desarrollar vidrios metálicos con dimensiones de “bulto” (mayores a 0.5 mm), es decir bultos metálicos vítreos BMGs, base hierro. El objetivo es que alguna de estas nuevas aleaciones: exhiba propiedades no-ferro magnéticas, no contenga cromo o en su defecto que sea mínimo el contenido de este, supere las propiedades mecánicas de los aceros navales usados actualmente y tenga resistencia a la corrosión comparable con los aceros navales actuales [1].

Recientemente, se han producido BMGs de hasta 2 mm de diámetro a partir de aleaciones binarias tales como: Ca-Al [2], Pd-Si [3], Cu-Zr [4-6] y Cu-Hf [5]. Esto indica que aleaciones simples y ordinarias podrían poseer gran e inusual GFA y que el mecanismo y los criterios de formación para BMGs binarios pueden ser diferentes a los de BMGs multicomponentes (aleaciones con más de dos elementos componentes). Hasta ahora, el origen físico de la inesperadamente alta GFA en dichas aleaciones binarias no es claro. El hallazgo es importante porque sugiere la existencia de muchas aleaciones, potenciales BMGs, por descubrirse. Los resultados también demuestran que los criterios empíricos como el de requerir aleaciones multicomponentes (con tres componentes como mínimo) para obtener BMGs no son absolutos para diseñar o descubrir este tipo de materiales. Por lo tanto, desde el punto de vista ingenieril, el hallazgo podría proveer una guía importante en la búsqueda de una muy buena GFA, y podría mejorar considerablemente la eficiencia en el desarrollo de BMGs. Desde el punto de vista de la investigación, los sistemas BMGs simples son un modelo ideal para estudiar temas que desde hace tiempo atañen a los vidrios metálicos [7].

1.2. Objetivo

El objetivo primario de este trabajo es obtener aleaciones metálicas vítreas y/o BMGs partiendo de un cálculo de composiciones y de propiedades elásticas efectuado mediante el uso de un programa de cómputo. Lo anterior implica desarrollar un software capaz de predecir con precisión, la composición de mayor GFA para cualquier aleación. De lograrse, el trabajo experimental se reduciría drásticamente y se podría iniciar el abandono de métodos experimentales costosos en cuanto a material, tiempo en laboratorio, energía, etc. Para alcanzar el objetivo principal se plantean los siguientes objetivos específicos:

- ❖ Escribir un programa capaz de predecir las composiciones de mayor GFA aleaciones metálicas binarias, ternarias y cuaternarias; con base en el modelo estructural para vidrios metálicos.
- ❖ Obtener aleaciones metálicas vítreas a partir de composiciones calculadas por el software.
- ❖ Realizar una caracterización preliminar por rayos-X de las aleaciones metálicas vítreas obtenidas.

2. VIDRIOS METÁLICOS

2.1. Introducción

En el año de 1959, en el Instituto de Tecnología de California (Caltech), el Profesor Pol Duwez y su equipo de investigadores intentaron mantener, en el estado sólido, la homogeneidad que mostraban en su fase líquida, las aleaciones de Cu-Ag. A grandes rasgos, el plan era que mediante el enfriamiento rápido de las fundiciones de dichas aleaciones, al lograr un subenfriamiento cinético del metal líquido correspondiente, alcanzar las condiciones favorables para la solidificación de una sola fase en lugar de dos o más. Logrando velocidades de enfriamiento cercanas a 10^6 K/s, pudieron sintetizar el primer vidrio metálico reportado, la aleación $Au_{75}Si_{25}$ [8].

Además de alcanzar grandes velocidades de enfriamiento, su trabajo demostró que la nucleación y crecimiento de la fase cristalina puede ser evitado cinéticamente en algunas aleaciones, dando lugar a un material con una configuración estructural propia de un líquido “congelado”, o bien, un vidrio metálico.

Las investigaciones acerca de la formación, la estructura y las propiedades de los vidrios metálicos han atraído de forma creciente la atención, debido a su gran importancia científica y su potencial aplicación ingenieril [9-12]. La época en la que la investigación sobre los vidrios metálicos adquirió mayor fuerza, fue a principios de los 70 y hasta los 80 cuando se desarrollaron procesos de colada continua para la manufactura comercial de vidrios metálicos en forma de cintas, hojas, etc. [12]. En dicho periodo se dio una incursión en la investigación de estos materiales por ambas partes, académica e industrial. Sin embargo, la geometría y tamaños logrados para los vidrios metálicos no permitía encontrarles un amplio campo de aplicación, pues al tratar de obtener vidrios metálicos con geometrías de mayor espesor o dimensión (BMGs), se topó con la limitante de la velocidad con la que se enfriaba la fundición.

El trabajo de Turnbull y compañía [13,14], ilustró las similitudes existentes entre los vidrios metálicos y otros materiales no-metálicos tales como: silicatos, vidrios cerámicos y polímeros. En el trabajo se demuestra la existencia de una transición vítrea en los vidrios metálicos rápidamente enfriados propia de los formadores de vidrio.

2.2. Vidrios Metálicos

Un vidrio metálico es conocido como un material metálico no cristalino, es decir, con estructura desordenada a nivel atómico (vítrea/amorfa). Generalmente, es obtenido mediante el enfriamiento desde su estado líquido a muy elevadas velocidades de enfriamiento; el enfriamiento es tan rápido que no permite la formación de cristales. Por lo tanto, la estructura del material líquido es capturada lo que resulta en una estructura amorfa, lo que resulta en un material vítreo. Cualquier material no cristalino obtenido mediante cualquier otro método (deposición de vapor, aleado mecánico, etc.) excepto mediante enfriamiento continuo desde su estado líquido se le llama sólido amorfo [15].

Mientras que el proceso de cristalización exhibe una discontinuidad pronunciada de las propiedades físicas extensivas (volumen V , entropía S , y entalpía H), el estado de líquido subenfriado se caracteriza por un cambio continuo en dichas propiedades termodinámicas desde valores parecidos al estado líquido a valores parecidos al estado sólido [16].

Una característica importante de los vidrios metálicos es una mayor densidad con respecto al estado cristalino de la misma aleación. Esta densidad para las aleaciones metálicas vítreas requiere de un empaquetamiento atómico excepcionalmente eficiente en la estructura amorfa [17].

El empaquetamiento aleatorio denso (DRP) de esferas de diferentes tamaños y los conceptos basados en dicho modelo fueron incapaces de aportar a la alta densidad mostrada por los vidrios metálicos. Dado lo anterior, se requirieron nuevas ideas para explicar tan importante característica de los vidrios metálicos que tiene implicaciones fundamentales en la comprensión de la estructura atómica de estos materiales [17].

La necesidad de nuevas ideas trajo consigo la propuesta de la existencia de configuraciones atómicas topológicamente ordenadas con una gran eficiencia de empaquetamiento local, como los cúmulos. Se sabe que los cúmulos tetraédricos y octaédricos poseen alta fracción de eficiencia de empaquetamiento local que aumenta aún más si el intersticio es ocupado [17].

Con el objetivo de explorar el papel de la topología en la formación de configuraciones atómicas locales con alta eficiencia de empaquetamiento, Miracle et al. [17], consideraron la relación entre el tamaño de los átomos como el parámetro topológico primario. La relación es la razón del radio atómico del elemento soluto al radio del elemento solvente,

$R = r_{\text{solute}}/r_{\text{solvente}}$. Inoue en [18], sugiere de acuerdo a una directriz empírica, que una diferencia de 12% en tamaño entre los elementos componentes, es necesaria para formar vidrios metálicos. Egami y Waseda [19] mostraron, en un modelo basado en deformaciones elásticas locales introducidas por átomos de soluto, que la concentración crítica de soluto para formar vidrio metálico es inversamente proporcional a la diferencia entre los volúmenes atómicos del solvente (s) y el soluto.

$$C_{\text{mín}} = \frac{0.1}{\left| \left(\frac{r_A}{r_s} \right)^3 - 1 \right|} \quad (1.1)$$

Los conceptos discutidos previamente para modelar una alta eficiencia de empaquetamiento local, poseen una dependencia explícita de la razón de radios R . Lo que respalda el papel crítico de dicha relación en la formación, estabilidad y estructura de los vidrios metálicos [17].

3. FORMACIÓN VÍTREA

3.1. Fundamentos teóricos de Formación Vítrea

Al bajar la temperatura de un metal líquido, su volumen disminuye hasta llegar a la temperatura de solidificación o congelación, T_m [15]. A dicha temperatura, existe una caída precipitada en el volumen específico del metal hasta que alcanza el valor propio de un metal sólido cristalino. Disminuyendo aún más la temperatura por debajo de T_m resulta en una lenta disminución del volumen del metal que depende del coeficiente de expansión térmica [15].

Un líquido, normalmente se subenfria antes de que ocurra la cristalización. Esto es porque una barrera de energía de activación debe ser superada antes de que núcleos sólidos puedan formarse en el metal líquido [15]. El grado de subenfriamiento alcanzado depende de varios factores, entre ellos: la viscosidad inicial del líquido, la tasa del aumento de viscosidad a medida que baja la temperatura, la energía en la interfaz entre el metal líquido y el cristal, la dependencia de la temperatura de la diferencia de energía libre entre el metal líquido subenfriado y las fases cristalinas, la velocidad de enfriamiento impuesta, y la eficiencia de la nucleación de agentes heterogéneos [15]. El valor real del subenfriamiento es diferente

para metales diferentes, pero en la práctica, el valor es de pocas decenas de grados en el mejor de los casos. Si se hacen esfuerzos especiales para remover los sitios o agentes de nucleación heterogénea, entonces el grado de subenfriamiento podrá alcanzar valores de pocos cientos de grados. Otra manera de aumentar el subenfriamiento alcanzado, es la de aumentar la velocidad de enfriamiento impuesta; entre mayor sea la velocidad de enfriamiento, mayor será la cantidad de subenfriamiento.

Para el caso de un líquido formador de una estructura vítrea, lo anterior es diferente. En un líquido formador de vidrio, éste puede ser significativamente subenfriado ya sea por la imposición de una alta velocidad de enfriamiento, por la remoción de sitios de nucleación heterogénea, u otras razones [15]. El volumen disminuye aún en la zona de subenfriamiento y su viscosidad continua aumentando. En una temperatura, regularmente muy por debajo de T_m , la viscosidad se vuelve tan grande que el líquido se “congela”, y éste “líquido congelado” (sólido para fines prácticos) es citado como vidrio. La temperatura, a la cual la viscosidad del líquido subenfriado alcanza un valor de 10^{12} Pa·s es designada como la temperatura de transición vítrea, T_g [15]. Sin embargo, no existe una temperatura bien definida en la que esto ocurre.

Es importante observar que esta “transición” no es propiamente una transición termodinámica de fase, su origen es estrictamente cinético, ya que el valor de T_g depende de la velocidad de enfriamiento y, con mayor generalidad, en la forma en que se prepara el vidrio [15].

No hay un valor único para T_g ya que éste y la estructura vítrea son dependientes de la velocidad de enfriamiento. La estructura del vidrio también depende de la magnitud en que la relajación estructural ha ocurrido durante calentamiento subsecuente, pero por debajo de la temperatura de cristalización, T_x . Entre mayor relajación estructural exista, la estructura estará más cerca a la de un vidrio real [15].

Turnbull [20], predijo que el cociente referido como la temperatura reducida de transición vítrea $T_{rg} = T_g / T_m$, de la temperatura de transición vítrea T_g al punto de fusión, o temperatura de liquidus T_m de una aleación, puede ser usado como criterio para determinar la GFA de una aleación. De acuerdo al criterio de Turnbull [21], un líquido con una $T_{rg} = 2/3$ se vuelve muy lento en cristalización en cuanto a escalas de tiempo en laboratorio y solamente puede cristalizar dentro de un rango de temperatura muy estrecho. Dicho líquido,

por lo tanto puede ser subenfriado a baja velocidad de enfriamiento dentro del estado vítreo. Hasta ahora, el criterio de Turnbull para la supresión de la cristalización en fundiciones subenfriadas permanece como uno de los mejores para predecir la GFA de cualquier líquido [22]. La Figura 3.1 muestra una comparación de GFA para varios vidrios.

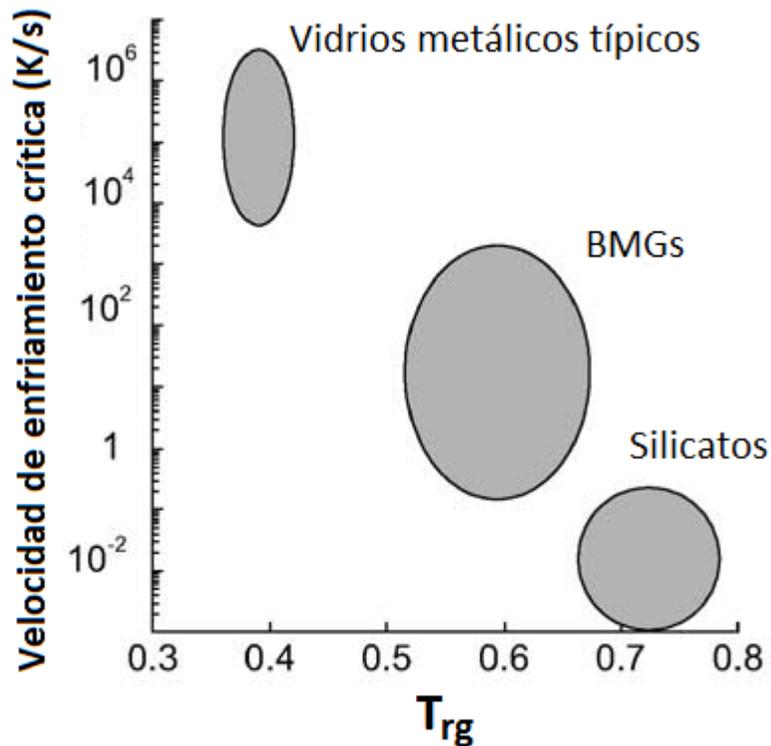


Figura 3. 1. Comparación de la velocidad de enfriamiento crítica y la T_{rg} para BMG, vidrios de silicatos y vidrios metálicos convencionales [7].

Los investigadores han comenzado a entender gradualmente que la elección correcta de los elementos constituyentes llevarían a obtener vidrios metálicos que exhiban velocidades de enfriamiento críticas tan bajas como 0.1 – 100 K/s, esto significa el poder fabricar piezas más grandes de vidrios metálicos. Para los nuevos tipos de aleaciones formadoras de vidrios metálicos, los factores intrínsecos de éstas (como el número, pureza y tamaño atómico de los elementos constituyentes, composición, cohesión entre los metales, etc.) jugarán un rol clave en la formación vítrea, en lugar de los factores externos (como velocidad de enfriamiento, etc).

Generalmente, la GFA en los BMGs tiende a aumentar a medida que se le agregan componentes a la aleación. A lo anterior se le conoce como el “principio de confusión” [23], el cual implica que un mayor número de componentes en una aleación desestabiliza la(s) correspondiente(s) fase(s) cristalina(s) que podrían formarse durante el enfriamiento.

Dicho efecto frustra la tendencia de la aleación a cristalizar, haciendo más estable al metal líquido que a la fase o fases cristalinas. Inoue resumió los resultados de la formación vítrea en aleaciones multicomponentes y propuso tres reglas empíricas [24]:

- i) Sistemas multicomponentes que consistan de al menos tres elementos
- ii) Diferencia en el tamaño atómico de 12% entre los tres principales elementos componentes
- iii) Calores de mezclado negativos entre los tres principales elementos componentes

Se afirma que las aleaciones que satisfacen estas reglas empíricas, poseen configuraciones atómicas especiales en el estado líquido, que son significativamente diferentes de aquellas correspondientes a las fases cristalinas [7]. Dichas configuraciones atómicas, favorecen la formación vítrea en términos de termodinámica, cinética, así como también el desarrollo de microestructura.

3.2. Aspectos Termodinámicos de Formación Vítrea

Es importante señalar que cualquier vidrio no está en un estado termodinámicamente estable. Desde el punto de vista físico, los vidrios se encuentran en un estado en el cual si se dejan el tiempo suficiente (pueden ser desde minutos hasta miles de años) a una temperatura cualquiera dada, se relajarán hasta eventualmente transformarse a su estado basal cristalino [15].

La estabilidad termodinámica de un sistema a temperatura y presión constantes, está determinada por su energía libre de Gibbs, G , definida como:

$$G = H - TS \quad (3.2.1)$$

donde:

H es la entalpía

T es la temperatura absoluta

S es la entropía

Si un sistema posee la menor energía libre de Gibbs posible, éste estará en estado estable de equilibrio termodinámico. La ecuación anterior dicta que un sistema a cualquier temperatura puede ser más estable al aumentar su entropía, al disminuir su entalpía o

ambos. Los sólidos metálicos cristalinos presentan el enlace atómico más fuerte y en consecuencia, la entalpía más baja, H . Consecuentemente, las fases sólidas son las más estables a bajas temperaturas. Por otro lado, la frecuencia de vibración atómica aumenta al elevar la temperatura y, por ende, la entropía S es alta a elevadas temperaturas. Como resultado, el producto de la temperatura y entropía aumenta y en consecuencia el valor del término $-TS$ domina para temperaturas más altas. Por lo tanto, las fases que proveen de mayor libertad de movimiento a los átomos, se vuelven más estables a temperaturas elevadas [25].

De acuerdo a lo anterior, un vidrio se vuelve más estable cuando su energía libre (G_v) es menor a la propia de la(s) fase(s) cristalina(s) (G_c). En otros términos, el cambio en la energía libre, $\Delta G (= G_v - G_c)$, se vuelve negativo. Expresado como:

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (3.2.2)$$

donde:

Δ representa el cambio entre los valores del estado final y el inicial

H_f y S_f representan la entalpía y entropía de fusión respectivamente.

El sistema se vuelve estable cuando G alcanza su valor mínimo, o cuando ΔG se vuelve negativo. Un valor negativo de ΔG puede obtenerse ya sea bajando el valor de ΔH_f o aumentando el valor de ΔS_f o ambos. Como la entropía no es otra cosa más que la medida de los diferentes arreglos que los átomos constituyentes pueden conformar (estados microscópicos), dicho valor será mayor a medida de que el número de componentes en el sistema (aleación) sea mayor. Por lo tanto, aún si ΔH_f fuera tal que permaneciera constante, la energía libre sería menor debido al aumento de la entropía cuando a la aleación la compone una gran cantidad de componentes. Esa es una razón del por qué aunque sea una mínima cantidad de impureza disminuye la energía libre de un metal, y consecuentemente, es imposible encontrar un metal 100% puro. Por la misma razón, también es cierto que la estabilidad termodinámica de aleaciones con múltiples componentes es mucho mayor que aquellas con menor número de componentes. El valor de ΔH_f no permanecerá constante a causa de las interacciones químicas entre los elementos constituyentes.

La energía libre del sistema también puede disminuirse a temperatura constante, en casos de bajo potencial químico debido a baja entalpía, y gran energía interfacial entre la fase

líquida y la sólida. Ya que es difícil controlar a voluntad estos parámetros dentro del sistema (aleación), la manera más fácil para disminuir la energía libre sería la de aumentar ΔS_f al tener un gran número de componentes en la aleación. Esto es la razón por la cual ha sido más fácil sintetizar fases vítreas en aleaciones ternarias y de mayor orden. Obviamente será mucho más fácil producir fases vítreas en aleaciones con un número mayor de componentes, es decir, aleaciones multicomponentes. Los BMGs que pueden ser obtenidos a velocidades de enfriamiento relativamente bajas, típicamente son aleaciones multicomponentes [15].

Aumentar ΔS_f resulta también en un aumento en el grado de DRP de átomos, lo que lleva a una disminución en ΔH_f y por ende un aumento en la energía interfacial sólido-líquido [15].

La habilidad para formar un vidrio mediante el enfriamiento de un líquido en equilibrio, equivale a suprimir el proceso de cristalización del líquido subenfriado. Supóngase la nucleación en estado estable, la velocidad de nucleación está determinada por el producto de un factor termodinámico por uno cinético como se muestra [7]:

$$I = AD e^{-\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)} \quad (3.2.3)$$

donde:

A es una constante, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, D la difusividad efectiva y ΔG^* la energía de activación que debe superarse para formar un núcleo estable. ΔG^* puede ser expresada como $\Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3(\Delta G_{l-s})^2$, donde σ es la energía interfacial entre el núcleo y la fase líquida, y $\Delta G_{l-s} = G_l - G_s$ es la diferencia de energía libre entre el estado líquido y el estado sólido. Por lo tanto, ΔG_{l-s} es la fuerza impulsora para la cristalización [7].

Con base en lo anterior, la fuerza impulsora (factor termodinámico), difusividad o viscosidad (factor cinético) y configuración (factor estructural) son parámetros cruciales para comprender la formación vítrea en aleaciones multicomponentes [7].

Los formadores de BMGs exhiben naturalmente una baja fuerza impulsora de cristalización en el líquido subenfriado. Esto resulta en bajas velocidades de nucleación y en consecuencia, una GFA mejorada. El análisis térmico permite determinar la diferencia en la energía libre de Gibbs ΔG_{l-s} , entre el líquido subenfriado y el sólido cristalino. Se ha

encontrado que una alta GFA se ve favorecida por valores pequeños de ΔG_{l-s} , los cuales pueden calcularse integrando la diferencia de la capacidad calorífica específica $\Delta c_p^{l-s}(T)^\dagger$ de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - T_0 \Delta S_f - \int_T^{T_0} \Delta c_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta c_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (3.2.4)$$

Donde ΔH_f y ΔS_f son la entalpía y entropía de fusión respectivamente, a la temperatura T_0 , temperatura a la que el cristal y el líquido están en equilibrio. A baja ΔG_{l-s} , significa baja ΔH_f y alta ΔS_f . El alto valor de ΔS_f se espera que esté asociado con las aleaciones multicomponentes, ya que ΔS_f es proporcional al número de estados microscópicos [26]. La energía libre a temperatura constante también disminuye en el caso de bajo potencial químico causado por la baja entalpía y el alto valor de T_{rg} , así como el valor grande de la energía interfacial sólido-líquido [26]. Por lo tanto, el aumento en el número de componentes en la aleación lleva al aumento de ΔS_f y origina un incremento en el grado de empaquetamiento denso aleatorio en el estado líquido. Esto es favorable por la disminución de ΔH_f y la energía interfacial sólido-líquido. El concepto es consistente con el “principio de confusión” [23] y la primera regla empírica de Inoue [18].

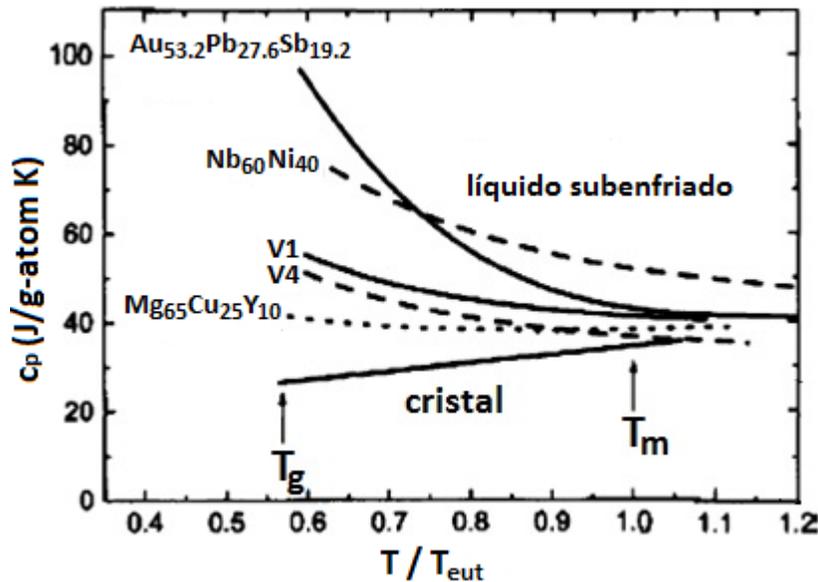


Figura 3. 2. Capacidades caloríficas específicas para varias aleaciones en líquido subenfriado, normalizadas con la temperatura eutéctica [29]

[†] De acuerdo a Kubaschewski *et al.* [27], la c_p del líquido subenfriado puede expresarse como: $c_p(T)=3R+aT+bT^2$ y la del cristal como: $c_p(T)=3R+cT+dT^2$; donde $R=8.314$ J/(g-atom-K), $a=0.0137$, $b=1.80 \times 10^6$, $c=-3.82 \times 10^{-3}$ y $d=1.02 \times 10^{-5}$ en las unidades apropiadas.

Busch et al. [28, 29] había estudiado las funciones termodinámicas del líquido subenfriado capaz de formar al BMG, y dichas funciones fueron calculadas utilizando una dependencia de $1/T^2$ de la capacidad calorífica específica. La figura 3.2 muestra las capacidades caloríficas específicas en el líquido subenfriado para varias aleaciones [29].

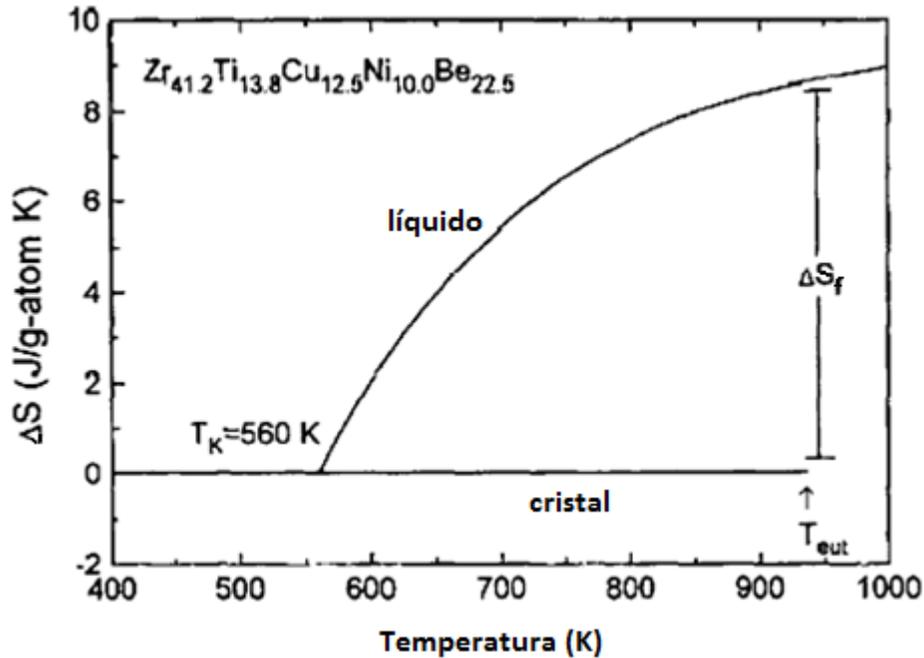


Figura 3. 3. Entropía calculada para el sistema $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ (Vitalloy 1 o vit1) en líquido subenfriado y en cristal [28].

La entropía calculada de la fundición del vit1 (o vitalloy, 1 es un vidrio metálico patentado) con respecto al cristal se puede observar en la figura 3.3 [28]. La entropía del líquido subenfriado disminuye con el aumento del subenfriamiento hasta llegar a la entropía de cristal a la temperatura de Kauzmann, T_K . La temperatura de Kauzmann (o temperatura isentrópica) es el punto en el cual la entropía del líquido subenfriado alcanza la entropía del cristal.

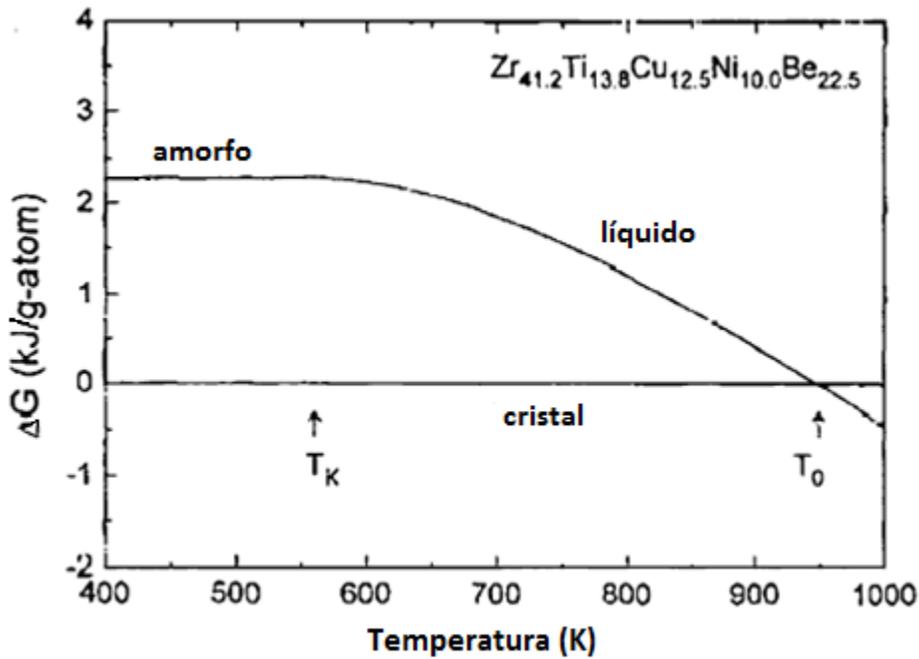


Figura 3. 4. La función de energía libre de Gibbs calculada con respecto al estado cristalino [28].

La función de energía libre de Gibbs calculada con respecto al estado cristalino se muestra en la figura 3.4, en la cual se puede apreciar que para subenfriamientos grandes, la diferencia de energía libre de Gibbs se vuelve más pequeña debido a la relativa estabilización de la fundición subenfriada. Esta estabilización es atribuida al aumento de la capacidad calorífica específica la cual aumenta desde una disminución de volumen libre, y probablemente a una ganancia gradual de orden a corto alcance también en la fundición. Un ejemplo de la diferencia de energía libre de Gibbs observada es, 1.5 kJ/mol a $0.8T_m$. La diferencia de energía libre calculada entre el estado líquido y el sólido permanece pequeña aún para subenfriamientos grandes. Esta diferencia de energía libre de Gibbs, relativamente pequeña, es considerada como un factor contribuyente en la alta GFA de la aleación [28].

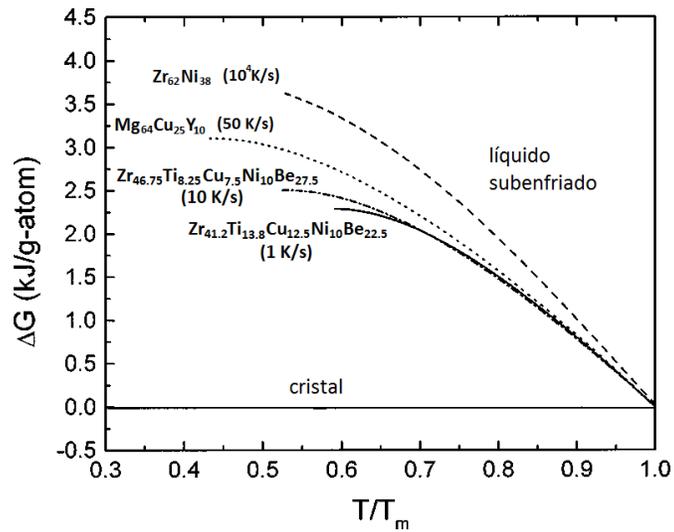


Figura 3. 5. Diferencia de energía libre de Gibbs entre el líquido subenfriado y la mezcla cristalina para diferentes aleaciones formadoras de vidrio [29].

En la figura 3.5 se muestra la diferencia de energía libre de Gibbs entre el líquido subenfriado y la mezcla cristalina para diferentes aleaciones formadoras de vidrio. La diferencia de energía libre de Gibbs es comparada con aquellas típicas de eutécticos, o cercanas al eutéctico, sistemas formadores de vidrio. Las aleaciones muestran diferentes velocidades críticas de enfriamiento, entre 1 K/s para la vit1 y cerca de 10^4 K/s para la binaria $Zr_{62}Ni_{38}$. Los formadores de vidrio con las velocidades críticas de enfriamiento más bajas, tienen menor diferencia de energía libre de Gibbs con respecto a la del estado cristalino que los formadores de vidrio con altas velocidades de enfriamiento. La pequeña diferencia de energía libre de estos sistemas formadores de bultos metálicos vítreos, en la fundición supone que dichos sistemas ya poseen un volumen libre pequeño y una tendencia a desarrollar orden químico de corto alcance en o cerca del punto de fusión. Estos hallazgos son consistentes con la suposición de que en las aleaciones multicomponentes las fases cristalinas muestran una entropía configuracional de mezcla relativamente grande, y con el hecho de que los formadores de bultos metálicos vítreos son muy viscosos y líquidos relativamente densos en el punto de fusión y sobre el subenfriamiento [29].

Tabla 1. Composiciones de BMGs representativos, su temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de cristalización, T_x , punto de fusión, T_m , y GFA representado por T_{rg} (temperatura reducida de transición vítrea) [7].

BMG	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_{rg}
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	454.2	477.7	725.8	0.63
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	459.3	501.4	743.0	0.62
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	450.0	482.8	717.0	0.63
Mg ₇₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	467.1	494.1	742.5	0.63
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	424.5	484.0	727.9	0.58
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	623.0	705.0	932.0	0.67
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	622.0	727.0	909.0	0.68
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Cu _{8.75} Ni ₁₀ Be _{26.25}	623.0	740.0	911.0	0.68
Zr _{42.63} Ti _{12.37} Cu _{11.25} Ni ₁₀ Be _{23.75}	623.0	712.0	933.0	0.67
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	625.0	739.0	917.0	0.68
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Ni _{9.75} Cu _{15.25} Be ₂₀	630.0	678.0	921.0	0.68
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₂ Fe ₈ Be ₂₄	658	751	1009	0.65
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₄ Ni ₁₂ Be ₁₈	656	724	997	0.66
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	725.4	1095.3	0.62
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	687	751	1092	0.63
Zr ₅₃ Ti ₅ Cu ₁₆ Ni ₁₀ Al ₁₆	697	793	1118	0.62
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	662.3	720.7	1117.3	0.59
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	655.1	732.5	1109.1	0.59
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	657.2	736.7	1110.9	0.59
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	672.0	707.6	1188.5	0.57
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	656.5	735.6	1108.6	0.59
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	590.0	671.0	877.3	0.67
Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16.5}	633.0	670.0	1008.8	0.63
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	586.0	678.0	744.8	0.79
Pd _{42.5} Cu ₃₀ Ni _{7.5} P ₂₀	574.0	660.0	808.0	0.71
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	637.0	678.0	1019.4	0.62
Pd _{42.5} Cu _{27.5} Ni ₁₀ P ₂₀	572.0	666.0	752.0	0.76
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	713.0	763.0	1110.0	0.64
Cu ₅₄ Zr ₂₇ Ti ₉ Be ₁₀	720.0	762.0	1090.0	0.66
Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	754	797	1189	0.63
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	395.0	449.0	681.9	0.58
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	490.8	555.1	711.6	0.69
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	547.2	662.1	0.71
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	455.9	494.8	672.1	0.68
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	465.2	541.8	660.9	0.70
Nd ₆₀ Al ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₂₀	485.0	610.0	773.0	0.63
Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅	430.0	475.0	709.0	0.61
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅	445.0	469.0	729.0	0.61
Ti ₃₄ Zr ₁₁ Cu ₄₇ Ni ₈	698.4	727.2	1119.0	0.62
Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₃	726.0	800.0	1230.0	0.59
Au _{77.8} Si _{8.4} Ge _{13.8}	293.0	293.0	606.0	0.48
Pr ₆₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ Al ₁₀	409	452	705	0.58
Pr ₅₅ Al ₁₂ Fe ₃₀ Cu ₃	551	626	845	0.65

Las aleaciones multicomponentes con una GFA excelente, tienen baja temperatura de fusión como se muestra en la tabla 1. En vista de esto, aleaciones con alta GFA pueden encontrarse entre las aleaciones con composiciones eutécticas bajas, las cuales forman líquidos que son estables a temperaturas relativamente bajas. Por lo tanto, $T_{rg} = T_g / T_m$ es un parámetro clave para la formación vítrea, y la velocidad de la nucleación homogénea en el líquido subenfriado está en estrecha función del parámetro [20].

De acuerdo con el criterio de Turnbull, se puede predecir que la nucleación será muy difícil en las aleaciones. Aparte de T_{rg} , existe otro parámetro utilizado extensamente para la GFA, $\Delta T_x (=T_x - T_g)$, que equivale a la diferencia entre la temperatura del inicio del primer pico

de cristalización T_x , y la temperatura de transición vítrea. Sin embargo, la comparación de GFA con base en T_{rg} y ΔT_x muestran discrepancias significativas en algunos sistemas de aleaciones. Lo anterior condujo a proponer un nuevo factor que toma en cuenta a T_{rg} , ΔT_x y a T_l (temperatura de líquidus) por parte de Lu and Liu [30] encontraron que el parámetro $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ era una mejor base para juzgar la GFA entre vidrios metálicos.

3.3. Aspectos Cinéticos de Formación Vítrea

La transición vítrea, desde el estado líquido hasta el estado vítreo, no puede ser descrita como una transición termodinámica de fase a pesar de la discontinuidad del calor específico observada en la transición vítrea [7]. De acuerdo al modelo del volumen libre [31] o el de la entropía del estado líquido [32], se espera que todo líquido pase por la transición vítrea, siempre y cuando la cristalización pueda ser anulada o evitada. Así, el problema de formación vítrea se vuelve completamente cinético en naturaleza. Por lo tanto, si el líquido pudiera ser enfriado lo suficientemente rápido para prevenir la formación de una cantidad detectable de fase cristalina, la formación vítrea podría ser alcanzada. De ahí, que el hecho de que tenga lugar la formación vítrea, dependa de la velocidad con la cual se enfría el líquido y de las constantes cinéticas.

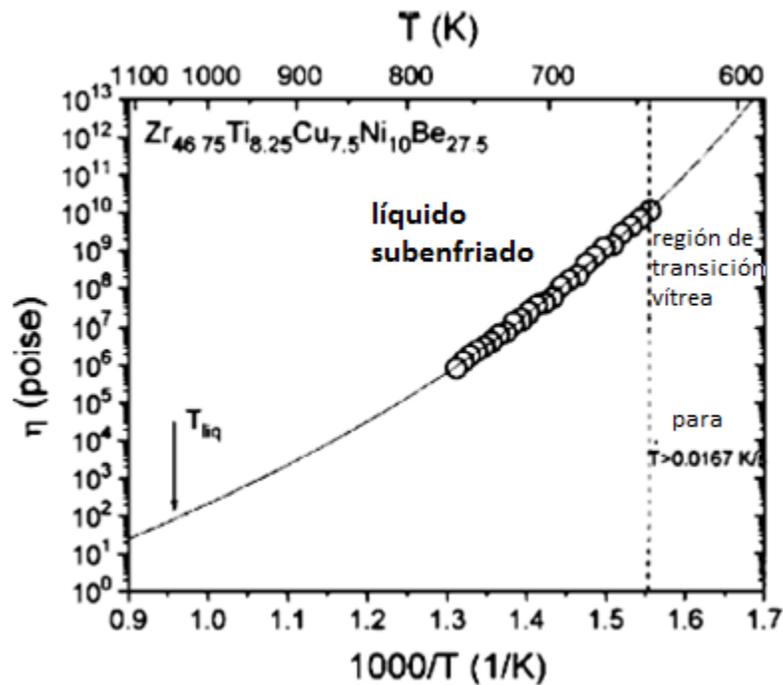


Figura 3. 6. Viscosidad en función de la temperatura del líquido subenfriado de $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ (Vitalloy 4 o vit4). La precisión de la medición es mayor que el tamaño de los símbolos. También se muestra el ajuste de Vogel-Fulcher a los datos [33].

La temperatura de transición vítrea depende de las mediciones de velocidad de enfriamiento o calentamiento experimental. Para caracterizar de una mejor manera la GFA de los BMGs es necesario estudiar la cinética de la cristalización en dichos sistemas. Un parámetro que influencia la GFA de las aleaciones, desde el punto de vista cinético, es la viscosidad. La figura 3.6 muestra las viscosidades para el BMG vit4 medidas por medio de métodos reológicos de medición con placas paralelas [33, 34]. Además, todos los datos de viscosidad η pueden ser bien descritos con la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [35]:

$$\eta = \eta_0 e^{\left[\frac{mT_0}{T - T_0} \right]} \quad (3.3.1)$$

donde: T_0 es la temperatura Vogel-Fulcher, en la que las barreras con respecto a fluir irían al infinito. m es conocido como el parámetro de resistencia del líquido o fragilidad, el cual identifica las propiedades de este [35].

El cambio en la viscosidad de un líquido como función del subenfriamiento puede ser usado para clasificar y caracterizar a los diferentes líquidos [35], pues esta refleja el cambio en la movilidad atómica durante el subenfriamiento.

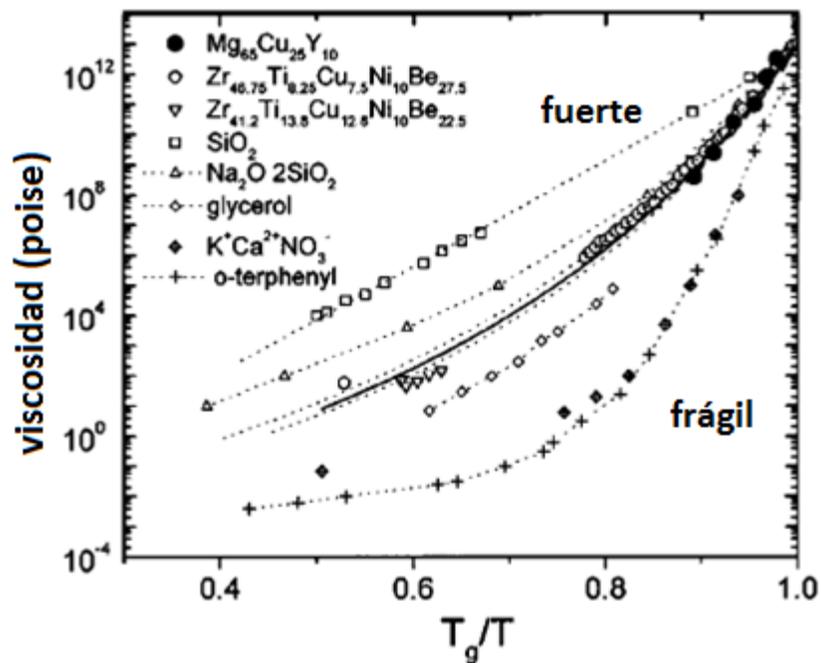


Figura 3. 7. Comparación de viscosidades de varios líquidos formadores vítreos. La gráfica muestra que los formadores de BMG pueden ser clasificados dentro de líquidos “fuertes” [29].

En la figura 3.7 se comparan las viscosidades de BMGs típicos con una selección de líquidos no-metálicos típicos [29]. El más fuerte formador vítreo es el SiO₂ con un parámetro de resistencia m de cerca de 100, exhibe una temperatura VFT muy baja y una muy alta viscosidad en fusión. Por otro lado, el *O*-terphenyl es el típico vidrio frágil con una fragilidad de 5 y una baja viscosidad en fusión [36]. La información de viscosidad de líquidos formadores de BMGs disponible muestra que estos se comportan de forma más parecida a los fuertes formadores de vidrio que a los frágiles. La viscosidad de los líquidos formadores de BMGs está entre 2 – 5 Pa·s y es cerca de tres órdenes de magnitud más grande que la de los metales puros que tienen viscosidades características del orden de 10⁻³ Pa·s [37]. El comportamiento del líquido fuerte implica alta viscosidad y lenta cinética en estado de líquido subenfriado. Esto retarda enormemente la formación de núcleos estables en la fundición [7].

Turnbull [21], fue el primero en tratar a la cinética de la cristalización, y las siguientes hipótesis fueron realizadas:

- I. La composición de los cristales que se forman es la misma que la del líquido
- II. Los transitorios de nucleación no son importantes
- III. El cambio masivo de energía libre asociado con la transformación del líquido subenfriado a la fase cristalina, ΔG_v , está dado por la aproximación lineal, $\Delta G_v = \Delta H_f \cdot \Delta T_r$, donde H_f es la entalpía molar de fusión y ΔT_r es el subenfriamiento reducido, $\Delta T_r = (T_l - T) / T_l$, donde T_l es la temperatura del punto de fusión (liquidus).

La velocidad de nucleación homogénea, I , para la formación de un núcleo cristalino a partir de una fundición subenfriada (en un líquido libre de núcleos o sitios preferenciales de nucleación heterogénea) puede expresarse como:

$$I = \frac{k_n}{\eta(T)} e^{\left[\frac{b\alpha^3\beta}{T_r(\Delta T_r)^2} \right]} \quad (3.3.2)$$

donde:

b es un factor de forma (= 16 π /3 para un núcleo esférico)

k_n es una constante cinética

$\eta(T)$ es la viscosidad cortante del líquido a la temperatura T

T_r es la temperatura reducida ($T_r = T / T_l$)

ΔT_r es el subenfriamiento reducido ($\Delta T_r = 1 - T_r$)

α y β son parámetros adimensionales relacionados respectivamente con la energía interfacial líquida/sólida σ , y la entropía molar de fusión ΔS_f .

Así,

$$\alpha = \frac{(N_A \bar{V}^2)^{\frac{1}{3}} \sigma}{\Delta H_f} \quad (3.3.3)$$

y

$$\beta = \frac{\Delta S_f}{R} \quad (3.3.4)$$

donde:

N_A es el número de Avogadro

\bar{V} es el volumen molar del cristal

R es la constante universal de los gases

Es claro que de la ecuación (3.3.2), para I a una temperatura y η dadas, mientras $\alpha^3 \beta$ aumenta, la tasa de nucleación disminuye abruptamente. Aumento en α y β significa un aumento en σ y ΔS_f y/o una disminución en ΔH_f , todo consistente con la aproximación termodinámica del aumento de GFA explicado previamente.

Es interesante observar la estrecha relación que guarda η con la temperatura reducida de transición vítrea T_{rg} , y $\alpha^3 \beta$ determina la estabilidad térmica del líquido subenfriado. El valor estimado de $\alpha^3 \beta^{1/3}$ de aproximadamente 0.5 es consistente con resultados experimentales. La importancia de $\alpha^3 \beta$ se aprecia mejor con los siguientes dos ejemplos. Cuando $\alpha^3 \beta^{1/3} > 0.9$, el líquido sin inocular no cristalizará por nucleación homogénea a ninguna velocidad de enfriamiento. En otras palabras, el vidrio continuará estable a menos que la cristalización tenga lugar en sitios heterogéneos. Por otro lado, cuando $\alpha^3 \beta^{1/3} \leq 0.25$, sería imposible evitar la cristalización. Así, entre mayor sea el valor de $\alpha^3 \beta^{1/3}$ más fácil será suprimir la cristalización y lograr la formación vítrea.

La ecuación para la velocidad de crecimiento de un cristal a partir de un líquido subenfriado se puede expresar como:

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} \left[1 - e^{\left(-\frac{\Delta T_r \Delta H_f}{RT} \right)} \right] \quad (3.3.5)$$

donde: f representa la fracción de sitios en las superficies cristalinas en donde puede ocurrir la adhesión atómica (= 1 para cristales con empaquetamiento compacto y 0.2 ΔT_r para cristales facetados). También se puede observar que U disminuye mientras η aumenta, y así contribuirá a la GFA aumentada.

Ya que tanto I como U varían, a cualquier temperatura dada, como $1/\eta$, la tendencia a formar vidrio y la estabilidad del vidrio deben de aumentar con la temperatura reducida de transición vítrea T_{rg} , y valores crecientes de α y β . Reduciendo el valor de f a través de reacomodos atómicos tales como ordenamiento local o segregación, también disminuirían la tasa de crecimiento. Como el valor de $\alpha\beta^{1/3}$ es aproximadamente 0.5 para aleaciones metálicas, puede demostrarse fácilmente que los líquidos para los cuales $T_{rg} > 2/3$ pueden ser fácilmente enfriados a el estado vítreo, mientras que si $T_{rg} = 0.5$, se requiere de una velocidad de enfriamiento de alrededor 10^6 K/s para que la fundición se lleve al estado vítreo.

Con base en el tratamiento de Uhlmann [38], Davies [11] combinó los valores de I y U (utilizando las ecuaciones (3.3.2) y (3.3.5) respectivamente) con el tratamiento de transformación cinética de Johnson-Mehl-Avrami, y calculó la fracción de fase transformada x en el tiempo t , para x pequeñas, como

$$t \approx \frac{9.3\eta a_0^2 x}{kT f^3 \bar{N}_V} \left[\frac{e^{\left(\frac{1.07}{\Delta T_r^2 T_r^3} \right)}}{\left(1 - e^{-\frac{\Delta H_f \Delta T_r}{RT}} \right)^3} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.3.6)$$

donde:

a_0 es el diámetro atómico medio

\bar{N}_V es la concentración de átomos promedio

Se obtuvo una curva tiempo-temperatura-transformación (T - T - T) al calcular el tiempo t , como función de T_r , para transformar a una apenas detectable fracción de cristal, la cual se toma arbitrariamente como $x = 10^{-6}$.

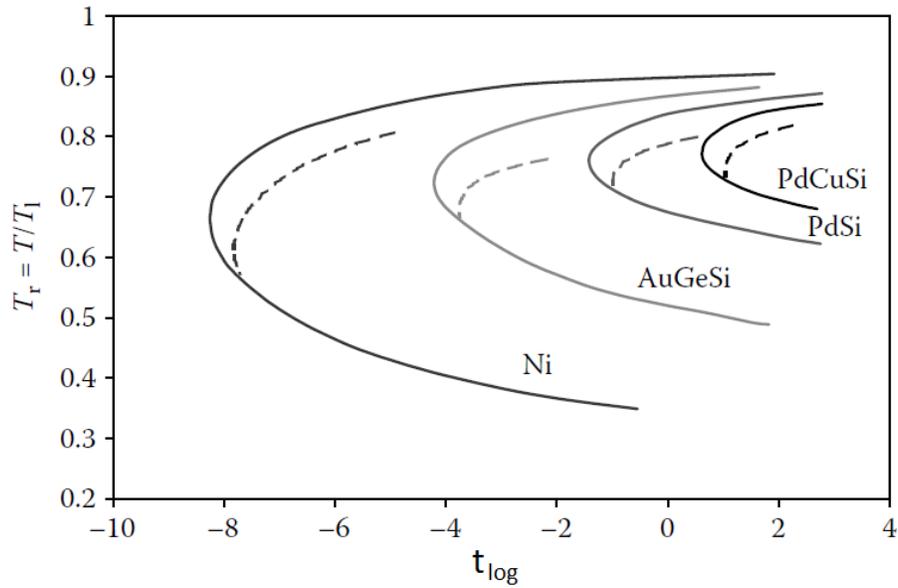


Figura 3. 8. Curvas tiempo-temperatura-transformación (T-T-T) en sólido y sus respectivas curvas (punteadas) de enfriamiento continuo para la formación de una pequeña fracción de volumen para Ni puro, y para las aleaciones $Au_{78}Ge_{14}Si_8$, $Pd_{82}Si_{18}$ y $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ [15].

La figura 3.8 muestra las curvas $T-T-T$ calculadas de la forma descrita previamente para níquel puro, aleaciones formadoras vítreas como $Au_{78}Ge_{14}Si_8$, $Pd_{82}Si_{18}$ y una buena formadora vítrea como $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$. La velocidad crítica de enfriamiento R_c , para obtener fase vítrea se obtuvo como:

$$R_c = \frac{\Delta T}{t_n} \quad (3.3.7)$$

donde:

ΔT es el subenfriamiento

t_n es el tiempo en la nariz de la curva $T-T-T$

Las velocidades críticas calculadas iban desde $\sim 10^{10}$ K/s para el níquel, a $\sim 10^6$ para $Au_{78}Ge_{14}Si_8$, ~ 3000 K/s para $Pd_{82}Si_{18}$, y ~ 35 K/s para las aleaciones $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ [15].

3.4. Aspectos Estructurales y Formación Vítrea

Zachariasen [39] con base en las premisas de que: *a)* en un vidrio, dos átomos no pueden ser estructuralmente equivalentes, por ello puede concluirse que la energía del vidrio será mayor a la del cristal correspondiente; *b)* las fuerzas interatómicas son en esencia las mismas tanto en un material cristalino como en uno vítreo; *c)* el material puede formar redes tridimensionales que carezcan de periodicidad con un contenido de energía comparable a la del cristal correspondiente, propone que los vidrios u óxidos vítreos

(M_nO_k) deben de tener poliedros atómicos de oxígeno rodeando átomos “M” para poder describir al vidrio como una red de dichos poliedros de oxígeno. La disposición atómica es tal, que tetraedros de oxígeno rodean al átomo M, que en este caso será silicio (Si), esperando que el ángulo de enlace desde un átomo de oxígeno hasta otro a través de la red sea variante. En la figura 3.9 se muestra del lado izquierdo la red del cristal y del lado derecho la del vidrio.

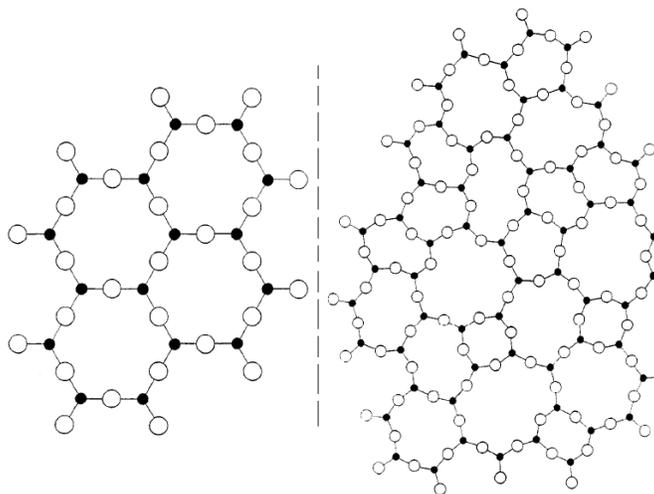


Figura 3. 9. Red del cristal (lado izquierdo) y red del vidrio (lado derecho) [39].

Zachariasen estableció que un vidrio de óxidos podrá ser formado si:

- la muestra contiene un alto porcentaje de cationes rodeados por tetraedros o triángulos de oxígeno
- dichos tetraedros o triángulos solamente comparten esquinas entre ellos
- algunos átomos de oxígeno se enlazan con solamente dos cationes y no forman más enlaces con algún otro.

El primero en vislumbrar que la formación vítrea estaba íntimamente ligada a la geometría de los átomos de los elementos participantes, en particular la relación entre los radios atómicos, fue Goldschmidt [40] al desarrollar una correlación entre la razón de radios R_M/R_O para óxidos ya que obtuvo que el rango de la relación entre radios para los óxidos que han sido preparados de la forma vítrea, se encuentra entre 0.2 – 0.4. Dicho rango, corresponde al arreglo tetraédrico de oxígenos alrededor del átomo M.

Dicho cociente o relación es muy importante en el empaquetamiento, en la composición de los vidrios metálicos, y por lo tanto en la formación vítrea y es conocida comúnmente como

R (generalmente, R será el radio del átomo del elemento o elementos solutos divididos entre el radio del átomo del elemento solvente).

Más tarde, Bernal y Mason [41] fueron los primeros en basar la tendencia de formar vidrios de los metales en el empaquetamiento aleatorio denso DRP, de esferas rígidas. El modelo propone un DRP de átomos considerados como esferas rígidas el cual podría ensamblar cinco diferentes tipos de “hoyos”, conocidos como “hoyos de Bernal”: *a)* prismas trigonales tapados por tres mitades de octaedro; *b)* anti-prismas arquimedianos tapados por dos mitades de octaedro; *c)* dodecaedros tetragonales; *d)* tetraedros; *e)* octaedros.

Al modelo le fue hecha una modificación para describir sistemas amorfos metal de transición – metaloide [42]; los átomos metálicos y los de metaloides aumentan el DRP, y llenan los hoyos de Bernal más grandes, *a)* – *c)* mostrados en la figura 3.10. En un sistema donde los hoyos más grandes están ocupados, el 78.7 at.% es metal.

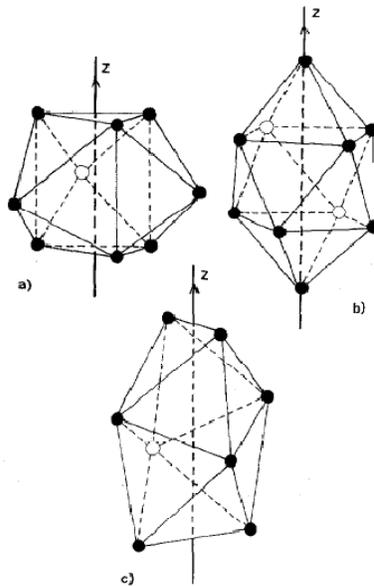


Figura 3. 10. Modelo de los hoyos de Bernal más grandes para una estructura amorfa. *a)* Prisma trigonal tapado por tres mitades de octaedro; *b)* anti-prisma arquimediano tapado por dos mitades de octaedro; *c)* dodecaedros tetragonales [43].

El modelo de Bernal predice que la mayor densidad de la fundición es de 0.664 [44], que comparado con el valor máximo de una fase cristalina, 0.74 para estructuras hexagonales compactas hcp por sus siglas en inglés, es inferior. Sin embargo, se sabe que la densidad del DRP puede aumentar si se mezclan partículas de diferentes tamaños y en determinada proporción [45]. Entonces se puede asumir que en aleaciones multicomponentes, el DRP de

cierta proporción de átomos grandes y pequeños disminuye las separaciones o huecos entre ellos y en consecuencia la densidad de la fase amorfa aumenta.

3.4.1. Coordinación local en dos dimensiones

Egami [46] planteó que si se tiene un átomo A de radio r_A y se desea saber cuántos átomos S de radio r_S pueden estar en contacto con la superficie de A al mismo tiempo, en sistemas bidimensionales si $r_A = r_S$, el número de coordinación local es seis. Pero si $r_A \neq r_S$, es necesario hacer ciertos cálculos.

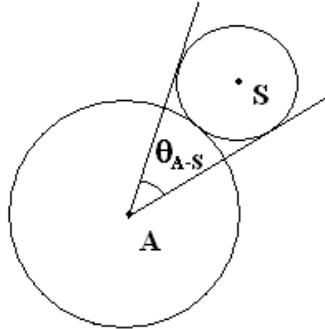


Figura 3. 11. Ángulo de visión hacia el vecino [46].

El ángulo para ver desde el átomo A hacia el átomo S (figura 3.11) el cual se encuentra en contacto con A es:

$$\theta_{A-S} = 2 \sin^{-1} \left(\frac{r_S}{r_A + r_S} \right) \quad (3.4.1.1)$$

En consecuencia el número de coordinación local estará dado por:

$$N^T = \frac{2\pi}{\theta_{A-S}} \quad \text{o sea} \quad N^T = \frac{\pi}{\sin^{-1} \left(\frac{r_S}{r_A + r_S} \right)} \quad (3.4.1.2)$$

Se observa que N^T es un número real que depende fuertemente del cociente de los radios atómicos r_A/r_S . Además, N^T representa el número de átomos enteros y fracciones de átomos que pueden colocarse alrededor del átomo A. Sin embargo, un sistema físico está restringido a presentar un número entero N como número de coordinación. Es aquí donde se tiene una primera representación de eficiencia de empaquetamiento local y se obtiene al truncar N^T al número entero menor más próximo N y dividirlo entre N^T . En consecuencia, el mayor empaquetamiento se obtendrá cuando el valor de N^T . Esto ocurre para valores específicos de R conocidos como R_N^* donde el subíndice especifica el número de

coordinación particular obtenido para el valor específico R^* . La eficiencia de empaquetamiento disminuye gradualmente a medida que R aumenta desde un valor R_N^* , ya que N^T aumenta continuamente, mientras N no cambia para incrementos pequeños de R . A medida que R sigue aumentando, ocurre un incremento discontinuo en la eficiencia de empaquetamiento; N se vuelve $N+1$ cuando la relación de radios se vuelve R_{N+1}^* . Contrario a lo anterior, un decremento discontinuo sucede en la eficiencia de empaquetamiento para una pequeña disminución en R desde un valor de R_N^* , ya que un pequeño decremento en N^T es acompañado por la disminución en 1 de N .

3.4.2. Coordinación local en tres dimensiones

Lo anteriormente expuesto para dos dimensiones, puede extenderse a tres dimensiones como cúmulos binarios de esferas donde A representa a una esfera central de soluto y S representa esferas de solvente. En una aproximación simple para determinar N^T en tres dimensiones con una relación de radios R , Egami obtuvo:

$$N^T = \frac{4\pi \left(1 - \frac{1}{3^{\frac{1}{2}}}\right)}{1 - \frac{(R(R+2))^{\frac{1}{2}}}{R+1}} \quad (3.4.2.1)$$

Dicha estimación presenta una barrera superior en el cálculo del número de coordinación teórico N^T , pues arroja un N^T máximo de 11.27 y existen cúmulos cuyo número de coordinación N es igual a 12 por lo que fue necesario desarrollar una mejor forma en la determinación de $N^T(R)$.

Egami también encontró las siguientes condiciones que favorecen la formación de bultos metálicos vítreos: aumentar la proporción de tamaño atómico de los elementos constituyentes, aumentar el número de elementos involucrados, aumentar la interacción entre átomos grandes y pequeños e introducir interacciones repulsivas entre átomos pequeños [47].

3.5. Empaquetamiento Eficiente

El área superficial de la esfera central A que está asociada con una esfera de referencia S_{ref} y en contacto con la misma es determinada en la primera capa de coordinación. Se lleva a cabo una teselación en la superficie curva de A, lo cual requiere de la determinación del número de coordinación de superficie q , definido como el número de esferas S en la

primera capa de coordinación de A y que también están en contacto con S_{ref} [48]. El máximo valor de q depende de la curvatura de la superficie sobre la cual se acomoda la capa de coordinación. En el caso extremo en cual el radio de A fuera infinito ($R = r_A/r_S = \infty$), un máximo de seis esferas S estarían en contacto con S_{ref} y con A simultáneamente. Para $R \leq \infty$, el máximo número de esferas S bajo las mismas condiciones de contacto (en contacto con S_{ref} y A), disminuye a cinco. Estas cinco esferas estarán separadas una de otra e igualmente distanciadas con respecto a S_{ref} (figura 3.12 (c)). Al disminuir R aún más, las cinco esferas se van acercando más hasta alcanzar un valor crítico de R para el cual las esferas S se tocan en un anillo continuo que rodea tanto a S_{ref} como a A, y en contacto con ambos. La relación de radios a la cual ocurre lo anterior es $R = 0.902$, produciendo una porción de icosaedro no deformado [17].

Al disminuir R de dicho valor, el máximo valor de q baja a cuatro. Nuevamente, las cuatro esferas S tocan a S_{ref} y a A (figura 3.12 (b)). Sin embargo, no se tocan una con otra sino hasta alcanzar el valor crítico de $R = 0.412$, produciendo una porción de octaedro no deformado. Siguiendo la misma mecánica, para $0.225 \leq R < 0.414$, tres esferas (figura 3.12 (a)) será el máximo número que tocaría cualquier particular S_{ref} , siendo $R = 0.225$ el valor que resulta en un tetraedro no deformado [17].

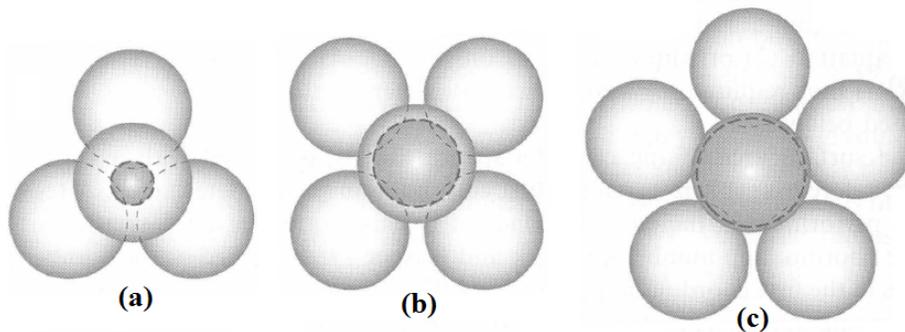


Figura 3.12. Primera capa de coordinación para los tres casos tratados en [17].

La esfera de referencia S_{ref} , está mostrada justo encima de la esfera A (más pequeña y en líneas punteadas), y q esferas adicionales S tocan tanto S_{ref} como a A (figura 3.12). El área sobre la superficie curva de la esfera A que está asociada a la esfera S_{ref} se obtiene por medio de la construcción de planos imaginarios que son bisectrices perpendiculares de líneas dibujadas desde el centro de S_{ref} hasta el centro de cada una de las esferas S que está en contacto con S_{ref} . La intersección de dichos planos con la superficie curva de A produce

una serie de grandes círculos que rodean el área sobre la superficie curva que está asociada con S_{ref} [17].

Esta área A_q se muestra en la figura 3.13 de las vistas expandidas de A. La superficie de A es tomada en cuenta por completo por las áreas asociadas con cada átomo S así determinadas. El número de coordinación teórico máximo N^T es obtenido del área mínima asociada con S_{ref} , la cual es obtenida para el máximo valor posible de q para un valor dado de R [17].

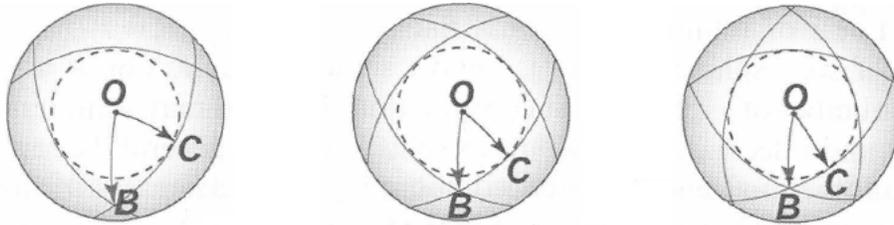


Figura 3. 13. Área superficial A_q sobre la esfera A que está asociada a S_{ref} [17].

N^T se determina al dividir el área superficial total de A, A_A , entre A_q . Suponiendo que las esferas S están dispuestas simétricamente respecto a S_{ref} , A_q está dada como $2qA_{\text{triangle}}$, donde A_{triangle} es el área del triángulo esférico formado por los vértices O, B y C, entonces:

$$N^T = \frac{2\pi}{q \left(\alpha_q + \beta_q - \frac{\pi}{2} \right)} \quad (3.5.1)$$

donde: $\alpha_q = \pi/2$ es el ángulo en el vértice O, y β_q , el ángulo en el vértice B, está dado por:

$$\beta_q = \arccos[\sin(\alpha_q) \cos(\overline{OC})] = \arccos \left[\left(\sin \alpha_q \right) \left(1 - \frac{1}{(R+1)^2} \right) \right] \quad (3.5.2)$$

resultando en la siguiente relación:

$$N^T = \frac{4\pi}{\pi(2-q) + 2q \arccos \left\{ \left(\sin \left(\frac{\pi}{q} \right) \right) \left(1 - \frac{1}{(R+1)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}} \quad (3.5.3)$$

Los valores críticos en el cociente de radios donde ocurre un cambio en el máximo q pueden ser determinados al observar que la configuración crítica se alcanza cuando todos los q de las esferas S que tocan a S_{ref} también están en contacto con cada una de sus vecinas en el anillo, en consecuencia forman q triángulos equiláteros con S_{ref} . Después de un

análisis geométrico de dicha configuración se obtienen los valores críticos del cociente de radios para la transición de q a $q-1$, como sigue:

$$R_{q \rightarrow (q-1)}^* = \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{4 \sin^2 \frac{\pi}{q}}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (3.5.4)$$

como resultado, la transición de $q=6$ a $q=5$ ocurre para $R_{6 \rightarrow 5}^* < \infty$, de 5 a 4 para $R_{5 \rightarrow 4}^* = 0.902$, de 4 a 3 para $R_{4 \rightarrow 3}^* = 0.414$ y por último antes de que se vuelva un asunto bidimensional (no considerado en éste trabajo), de 3 a 2 ocurre para $R_{3 \rightarrow 2}^* = 0.225$.

Combinando las ecuaciones descritas hasta ahora, se tiene la final dependencia de N^T con R :

$$N^T = \begin{cases} \frac{4\pi}{6 \arccos \left\{ \sin \left(\frac{\pi}{3} \right) \left[1 - \frac{1}{(R+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} - \pi} & 0.225 \leq R < 0.414 & (3.5.5a) \\ \frac{4\pi}{8 \arccos \left\{ \sin \left(\frac{\pi}{4} \right) \left[1 - \frac{1}{(R+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} - 2\pi} & 0.414 \leq R < 0.902 & (3.5.5b) \\ \frac{4\pi}{10 \arccos \left\{ \sin \left(\frac{\pi}{5} \right) \left[1 - \frac{1}{(R+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} - 3\pi} & 0.902 \leq R & (3.5.5c) \end{cases}$$

Dicha forma de obtener N^T provee una solución exacta para los valores frontera de número de número de coordinación, para: tetraedro ($N=4$ en $R=0.225$), octaedro ($N=6$ en $R=0.414$) e icosaedro ($N=12$ en $R=0.902$) [17].

El empaquetamiento se vuelve más eficiente a medida que R aumenta; lo cual es consistente con el concepto de que se alcanza mayor eficiencia de empaquetamiento para cúmulos de esferas más pequeñas rodeando a una más grande que el caso inverso. Y como en dos dimensiones, la máxima eficiencia de empaquetamiento local en tres dimensiones se alcanzará para un conjunto específico de relaciones de radios, R_N^* , donde el valor de N^T es un número entero.

3.5.1. Valores críticos de R para máxima eficiencia de empaquetamiento

Como se ha descrito previamente, para los valores específicos de R que originan números enteros en N^T , denominados R_N^* , se obtiene una máxima eficiencia de empaquetamiento en la primera capa de coordinación. Dichos valores se obtienen de la ecuación (3.5.5) y se listan en la tabla 2. La pendiente de dN^T/dR aumenta a medida que R y q aumentan, por lo tanto la separación entre los valores de R^* es más pequeña después de $R= 0.902$. Los valores R_{11}^* y R_{12}^* ocurren cerca de la transición de $q= 4$ a $q= 5$, y sus valores son parecidos.

Tabla 2. Valores de R^* correspondientes a N (R_N^*); obtenidos de la ecuación (3.5.5) y de la construcción de cúmulos.

N	R_N^* (ec. 3.5.5)	R_N^* (cúmulos)	N	R_N^* (ec. 3.5.5)	R_N^* (cúmulos)
3	0.155 ^x	0.155	14	1.047	No determinado
4	0.225	0.225	15	1.116	No determinado
5	0.362	inestable	16	1.183	No determinado
6	0.414	0.414	17	1.248	No determinado
7	0.518	0.518	18	1.311	No determinado
8	0.617	0.645	19	1.373	No determinado
9	0.710	0.732	20	1.433	No determinado
10	0.799	0.834	21	1.491	No determinado
11	0.884	0.902	22	1.548	No determinado
12	0.902	0.902	23	1.604	No determinado
13	0.976	No determinado	24	1.659	No determinado

Miracle et al. [17] observaron una excelente correlación entre los valores R^* predichos y los valores observados en vidrios metálicos marginales, especialmente para $R < 1$. La consistencia que muestran los valores predichos para R^* y las relaciones de radio iónico

observadas en vidrios de sílice y borosilicatos, respaldan al modelo al mostrar una posible gran relevancia para los sólidos amorfos iónicos y covalentes.

Con base en la construcción de posibles cúmulos [49], R puede ser obtenida mediante análisis geométrico para cada cúmulo específico. El valor mínimo de R para cada valor de N provee una determinación de R^* basada en el cúmulo, representando la configuración más eficientemente empaquetada para dicho valor de N . Los valores obtenidos de R^* basados en los cúmulos construidos para los valores de $N= 3, 4, 6$ y 12 igualan a los calculados por la ecuación (3.5.5) y los demás valores menores a 12 (excepto $N= 7$) muestran diferencias menores al 5% con respecto a los valores ideales calculados por dicha ecuación. En la figura 3.14 se pueden ver los cúmulos construidos para $N= 9$ y 10 .

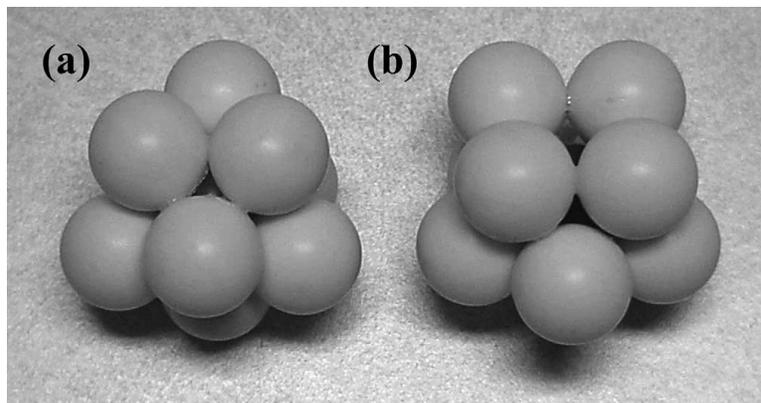


Figura 3. 14. Cúmulos construidos para $N= 9$ (a) y 10 (b) con una $R= 0.732$ y 0.834 respectivamente [49].

Este modelo impone una cruda relación entre las concentraciones del soluto y del solvente, pues supone que cada átomo solvente se encuentra coordinado con 2 átomos de soluto. Así la concentración del solvente C_j , es más o menos la mitad del producto de la concentración del soluto y el número de coordinación N_{ij} de átomos solventes alrededor de un átomo soluto [17].

Aunado a lo anterior, el modelo se basa en la idealización de que la constitución de los vidrios metálicos es representada por cúmulos de átomos con el átomo del elemento soluto al centro y los del solvente alrededor. Esta condición se satisface en vidrios metaloide – metal donde los átomos solventes rodean a los solutos metaloides en un cúmulo trigonal prismático. De esta manera, la predicción de específicos y críticos R^* provee empaquetamiento atómico eficiente en la primera capa de coordinación para cúmulos atómicos con soluto al centro. Y dicho empaquetamiento eficiente en la primera capa de coordinación, es un factor fundamental en la constitución de vidrios metálicos [17]. Sin

embargo, los modelos estructurales para vidrios metálicos basados en DRP son incapaces de aportar a la evidencia experimental clave de la alta densidad observada en una aleación amorfa relativa a la densidad de la misma aleación en estado cristalino [49].

3.6. Modelo Estructural para Vidrios Metálicos

Miracle [50] desarrolló un modelo estructural para vidrios metálicos en el cual combina la posición atómica aleatoria del elemento solvente y el ordenamiento de medio alcance del elemento soluto. El modelo comprende el acomodo de tres topologías de cúmulos. Estos cúmulos están constituidos por un átomo de soluto central rodeado solamente por átomos del elemento solvente. Al mostrarse que los vidrios metálicos no pueden contener más de tres solutos topológicamente diferentes y que dichos solutos tienen un tamaño específico y predecible con relación a los átomos del solvente.

El modelo idealiza los cúmulos como esferas que empaquetándose eficientemente, ocupan el espacio dentro de una celda fcc, para cúmulos atómicos. El acomodo de dichos cúmulos en la celda fcc se describe a continuación:

- ❖ los átomos del solvente son conocidos por la letra Ω , y al rodear al átomo de soluto de mayor tamaño α , forman al cúmulo primario o principal conocido como cúmulo α .
- ❖ luego se tiene al cúmulo secundario o tipo β cuyo átomo central es β , idealmente más pequeño que α y ocupa el sitio cúmulo–octaédrico en la celda FCC para cúmulos ya que análogamente a la FCC que no es para cúmulos, presenta volumen libre que bien puede ser ocupado por un soluto β .
- ❖ finalmente, se tiene al cúmulo terciario o tipo γ cuyo átomo central es el soluto γ idealmente más pequeño que β , este ocupa el sitio cúmulo–tetraédrico de la FCC.

El tamaño preferido para los átomos α relativo a los átomos Ω está dado por los valores discretos de los cocientes de radio R^* , los cuales producen empaquetamiento local eficiente en cúmulos atómicos con soluto al centro [17]. Como ha sido demostrado que los tamaños de los solutos que permiten empaquetamiento atómico eficiente en la primera capa de coordinación, son fuertemente preferidos por todos los solutos en los vidrios metálicos [17], además de ser un aspecto fundamental del presente modelo, los solutos β y γ también toman valores discretos R^* respecto a los átomos del solvente. Por lo tanto, la estructura de

empaquetamiento denso de cúmulos comprende arreglos interpenetrantes de cúmulos con soluto al centro eficientemente empaquetados (figura 3.15).

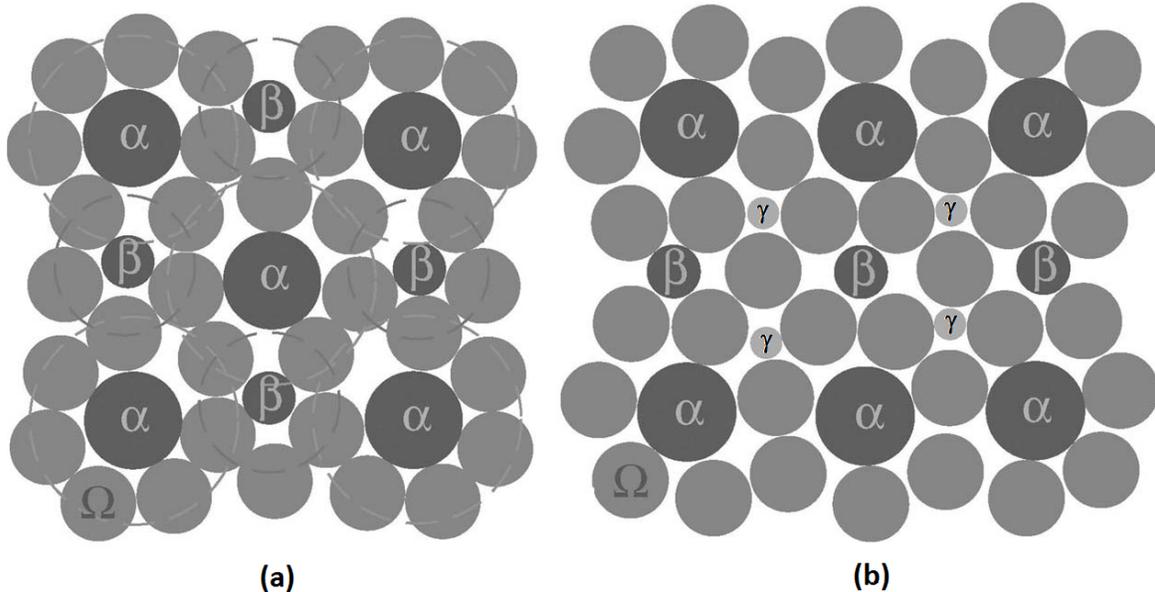


Figura 3. 15. Representación bidimensional de una estructura de cúmulos eficientemente empaquetados en el plano (a) $\{100\}$ y el (b) $\{110\}$ de una celda unitaria de cúmulos fcc [51].

Una de las ventajas del modelo de Miracle, es la posibilidad de contar con una celda de cúmulos, posicionados regularmente, como un elemento estructural representativo mismo que se extiende a lo largo de una longitud restringida. Esto permite aplicar conceptos cristalográficos para describir la estructura y empaquetamiento atómico dentro de un rango de longitud mediana (al menos más allá de los primeros vecinos). Lo anterior se debe a que es muy poco probable que el ordenamiento de cúmulos vaya más lejos de unos pocos diámetros de cúmulos, debido a esfuerzos internos. Los cúmulos adyacentes comparten caras, bordes o vértices de tal manera que los cúmulos vecinales se superponen en la primera capa de coordinación. Aunque compartir caras entre los cúmulos resulta en la minimización del volumen, el compartimiento de vértice y borde es introducido por los esfuerzos internos [50].

3.6.1. Volumen de la celda fcc idealizada para cúmulos

La aplicación de términos cristalográficos permite calcular las distancias a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ de la celda fcc idealizada para cúmulos. Al tener diferentes solutos y cúmulos en dichas direcciones se obtienen diferentes valores de la longitud unitaria de la celda de cúmulos A_0 , lo que origina cierto grado de distorsión en la celda. A_0 es dictada por la dirección que produce el valor más alto en la configuración más

densamente empaquetada (esta es cuando se comparten caras). La dirección que con mayor frecuencia cumple lo anterior es la $\langle 111 \rangle$, como consecuencia habrá esfuerzos de tensión a lo largo de $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$. Como los cúmulos α , β y γ tienen lugar en la dirección $\langle 111 \rangle$, el compartimiento de caras se da a lo largo de esta dirección entre cúmulos adyacentes de diferente tipo. A lo largo de $\langle 110 \rangle$ están comprendidos los cúmulos tipo α mientras que a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ alternan los cúmulos tipo α y β ; es estas dos direcciones es favorecido el compartimiento de vértice y borde para reducir los esfuerzos de tensión. Los valores de Λ_0 dependen entonces del tamaño atómico relativo R (relación de radios soluto – solvente) y la ocupación de los sitios atómicos [50].

El empaquetamiento atómico a lo largo de cada una de las direcciones se representa como sigue:

- $\alpha - \Omega - \beta - \Omega - \alpha$ en $\langle 100 \rangle$
- $\alpha - \Omega - \alpha - \Omega - \alpha$ en $\langle 110 \rangle$
- $\alpha - \Omega - \gamma - \Omega - \beta - \Omega - \gamma - \Omega - \alpha$ en $\langle 111 \rangle$

La razón por la cual el empaquetamiento más denso ocurre al compartir caras es porque los átomos del solvente forman arreglos de triángulos equiláteros y éstos proveen la mayor eficiencia de empaquetamiento en la primera capa de coordinación; los solutos vecinos más cercanos para compartimiento de caras entre cúmulos, ocupan las tapas opuestas de una bipirámide trigonal. Por lo tanto, la separación de solutos puede hacerse por geometría, y las longitudes para cada dirección están dadas como sigue para el caso en que todos los sitios de α , β y γ están ocupados por sus respectivos solutos y se lleva a cabo la compartición de caras [50]:

$$d_{\langle 100 \rangle_f} = 2r_{\Omega} \left[\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (3.6.1.1a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_f} = 4r_{\Omega} \left[\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (3.6.1.1b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_f} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_\beta + 1)^2 - \frac{4}{3}} + 2\sqrt{(R_\gamma + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (3.6.1.1c)$$

donde R_α , R_β y R_γ son los cocientes de r_i/r_Ω donde $i = \alpha, \beta$ y γ , es decir, la relación de radios de los solutos entre el radio del solvente.

Cuando los cúmulos adyacentes comparten un borde en común, dichas distancias se incrementan un poco [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_e} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} + \sqrt{(R_\beta + 1)^2 - 1} \right] \quad (3.6.1.2a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_e} = 4r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} \right] \quad (3.6.1.2b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_e} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} + \sqrt{(R_\beta + 1)^2 - 1} + 2\sqrt{(R_\gamma + 1)^2 - 1} \right] \quad (3.6.1.2c)$$

Y dichas distancias crecen aún más cuando un vértice en común es compartido, quedando [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_v} = 2r_\Omega (R_\alpha + R_\beta + 2) \quad (3.6.1.3a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_v} = 4r_\Omega (R_\alpha + 1) \quad (3.6.1.3b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_v} = 2r_\Omega (R_\alpha + R_\beta + 2R_\gamma + 4) \quad (3.6.1.3c)$$

Por lo tanto la longitud del vector unitario A_0 se obtiene de las longitudes $d_{\langle 100 \rangle}$, $d_{\langle 110 \rangle}/\sqrt{2}$ y $d_{\langle 111 \rangle}/\sqrt{3}$ y el valor que resulte mayor será el utilizado para la comparación experimental.

Sin embargo, al existir estructuras con defectos, es necesario hacerle modificaciones a las ecuaciones anteriores. Para el caso en que los sitios γ están vacantes y hay compartición de caras, se tiene [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_f} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_\beta + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (3.6.1.4a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_f} = 4r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (3.6.1.4b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_f} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_\beta + 1)^2 - \frac{4}{3}} + 2\sqrt{\frac{2}{3}} \right] \quad (3.6.1.4c)$$

Para compartición de borde [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_e} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} + \sqrt{(R_\beta + 1)^2 - 1} \right] \quad (3.6.1.5a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_e} = 4r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} \right] \quad (3.6.1.5b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_e} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} + \sqrt{(R_\beta + 1)^2 - 1} + \sqrt{2} \right] \quad (3.6.1.5c)$$

Y para compartición de vértice [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_v} = 2r_\Omega (R_\alpha + R_\beta + 2) \quad (3.6.1.6a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_v} = 4r_\Omega (R_\alpha + 1) \quad (3.6.1.6b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_v} = 2r_\Omega (R_\alpha + R_\beta + 4) \quad (3.6.1.6c)$$

Cambios similares ocurren para cuando los sitios β y γ están vacantes, para compartición de caras [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_f} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} \right] \quad (3.6.1.7a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_f} = 4r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (3.6.1.7b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_f} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - \frac{4}{3}} + 3\sqrt{\frac{2}{3}} \right] \quad (3.6.1.7c)$$

Para compartición de bordes [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_e} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.6.1.8a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_e} = 4r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} \right] \quad (3.6.1.8b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_e} = 2r_\Omega \left[\sqrt{(R_\alpha + 1)^2 - 1} + \frac{3}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.6.1.8c)$$

Y finalmente para compartición de vértices [51]:

$$d_{\langle 100 \rangle_v} = 2r_\Omega (R_\alpha + 2) \quad (3.6.1.9a)$$

$$d_{\langle 110 \rangle_v} = 4r_\Omega (R_\alpha + 1) \quad (3.6.1.9b)$$

$$d_{\langle 111 \rangle_v} = 2r_\Omega (R_\alpha + 4) \quad (3.6.1.9c)$$

Cabe mencionar que defectos anti-sitio o anti-estructura son relativamente comunes en los sitios Ω y en consecuencia se tienen asociaciones soluto–soluto. Estos defectos anti-estructura son denotados como α_Ω para un soluto α en un sitio Ω , α_β para un α en un sitio β , β_γ para un β en un sitio γ , etc. Dicho lo anterior, si ocurren defectos puntuales anti-estructura, bastará con remplazar la relación de radio correspondiente. Por ejemplo, si existe un defecto anti-estructura β_γ , R_γ es remplazado por R_β [51].

3.7. Composición Atómica

La química estructural provee información específica respecto al número relativo de sitios (concentración) y al tamaño relativo de los átomos constituyentes en estructuras cristalinas inorgánicas. De igual manera, el presente modelo brinda información específica en cuanto al tamaño relativo de los átomos y el número relativo de sitios, permitiendo la comparación con las topologías (tamaños y concentración de los átomos constituyentes) de vidrios metálicos conocidos. Si se considera un sistema donde los solutos α tienen un $R_\alpha^* = 0.902$ tal que el número de coordinación es $N_\alpha = 12$ (número de átomos Ω rodeando a α); los solutos que ocupan los sitios β y γ se eligen a ser $R_\beta^* = 0.799$ y $R_\gamma^* = 0.710$ como se requiere para un empaquetamiento eficiente de cúmulos con soluto al centro en la primera capa de coordinación con $N_\beta = 10$ (número de átomos Ω rodeando a β) y $N_\gamma = 9$ (número de átomos Ω rodeando a γ) respectivamente. Un arreglo fcc de cúmulos α provee un sitio β y dos sitios γ por cada sitio α . Los 12 átomos Ω en un cúmulo α dado, son compartidos entre el soluto α central y los 12 cúmulos α vecinos más próximos en la red fcc para cúmulos; entonces hay un total de 6 átomos Ω por cada sitio α . Por lo tanto, habrá un total de 10 átomos por cada

sitio α y las concentraciones atómicas serán: $C_\alpha = 10\%$, $C_\beta = 10\%$, $C_\gamma = 20\%$ y $C_\Omega = 60\%$ [49].

Para materiales vítreos con $N_\alpha \neq 12$, el número de átomos Ω por cada soluto α estará dado por,

$$N_c = \frac{N_\alpha}{1 + \frac{12}{N_\alpha}} \quad (3.7.1)$$

donde: 12 representa el número de cúmulos α vecinos más próximos para un arreglo estructural FCC.

Convencionalmente, la nomenclatura usada para un sistema como el anterior es $\langle 12-10-9 \rangle$ y en general $\langle N_\alpha-N_\beta-N_\gamma \rangle$.

4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE VIDRIOS METÁLICOS

4.1. Vidrios Metálicos

Las aleaciones metálicas vítreas han sido obtenidas a través de una gran variedad de técnicas partiendo desde vapor, líquido o sólido. La producción de vidrios metálicos en general requiere velocidades de enfriamiento muy altas, del orden de 10^5 K/s. Diversos métodos han sido desarrollados y utilizados con la finalidad de aproximarse a dichas velocidades de enfriamiento.

4.1.1. Gun quenching

Esta técnica fue la utilizada por Pol Duwez [52] y sus colegas para producir el primer vidrio metálico. Una gotita fue fundida dentro de un crisol no reactivo inmerso en una atmósfera inerte; la gota fue sometida a una súbita onda de choque acústica que aceleraba al mismo tiempo que atomizaban las gotas contra una superficie de cobre la cual se encontraba a temperatura ambiente. La dimensión de las gotas era del orden de micrómetros por lo tanto eran enfriadas a grandes velocidades de enfriamiento las cuales varían significativamente desde $10^6 - 10^7$ K/s en las regiones de mayor espesor, hasta 10^9 K/s en las de menor.

4.1.2. Melt-spinning

Un método mediante el cual es posible obtener cintas de vidrio metálico fue introducido a mediados de los 70 por Liebermann y Graham [53]. En este proceso, un chorro continuo de

líquido metálico es dirigido hacia una rueda que gira rápidamente como se muestra en la figura 4.1. En el contacto del metal fundido con la rueda se forma una especie de charco del cual se sustrae una cinta continua de espesor relativamente uniforme. La superficie de la rueda generalmente está pulida ya que la superficie de la cinta del lado de la rueda, es casi una réplica de la superficie de la rueda. El espesor de las cintas comúnmente va de 20 a 200 μm dependiendo de la velocidad de giro del rodillo. Esta dependencia se puede expresar por medio de:

$$t_r \propto v_r^{-n}$$

Donde el exponente n varía entre ~ 0.65 y ~ 0.85 , dependiendo de la composición de la aleación [54]. En este proceso, el valor de h (coeficiente de transferencia de calor líquido/rodillo) gobierna la tasa de flujo de calor desde el líquido y generalmente es del orden de 100 kW/m^2 [55]. El proceso de melt-spinning se lleva a cabo en una cámara cerrada, ya sea en vacío, aire o con atmósfera inerte dependiendo de las propiedades físicas y químicas del sistema. Una ventaja de trabajar con atmósfera inerte y controlada es que facilita la producción de cintas que si fueran mezcladas en aire se oxidarían. La técnica también podría involucrar llevar a cabo la fundición dentro de un baño giratorio de agua para producir una sección circular de alambre.

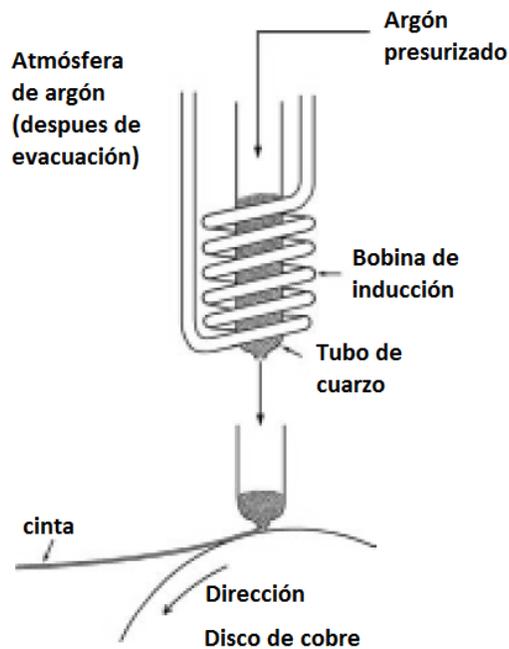


Figura 4. 1. Ilustración esquemática del proceso de melt-spinning [15].

El melt-spinning es ideal para fabricar cintas de longitud considerable y de espesor relativamente uniforme lo que le da un sentido útil para medir sus propiedades mecánicas y físicas.

4.2. Bultos Metálicos Vítreos, BMG

Los BMGs son aquellos sólidos no-cristalinos obtenidos mediante el enfriamiento continuo desde el estado líquido y que alcanzan espesores del orden de milímetros. Vidrios metálicos de por lo menos 1 mm de espesor o diámetro son comúnmente considerados como “bultos”.

4.2.1. Método de colado por succión (suction-casting)

En el proceso de colado por succión, un lingote es fundido dentro de un horno de arco con atmósfera de argón (cámara de fundición) para después ser succionado hacia dentro de un dado de cobre enfriado por agua (cámara de colado). La figura 4.2 muestra una ilustración esquemática del proceso que se describe.

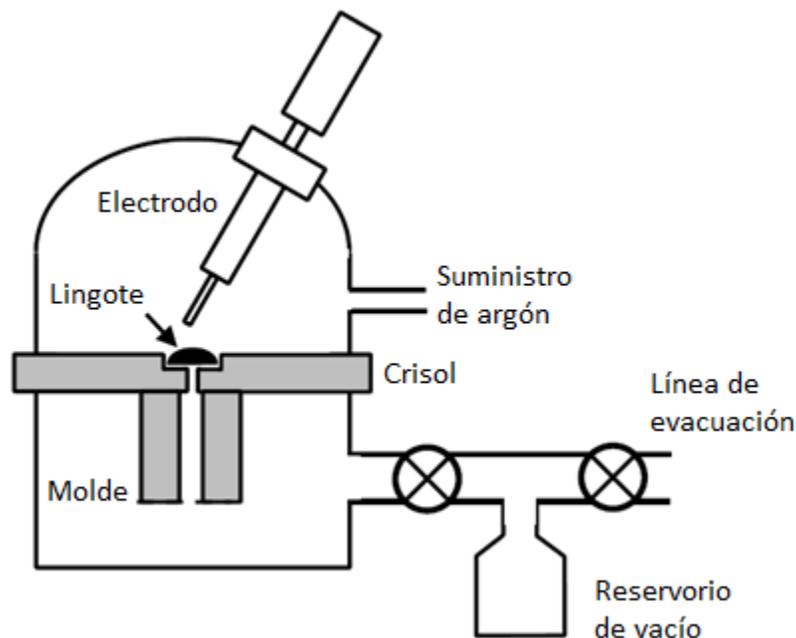


Figura 4. 2. Proceso de Suction-casting [56].

La succión/colada es conducida por la influencia de una diferencia de presión entre la cámara de fundición y la de colado. Una vez que la muestra se ha fundido por completo y ha ganado suficiente sobrecalentamiento, es forzada dentro del dado de cobre utilizando el exceso de presión en la cámara del horno. Si no se alcanza el sobrecalentamiento suficiente, la fundición no llenará completamente la cavidad del dado. Por otro lado, si el sobrecalentamiento es excesivo, la fundición podría dañar el equipo [57]. Dependiendo de

la geometría de los dados, la formación vítrea del sistema y la velocidad de enfriamiento lograda, es posible obtener bultos metálicos vítreos de varios milímetros.

La técnica es llamada “drop-casting” si la aleación fundida solamente se deja caer en el molde de cobre en lugar de ser forzada por una diferencia de presión.

4.2.2. Método de colado a alta presión (high-pressure die-casting)

Los componentes principales del equipo para llevar a cabo este proceso son: una camisa para fundir la aleación, un émbolo (accionado mediante presión hidráulica) para empujarla hacia el molde de cobre y un molde de cobre para enfriar y solidificar la fundición. El equipo es evacuado para evitar porosidad en la fundición debido al atrapamiento de gases.

La camisa y el émbolo son de acero grado herramienta. La aleación es fundida en la camisa con una bobina de inducción de alta frecuencia, todo dentro de una atmósfera de argón. Después de ser fundida la aleación, es llevada dentro del molde de cobre por medio del émbolo accionado por presión hidráulica; ya en el molde de cobre altamente conductivo, la fusión comienza a solidificar cuando entra en contacto con este. En la figura 4.3 se muestra esquemáticamente el equipo utilizado diseñado por Inoue [58].

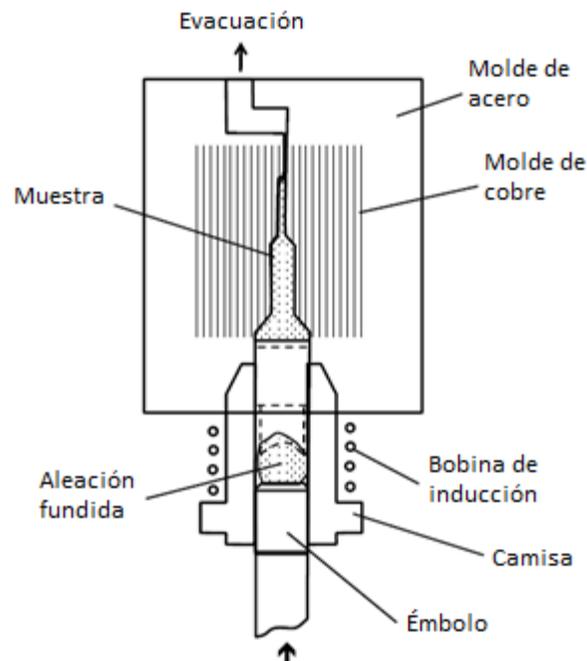


Figura 4. 3. Esquema del equipo diseñado y utilizado por Inoue [58].

En este proceso es posible lograr: la solidificación por completo en pocos milisegundos pues alcanza altas velocidades de enfriamiento, buen contacto entre la fundición y el molde

de cobre gracias a la alta presión aplicada al émbolo lo que resulta en un alto coeficiente de transferencia de calor en la interfaz fundición/molde, y por último, producir geometrías complejas aún con fundiciones de gran viscosidad.

Las velocidades de enfriamiento logradas en este método son del orden de 10^3 K/s. sin embargo, BMGs que requieren de velocidades de enfriamiento menores también pueden ser obtenidos por este método.

4.2.3. Colada por inyección en molde de cobre

Al parecer, éste es el método más usado popularmente para producir BMGs. En términos simples, en esta técnica la aleación es fundida y vertida dentro de un dado o molde de cobre en el cual solidifica por la extracción rápida de calor por dicho molde, el cual puede o no estar refrigerado por agua.

El proceso puede tener distintas variantes, pero generalmente los lingotes de las aleaciones son producidos en un horno de arco con atmósfera de argón y son fundidos varias veces con el fin de asegurar su homogeneidad. Luego son llevados al horno de inducción en el cual serán fundidos y vertidos dentro del molde de cobre, para ello el lingote maestro es colocado dentro de un crisol que puede ser de cuarzo, nitruro de boro, grafito, etc. Generalmente se aplica una presión pequeña (de 50 kPa) a la fusión para verterse dentro del molde de cobre y solidificarse. La figura 4.4 esquematiza la técnica descrita.

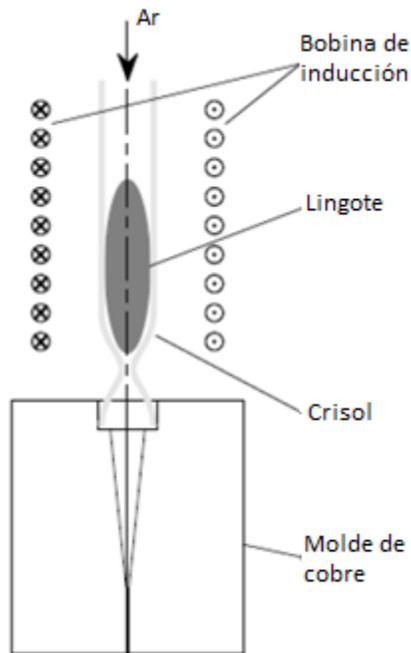


Figura 4. 4. Colada en molde de cobre (por inyección en atmósfera de argón) [59].

El molde puede tener diferentes geometrías. Sin embargo, la geometría cónica representa una ventaja para observar el diámetro vítreo máximo alcanzado para una aleación, comúnmente llamado diámetro crítico d_c . Para los experimentos realizados en éste trabajo fue utilizada una variante a esta técnica y será descrita más adelante en el desarrollo experimental.

5. RELACIONES RELEVANTES DE LOS VÍDRIOS METÁLICOS

5.1. Diagramas de Blackman

En 1938, considerando materiales con simetría cúbica, Blackman [60] descubrió que al graficar las constantes elásticas reducidas c_{12}/c_{11} contra c_{44}/c_{11} se obtenía un resultado sorprendente, los materiales con enlace químico similar caían dentro de la misma región del diagrama a pesar de las grandes diferencias en su rigidez absoluta. Los diagramas de Blackman también brindan información respecto a la anisotropía elástica, procedente de fuerzas interatómicas centrales y de inestabilidades de la red. Blackman también describió como su diagrama contiene el criterio común de estabilidad mecánica [60].

En el estudio de la interacción de ondas elásticas con un continuo, Blackman [61] consideró el caso de una red cuadrada y su investigación mostró que existen varias relaciones entre las constantes elásticas del continuo que llevan a casos críticos en los cuales, la velocidad

de las ondas elásticas es cero para ciertas direcciones. En todos esos casos, el espectro de vibraciones se vuelve anómalo. Al resolver la ecuación de movimiento del continuo con base en la suposición de que se tiene movimiento ondulatorio y la velocidad de varias ondas puede encontrarse de la ecuación [60],

$$\begin{vmatrix} -\rho c^2 + c_{11}l^2 + c_{44}m^2 & (c_{12} + c_{44})lm \\ (c_{12} + c_{44})lm & -\rho c^2 + c_{11}m^2 + c_{44}l^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.1.1)$$

l, m son los cosenos directores de la onda; ρ es la densidad del medio, c_{11}, c_{12}, c_{44} son sus constantes elásticas, y c es la magnitud de la velocidad de la onda. Sin embargo, es conveniente poner en términos de frecuencia ν a (5.1.1), entonces, $\nu = c/\lambda, p = l/\rho\lambda, q = m/\rho\lambda$, donde λ es la longitud de onda, pues otro interés son las curvas de frecuencia constante. p, q están relacionadas íntimamente con las diferencias de fase entre las partículas en la red, entonces la ecuación (5.1.2) representa una forma limitada de la ecuación de movimiento [60],

$$\begin{vmatrix} -\nu^2 + c_{11}p^2 + c_{44}q^2 & (c_{12} + c_{44})pq \\ (c_{12} + c_{44})pq & -\nu^2 + c_{11}q^2 + c_{44}p^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.1.2)$$

y al resolverla se obtiene [60],

$$2\nu^2 = (c_{11} + c_{44})(p^2 + q^2) \pm [(p^2 - q^2)^2(c_{11} - c_{44})^2 + 4(c_{12} + c_{44})^2p^2q^2]^{\frac{1}{2}} \quad (5.1.3)$$

La cual se puede presentar en una forma más convencional al expresar p y q en coordenadas polares, es decir, $p = r\cos\theta, q = r\sin\theta$, donde $r = 1/\rho\lambda$; de aquí [60],

$$r^2 = \frac{2\nu^2}{\left\{ (c_{11} + c_{44}) \pm [(c_{11} - c_{44})^2 \cos^2 2\theta + 4(c_{12} + c_{44})^2 \sin^2 2\theta]^{\frac{1}{2}} \right\}} \quad (5.1.4)$$

Las dos soluciones corresponden a las dos ramas de frecuencia; y el valor máximo y mínimo de r se da en los puntos para los cuales $\theta = 0^\circ$ o $\theta = 45^\circ$. En estos casos r toma los siguientes valores [60],

$$\begin{aligned} r_1^2(0^\circ) &= \frac{2\nu^2}{2c_{11}}, & r_2^2(0^\circ) &= \frac{2\nu^2}{2c_{44}}, \\ r_1^2(45^\circ) &= \frac{2\nu^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}, & r_2^2(45^\circ) &= \frac{2\nu^2}{c_{11} - c_{12}}. \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

De los cuales obtuvo las condiciones de estabilidad mecánica que las constantes elásticas deben satisfacer [60],

$$\begin{aligned}
 a) & \quad c_{44} > 0, \\
 b) & \quad (c_{11} - c_{12}) > 0, \\
 c) & \quad c_{11} > 0, \\
 d) & \quad (c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) > 0.
 \end{aligned}
 \tag{5.1.6}$$

de tal manera que las frecuencias tomen valores reales. Cuando cualquiera de las relaciones anteriores es igual a cero, el valor de r tiende a infinito [60].

De $a)$ y $d)$ se sigue que [62],

$$e) \quad c_{11} + 2c_{12} > 0 \tag{5.1.7}$$

En un cristal cúbico, c_{44} corresponde físicamente a la resistencia a corte sobre un plano (100), $c_{11} - c_{12}$ a la resistencia a corte en un plano (110), y $(c_{11} + 2c_{12})/3$ al módulo bulk B que representa la resistencia al cambio de volumen $\Delta V/V = -P/B$ causado por la presión hidrostática P [62]:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{P}{B} \tag{5.1.8}$$

Un diagrama de Blackman está compuesto generalmente por tres líneas de referencia correspondientes a las condiciones $a)$ $b)$ y $e)$ como se muestra en la figura 5.1.

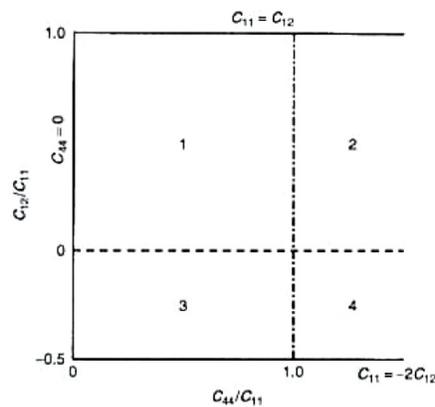


Figura 5. 1. Diagrama de Blackman típico; muestra los límites de estabilidad mecánica [62].

La mayoría de los materiales caen dentro de la región 1; los materiales que llegan a caer en la región 2 son excepcionalmente raros; en las regiones 3 y 4 no hay materiales reportados.

La figura 5.2 muestra un diagrama de Blackman de la región 1 al cual le fueron agregadas líneas de anisotropía elástica constante [62],

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (5.1.9)$$

Evidentemente, $A = \infty$ corresponde a $c_{11} = c_{12}$ y $A = 0$ a $c_{44} = 0$. También se muestra en la figura, una línea que corresponde a fuerzas interatómicas centrales, las cuales requieren de la relación de Cauchy $c_{12} = c_{44}$. Por lo tanto, si un material es isotrópico y sus fuerzas interatómicas son centrales, cae en el punto a. Cristales FCC con fuerzas centrales caen cerca del punto b ya que para el caso del FCC $A = 2$ [63]. $A = \infty$ para los que caen en el punto c; es bien sabido que los materiales más anisotrópicos son usualmente los BCC.

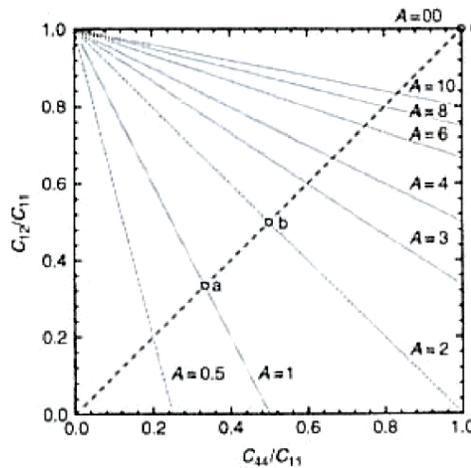


Figura 5. 2. Diagrama de Blackman de la zona 1, mostrando líneas de anisotropía Zener constante. También se muestra la línea de “fuerza central” correspondiente a $c_{12} = c_{44}$, un factor importante en los cálculos teóricos de c_{ij} [62].

La figura 5.3 muestra un diagrama de Blackman para elementos FCC con las excepciones de iridio, rodio y talio cuyas fuerzas interatómicas no son centrales. El plutonio es el elemento FCC más anisotrópico.

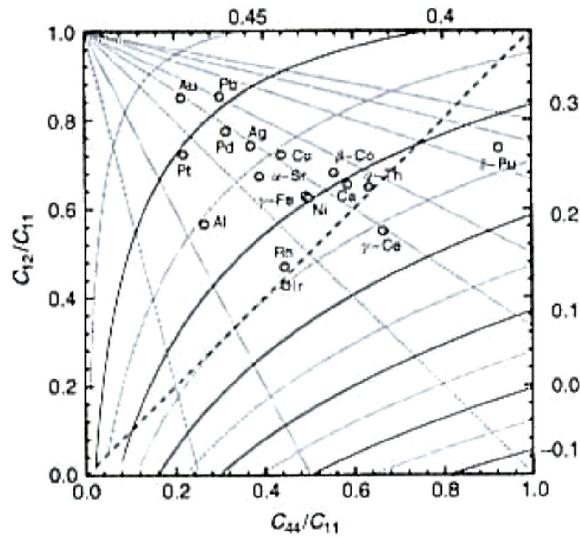


Figura 5. 3. Diagrama de Blackman para elementos fcc [62].

Los elementos FCC tienden a acumularse en la esquina superior izquierda del diagrama de Blackman. La figura 5.3 también muestra curvas de relación de Poisson constante ν , obtenidas por medio de la teoría de Kröger [64]. Estas curvas de relación de Poisson muestran porqué el cuadrante inferior derecho está comúnmente vacío; este corresponde a un muy bajo y a veces hasta negativo valor de la relación de Poisson. Las curvas enfatizan que los materiales con enlace químico muy diferente pueden tener un coeficiente de Poisson semejante, y muestran que ν aumenta cuando c_{12} aumenta. Se sigue que para un cristal cúbico en la dirección [100], la relación de Poisson es [65],

$$\nu_{100} = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \quad (5.1.10)$$

En los diagramas de Blackman ν representa al promedio de la ecuación (5.1.9) sobre todas las direcciones.

Resumiendo, los diagramas de Blackman incluyen muchos aspectos, entre ellos los siguientes:

1. Agrupamiento de materiales con enlace interatómico similar, independiente de su rigidez elástica
2. Proximidad de los materiales a las barreras de estabilidad mecánica
3. Relación de Poisson efectiva, la cual refleja el tipo de enlace interatómico
4. Habilidad para estimar los cocientes c_{12}/c_{11} y c_{44}/c_{11} en materiales que aún no han sido calculados

5. Un diagrama de Blackman es capaz de diferenciar el comportamiento plástico de varias aleaciones vítreas, estas se localizan a grandes valores de c_{12}/c_{11} y bajos c_{44}/c_{11} , es decir, (a) cerca de la frontera del criterio de estabilidad mecánica y (b) a la condición de presión de Cauchy igual a cero (donde $c_{12} \neq c_{44}$) [66]. Es decir, los BMGs tenderían a ocupar la esquina superior izquierda de un diagrama de Blackman.

5.2. Correlación entre las Constantes Elásticas de los Vidrios Metálicos y las Constantes Elásticas de sus componentes

Los vidrios metálicos exhiben características macroscópicas propias de un material isotrópico [67], por tal motivo se pueden utilizar las siguientes relaciones:

$$c_{44} = G \quad (5.2.1)$$

$$c_{11} = c_{12} + 2c_{44} \quad (5.2.2)$$

La ecuación (5.2.2) se tomó de [68]; y de la relación que menciona Ledbetter [62] para el módulo Bulk, $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ se sigue,

$$c_{11} - c_{12} = 2G \quad (5.2.3a)$$

$$c_{11} + 2c_{12} = 3B \quad (5.2.3b)$$

Multiplicando (5.2.3a) por 2, sumándola a (5.2.3b) y despejando c_{11} se tiene,

$$c_{11} = B + \frac{4}{3}G \quad (5.2.3c)$$

finalmente, sustituyendo (5.2.3c) en (5.2.3b) y despejando c_{12} , y reenumerando las ecuaciones:

$$c_{11} = B + \frac{4}{3}G \quad (5.2.4a)$$

$$c_{12} = B - \frac{2}{3}G \quad (5.2.4b)$$

$$c_{44} = G \quad (5.2.4c)$$

Dichas relaciones son de gran utilidad para el funcionamiento y el potencial alcance del programa desarrollado en este trabajo.

Ahora bien, la regla de las mezclas [69–71], normalmente aplicada a materiales compuestos metálicos, permite estimar los módulos elásticos en los vidrios metálicos. De tal forma que para la mezcla de los elementos componentes de un vidrio metálico dado se tiene,

$A_1B_2C_3\dots\dots (\sum f_i = 1)$, y el módulo elástico M , de un vidrio metálico puede calcularse de acuerdo a:

$$M = \sum \left(\frac{V_i \cdot f_i}{\sum V_i \cdot f_i} \cdot M_i \right) \quad (5.2.1)$$

y

$$\frac{1}{M} = \sum \left(\frac{V_i \cdot f_i}{\sum V_i \cdot f_i} \cdot \frac{1}{M_i} \right) \quad (5.2.2)$$

Suponiendo que todos los elementos tienen el mismo volumen atómico, la ecuación se reduce a [7, 72, 73],

$$M^{-1} = \sum f_i \cdot M_i^{-1} \quad (5.2.3)$$

donde: M_i es el módulo del elemento componente i y f_i es el porcentaje atómico del elemento i .

A través de la ecuación (5.2.3) se han obtenido buenos resultados en la mayoría de los BMGs a pesar de que se ignora el efecto del volumen atómico. Los efectos de módulos altos o volúmenes atómicos enormes de los componentes, pueden ser compensados por la ignorancia del volumen atómico. Wang [67] aplicó la ecuación (5.2.3) a un grupo de cerca de 20 BMGs y obtuvo valores de los módulos E , B , G y G/B listados en la tabla 3.

Tabla 3. Valores experimentales y calculados con ec. 5.2.3 para varios BMGs típicos. Valores experimentales de [7, 74 – 77].

BMGs	K (GPa)		G (GPa)		E (GPa)		K/G	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp	Cal.
Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	114.8	115.0	37.4	47.1	101.3	105.5	3.1	2.44
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	113.4	113.7	35.2	47.6	95.7	103.9	3.22	2.39
Zr ₅₃ Ti ₅ Cu ₂₀ Ni ₁₂ Al ₁₀	106.8	106.9	32.1	37.3	87.6	84.8	3.32	2.86
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₂ Be ₂₄ Fe ₈	113.4	116.1	35.2	45.6	95.7	100.4	3.22	2.55
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	107.7	107.4	32.0	36.6	87.3	82.6	3.37	2.93
Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	106.7	103.4	30.3	35.7	83.0	79.1	3.52	2.89
Nd ₆₀ Al ₁₀ Fe ₂₀ Co ₁₀	46.5	45.9	19.4	22.2	51.2	57.2	2.39	2.07
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	174.7	156.6	32.9	35.0	92.9	96.4	5.31	4.48
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₁₀ Ni ₅ Co ₅	44.1	41.3	15.6	19.1	41.9	50.8	2.83	2.16
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₁₀ Ni ₁₀	34.9	37.5	13.4	17.9	35.7	47.4	2.60	2.10
Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	128.2	122.3	36.9	41.4	101.1	103.1	3.47	2.96
Pr ₅₅ Al ₁₂ Fe ₃₀ Cu ₃	41.4	44.4	18.2	22.0	47.6	54.9	2.27	2.02
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	44.7	53.2	19.6	20.8	51.3	55.1	2.28	2.55
Cu ₅₀ Zr ₅₀	101.2	114.3	32.0	39.1	87.0	89.3	3.16	2.92
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) ₉₆ Al ₄	113.7	112.1	32.4	38.3	88.7	88.3	3.51	2.92
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) ₉₀ Al ₇ Gd ₃	117.1	104.4	32.4	36.9	89.0	86.0	3.61	2.82
Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	58.0	53.5	23.5	27.6	62.2	70.6	2.47	1.94
Dy ₄₆ Y ₁₀ Al ₂₄ Co ₁₈ Fe ₂	58.5	55.8	24.4	29.3	64.2	74.1	2.40	1.90
Ni ₅₀ Nb ₅₀	168.3	174.9	48.2	50.7	132.0	137.7	3.49	3.45
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Fe ₂	31.0	30.0	11.8	17.0	30.8	42.0	2.60	1.76
Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	65.1	58.5	27.0	31.2	71.1	80.2	2.41	1.88

En la figura 5.4 se muestra la razón entre los módulos obtenidos experimentalmente y los calculados con la ecuación (5.2.3) para dicho grupo de BMGs. Las razones van desde 0.93 hasta 1.2 lo cual indica que las constantes elásticas calculadas muestran una gran semejanza.

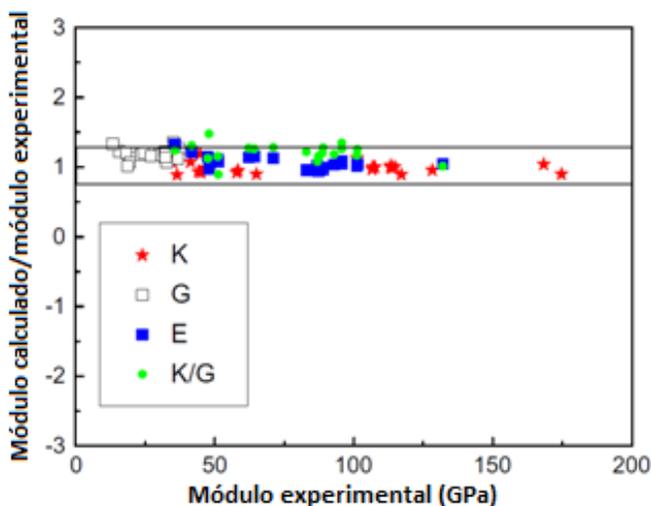


Figura 5. 4. Razón entre los valores de las constantes elásticas experimentales y las calculadas con la ec. (5.2.3) [67].

Los resultados dictan que las constantes elásticas de los BMGs muestran una buena correlación con el promedio ponderado de las constantes elásticas de cada uno de los elementos componentes; y que los módulos elásticos de los BMGs dependen fuertemente

de sus componentes, y estos pueden ser calculados como un valor promedio de todos los elementos obtenido de la concentración atómica (o porcentaje atómico) de los elementos componentes [74]. Este resultado aporta a la aseveración de que los BMGs pueden considerarse como una estructura con un empaquetamiento altamente denso [67].

Los resultados estimados de esta manera, bien pueden ser adoptados aún si los datos experimentales de un vidrio metálico no existiesen, o también se podrían predecir los módulos elásticos para un vidrio metálico inexistente.

Este tipo de correlación es de gran relevancia para el descubrimiento y/o desarrollo de nuevos BMGs que a través de la selección de los elementos componentes, cumplan con determinadas propiedades elásticas deseadas [67].

5.3. Índice de Fragilidad Vítreo, m

La fragilidad de un líquido se define como la energía de activación aparente de la viscosidad η normalizada por T_g [78],

$$m = \left. \frac{d \log \eta(T)}{d \left(\frac{T_g}{T} \right)} \right|_{T=T_g} \quad (5.3.1)$$

donde T_g es la temperatura a la cual la viscosidad del líquido formador vítreo alcanza un valor de 10^{12} Pa·s [79]. Esta caracteriza la inclinación de la pendiente de la dependencia del $\log \eta$ en T_g/T cerca de T_g .

Otra definición de fragilidad dice que es el grado de desviación de un comportamiento de Arrhenius en la temperatura contra la curva de viscosidad [78–81]. De acuerdo a Angell [81, 82], los líquidos formadores de vidrio pueden clasificarse en líquidos fuertes y frágiles dependiendo de su fragilidad. Las etiquetas de fuerte y frágil se refieren a la estabilidad del ordenamiento de rango intermedio dentro del líquido mientras la temperatura aumenta desde la de transición vítreo hasta el punto de fusión [82–84]. Los fuertes formadores vítreos muestran un comportamiento tipo Arrhenius, mientras que los formadores frágiles, la dependencia de la viscosidad en la temperatura no es tipo Arrhenius pero puede expresarse por medio de la ecuación de VGT [81]. Para los líquidos fuertes formadores vítreos la energía de activación aparente es casi constante para flujo viscoso. En contraste, la viscosidad para líquidos frágiles formadores vítreos no muestra ninguna dependencia en

la temperatura de Arrhenius y exhibe cambios abruptos en la energía de activación aparente para flujo viscoso, desde un valor muy bajo encima del punto de fusión hasta uno muy alto cuando se aproxima a la de transición vítrea [85]. La fragilidad de un vidrio dado puede ser cuantificada por el índice de fragilidad m el cual es una medida de la tasa con la que el tiempo de relajación disminuye al aumentar la temperatura alrededor de T_g y está dada por [86],

$$m = \frac{E_t}{RT_g \ln 10} \quad (5.3.2)$$

donde E_t es la energía de activación de la transición vítrea. Este índice de fragilidad es comúnmente referido como índice de fragilidad cinética. Los límites superior e inferior del parámetro m son estimados a ser teóricamente entre 16 para *fuertes* y 200 para *frágiles*. Los líquidos fuertes formadores vítreos se caracterizan por enlaces covalentes direccionales que forman una red espacial. Por otro lado, los líquidos frágiles están compuestos de unidades moleculares conectadas por enlaces isotrópicos tipo van-der- Waals; y estos formadores son más susceptibles a la degradación térmica en la vecindad de la transición vítrea [87].

Basándose en los resultados de Novikov y Sokolov [88], y al analizar una lista de varias aleaciones vítreo-formadoras la cual incluye información de B , G , m , entre otras características para temperaturas particulares, Park et al. [89] obtuvo una relación aproximada entre B/G y m que expreso como,

$$m = 12 \left(\frac{B}{G} + 0.67 \right) \quad (5.3.3)$$

Pues considerando los resultados de [88], los valores de m muestran una correlación lineal burda con el cociente B/G ; entre mayor sea dicho cociente, el material tiende a comportarse de forma frágil [89].

El origen de la fragilidad en los líquidos formadores de vidrio es un campo de investigación muy activo, la investigación envuelve simulación dinámica molecular y estudios experimentales [90–100]. La literatura disponible sugiere que las dinámicas heterogéneas son las responsables para la fragilidad observada en los líquidos formadores de vidrio [85].

5.4. Correlación entre Módulo Elástico y Resistencia

Los materiales metálicos estructurales son esenciales para toda infraestructura, siempre son requeridos materiales metálicos más fuertes y resistentes para reducir peso y aumentar la seguridad [101]. La resistencia a la fractura de los materiales depende de varias características de estos, y representa un asunto fundamental de ciencia e ingeniería que también juega un papel clave en la caracterización del comportamiento mecánico de un material estructural. Sea un material con una sección transversal inicial A , si es sometida a la fuerza máxima de tensión $F_{\text{máx}}$, la resistencia a la fractura puede calcularse como, $\sigma_f = F_{\text{máx}}/A$ [102]. Teóricamente, el módulo de Young E se correlaciona con la resistencia a la fractura, σ_f de un material como [103]: $\sigma_f = \left(\frac{EE_\gamma}{d}\right)^{\frac{1}{2}}$, donde E_γ es la energía superficial por unidad de área, y d es el espaciamiento entre planos atómicos paralelos. Para sólidos comunes σ_f se estima como $E/5 \sim E/10$ [101, 103–105]. Frenkel [106] propuso que la resistencia ideal de un metal debería de estar dada aproximadamente por $G/5$. Sin embargo, en la práctica, la resistencia de la mayoría de los metales es mucho más baja que la teórica, aproximadamente $E/500 - E/10000$ o $G/1000$ debido al movimiento de dislocaciones u otros defectos a esfuerzos mucho menores. Existe una correlación burda entre E y σ_f que evidencia la existencia de dichos defectos además de que asiste al entendimiento de la relación de la microestructura y las propiedades mecánicas de los materiales, $E/\sigma_f = 500 \sim 10000$ [105].

Una de las características más importantes de los vidrios metálicos es su elevadísima resistencia. Análogo a los cristales libres de dislocaciones, la resistencia a la fractura y la resistencia al corte de un vidrio metálico se espera que sea cercana a la resistencia teórica ($\sim E/10$ para fractura, $\sim G/5$ para corte). Sin embargo, resultados experimentales muestran que la resistencia más alta en vidrios metálicos es de 3–4 veces menor que la teórica. Dicha desviación es atribuida a defectos o fallas en la manufactura del material, a “defectos” estructurales, entre otras causas [107–113]. El proceso físico que rige la fluencia y la resistencia de aleaciones vítreas aún sigue siendo un misterio y ha sido tema reciente de intensas discusiones [114, 115].

El desarrollo de nuevos BMGs es un campo muy activo y se han reportado resistencias de 300 – 5000 MPa, y módulos de Young de 25 – 300 GPa [74]. La tabla 4 muestra datos

relevantes de casi todos los tipos de BMGs desarrollados; los datos también están graficados en la figura 5.5 mostrando una buena correlación con la aproximación de:

$$E/\sigma_f \approx 50 \quad (5.4.1)$$

Tabla 4. Información de E , G , σ_f , etc. de vidrios metálicos y no vidrios metálicos (composiciones en at.%) [67].

Glasses	σ_f (GPa)	H_p (GPa)	E (GPa)	G (K)	T_g (K)	θ_D (K)
Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	1.8	5.23	101	37.4	620	327
Zr _{46.75} Ti _{18.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	1.83	6.1	100	37.2	623	327
Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	1.45	5.6	83	30.3	652	267
Zr _{52.25} Cu _{28.5} Ni _{4.75} Al _{9.5} Ta ₅	1.909	–	90	–	705	–
Zr ₆₁ Cu _{17.3} Ni _{12.8} Al _{7.9} Sn ₁	1.77	–	77.4	28.2	665	256.7
Zr ₅₇ Ti ₅ Cu ₂₀ Ni ₈ Al ₁₀	1.77	5.4	82	30.1	657	270.1
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	1.8	5.9	87.3	31.9	687	274
Zr ₃₅ Ti ₃₀ Cu _{8.25} Be _{26.75}	–	–	86.9	31.8	578	–
Zr ₅₀ Cu ₂₅ Be ₂₅	–	–	96.8	35.8	633	–
Ti ₅₀ Cu ₂₃ Ni ₂₀ Sn ₇	1.3	–	85.3	–	681	–
Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₂	2.1	6.1	110	–	726	–
Ti ₄₅ Zr ₂₀ Be ₃₅	1.86	–	96.8	35.7	597	–
Ti ₄₅ Zr ₂₀ Be ₃₀ Cr ₅	1.72	–	105.6	39.2	602	–
Cu ₅₀ Zr ₅₀	1.92	5.8	85	32	733	231
Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al ₅	1.89	5.4	102	33.3	701	278
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Co ₅	2.31	–	130	–	714	–
Cu ₆₀ Hf ₃₀ Ti ₁₀	2.16	–	124	–	725	–
Cu ₆₀ Hf ₁₀ Zr ₂₀ Ti ₁₀	1.95	7	101	36.9	754	282
Pd ₄₀ Ni ₁₀ Cu ₃₀ P ₂₀	1.52	5.0	98	35.1	560	280
Pd _{77.5} Si _{16.5} Cu ₆	1.55	4.5	96	34.8	630	250
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	1.7	5.3	108	38.6	583	292
Pd ₆₄ Fe ₁₆ P ₂₀	–	–	–	33.1	630	256
Pd ₈₀ Si ₂₀	1.34	–	70	–	607	–
Pd ₈₀ P ₂₀	–	–	–	27.1	607	224
Pt _{74.7} Cu _{1.5} Ag _{0.3} P ₁₈ B ₄ Si _{1.5}	1.20	3.95	–	32.4	479	–
(Fe _{0.75} B _{0.2} Si _{0.05}) ₉₆ Nb ₄	3.16	10.5	180	–	835	–
[(Fe _{0.8} Co _{0.2}) _{0.75} B _{0.2} Si _{0.05}] ₉₆ Nb ₄	4.17	12.0	205	–	830	–
Fe ₆₁ Zr ₈ Y ₂ Co ₆ Mo ₇ Al ₁ B ₁₅	–	11.4	222	–	899	–
Fe ₆₈ Cr ₃ Mo ₁₀ P ₆ C ₁₀ B ₃	3.1	9.0	180	67.7	714	–
Ni ₅₀ Nb ₅₀	2.26	8.93	132	48.1	875	–
Ni ₄₅ Ti ₂₀ Zr ₂₅ Al ₁₀	2.37	7.75	114	–	733	–
Ni ₄₀ Cu ₅ Ti ₁₇ Zr ₂₈ Al ₁₀	2.3	8.45	133.9	–	762	–
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5.5} B _{31.5}	5.185	–	268	–	910	–
Co ₅₆ Ta ₉ B ₃₅	5.80	15.4	240.6	91.5	945	–
Mo ₅₂ Cr ₁₄ Fe ₁₄ P ₁₂ B ₈	–	12.6	–	–	1135	–
Mo ₄₀ Co ₂₀ Fe ₂₀ B ₂₀	–	17.5	–	–	1108	–
Ta ₄₂ Ni ₃₆ Co ₂₂	2.7	9.7	170	–	983	–
W ₄₆ Ru ₃₇ B ₁₇	–	16.8	309	–	1151	–
W ₄₆ Ru ₃₇ B ₁₂ Si ₅	–	13.2	229	–	1110	–
W ₄₅ Ru ₃₆ B ₁₇ Hf ₂	–	16.5	262	–	1129	–
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	0.80	2.83	51.3	19.6	417	272.9
Mg ₆₅ Y ₁₀ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅	0.77	–	59	–	437	–
Mg ₆₅ Cu ₂₀ Y ₁₅	0.82	2.6	69	–	420	–
Sr ₆₀ Li ₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	0.30	0.95	19.7	7.71	331	156
Zn ₂₀ Ca ₂₀ Sr ₂₀ Yb ₂₀ Li ₁₁ Mg ₉	0.40	0.82	16.0	6.30	323	–
Zn ₄₀ Mg ₁₁ Ca ₃₁ Yb ₁₈	0.66	1.80	28.8	–	396	–
Al ₈₈ Ni ₉ Ce ₂ Fe ₁	1.35	–	~70	–	–	–
Ca ₆₅ Ag ₃₅	–	1.5	20	–	400	–
Ca ₅₇ Mg ₁₉ Cu ₂₄	0.545	–	38	–	387	–
Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	0.53	1.35	23.4	8.95	320	220.7
Ce ₇₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀	0.40	1.5	30	11.5	359	144.1
Nd ₆₀ Al ₁₀ Fe ₂₀ Co ₁₀	0.45	2.2	51	35.1	493	189
Gd ₃₆ Y ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	–	–	62.2	23.6	603	221.4
Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	–	–	69.1	26.2	649	226.5
Tm ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	1.98	6.07	75.0	29.4	664	236
Lu ₄₅ Y ₁₀ Al ₂₅ Co ₂₀	1.89	6.12	79.1	31.1	689	231
Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	–	1.52	26.5	10.4	381	132
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₁₀ Ni ₅ Co ₅	~0.5	3.0	41.9	15.6	466	183
La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	0.99	3.48	40.9	15.42	477	181
Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	1.01	2.58	45.90	17.35	509	190
Tb ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	0.83	4.42	59.53	22.85	612	203
Dy ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	0.72	4.70	61.36	23.52	635	205
Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	0.87	4.14	66.64	25.42	649	210
Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	1.12	5.45	70.72	27.08	667	215
Au _{76.9} Si _{9.45} Ge _{13.66}	–	–	–	–	297	240
Au ₄₉ Ag _{5.5} Pd _{2.3} Cu _{26.9} Si _{16.3}	–	–	74.4	26.5	401	–
Au ₇₀ Cu _{5.5} Ag _{7.5} Si ₁₇	–	2.64	–	–	339	–
Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	–	4.1	96	33.8	485	205
Pt ₆₀ Cu ₁₆ Co ₂ P ₂₂	1.1	4.02	~96	–	506	206
Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3} P _{22.5}	1.4	–	94.8	33.3	508	206

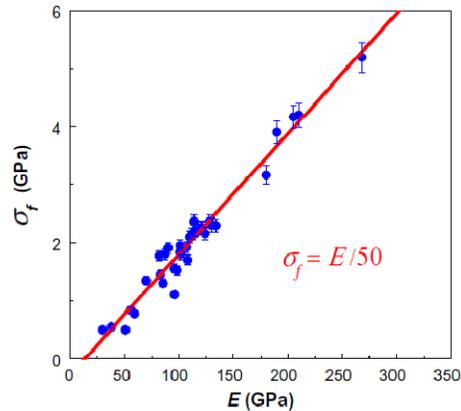


Figura 5. 5. Correlación de la resistencia mecánica σ_f con el módulo de Young E para los vidrios metálicos listados en la tabla 4, para los cuales existe información relevante disponible [67].

La dispersión observada con respecto a la línea de tendencia, a pesar de existir dependencia de la composición, es poca y ciertamente menor a la que presentan los materiales cristalinos.

La relación (5.4.1) indica que los vidrios metálicos son de 10 a 200 veces más resistentes que sus contrapartes cristalinas. Esto expresa la notable diferencia de las propiedades mecánicas fundamentales entre los vidrios metálicos y las aleaciones cristalinas. Resumiendo, pareciera que las aleaciones vítreas son más resistentes que sus contrapartes cristalinas, y que la alta resistencia en los BMGs es intrínseca y ligada a sus propiedades elásticas [74].

5.5. Correlación entre Módulo Elástico y Microdureza

El módulo de Young E y la dureza Vickers, H_v , son dos parámetros esenciales de la ingeniería en materiales, y su relación es de un interés crucial. La dureza H_v , es la resistencia de un material a una indentación (deformación) permanente, definida convencionalmente como la presión promedio bajo el indentador al desarrollarse una deformación plástica en la cual la dureza H_v está dada por la razón de la carga aplicada a el área de contacto remanente de la indentación.

En materiales cristalinos convencionales la relación entre H_v y E fue propuesta por Tabor y estudiada por Bao [116, 117].

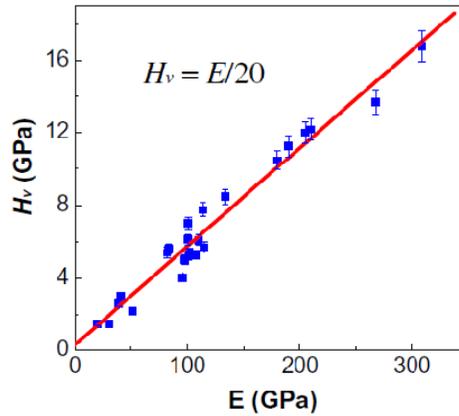


Figura 5. 6. Correlación de H_v con el módulo de elasticidad E para los vidrios metálicos listados en la tabla 4, para los cuales existe información relevante disponible [67].

Para los vidrios metálicos listados en la tabla 4 y graficados en la figura 5.6 existe una buena correlación entre H_v y E ,

$$E/H_v \approx 20 \quad (5.5.1)$$

Aunque existe dependencia de la composición en la correlación, la dispersión es pequeña para varios BMGs con propiedades mecánicas muy diferentes. Debido a la relación lineal entre E y σ_f mostrada previamente, H_v y σ_f muestran una correlación notablemente buena (véase figura 5.7).

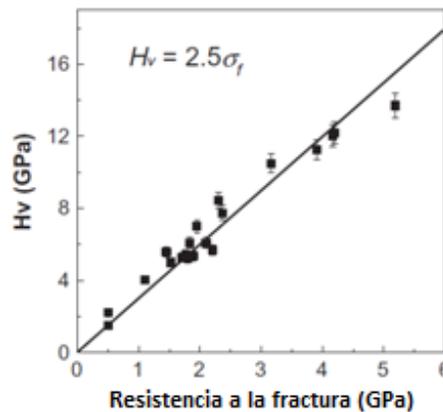


Figura 5. 7. Correlación de H_v con σ_f para los BMGs disponibles [67].

$$H_v = 2.5 \sigma_f \quad (5.5.2)$$

La relación es parecida a la de los materiales metálicos cristalinos la cual da el valor de 2.7 [116]. Por lo que la microdureza puede estar en función del módulo elástico para los vidrios

metálicos, es decir, independiente de la composición [67]. Esta correlación es útil para el diseño de materiales vítreos duros o blandos y para el control de las propiedades de los BMGs.

5.6. Correlación entre Módulo Elástico y Tenacidad/Plasticidad

Si un material muestra o no, flujo plástico o fractura frágil bajo carga, es claramente relevante para la práctica. En materiales cristalinos, la deformación plástica es el resultado del movimiento de defectos como las dislocaciones y las derivaciones de estas (deslizamiento, transformación de fase, generación de calor, etc.) [118]. Sin embargo, en los vidrios metálicos, la deformación plástica no está permitida a ser provista por defectos como las dislocaciones en los materiales cristalinos.

La fluencia y la fractura en los vidrios metálicos, en relación a las constantes elásticas, particularmente G/B o el coeficiente de Poisson ν , han sido estudiadas ampliamente pues se sabe que el módulo de Poisson varía con las fuerzas intermoleculares de los componentes químicos de ambos tipos de materiales, vítreos y cristalinos. Los resultados de varias investigaciones [67, 89, 119], indican que la relación G/B , se correlaciona con el comportamiento mecánico; altos valores de G/B favorecen a la fragilidad y viceversa, y cuando la razón rebasa cierto valor crítico, el vidrio metálico es frágil. En términos de coeficiente de Poisson, altos valores de ν dan mayor energía de fractura, y el régimen para la transición entre frágil y dúctil es $\nu_{crit} \sim 0.32$. Entre mayor sea ν , el BMG se vuelve más dúctil, y una pequeña variación de ν cambiará drásticamente la ductilidad. Valores bien definidos de B/G y de ν podrían ayudar en la comprensión de los mecanismos de flujo o deformación plástica y la fractura en sistema amorfo [89].

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1. Descripción del Software

El software está escrito en C++ y se programó de manera estructurada, alrededor de 1000 líneas lo conforman. El programa es capaz de estimar la composición de mayor GFA para la aleación de interés. Además del cálculo de la composición de mayor GFA, provee información cuantitativa (estimada) relacionada con algunas propiedades y características relevantes para dicha aleación. Dentro de dicha información, se encuentran: la eficiencia de empaquetamiento, las propiedades elásticas (E , G , B , c_{11} , c_{12} , c_{44}), y parámetros útiles para caracterizar dicha aleación (c_{12}/c_{11} , c_{44}/c_{11} y el índice de fragilidad cinética m).

Para llevar a cabo los cálculos pertinentes para dichas estimaciones, al programa se le incorporó una base de datos que incluye la siguiente información:

Tabla 5. Propiedades de los elementos incorporados al programa. La información de los radios atómicos y la de las propiedades elásticas se tomaron de [120–123].

Elemento	Radio Atómico [nm]	E [Gpa]	G [Gpa]	B [Gpa]	Elemento	Radio Atómico [nm]	E [Gpa]	G [Gpa]	B [Gpa]
O	0.0703	-	0	-	Li	0.15194	4.9	4.2	11
N	0.075	-	0	-	Po	0.153	-	-	-
C	0.0773	-	5.4	33	Tm	0.156	74	30.5	44.5
B	0.082	400	154.8	320	Cd	0.15683	50	19	42
S	0.102	-	-	7.7	Hf	0.15775	78	30	110
P	0.106	-	-	11	Mg	0.16013	45	17	45
Be	0.1128	287	132	130	Zr	0.16025	88	33	91.1
Si	0.1153	185	52	100	Pa	0.161	-	-	-
Ge	0.124	103	41	75	Sn	0.162	50	18	58
Fe	0.12412	211	82	170	Pm	0.163	46	18	33
Ni	0.12459	200	76	180	Nd	0.164	41.4	16.3	32
Cr	0.12491	279	115	160	Sc	0.1641	74.4	29.1	56.6
Co	0.1251	209	75	180	Pr	0.165	37.3	14.8	28.8
Cu	0.1278	128	48	140	In	0.1659	11	-	-
V	0.1316	128	47	160	Yb	0.17	23.9	9.9	30.5
Ru	0.13384	447	173	220	Tl	0.1716	8	2.8	43
Rh	0.1345	380	150	275	Lu	0.17349	68.6	27.2	47.6
Mn	0.135	198	-	120	Pb	0.17497	16	5.6	46
Os	0.13523	-	22	462	Er	0.17558	69.9	28.3	44.4
Ir	0.13573	528	210	320	Ho	0.17661	64.8	26.3	40.2
Tc	0.136	-	-	-	Dy	0.1774	61.4	24.7	40.5
Mo	0.13626	329	126	230	Tb	0.17814	55.7	22.1	38.7
W	0.1367	411	161	310	Th	0.18	79	31	54
Re	0.1375	463	178	370	Gd	0.18013	54.8	21.8	37.9
Pd	0.13754	121	44	180	Y	0.18015	63.5	25.6	41.2
Pt	0.1387	168	61	230	Sm	0.181	49.7	19.5	37.8
Ga	0.1392	9.8	-	-	Ce	0.18247	33.6	13.5	21.5
Zn	0.13945	108	43	70	Na	0.1857	10	3.3	6.3
Se	0.14	10	3.7	8.3	La	0.1879	36.6	14.3	27.9
U	0.142	208	111	100	Ca	0.1976	20	7.4	17
Nb	0.1429	105	38	170	Eu	0.19844	18.2	7.9	8.3
Ta	0.143	186	69	200	Sr	0.2152	-	6.1	-
Al	0.14317	70	26	76	Ba	0.2176	13	4.9	9.6
Au	0.1442	79	27	180	K	0.231	3.53	1.3	3.1
Ag	0.14447	83	30	100	Rb	0.244	2.4	-	2.5
Te	0.1452	43	16	65	Cs	0.265	1.7	-	1.6
Ti	0.14615	116	44	110					

6.2. Funcionamiento del Software

Inicialmente, el software muestra un texto donde resume sus cualidades y los resultados que pueden obtenerse mediante su uso. En la misma pantalla, el programa despliega un menú referente al tipo de aleación que puede investigar (binaria, ternaria y cuaternaria).

En la imagen (véase figura 6.1) se muestra un diagrama de flujo que resume el proceso que lleva a cabo el programa para efectuar los cálculos para obtener las estimaciones descritas en **6.1**.

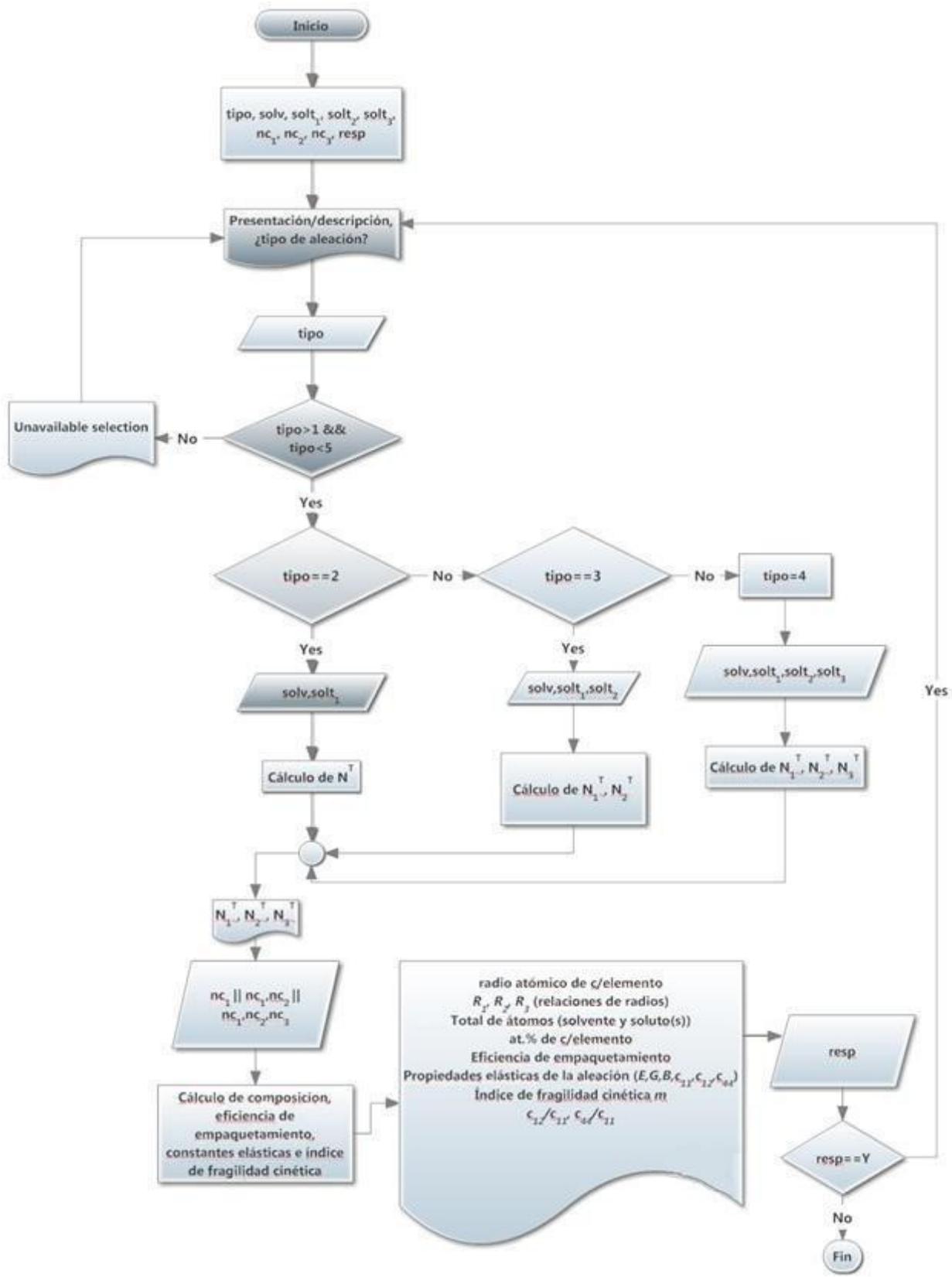


Figura 6. 1. Diagrama de flujo representativo del funcionamiento del software.

6.2.1. Cálculo de la composición

Después de haber seleccionado el tipo de aleación que se desea investigar, y para iniciar con el cálculo de la concentración atómica de cada elemento participante en dicha aleación es necesario identificar a los elementos, es decir, sus características (radio atómico, constantes elásticas). Para esta identificación y asignación de dichas características, el programa cuenta con un algoritmo capaz de identificar a cada uno de los elementos participantes por medio de la identificación del símbolo de este, diferenciando entre mayúsculas y minúsculas, asignando a estos sus respectivas características.

El cálculo de la composición es diferente para cada tipo de aleación (binaria, ternaria, cuaternaria).

A continuación se detallará el cálculo y se señalarán los aspectos que son diferentes dependiendo del tipo de sistema o aleación, teniendo en cuenta que la identificación de los elementos participantes y la asignación de sus características se ha llevado a cabo,

- 1° Se calculan las relaciones de radio: R_α , R_β y R_γ , definidas en las ecuaciones (3.6.1.1) de la sección 3.6.1. Para el caso del sistema binario sólo se tendrá R_α , para el ternario R_α y R_β , y para el cuaternario R_α , R_β y R_γ .
- 2° Identificar dentro de que rango cae R_α para calcular N_α^T (número de coordinación máximo teórico para el soluto α) mediante la ecuación (3.5.5), en el caso binario; en el ternario habrá que identificar cuál rango entra tanto R_α como R_β y así calcular N_α^T y N_β^T ; siguiendo con la misma mecánica, para el sistema cuaternario se identifica el rango de R_α , R_β y R_γ para calcular N_α^T , N_β^T y N_γ^T .
- 3° Se sabe que por cada sitio α existe 1 sitio β y 2 γ ; al tener N_α^T es posible determinar el número de átomos del solvente (Ω) por cada átomo α con la ecuación (3.7.1).
 - I. Para el sistema binario, el número total de átomos será, el resultado obtenido de (3.7.1) + 1 átomo α . Por lo tanto, la composición de cada especie atómica estará dada por: número átomos de la especie/número total de átomos.
 - II. Para el ternario se considerarán tres casos,
 - i. Cuando los sitios γ se encuentran vacíos. En este caso, los átomos totales son los que resultan de la ecuación (3.7.1) + 1 α + 1 β . En

consecuencia la concentración de α y β será la misma, al obtener las composiciones como se indicó en I.

- ii. Cuando los sitios γ se encuentran semi-ocupados, es decir, que por cada 2 sitios γ , 1 estará ocupado por un defecto anti-estructura tipo β_γ (por el soluto β). Para este caso, los átomos totales son los que resultan de la ecuación (3.7.1) + 1 α + 1 β + 1 β (defecto β_γ). Y la composición se calcula como se ha indicado previamente.
- iii. Cuando los sitios γ se encuentran ocupados por completo por defectos anti-estructura β_γ , el número total de átomos es: el resultado de la ecuación (3.7.1) + 1 α + 1 β + 2 β (defectos β_γ). Evidentemente, la composición se calcula como se ha descrito con anterioridad.

III. En el sistema cuaternario se considera que cada especie atómica estará en su sitio correspondiente. Por lo tanto, el número total de átomos será: el resultado obtenido de (3.7.1) + 1 α + 1 β + 2 γ . La composición se calcula como se viene mencionando. Además, puede observarse que la concentración para las especies α y β será similar.

A estas instancias, el programa ha calculado la composición para la aleación en proceso de investigación. El cálculo de la eficiencia de empaquetamiento, es lo siguiente a efectuar por el software y dicho proceso es descrito a continuación.

6.2.2. Cálculo de la eficiencia de empaquetamiento (*EP*)

Para calcular la *EP*, se continúa con el proceso iniciado para el cálculo de la composición:

- 4° El programa requiere que el usuario indique el número entero de coordinación con el cual se harán los demás cálculos, dado que N_α^T , N_β^T y N_γ^T son números reales (se recomienda ingresar el número entero menor más próximo al número real calculado).
- 5° Una vez dados los N_α , N_β y N_γ , el programa asigna los R^* correspondientes a cada número entero de coordinación, pues los R^* garantizan la mejor eficiencia de empaquetamiento local.

6° Con los correspondientes R^* se calculan las longitudes del vector unitario A_0 en las distintas direcciones utilizando las ecuaciones (3.6.1.1) tomando en cuenta que dichas longitudes se obtienen de, $d_{<100>}$, $d_{<110>}/\sqrt{2}$ y $d_{<111>}/\sqrt{3}$, y con las siguientes consideraciones:

I. Para las aleaciones binarias, se considerará que existen defectos anti-estructura del tipo α_β y α_γ .

II. Evidentemente, las ternarias tendrán tres situaciones,

i. Sitios γ vacíos. Para este caso, las longitudes del vector A_0 se calculan mediante las ecuaciones (3.6.1.4).

ii. Sitios γ semi-ocupados de la forma descrita previamente. Las longitudes del vector A_0 se calcularán con las ecuaciones (3.6.1.1) haciendo las modificaciones correspondientes tanto a los defectos anti-estructura, como a la “media” participación del término correspondiente a γ en la dirección [111].

iii. Sitios γ ocupados por defectos anti-estructura β_γ . Aquí, se utilizan nuevamente las ecuaciones (3.6.1.1) con las respectivas modificaciones para calcular A_0 .

III. Con la premisa de que cada especie estará ocupando su lugar, las longitudes para A_0 en el sistema cuaternario, se estiman utilizando las ecuaciones (3.6.1.1).

7° Se comparan las tres longitudes obtenidas para A_0 para determinado sistema (correspondiente a la aleación investigada), la longitud que resulte mayor se eleva al cubo para obtener el volumen de la celda FCC (V_{celda}) para cúmulos.

8° Lo que procede es el cálculo del volumen de los átomos contenidos en la celda FCC para cúmulos. A continuación se describe el proceso para el caso general:

I. La eficiencia de empaquetamiento está dada por:

$$EP = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{celda}}} \quad (6.2.1.1)$$

donde, $V_{\text{átomos}}$ está compuesto de la siguiente forma: 4 cúmulos tipo α contenidos en la FCC, y se sabe que por cada sitio α se tienen 1 β y 2 γ , entonces:

$$V_{\text{átomos}} = 4 \left[\left(\frac{4}{3} \right) \pi (\# \text{át} \Omega * r_{\Omega}^3 + r_{\alpha}^3 + r_{\beta}^3 + 2r_{\gamma}^3) \right] \quad (6.2.1.1)$$

donde $\# \text{át} \Omega$ es el número de átomos del elemento solvente.

De cualquiera de las ecuaciones (3.6.1.1) o (3.6.1.4) según sea el caso, en el que resulte mayor la longitud de Λ_0 , al elevarse está al cubo para calcular V_{celda} , se obtendrá el factor r_{Ω}^3 . Por lo tanto, tal factor puede ser cancelado tanto en el numerador como en el denominador al ser factorizado, por lo tanto la ecuación (6.2.1.1), queda como sigue:

$$V_{\text{átomos}} = 4 \left[\left(\frac{4}{3} \right) \pi (\# \text{át} \Omega + R_{\alpha}^3 + R_{\beta}^3 + 2R_{\gamma}^3) \right] \quad (6.2.1.2)$$

donde, R_{α} , R_{β} y R_{γ} son las ya conocidas relaciones de radios para cada uno de los solutos.

- II. La ecuación (6.2.1.2) se sustituye en el numerador de la ecuación (6.2.1.1) al igual que el V_{celda} , ambos términos con sus respectivas modificaciones según el caso, para finalmente obtener la eficiencia de empaquetamiento EP .

6.2.3. Cálculo de propiedades elásticas y fragilidad (E , G , B , c_{11} , c_{12} , c_{44} y m)

Hasta ahora, se ha descrito detalladamente cómo hace el programa para estimar la composición atómica y la EP de una aleación, ya sea binaria, ternaria o cuaternaria. A continuación, se explicará cómo procede el programa para predecir las propiedades elásticas y la fragilidad que la aleación investigada eventualmente presentaría:

- 9° Tomando la composición calculada, la información de la base de datos para cada elemento y utilizando la ecuación (5.2.3) se calculan: E , G , y B para la aleación investigada.
- 10° Con los resultados para G y B obtenidos de (5.2.3) y utilizando las ecuaciones (5.2.4) se lleva a cabo el cálculo de c_{11} , c_{12} y c_{44} ; y a través de (5.3.3) se calcula m .
- 11° Finalmente se calculan c_{12}/c_{11} , c_{44}/c_{11} .

6.3. Validación del Software

Para validar la capacidad predictiva del programa, se tomaron de la literatura las composiciones de 60 aleaciones de BMGs obtenidas experimentalmente, con la finalidad de calcular las composiciones de estas mediante el software. De esta forma, se podría comparar la composición experimental contra la obtenida a través del software.

Además, se planeó la obtención de 6 aleaciones (4 cuaternarias y 2 ternarias) de 15 g de masa, base Zr a partir de predicciones de composición obtenidas a través del programa. La tabla 6 contiene la información de la composición así como de la masa correspondiente para cada elemento que participa en cada aleación.

Tabla 6. Composiciones y masas teóricas para las aleaciones investigadas en éste trabajo.

Composición at. %	Masa g
Zr _{69.26} Hf _{10.25} Nb _{20.49}	Zr _{9.4286994} Hf _{2.7303416} Nb _{2.8409589}
Zr _{63.68} Nb _{12.11} V _{24.21}	Zr _{10.668579} Nb _{2.0663379} V _{2.2650835}
Zr _{57.19} Al _{10.7} Cu _{10.7} Ni _{21.41}	Zr _{10.514448} Al _{0.5818703} Cu _{1.3702737} Ni _{2.5334076}
Zr _{53.13} Cu _{11.72} Ni _{11.72} Al _{23.43}	Zr _{10.518432} Cu _{1.6162032} Ni _{1.4933473} Al _{1.3720171}
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	Zr _{10.441871} Al _{0.5778539} Ni _{1.2573727} Cu _{2.7229022}
Zr _{52.23} Ni _{11.94} Al _{11.94} Cu _{23.89}	Zr _{9.7824711} Ni _{1.4393118} Al _{0.6614681} Cu _{3.1167491}

Los valores de masa indicados en la tabla, son los correspondientes para obtener lingotes de 15 g de masa.

6.3.1. Pesaje de los materiales

Para obtener la composición y peso deseados, los elementos componentes de cada una de las aleaciones fueron pesados en una balanza analítica Sartorius modelo BL 210 S con una resolución de 0.1 mg. Los elementos usados para preparar las aleaciones consistían en barras sólidas o láminas delgadas con purezas de al menos 99.8%. Se cortaron en partes

suficientemente pequeñas para poder ser acomodados en las cavidades del horno de arco. Para algunos materiales fue necesario someterlos a una pequeña limpieza o lijada para remover grasa superficial, pequeños puntos de óxido u otras impurezas. Lo anterior con el objetivo de eliminar o minimizar la fracción volumétrica de nucleantes heterogéneos que pudieran influir negativamente la formación vítrea.

Durante el pesaje del material, no fue posible tener los 15 gramos exactos, y se tuvieron ligeras desviaciones, las cuales se muestran en la tabla 7, en dicha tabla también se muestra el peso después del proceso de fundición, ya que por lo general durante este proceso existen pequeñas pérdidas de masa.

Tabla 7. Masas medidas antes y después de la fusión.

Aleación	Masa sin fundir g	Masa fundida g	Diferencia g
Zr-Hf-Nb	15.0798	15.0723	0.0075
Zr-Nb-V	15.0691	15.0628	0.0063
Zr-Al-Cu-Ni	15.0669	15.0506	0.0163
Zr-Cu-Ni-Al	15.0640	15.0227	0.0413
Zr-Al-Ni-Cu	15.1010	15.0961	0.0049
Zr-Ni-Al-Cu	15.0611	15.0440	0.0171

6.3.2. Horno de arco

Para obtener los lingotes de cada aleación, se utilizó un horno de arco con crisol de cobre, refrigerado por agua y atmósfera de argón (figura 6.2). Los componentes, previamente pesados, se colocaron en las cavidades del horno para ser fundidos.

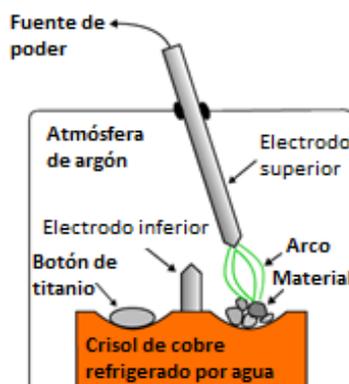


Figura 6. 2. Figura esquemática de un horno de arco típico [124].

La cámara del horno fue evacuada mediante el uso de una bomba de vacío hasta alcanzar presiones de vacío de entre 10^{-2} y 10^{-3} torr. Al menos tres purgas eran realizadas a la cámara del horno de arco, para cada proceso de fundición a realizar en el mismo. Cada purga consistía en que, una vez alcanzado un vacío de 10^{-2} torr, se cerraba la válvula de paso en la cual se conecta la bomba de vacío, se llenaba la cámara del horno con gas argón y después se volvía a abrir la válvula para evacuar nuevamente la cámara.

Para las fusiones, se utilizó titanio con el objetivo de atrapar el remanente de oxígeno que pudiera existir dentro de la cámara. El botón de titanio fue remplazado cada 25 fusiones.

Durante el proceso de fundición, cuatro aleaciones exhibieron una viscosidad aparentemente alta, pues se mostraban muy espesas o pastosas, dicha característica es propia de buenos formadores vítreos. Particularmente, dos de las aleaciones se mostraban más viscosas que el resto.

Cada aleación fue refundida hasta 4 o 5 veces para garantizar un buen grado de homogeneidad en ellas. La homogeneidad es un aspecto muy importante a considerar antes de iniciar la colada por inducción, pues el calentamiento logrado por el horno de inducción en el lingote, sería más uniforme. Terminado el proceso de fundición en el horno de arco, se procedió a pesar los lingotes obtenidos para cuantificar las pérdidas en masa de las aleaciones (tabla 7).

6.3.3. Horno de inducción

El montaje para llevar a cabo el proceso es muy similar a la colada en molde de cobre por inyección. Sin embargo, en este proceso comúnmente llamado “drop-casting” o colada por gravedad, la aleación (en botón o lingote) se coloca en la parte superior del molde de cobre (que es refrigerado por agua), dentro de la bobina inductora como se muestra en la figura 6.3, con el fin de que la aleación caiga dentro del molde cuando esta esté en estado líquido y así sea enfriada rápidamente. Idealmente, lo anterior permitiría conservar la estructura vítrea de la aleación.



Figura 6. 3. Arreglo experimental para llevar a cabo el drop-casting o colada por gravedad.

El molde de cobre tiene una geometría cónica con el propósito de cuantificar el máximo diámetro con estructura vítrea, en caso de lograr la estructura de vidrio metálico.

Una vez colocado el equipo, la cámara del horno de inducción es cerrada herméticamente para comenzar a evacuarse, ver figura 6.4. De igual manera que en el horno de arco, se realizaron al menos 3 purgas siguiendo la misma mecánica, sólo que a diferencia del horno de arco, en el de inducción sólo se alcanzaron vacíos de 10^{-2} torr.



Figura 6. 4. En la imagen pueden observarse los componentes que conforman al horno de inducción, entre ellos se ve el generador, la cámara del horno, la válvula de evacuación, etc.

6.3.4. Obtención de las muestras

El proceso de colada comenzó una vez realizada la última purga y habiendo llenado la cámara del horno con gas argón. La primera colada mostró una anomalía en la fusión, pues el lingote al no haberse calentado uniformemente, se separó la parte más caliente de este y cayendo en estado líquido (figura 6.5). Se asume que esto resultó de la transferencia de

calor desde la parte del lingote que estuvo en contacto con el molde hacia este, ya que este último es refrigerado por agua.



Figura 6. 5. La figura muestra la separación de la parte más caliente del botón o lingote.

Para evitar la transferencia de calor entre el lingote y el molde se utilizó un cerámico. Dado que éste presentaba una superficie irregular y porosa, fue recubierto de nitruro de boro para tener una superficie uniforme y al mismo tiempo, soportar las altas temperaturas que alcanzarían los lingotes al colarse. Se colocó entre el molde y el lingote como se muestra en la figura 6.6. Además de prevenir la transferencia de calor entre el lingote y el molde, el cerámico permitió posicionar al lingote más al centro de la bobina, logrando una mejor inducción hacia éste.



Figura 6. 6. Montaje experimental para la fundición por inducción utilizando el cerámico nitrurado (en blanco).

La modificación efectuada al montaje experimental, permitió la obtención de muestras con la geometría deseada, como puede verse en la figura 6.7 (la escala de la regla que se observa en la imagen está en centímetros).



Figura 6. 7. Lingotes en forma cónica de las 6 aleaciones diseñadas.

Hasta aquí se habían colado los 6 lingotes, presuntos a mostrar estructura vítrea. Sin embargo, una de las muestras obtenidas resultó ser demasiado frágil. Esta fue la composición $Zr_{53.13}Cu_{11.72}Ni_{11.72}Al_{23.43}$. Una vez que se abrió el molde para manipularse, se fue desmoronando (figura 6.8), por lo que se descartó automáticamente para el siguiente paso, el cual consiste en cortarse en rebanadas y analizar su estructura mediante difracción de rayos-X (DRX).



Figura 6. 8. El lingote aparentaba estar bien conformado, sin embargo, al manipularse se fue desmoronando.

Los demás ejemplares fueron cortados para obtener muestras más pequeñas utilizando una cortadora de disco. El disco utilizado fue uno de diamante con un espesor de 0.7 mm. La velocidad aproximada a la que giraba el disco fue de 300 rpm y la carga promedio aplicada por el brazo que sujetó al disco fue de 150 g.

6.3.5. Difracción de Rayos-X

Las muestras cortadas se sometieron a difracción de rayos-X para determinar si éstas presentaban estructura vítrea (amorfa), o una combinación de ambas. Si la muestra presentaba estructura cristalina, el patrón de difracción presentaría picos agudos o delgados. Por otro lado, si la muestra exhibía estructura amorfa, el patrón de difracción resultaría en un trazo difuso con dos o hasta cuatro picos no agudos y anchos de baja intensidad. Y cuando la muestra exhibe una combinación de parte cristalina y parte amorfa, el patrón de difracción muestra picos agudos, correspondientes a la fase cristalina, superpuestos en los picos anchos, propios de la fase vítrea.

Las muestras consistieron en rebanadas delgadas del lingote cortadas con disco de diamante y se montaron en un porta-muestras utilizando plastilina como adhesivo con el cuidado necesario para que esta no afecte los resultados del análisis. El primer tamaño en analizar fue de alrededor de 2 mm de diámetro para casi todos los lingotes de las diferentes aleaciones. De exhibirse exitosamente un patrón amorfo, se continuaba con una muestra de un diámetro mayor en 0.5 mm y a veces hasta en 1 mm, al previamente analizado.

Para realizar la difracción de rayos-X se utilizó un equipo marca Bruker-axs modelo D8-advance con radiación CuK_α de 1.54 Å de longitud de onda, monocromador primario de Ge y detector vanteK1. Los análisis estuvieron sujetos a disponibilidad del equipo, en

consecuencia, estos fueron de 1 hora aproximadamente por cada muestra y la medición se realizó en el rango de ángulos 2θ de 20 a 60 grados.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las predicciones de composición llevadas a cabo para 20 diferentes aleaciones por cada sistema (binario, ternario y cuaternario) fueron graficadas y comparadas con su contraparte experimental (reportada en la literatura) como se muestra en las figuras 6.9 – 6.11; y que de forma explícita se listan en las tablas 8 – 10.

Además de los cálculos de composición, se realizaron estimaciones para calcular las constantes y los módulos elásticos principales para 20 aleaciones diferentes. De igual manera, dichos resultados se compararon con los correspondientes encontrados en la literatura; la comparación se muestra en las gráficas de G , E y B (figuras 6.12–6.14) y las aleaciones correspondientes se listan en las tablas 11–13.

También fue posible construir un diagrama de Blackman a partir de la información de otras 20 diferentes aleaciones. En dicho diagrama, se etiquetaron algunos de los puntos con sus valores correspondientes de coeficiente de Poisson ν (ver figura 6.15); las aleaciones utilizadas se listan en la tabla 14.

Como puede observarse en las figuras 6.9–6.11 y principalmente en las tablas 8–10, las estimaciones teóricas de composición realizadas a través del software, muestran una buena aproximación a las composiciones experimentales reportadas en la literatura. De las 20 aleaciones analizadas para el sistema binario, 17 muestran una diferencia en composición menor a 10 puntos, y 14 de estas exhiben una similitud mayor, ya que la diferencia es menor a 5 puntos. La predicción realizada para la binaria Pd-Si, referida como aleación 1 en la tabla 8, siendo las composiciones $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ y $\text{Pd}_{82.96}\text{Si}_{17.04}$ la reportada [2] y la estimada respectivamente mostró una gran similitud. Otros ejemplos en los que la composición estimada y la encontrada en la literatura son las binarias Co-B, Al-Cu, Co-Zr y Au-Si. De las mismas 20 aleaciones investigadas, alrededor de 5 mostraron una diferencia significativa entre la composición reportada y la calculada. El sistema binario Ni-Nb fue el que mostró la diferencia más grande en este estudio, lo cual puede estar relacionado al modo en que los cúmulos comparten átomos así como la manera en que los defectos anti-estructura ocurran para éste tipo de sistema. Aunado a lo anterior, para los vidrios metálicos logrados a partir de sistemas binarios, existe la posibilidad de que el mecanismo y los

criterios de formación para BMGs binarios pueden ser diferentes a los de BMGs multicomponentes.

Las predicciones calculadas para las propiedades elásticas también mostraron una buena correlación, como se puede observar en las figuras 6.12–6.14 y en las tablas 11–13. Para la aleación ternaria $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$, se reporta un G de 19.6 GPa [66], mientras que la predicción calculada es de 20.8 GPa ($\text{Mg}_{79.03}\text{Cu}_{10.48}\text{Tb}_{10.48}$); para la cuaternaria $\text{Gd}_{40}\text{Y}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ es reportado un G de 23.5 GPa [67] y el valor estimado es de 27.3 GPa ($\text{Gd}_{63.7}\text{Y}_{9.08}\text{Al}_{18.15}\text{Co}_{9.08}$). Con relación al módulo de Young, E , para el sistema $\text{Hf}_{55}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{20}$ se reporta 117.63 GPa [67] y el calculado por el programa fue de 113.8 GPa ($\text{Hf}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}$). En general, se puede apreciar a simple vista la semejanza que muestran los valores, reportados y estimados. Sin embargo, se puede notar que a pesar de que algunas predicciones de composición muestran una ligera desviación, los valores para los módulos elásticos mantienen una correlación estrecha.

Con respecto a la ductilidad intrínseca estimada para las 20 aleaciones, el diagrama de Blackman mostró consistencia con el criterio del valor del coeficiente de Poisson (ν) para la mayoría de las aleaciones tratadas. Esto podría proporcionar información sobre el comportamiento dúctil-frágil que el sistema pudiera presentar. Los valores cercanos a la esquina superior izquierda tales como: $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ (0.2162, 0.6758, 0.411; c_{44}/c_{11} , c_{12}/c_{11} , coeficiente de Poisson, respectivamente), $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{35}\text{Sn}_5$ (0.2736, 0.5897, 0.385) corresponden a valores altos de ν (valores bajos de c_{44}/c_{11} y altos de c_{12}/c_{11}) y demás sistemas, se espera que muestren comportamiento dúctil. Aquellos con valores bajos de ν : $\text{Ho}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ (0.5126, 0.325, 0.311), $\text{Ca}_{65}\text{Li}_{9.96}\text{Mg}_{8.54}\text{Zn}_{16.5}$ (0.4902, 0.3399, 0.307) y demás se encuentran cargados a la esquina inferior derecha del diagrama de Blackman (valores bajos de c_{12}/c_{11} y altos de c_{44}/c_{11}) se espera que muestren comportamiento frágil; quedando que la transición del comportamiento frágil al dúctil se esperaría a $\nu \sim 0.32$, $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ (0.2935, 0.5597, 0.324), lo cual es consistente con el criterio reportado en [119].

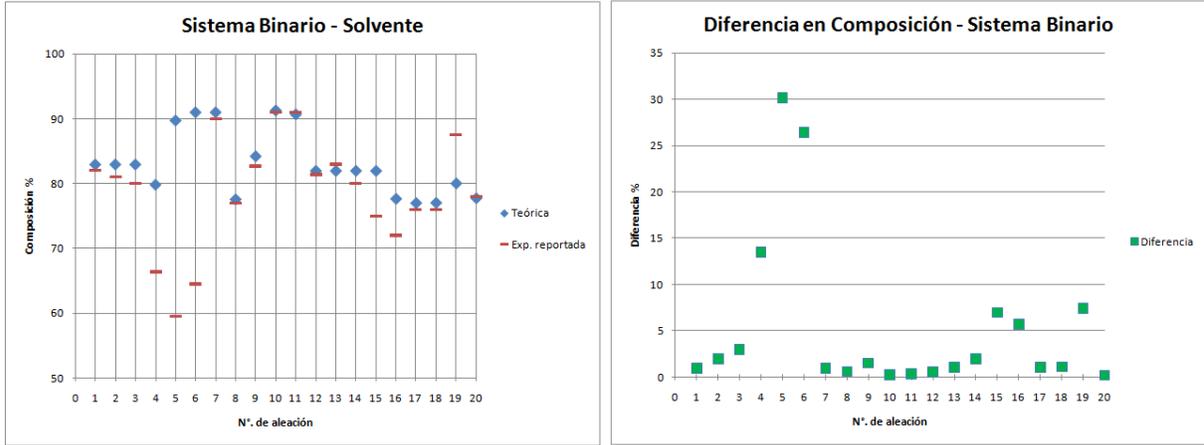


Figura 6. 9. Del lado izquierdo se muestran las composiciones calculadas teóricamente comparadas con las experimentales reportadas en la literatura; del lado derecho se muestra que la diferencia entre dichos valores, en su mayoría es menor que 5 puntos porcentuales.

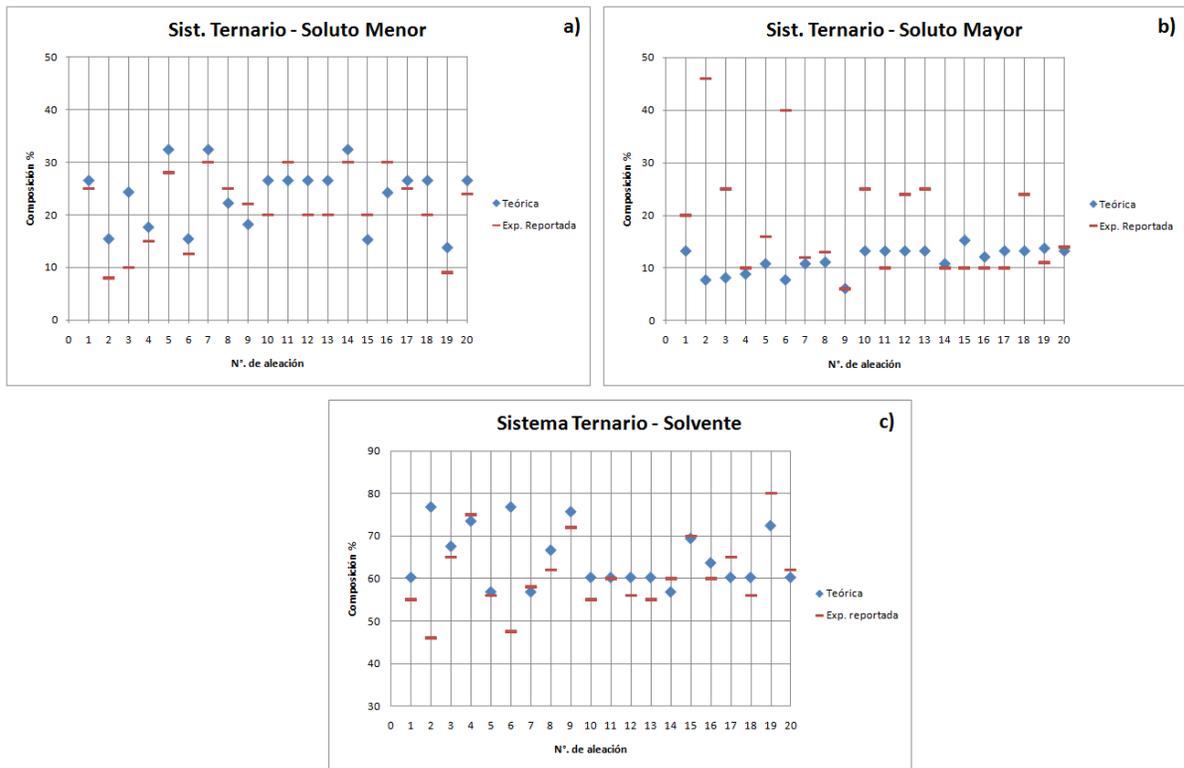


Figura 6. 10. Composiciones calculadas comparadas con las experimentales reportadas para cada componente de las aleaciones ternarias.

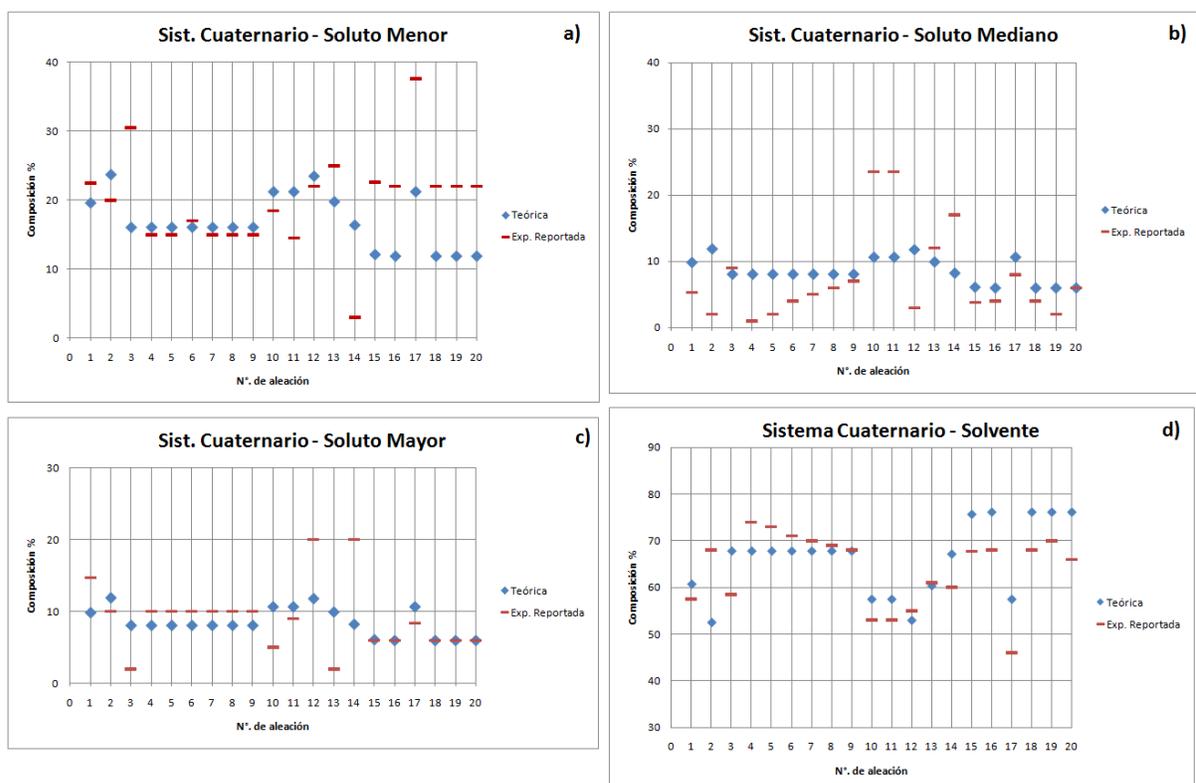


Figura 6. 11. Comparación de composiciones para cada componente de las aleaciones cuaternarias.

Tabla 8. Aleaciones binarias investigadas, composiciones reportadas tomadas de [2, 8, 125–135] (composición en at.%) y EP estimada mediante el software.

N°. de aleación	Composición Reportada	Composición Calculada	% EP	N°. de aleación	Composición Reportada	Composición Calculada	% EP
1	Pd ₈₂ Si ₁₈	Pd _{82.96} Si _{17.04}	44.76	11	Al ₉₁ Er ₉	Al _{91.22} Er _{8.78}	41.38
2	Pd ₈₁ Si ₁₉	Pd _{82.96} Si _{17.04}	"	12	Au _{81.4} Si _{18.6}	Au _{81.98} Si _{18.02}	41.69
3	Pd ₈₀ Si ₂₀	Pd _{82.96} Si _{17.04}	"	13	Au ₈₃ Si ₁₇	Au _{81.98} Si _{18.02}	"
4	Ca _{66.4} Al _{33.6}	Ca _{79.86} Al _{20.14}	"	14	Au ₈₀ Si ₂₀	Au _{81.98} Si _{18.02}	"
5	Ni _{59.5} Nb _{40.5}	Ni _{89.69} Nb _{10.31}	45.75	15	Au ₇₅ Si ₂₅	Au _{81.98} Si _{18.02}	"
6	Cu _{64.5} Zr _{35.5}	Cu _{90.94} Zr _{9.06}	42.22	16	Ba ₇₂ Al ₂₈	Ba _{77.7} Al _{22.3}	51.85
7	Cu ₉₀ Zr ₁₀	Cu _{90.94} Zr _{9.06}	"	17	Ba ₇₆ Ga ₂₄	Ba _{77.05} Ga _{22.95}	50.37
8	Co ₇₇ B ₂₃	Co _{77.61} B _{22.39}	51.65	18	Ba ₇₆ Zn ₂₄	Ba _{77.09} Zn _{22.91}	50.46
9	Al _{82.7} Cu _{17.3}	Al _{84.22} Cu _{15.78}	41.75	19	Ca _{87.5} Ag _{12.5}	Ca _{80.06} Ag _{19.94}	46.17
10	Co ₉₁ Zr ₉	Cu _{91.22} Zr _{8.78}	41.14	20	Fe ₇₈ B ₂₂	Fe _{77.79} B _{22.21}	52.07

Tabla 9. Aleaciones ternarias investigadas, composiciones reportadas tomadas de [136–155] (composición en at.% y solutos del mayor al menor de izquierda a derecha) y EP estimada mediante el software.

Nº. de aleac.	Composición Reportada	Composición Calculada	% EP	Nº. de aleac.	Composición Reportada	Composición Calculada	% EP
1	Gd ₅₅ Al ₂₀ Co ₂₅	Gd _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64	11	Sm ₆₀ Al ₁₀ Fe ₃₀	Sm _{60.24} Al _{13.25} Fe _{26.51}	65.64
2	Cu ₄₆ Zr ₄₆ Al ₈	Cu _{76.86} Zr _{7.71} Al _{15.43}	60.64	12	Gd ₅₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	"
3	Mg ₆₅ Gd ₂₅ Cu ₁₀	Mg _{73.53} Gd _{8.11} Cu _{24.32}	59.28	13	Gd ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	Gd _{60.24} Al _{13.25} Ni _{26.51}	"
4	Mg ₇₅ Gd ₁₀ Ni ₁₅	Mg _{73.53} Gd _{8.82} Ni _{17.65}	71.81	14	Nd ₆₀ Al ₁₀ Co ₃₀	Nd _{56.81} Al _{10.8} Co _{32.39}	45.7
5	Zr ₅₈ Al ₁₂ Co ₃₀	Zr _{56.81} Al _{10.8} Co _{32.39}	45.7	15	Ce ₇₀ Al ₁₀ Cu ₂₀	Ce _{69.44} Al _{15.28} Cu _{15.28}	61.57
6	Cu _{47.5} Zr ₄₀ Be _{12.5}	Cu _{76.86} Zr _{7.71} Be _{15.43}	69.74	16	Pr ₆₀ Al ₁₀ Fe ₁₀	Pr _{63.68} Al _{12.11} Fe _{24.21}	67.15
7	Zr ₅₈ Al ₁₂ Cu ₃₀	Zr _{56.81} Al _{10.8} Co _{32.39}	45.7	17	Tb ₆₅ Al ₁₀ Fe ₂₅	Tb _{60.24} Al _{13.25} Fe _{26.51}	60.59
8	Hf ₆₂ Al ₁₃ Ni ₁₅	Hf _{66.67} Al _{11.11} Ni _{22.22}	67.22	18	Y ₅₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Y _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.52}	65.64
9	Fe ₇₂ Y ₆ B ₂₂	Fe _{75.76} Y _{6.06} B _{18.18}	96.41	19	Fe ₈₀ P ₁₁ C ₉	Fe _{72.46} P _{13.77} C _{13.77}	37.79
10	Sm ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Sm _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64	20	La ₆₂ Al ₁₄ Cu ₂₄	La _{60.24} Al _{13.25} Cu _{26.51}	65.64

Tabla 10. Aleaciones cuaternarias investigadas, composiciones reportadas tomadas de [138, 139, 142–144, 150, 156–161] (composición en at.% y solutos del mayor al menor de izquierda a derecha) y EP estimada mediante el software.

Nº. de aleac.	Composición Reportada	Composición Calculada	% EP	Nº. de aleac.	Composición Reportada	Composición Calculada	% EP
1	Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3} P _{22.5}	Pt _{60.76} Cu _{9.81} Ni _{9.81} P _{19.62}	50.23	11	Zr ₅₃ Ag ₉ Al _{23.5} Co _{14.5}	Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.37
2	Ce ₆₈ Al ₁₀ Nb ₂ Cu ₂₀	Ce _{52.56} Al _{11.86} Nb _{11.86} Cu _{23.72}	46.64	12	Gd ₅₅ Al ₂₀ Mn ₃ Ni ₂₂	Gd _{53.01} Al _{11.75} Mn _{11.75} Ni _{23.49}	48.27
3	Mg _{58.5} Y ₂ Gd ₀ Cu _{30.5}	Mg _{67.83} Y _{8.04} Gd _{8.04} Cu _{16.09}	52.92	13	Zr ₆₁ Ti ₂ Al ₁₂ Cu ₂₅	Zr _{60.39} Ti _{9.9} Al _{9.9} Cu _{19.8}	48.39
4	Mg ₇₄ Gd ₁₀ Ag ₁ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	58.13	14	Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ B ₃	Ni _{67.18} Pd _{8.2} P _{8.2} B _{16.41}	66.95
5	Mg ₇₃ Gd ₁₀ Ag ₂ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	"	15	Fe _{67.7} Dy ₆ Mo _{3.76} B _{22.6}	Fe _{75.68} Dy _{6.08} Mo _{6.08} B _{12.16}	61.51
6	Mg ₇₁ Gd ₁₀ Ag ₄ Ni ₁₇	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	"	16	Fe ₆₈ Y ₆ W ₄ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} W _{5.96} B _{11.92}	61.78
7	Mg ₇₀ Gd ₁₀ Ag ₅ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	"	17	Zr ₄₆ Ag _{8.4} Al ₈ Cu _{37.6}	Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Cu _{21.24}	44.7
8	Mg ₆₉ Gd ₁₀ Ag ₆ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	"	18	Fe ₆₈ Y ₆ Mo ₄ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Mo _{5.96} B _{11.92}	61.94
9	Mg ₆₈ Gd ₁₀ Ag ₇ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	"	19	Fe ₇₀ Y ₆ Ni ₂ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Ni _{5.96} B _{11.92}	66.48
10	Zr ₅₃ Ag ₅ Al _{23.5} Co _{18.5}	Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.37	20	Fe ₆₆ Y ₆ Co ₆ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Co _{5.96} B _{11.92}	66.27

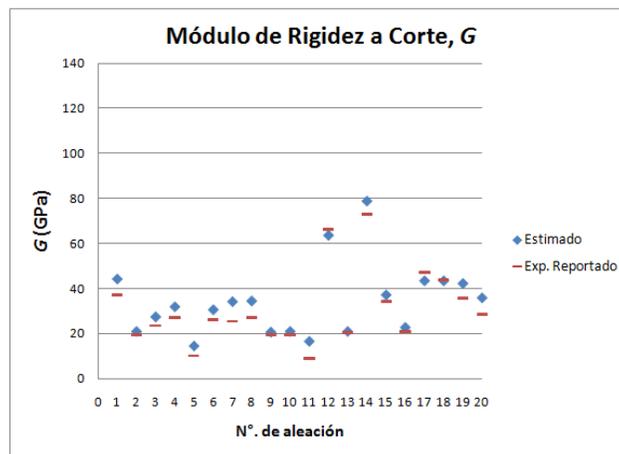


Figura 6. 12. Valores estimados y reportados para G; aleaciones 1–12 de [67], y 13–20 de [66].

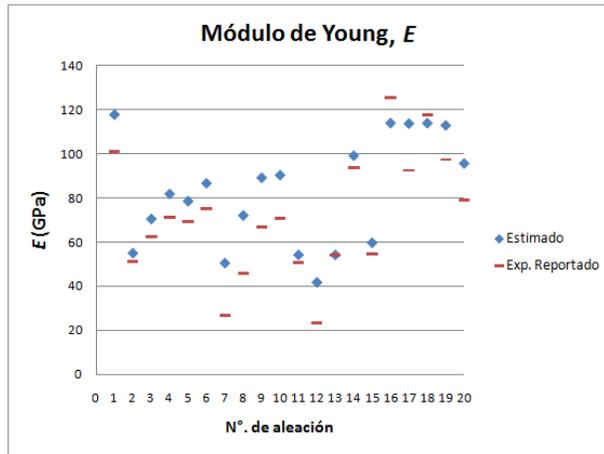


Figura 6. 13. Valores estimados y reportados para E ; aleaciones 1–12 de [67], y 13–20 de [66].

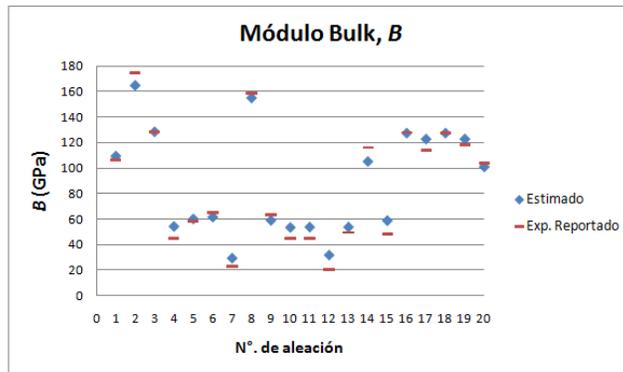


Figura 6. 14. Valores estimados y reportados para B ; aleaciones 1–12 de [67], 13–20 de [66].

Tabla 11. Valores calculados y reportados de composición y G , para varias aleaciones; 1–12 de [67] y 13–20 de [66].

Nº. de aleación	Composición Reportada	Composición Calculada	G (GPa) Reportado	G (GPa) Estimado
1	$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$	$\text{Cu}_{70.99}\text{Zr}_{14.51}\text{Hf}_{7.25}\text{Ti}_{7.25}$	36.9	44.2
2	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$	$\text{Mg}_{79.03}\text{Cu}_{10.48}\text{Tb}_{10.48}$	19.6	20.8
3	$\text{Gd}_{40}\text{Y}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$	$\text{Gd}_{63.7}\text{Y}_{9.08}\text{Al}_{18.15}\text{Co}_{9.08}$	23.5	27.3
4	$\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$	$\text{Er}_{64.61}\text{Al}_{17.7}\text{Co}_{8.85}\text{Y}_{8.85}$	27	31.8
5	$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$	$\text{Ca}_{69.44}\text{Mg}_{15.28}\text{Zn}_{15.28}$	10.1	14.3
6	$\text{Ho}_{39}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}\text{Y}_{16}$	$\text{Ho}_{64.4}\text{Al}_{17.8}\text{Co}_{8.9}\text{Y}_{8.9}$	26.2	30.5
7	$\text{Ho}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$	$\text{Ho}_{51.61}\text{Al}_{32.26}\text{Co}_{16.13}$	25.42	34.1
8	$\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$	$\text{Er}_{56.25}\text{Al}_{29.17}\text{Co}_{14.58}$	27.08	34.4
9	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$	$\text{Mg}_{80.65}\text{Cu}_{9.68}\text{Gd}_{9.68}$	19.3	20.5
10	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$	$\text{Mg}_{80.65}\text{Cu}_{9.68}\text{Y}_{9.68}$	19.4	20.8
11	$\text{Ca}_{65}\text{Li}_{9.96}\text{Mg}_{8.54}\text{Zn}_{16.5}$	$\text{Ca}_{53.7}\text{Li}_{11.58}\text{Mg}_{11.58}\text{Zn}_{23.15}$	8.95	16.4
12	$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{35}\text{Sn}_5$	$\text{Ni}_{71.36}\text{Nb}_{21.48}\text{Sn}_{7.16}$	66.3	63.7
13	$\text{Mg}_{58.8}\text{Cu}_{30.5}\text{Y}_{11}$	$\text{Mg}_{80.65}\text{Cu}_{9.68}\text{Y}_{9.68}$	20.4	20.8
14	$\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$	$\text{Fe}_{66.99}\text{Mo}_{8.25}\text{C}_{16.51}\text{B}_{8.25}$	73	79
15	$\text{Zr}_{46.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Al}_{7.5}$	$\text{Zr}_{56.81}\text{Cu}_{32.39}\text{Al}_{10.8}$	34.3	37.1
16	$\text{Mg}_{57}\text{Cu}_{31}\text{Y}_{6.6}\text{Nd}_{5.4}$	$\text{Mg}_{67.84}\text{Cu}_{16.08}\text{Y}_{8.04}\text{Nd}_{8.04}$	20.7	22.6
17	$\text{Hf}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$	$\text{Hf}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}$	47	43.4
18	$\text{Hf}_{55}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{20}$	$\text{Hf}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}$	43.7	43.4
19	$\text{Zr}_{45.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Al}_{7.5}\text{Sn}_1$	$\text{Zr}_{45.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Al}_{7.5}\text{Sn}_1$	35.7	42.2
20	$\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{26}\text{Al}_{10}$	$\text{Zr}_{63.68}\text{Cu}_{24.21}\text{Al}_{12.11}$	28.7	35.8

Tabla 12. Valores calculados y reportados de composición y E , para varias aleaciones; 1–12 de [67] y 13–20 de [66].

Nº. de aleación	Composición Reportada	Composición Calculada	E (GPa) Reportado	E (GPa) Estimado
1	$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$	$\text{Cu}_{70.99}\text{Zr}_{14.51}\text{Hf}_{7.25}\text{Ti}_{7.25}$	101.1	117.7
2	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$	$\text{Mg}_{79.03}\text{Cu}_{10.48}\text{Tb}_{10.48}$	51.3	54.8
3	$\text{Gd}_{40}\text{Y}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$	$\text{Gd}_{63.7}\text{Y}_{9.08}\text{Al}_{18.15}\text{Co}_{9.08}$	62.2	70.3
4	$\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$	$\text{Er}_{64.61}\text{Al}_{17.7}\text{Co}_{8.85}\text{Y}_{8.85}$	71.1	81.7
5	$\text{Ho}_{39}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}\text{Y}_{16}$	$\text{Ho}_{64.4}\text{Al}_{17.8}\text{Co}_{8.9}\text{Y}_{8.9}$	69.1	78.4
6	$\text{Tm}_{39}\text{Zr}_{15}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$	$\text{Tm}_{64.65}\text{Zr}_{8.84}\text{Al}_{17.68}\text{Co}_{8.84}$	75	86.5
7	$\text{Yb}_{62.5}\text{Zn}_{15}\text{Mg}_{17.5}\text{Cu}_5$	$\text{Yb}_{54.13}\text{Zn}_{11.47}\text{Mg}_{22.94}\text{Cu}_{11.47}$	26.5	50.3
8	$\text{Pr}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$	$\text{Pr}_{56.25}\text{Al}_{29.17}\text{Co}_{14.58}$	45.9	71.9
9	$\text{Ho}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$	$\text{Ho}_{51.61}\text{Al}_{32.26}\text{Co}_{16.13}$	66.64	89
10	$\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$	$\text{Er}_{56.25}\text{Al}_{29.17}\text{Co}_{14.58}$	70.72	90.2
11	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$	$\text{Mg}_{80.65}\text{Cu}_{9.68}\text{Gd}_{9.68}$	50.6	54
12	$\text{Ca}_{65}\text{Li}_{9.96}\text{Mg}_{8.54}\text{Zn}_{16.5}$	$\text{Ca}_{53.7}\text{Li}_{11.58}\text{Mg}_{11.58}\text{Zn}_{23.15}$	23.4	41.5
13	$\text{Mg}_{58.8}\text{Cu}_{30.5}\text{Y}_{11}$	$\text{Mg}_{80.65}\text{Cu}_{9.68}\text{Y}_{9.68}$	53.9	54
14	$\text{Zr}_{46.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Al}_{7.5}$	$\text{Zr}_{56.81}\text{Cu}_{32.39}\text{Al}_{10.8}$	93.81	99
15	$\text{Mg}_{57}\text{Cu}_{31}\text{Y}_{6.6}\text{Nd}_{5.4}$	$\text{Mg}_{67.84}\text{Cu}_{16.08}\text{Y}_{8.04}\text{Nd}_{8.04}$	54.4	59.5
16	$\text{Hf}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$	$\text{Hf}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}$	125.6	113.8
17	$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6$	$\text{Cu}_{67.57}\text{Zr}_{24.32}\text{Al}_{8.11}$	92.4	113.6
18	$\text{Hf}_{55}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{20}$	$\text{Hf}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}$	117.63	113.8
19	$\text{Zr}_{45.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Al}_{7.5}\text{Sn}_1$	$\text{Zr}_{45.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Al}_{7.5}\text{Sn}_1$	97.3	112.8
20	$\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{26}\text{Al}_{10}$	$\text{Zr}_{63.68}\text{Cu}_{24.21}\text{Al}_{12.11}$	78.85	95.5

Tabla 13. Valores calculados y reportados de composición y B , para varias aleaciones; 1–12 de [67] y 13–20 de [66].

Nº. de aleación	Composición Reportada	Composición Calculada	B (GPa) Reportado	B (GPa) Estimado
1	Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	106.7	109.5
2	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	Pd ₇₅ Cu _{12.5} Si _{12.5}	174.7	165
3	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	Cu _{70.99} Zr _{14.51} Hf _{7.25} Ti _{7.25}	128.2	128.6
4	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	Mg _{79.03} Cu _{10.48} Tb _{10.48}	44.7	54.3
5	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	58	60.2
6	Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	65.1	61.7
7	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	Ca _{69.44} Mg _{15.28} Zn _{15.28}	22.6	29.4
8	Pd _{39.1} Ni _{10.1} Cu _{29.9} P _{20.9}	Pd _{60.15} Ni _{9.96} Cu _{19.93} P _{9.96}	158.7	155.2
9	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	63.6	59.1
10	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Gd _{9.68}	45.1	53.5
11	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	44.7	53.8
12	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.7} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	20.2	31.8
13	Mg _{58.8} Cu _{30.5} Y ₁₁	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	49.4	53.8
14	Zr _{46.25} Cu _{46.25} Al _{7.5}	Zr _{56.81} Cu _{32.39} Al _{10.8}	116	105.3
15	Mg ₅₇ Cu ₃₁ Y _{6.6} Nd _{5.4}	Mg _{67.84} Cu _{16.08} Y _{8.04} Nd _{8.04}	48.3	58.9
16	Hf ₅₀ Ni ₂₅ Al ₂₅	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	127.8	127.6
17	Cu ₄₇ Zr ₄₇ Al ₆	Cu _{67.57} Zr _{24.32} Al _{8.11}	113.8	122.9
18	Hf ₅₅ Ni ₂₅ Al ₂₀	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	127.2	127.6
19	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	118	122.9
20	Zr ₆₄ Cu ₂₆ Al ₁₀	Zr _{63.68} Cu _{24.21} Al _{12.11}	104	101.1

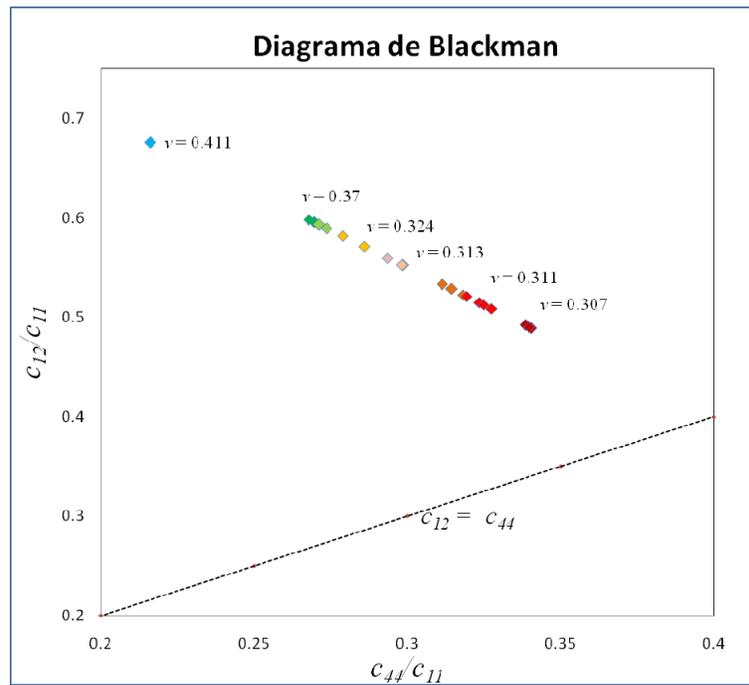


Figura 6. 15. Diagrama de Blackman construido a partir de los cocientes c_{12}/c_{11} y c_{44}/c_{11} ; valores de ν tomados de [67].

Tabla 14. Valores calculados de composición, c_{12}/c_{11} y c_{44}/c_{11} ; valores reportados de composición y de ν de [67].

N° de aleación	Composición Reportada	Composición Calculada	ν	c_{12}/c_{11}	c_{44}/c_{11}
1	Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	0.37	0.5981	0.2679
2	Nd ₆₀ Al ₁₀ Co ₁₀ Fe ₂₀	Nd _{56.36} Al _{10.91} Co _{10.91} Fe _{21.82}	0.306	0.5283	0.3145
3	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	Pd ₇₅ Cu _{12.5} Si _{12.5}	0.411	0.6758	0.2162
4	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	0.321	0.5148	0.3235
5	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	Ca _{69.44} Mg _{15.28} Zn _{15.28}	0.3	0.5087	0.3275
6	Ce ₇₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀	Ce _{52.56} Al _{11.86} Ni _{23.72} Cu _{11.86}	0.313	0.552	0.2986
7	Pr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	Pr _{56.14} Al _{10.97} Ni _{10.97} Cu _{21.93}	0.363	0.571	0.286
8	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	0.319	0.4892	0.3405
9	Tm ₃₉ Zr ₁₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tm _{64.65} Zr _{8.84} Al _{17.68} Co _{8.84}	0.319	0.4922	0.3385
10	Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	Yb _{54.13} Zn _{11.47} Mg _{22.94} Cu _{11.47}	0.276	0.5816	0.2789
11	La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	La _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.327	0.5526	0.2983
12	Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Pr _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	0.324	0.5597	0.2935
13	Tb ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tb _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.302	0.533	0.3113
14	Dy ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Dy _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.304	0.5226	0.3183
15	Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Ho _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.311	0.5126	0.325
16	Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Er _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	0.306	0.5209	0.3194
17	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{67.57} Cu _{24.32} Gd _{8.11}	0.313	0.5956	0.2696
18	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	Mg _{67.57} Cu _{24.32} Y _{8.11}	0.305	0.5931	0.2713
19	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.7} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	0.307	0.4902	0.3399
20	Ni ₆₀ Nb ₃₅ Sn ₅	Ni _{71.36} Nb _{21.48} Sn _{7.16}	0.385	0.5897	0.2736

Respecto a los lingotes colados, todos mostraron una apariencia de espejo y una completa ausencia de óxido. La mayoría de las cinco aleaciones sometidas a difracción de rayos-X, mostró la presencia de estructura amorfa con un d_C mínimo de 2 mm.

La figura 6.16 muestra el patrón de difracción de rayos-X de la aleación Zr_{69.26}Hf_{10.25}Nb_{20.49}. En este se puede observar que la muestra de menor diámetro, 2 mm, muestra un pico agudo propio de un material cristalino. Al observarse dicho patrón, se procedió con el análisis de la siguiente aleación.

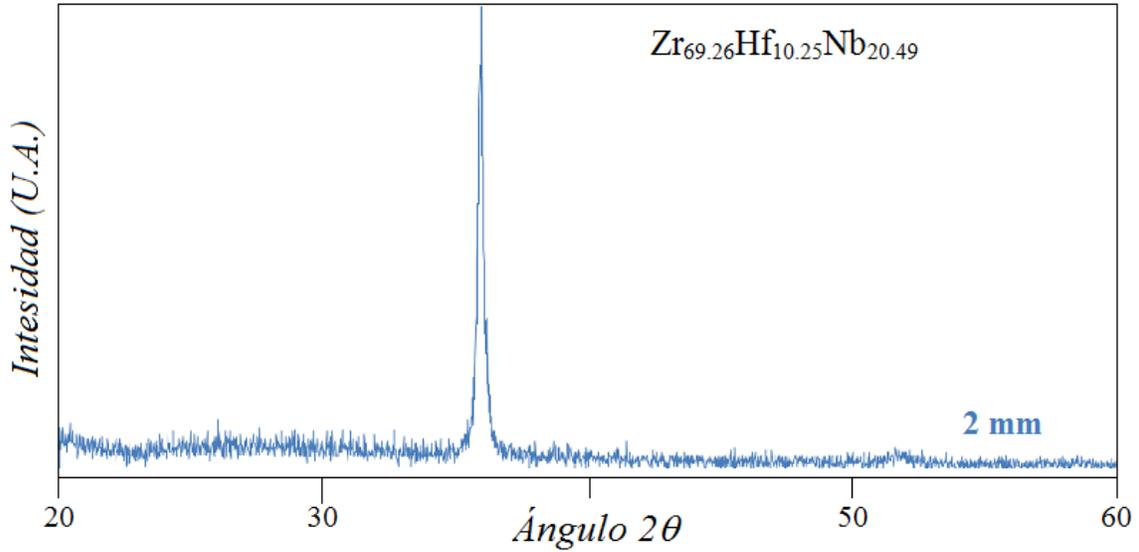


Figura 6. 16. Patrón de difracción propio de un material cristalino.

La aleación $Zr_{63.68}Nb_{12.11}V_{24.21}$ fue la siguiente en analizarse. El patrón observado (ver figura 6.17) muestra que el d_C para dicho sistema, se encuentra muy cercano a 3 mm. También puede observarse que para 2 mm, la muestra presenta estructura no-cristalina o vítrea.

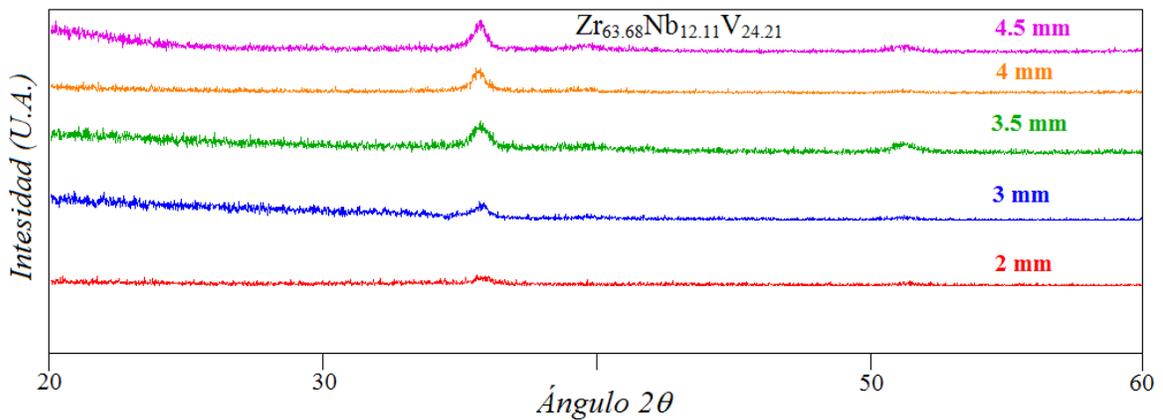


Figura 6. 17. Patrón de difracción correspondiente a la presencia de estructura vítrea hasta un d_C de 3–3.5 mm.

Para la aleación $Zr_{57.19}Al_{10.7}Cu_{10.7}Ni_{21.41}$ se obtuvo el patrón mostrado en la figura 6.18. Desde la muestra con el diámetro más pequeño, 2 mm, se puede apreciar la existencia de estructura cristalina y amorfa; que al ir aumentando el diámetro se hace más evidente.

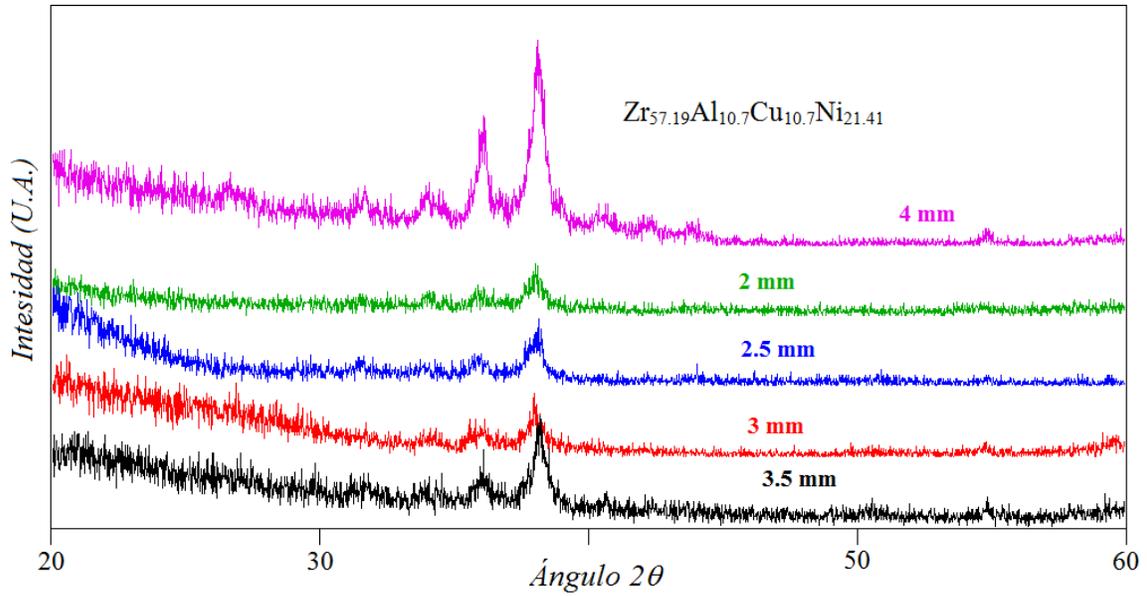


Figura 6. 18. Patrón de difracción con presencia de ambas estructuras, cristalina en su mayoría, y un poco de vítrea.

Asimismo, se muestran los patrones de los sistemas $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ (figuras 6.19 y 6.20) y $Zr_{52.23}Ni_{11.94}Al_{11.94}Cu_{23.89}$ (figura 6.21) respectivamente.

Se puede observar que la aleación $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ exhibe una estructura de vidrio metálico hasta un d_C que ronda los 5 mm. Esto sugiere una alta GFA para este sistema.

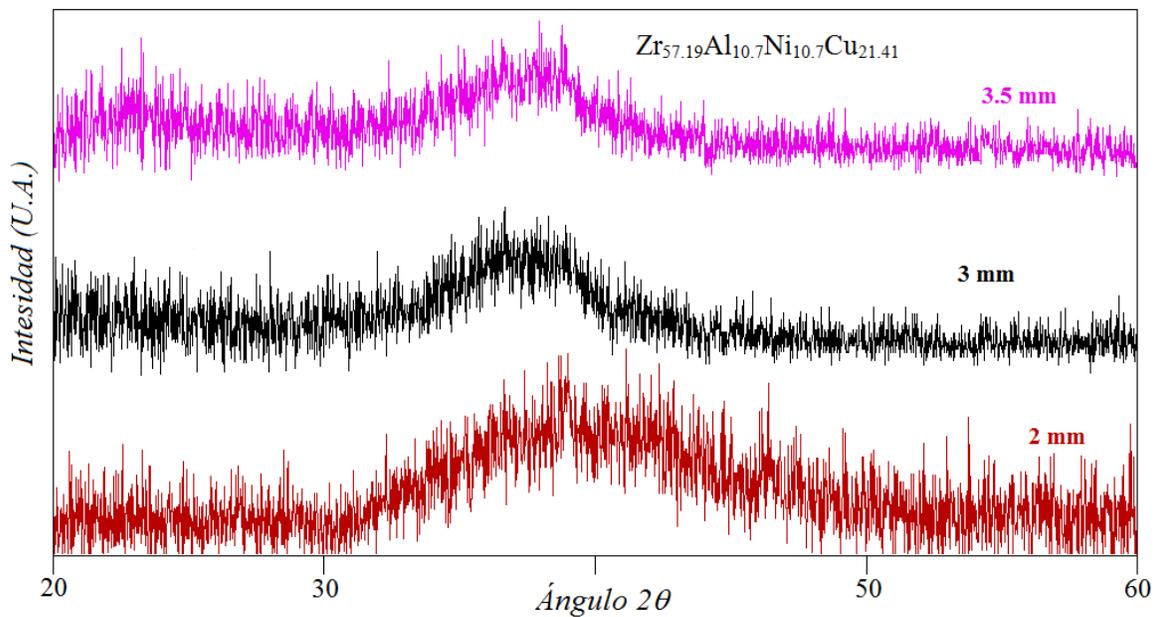


Figura 6. 19. Patrón de difracción con presencia de estructura vítrea, propia de un material amorfo.

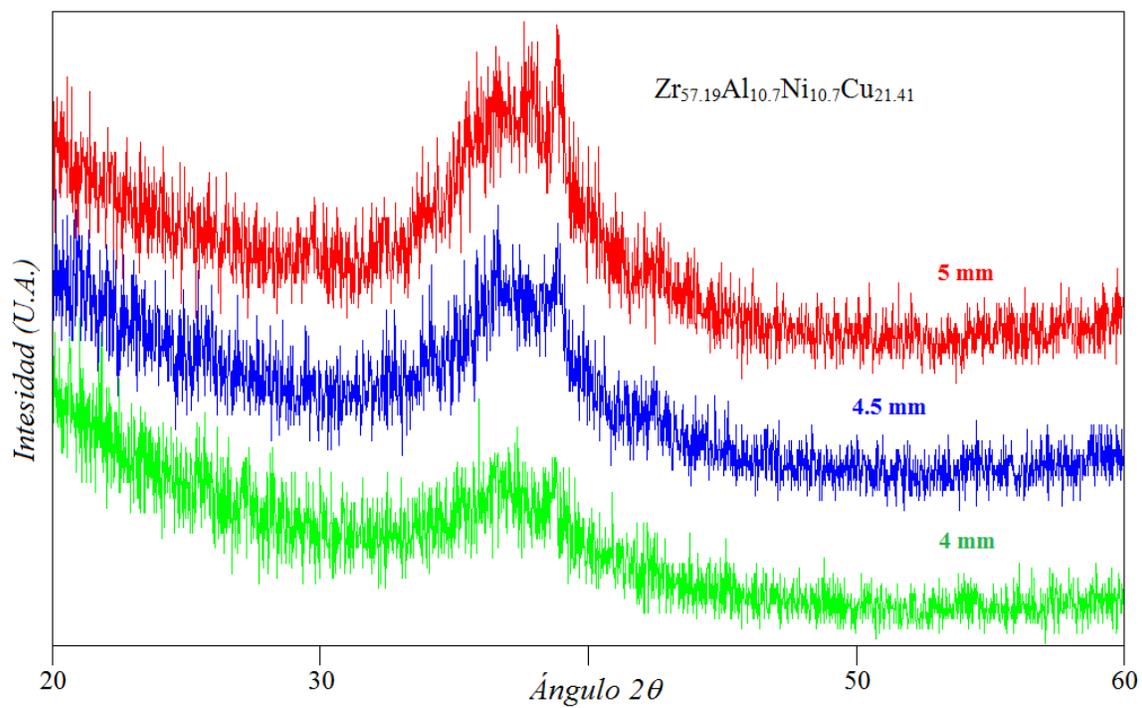


Figura 6. 20. Patrón de difracción con estructura vítrea hasta un d_c de 5 mm.

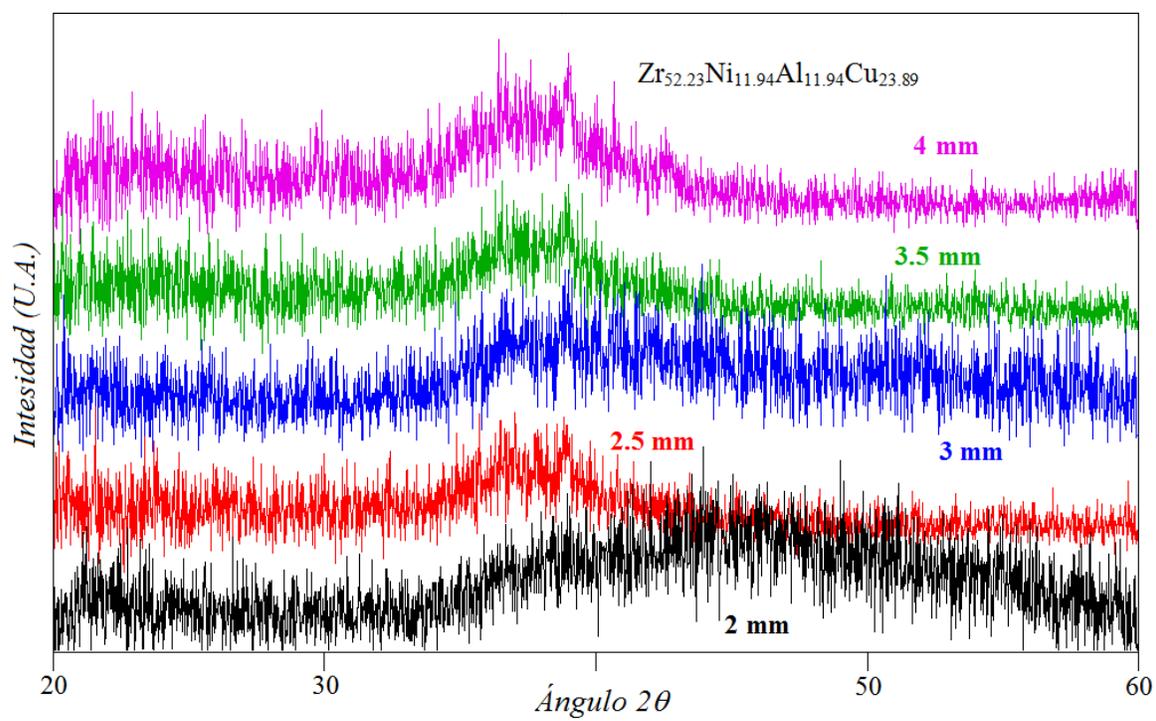


Figura 6. 21. Patrón de difracción que exhibe la presencia de estructura de vidrio metálico.

De forma semejante, la aleación $Zr_{52.23}Ni_{11.94}Al_{11.94}Cu_{23.89}$ muestra la presencia de vidrio metálico hasta un d_C alrededor de 4 mm. Con ello, se supone que la composición actual posea una buena GFA.

Con base en las estimaciones de: propiedades elásticas, eficiencias de empaquetamiento e índices de fragilidad de los sistemas analizados, llevadas a cabo a través del software (véase tabla 15) para los sistemas analizados, se podría esperar que la aleación Zr-Hf-Nb mostrara mayor GFA que la Zr-Nb-V debido a sus valores mayores de EP y m . Sin embargo, en éste estudio no se obtuvo un vidrio metálico a partir de dicho sistema y sí a partir del Zr-Nb-V.

Tabla 15. Sumario de los resultados para los sistemas investigados en éste trabajo.

Sistema	EP %	Propiedades Elásticas GPa	c_{12}/c_{11} y c_{44}/c_{11}	m	d_C mm
$Zr_{69.26}Hf_{10.25}Nb_{20.49}$	64.3	$E=90.5$ $G=33.7$ $B=109.2$ $c_{11}=142.9$ $c_{12}=92.3$ $c_{44}=33.7$	$c_{12}/c_{11}=0.6461$ $c_{44}/c_{11}=0.2359$	46.9	-
$Zr_{63.68}Nb_{12.11}V_{24.21}$	61.9	$E=99.7$ $G=37$ $B=117.3$ $c_{11}=154.3$ $c_{12}=98.8$ $c_{44}=37$	$c_{12}/c_{11}=0.6404$ $c_{44}/c_{11}=0.2397$	46.1	3
$Zr_{57.19}Al_{10.7}Cu_{10.7}Ni_{21.41}$	47	$E=114.3$ $G=43.1$ $B=113.7$ $c_{11}=156.8$ $c_{12}=92.2$ $c_{44}=43.1$	$c_{12}/c_{11}=0.5881$ $c_{44}/c_{11}=0.2746$	39.7	< 2
$Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$	46.6	$E=106.6$ $G=40.1$ $B=109.5$ $c_{11}=149.5$ $c_{12}=89.4$ $c_{44}=40.1$	$c_{12}/c_{11}=0.5981$ $c_{44}/c_{11}=0.2679$	40.8	5
$Zr_{52.23}Ni_{11.94}Al_{11.94}Cu_{23.89}$	40.6	$E=108.8$ $G=40.9$ $B=111.6$ $c_{11}=152.5$ $c_{12}=91.2$ $c_{44}=40.9$	$c_{12}/c_{11}=0.5978$ $c_{44}/c_{11}=0.2681$	40.8	4
$Zr_{53.13}Cu_{11.72}Ni_{11.72}Al_{23.43}$	40.1	$E=101.6$ $G=38.2$ $B=103.7$ $c_{11}=141.9$ $c_{12}=84.6$ $c_{44}=38.2$	$c_{12}/c_{11}=0.5966$ $c_{44}/c_{11}=0.2690$	40.7	-

Desde el punto de vista geométrico, los resultados son congruentes y esperados de acuerdo a la directriz empírica sugerida por Inoue [18] (ver sección 2.2), ya que sólo existe una diferencia de 1.56% en tamaño entre el Zr y el Hf. Por otro lado, entre el Nb y el Zr la diferencia es de 10.83%, y de 17.88% entre el V y el Zr.

En cuanto a las aleaciones cuaternarias, base Zr, la aleación con el menor valor de EP fue la que mostró una gran fragilidad y se hizo moronas al primer contacto. En contraste, nuevamente la aleación con mayor EP no fue la que alcanzó un mayor d_C o GFA pues ésta

a su vez fue la aleación con la menor m . Ahora bien, atendiendo a los sistemas que presentaron el mayor d_C , es decir la mayor GFA, se puede observar que aquél con el mayor d_C (de 5 mm aprox.) es el poseedor de la mayor m , la segunda mayor EP , así como también posee el mayor valor de c_{12}/c_{11} y el menor c_{44}/c_{11} (es el sistema que aparecería más cargado hacia la esquina superior izquierda en un diagrama de Blackman entre los cuatro sistemas cuaternarios obtenidos en éste trabajo). En otras palabras, dicho sistema fue el que cubrió positivamente con la mayoría de las relaciones y criterios tratados en éste estudio para formar exitosamente un vidrio metálico. El segundo sistema con mayor d_C , fue también el segundo en cubrir los “requisitos” para formar vidrio metálico, pues tuvo el mismo valor de m , el segundo mayor valor de c_{12}/c_{11} y el segundo menor c_{44}/c_{11} (sería el segundo más a la esquina superior izquierda del diagrama de Blackman entre los sistemas tratados).

8. CONCLUSIONES

Los métodos presentados en éste trabajo para estimar la composición y las principales propiedades elásticas de vidrios metálicos, han hecho posible una aproximación muy estrecha, en algunos casos, entre los valores estimados y aquellos reportados en la literatura. Estas predicciones, adicionalmente proveen con información valiosa respecto al comportamiento mecánico que dichas aleaciones pudieran presentar. Esto demuestra la gran utilidad que tienen estos modelos teóricos.

La flexibilidad del programa para introducir el orden de los solutos, en las aleaciones ternarias y cuaternarias, es de gran utilidad para ampliar las predicciones que se tendrían para una aleación con los mismos elementos componentes, como se mostró en las aleaciones cuaternarias coladas en éste trabajo.

Fue posible obtener bultos metálicos vítreos a partir de las predicciones realizadas por medio del software. El programa ha demostrado que puede fungir como una herramienta que disminuye significativamente el tiempo del exhaustivo proceso de la búsqueda de potenciales aleaciones metálicas vítreas y/o BMGs.

A pesar de la buena precisión exhibida por el programa en el cálculo de las composiciones para cada una de las aleaciones reportadas, no se puede asegurar que las composiciones estimadas mediante el software garantizarán la obtención de un BMG. Sin embargo, de las 6 aleaciones investigadas por el software para después ser coladas, 4 de ellas exhibieron estructura de vidrio metálico.

Este trabajo incorpora herramientas poco recurridas como los Diagramas de Blackman y el índice de fragilidad cinética m , pero que aportan información muy relevante en el proceso de obtención y caracterización de vidrios metálicos. Con relación al diagrama de Blackman elaborado en este estudio, a través del cálculo de los cocientes c_{12}/c_{11} y c_{44}/c_{11} , se pudo observar la congruencia con el criterio de Lewandowski para el comportamiento dúctil-frágil de los vidrios metálicos. Además de que aquellos cocientes con valores característicos de vidrios metálicos así como con valores m propios de este tipo de material, fueron los que mostraron una mayor GFA al lograr hasta más de 4 mm de d_C .

REFERENCIAS

- [1] Poon S.J., Shiflet G.J., Ponnambalam V., Keppens V.M., Taylor R., Petculescu G., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 754 (2003) CC1.2.1.
- [2] Guo F.Q., Poon S.J., Shiflet G.J. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 37 – 39.
- [3] Pu J., Wang J.F., Xiao J.Z. *Nonferr Metal Soc.* 13 (2003) 1056.
- [4] Tang M.B., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., *Chinese Phys. Lett.* 21 (2004) 901.
- [5] Inoue A., Zhang W., *Mater. Tran.* 45 (2004) 584.
- [6] Xu D., Lohwongwatana B., Duan G., Johnson W.L., Garland C., *Acta Mater.* 52 (2004) 2621.
- [7] Wang W.H., Dong C., Shek C.H., *Mater. Sci. and Eng. R.* 44 (2004) 45 – 89.
- [8] Klement W., Willens E.H., Duwez P., *Nature* 187 (1960) 869.
- [9] Greer A.L., *Science* 267 (1995) 1947.
- [10] Johnson W.L., *Prog. Mater. Sci.* 30 (1986) 81.
- [11] Daveisi H.A., in: Luborsky F.E. (Ed.), *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London, 1983, pp. 8 – 25.
- [12] Kavesh S., in: Gillman J.J., Leamy H.L. (Eds), *Metallic Glasses*, ASM International, Metals Park, OH, 1978 (Chapter 2).
- [13] Turnbull D., *Trans. AIME* 221 (1961) 422.
- [14] Chen H.S., Turnbull D., *J. Chem Phys.* 48 (1968) 2560.
- [15] Suryanarayana C., Inoue A., *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press, U.S.A., 2011, pp. 14, 15, 16.
- [16] Schneider S., *Condens. Matter* 13 (2001) 7723 – 7736.
- [17] Miracle D.B., Sanders W.S., Senkov O.N., *Phil. Mag.* Vol. 83 N° 20 (2003) 2409 – 2428.
- [18] Inoue A., *Acta Mater.* 48 (2000) 279.
- [19] Egami T. and Waseda Y., *J. Non-Cryst. Solids* 64 (1984) 113 – 134.
- [20] Turnbull D., Fisher J.C., *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71.
- [21] Turnbull D., *Contemp. Phys.* 10 (1969) 437.
- [22] Johnson W.L., *MRS Bull.* 24 (10) (1999) 42.
- [23] Greer A.L., *Nature* 366 (1993) 303.
- [24] Inoue A., *Acta Mater.* 48 (2000) 279.
- [25] Gaskell D.R., *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, 5th Taylor & Francis Group, LLC, New York (2008).
- [26] Inoue A., *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 866.
- [27] Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J., *Materials Thermochemistry*, 6th Pergamon, New York (1993).
- [28] Busch R., Kim Y.J., Johnson W.L., *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 4039.
- [29] Busch R., Liu W., Johnson W.L., *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 4134.
- [30] Lu Z.P., Liu, *Acta Mater.* 50 (2002) 3501 – 3512.
- [31] Cohen M.H. and Turnbull D., *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1164 – 1169.
- [32] Adam G. and Gibbs J.H., *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 139 – 146.
- [33] Bakke E., Busch R., Johnson W.L., *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3260.
- [34] Busch R., Bakke E., Johnson W.L., *Acta Mater.* 46 (1998) 4725.
- [35] Angell C.A., *Science* 267 (1995) 1924.
- [36] Tanaka H., *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 055701.
- [37] Inoue A., Zhang T., Koshiba H., Makino A., *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 6326 – 6328.
- [38] Uhlmann D.R. *J. Non-Cryst. Solids* 7 (1972) 337 – 348.
- [39] Zachariasen W.H., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841 – 3851.
- [40] Goldschmidt V.M., *Vid. Akad. Skr. Oslo*, 137 (1926) 3.
- [41] Bernal J.D. and Mason J., *Nature* 188 (4754) 910 – 911.
- [42] Polk D., *Acta Met.* 20 (1972) 485.
- [43] Allia P. and Vinai F., *IEEE Trans. Magnetics* 14 (1978) 1050.
- [44] Scott G.D., Kilgour D.M., *J. Appl. Phys. D* 2 (1969) 863 – 866.
- [45] Reed J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York (1988) pp. 185.
- [46] Egami T., *Mater. Sci. Eng. A226* (1997) 261 – 267.
- [47] Egami T., *J. Of Non-Cryst. Solids* 317 (2003) 30 – 33.

- [48] Frank F.C. and Kasper J.S., *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 184.
- [49] Miracle D.B., Senkov O.N., Sanders W.S., Kendig K.L., *Mater. Sci. and Eng. A* 375 – 377 (2004) 150 – 156.
- [50] Miracle D.B., *Nature Materials* 3 (2004) 697 – 702.
- [51] Miracle D.B., *Acta Mater.* 54 (2006) 4317 – 4336.
- [52] Duwez P. and Willens R.H. *Trans. Metall. Soc. AIME* 227 (1963) 362 – 365.
- [53] Liebermann H.H. and Graham Jr. C.D., *IEEE Trans. on Magnets* 12 (1976) 921 – 923.
- [54] Vincent J.H. and Davies H.A., *Proc. of Intern. Conf. on Solidif. Tech.* (1980) University of Warwick.
- [55] Tkatch V.I., Limanovskii A.I., Denisenko S.N., Rassolov S.G., *Mater. Sci. and Eng. A* 323 (2002) 91 – 96.
- [56] Gu X., Xing L.Q., Hufnagel T.C., *J. Non-Cryst. Solids* 311 (2002) 77 – 82.
- [57] Figueroa I.A., Carroll P.A., Davies H.A., Jones H., Todd I., *Proc. of the Fifth Decennial International Conf. on Solidif. Processing* (2007) Sheffield, U.K., pp. 479 – 482.
- [58] Inoue A., Nakamura T., Nishiyama N., Matsumoto T., *Mater. Trans. JIM* 33 (1992) 937 – 945.
- [59] Bossuyt S., PhD. Thesis, California Institute of Technology (2000).
- [60] Blackman M., *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 164 (1938) 62 – 79.
- [61] Blackman M., *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 159 (1937) 416.
- [62] Ledbetter H., *Handbook of elastic properties of solids liquids and gases Vol. II* pp. 57 – 64.
- [63] Ledbetter H., *Z. Naturforsch* 31a (1976) 1539.
- [64] Kröger E., *Z. Phys.* 151 (1958) 504.
- [65] Nye J., *Physical Properties of Crystals*, Oxford U.P. (1960) pp. 147.
- [66] Plummer J.D. and Todd I., *Appl. Phys. Lett.* 98, 021907 (2011).
- [67] Wang W.H., *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 487 – 656.
- [68] Born M. Huang K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford Clarendon Press (1968).
- [69] Sakaguchi R.L., Wiltbank B.D., Murchinson C.F., *Dent. Mater* 20 (2004) 397.
- [70] Jacquet E., Trivaudey F., Varchon D., *Compos. Sci. Technol.* 60 (2000) 345.
- [71] Liu G.R., *Compos Struct* 40 (1998) 313.
- [72] Wang W.H., *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1481.
- [73] Zhang Z., Wang R.J., Xia L., Wei B.C., Zhao D.Q., Pan M.X., *J. of Phys. C* 15 (2003) 4503.
- [74] Wang W.H., *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 093506.
- [75] Wang W.H., *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 540.
- [76] Ashby M.F., Greer A.L., *Scripta Mater.* 54 (2006) 321.
- [77] Johnson W.L., Samwer K., *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 195501.
- [78] Angell C.A., *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 1 – 17.
- [79] Böhmer R., Ngai K.L., Angell C.A., Plazek D.J., *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4201.
- [80] Angell C.A., *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 863.
- [81] Angell C.A., *J. Non-Cryst. Solids* 131 – 133 (1991) 13.
- [82] Hruby A., *Czech J. Phys. B* 22 (1972) 1187.
- [83] Wang W.M., Gebert A., Roth S., Kuehn U., Schultz L., *Intermetallics* 16 (2008) 267.
- [84] Senapati U., Varshneya A.K., *J. Non-Cryst. Solids* 197 (1996) 210.
- [85] Fan G.J., Choo H., Liaw P.K., *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3879.
- [86] Böhmer R., *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994) 628.
- [87] Lafi O.A., Imran M.M.A., *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 5090 – 5094.
- [88] Novikov V.N. and Sokolov A.P., *Nature* 43 (2004) 961.
- [89] Park E.S., Na J.H. and Kim D.H., *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 031907.
- [90] Sastry S., Debenedetti P.G., Stillinger F.H., *Nature* 393 (1998) 554.
- [91] Sastry S., *Nature* 409 (2001) 164.
- [92] Sciortino F., Kob W., Tartaglia P., *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3214.
- [93] Xia X., Wolynes P.G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97 (2000) 2990.
- [94] Xia X., Wolynes P.G., *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5526.
- [95] Perera D.N., Harrowell P., *Phys. Rev. E* 54 (1996) 1652.
- [96] Donati C., Glotzer S.C., Poole P.H., Kob W., Plimpton S.J., *Phys. Rev. E* 60 (1999) 3107.
- [97] Cicerone M.T., Ediger M.D., *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 7210.
- [98] Ediger M.D., *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51 (2000) 99.
- [99] Böhmer R., Hinze G., Diezemann G., Geil B., Sillescu H., *Europhys. Lett.* 36 (1996) 55.
- [100] Wales D.J., Doye J.P.K., *Phys. Rev. B* 63 (2001) 214204.

- [101] Li T., Morris J.W., Nagasako J.N., Kuramoto S., Chrzan D.C., Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 105503.
- [102] Mayers M.A., Chawla K.K., Mech. Behavior of Mater. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall (1999).
- [103] Lawn B., Fracture of brittle solids. Cambridge U.P., Cambridge (1993).
- [104] Chen M.W., Ma E., Hemker K.J., Sheng H.W., Wang Y.M., Cheng X.M., Science 300 (2003) 1275.
- [105] Devincere B., Hoc T., Kubin L., Science 320 (2008) 1745.
- [106] Frenkel J., Z. Phys. 37 (1926) 572.
- [107] Demetriou M.D., Harmon J.S., Tao M., Duan G., Samwer K., Johnson W.L., Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 065502.
- [108] Bei H., Lu Z.P., George E.P., Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 125504.
- [109] Huang Y.J., Shen J., Sun J.F., Sci. in China G 51 (2008) 372.
- [110] Chen N., Yao K.F., Sci. in China G 51 (2008) 414.
- [111] Volkert C.A., Donohue A., Spaepen F., J. Appl. Phys. 103 (2008) 083539.
- [112] Delogu F., Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 075901.
- [113] Zhang Z.F., Eckert J., Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 094301.
- [114] Wen P., Johari G.P., Wang R.J., Wang W.H., Phys. Rev. B 73 (2006) 224203.
- [115] Nemilov S.V., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2715.
- [116] Tabor D., The hardness of metals. Oxford U. P. (1951).
- [117] Bao Y.W., Wang W., Zhou Y.C., Acta Mater. 52 (2004) 5397.
- [118] Friedel J., Dislocations. Oxford: Pergamon (1967).
- [119] Lewandowski J.J., Wang W.H., Greer A.L., Phil. Mag. Lett. Vol. 85 N^o. 2 (2005) 77 – 87.
- [120] Senkov O.N., Miracle D.B., Materials Research Bulletin 36 (2001) 2183 – 2198.
- [121] www.wikipedia.org
- [122] www.webelements.com
- [123] <http://biotsavart.tripod.com/bmt.htm>
- [124] Nichola J.H., PhD Thesis, University of Sheffield (2007).
- [125] Leonhardt M., Löser W., Lindenkrenz H.-G., Acta Mater. 47 (1999) 2961 – 2968.
- [126] Wang D., Li Y., Sun B.B., Sui M.L., Lu K., Ma E., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4029.
- [127] Buschow K.H.J., J. Appl. Phys. 52 (1981) 3319 – 3323.
- [128] Waseda Y. and Chen H.S., Phys. Status Solid. A, 49A (1978) 387 – 392.
- [129] Davies H.A. and Hull J.B., J. Mater. Sci., 9 (1974) 707 – 717.
- [130] Nose M. and Masumoto T., Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. (Sendai) A, 28A (1980) 222 – 236.
- [131] Chen H.S. and Jackson K.A., The influence of alloy composition on glass formation and properties, in Metallic glasses, Materials Park, ASM International, OH (1978) pp. 74 – 96.
- [132] Predecki P., Giessen B.C., Grant N.J., Trans. Metall. Soc. AIME 233 (1965) 1438 – 1439.
- [133] Sommer F., Duddek G., Predel B., Z. Metal. 69 (1978) 587 – 590.
- [134] Amand R.St. and Geissen B.C., Scr. Metall. 12 (1978) 1021 – 1026.
- [135] Hasegawa R. and Ray R., J. Appl. Phys. 49 (1978) 4174 – 4178.
- [136] Lu S., Tang M.B., Xia L., Phys. B 406 (2011) 3398 – 3401.
- [137] Yu P., Chan K.C., Chen W., Xia L., J. Alloy. Compd. 509 (2011) 8518 – 8521.
- [138] Soubeyroux J.L., Puech S., Blandin J.J., J. Alloy. Compd. 483 (2009) 107.
- [139] Hao Peng, Shuang Shou Li, Yun Peng Qi, Tian You Huang, Intermetallics 19 (2011) 829 – 832.
- [140] Wada T., Qin F.X., Wang X.M., Yoshimura M., Inoue A., Sugiyama N., Ito R., Matsushita N., J. Mater. Res. 24 (2009) 2941 – 2948.
- [141] Park E.S., Chang H.J., Kim D.H., Acta Mater. 56 (2008) 3120 – 3131.
- [142] He Q., Cheng Y.Q., Ma E., Xu J., Acta Mater. 59 (2011) 202 – 215.
- [143] Zhang L., Cheng Y.Q., Cao A.J., Xu J., Ma E., Acta Mater. 57 (2009) 1154.
- [144] Huang X.M., Chang C.T., Chang Z.Y., Wang X.D., Cao Q.P., Shen B.L., Inoue A., Jiang J.Z., J. Alloy Compd. 460 (2008) 708 – 713.
- [145] Guo J., Bian X., Meng Q., Zhao Y., Li X., Zhang S., J. Alloy. Compd. 431 (2007) 167 – 170.
- [146] Kong H.Z., Li Y., Ding J., Scripta Mater. 44 (2001) 829 – 834.
- [147] Li S., Wang R.J., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H., Intermetallics 14 (2006) 592 – 595.
- [148] Jo C.L., Xia L., Ding D., Dong Y.D., Chin. Phys. Lett. 23 (2006) 672 – 674.
- [149] Kissinger H.E., Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
- [150] Zhang B., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Greer A.L., Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 205502.
- [151] Takeuchi A., Inoue A., Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 1140 – 1144.

- [152] Wang Y.T., Xi X.K., Fang Y.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Han B.S., Wang W.H., Wang W.L., Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5989 – 5991.
- [153] Guo F.Q., Poon S.J., Shiflet G.J., Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2575–2577.
- [154] Wang J. et al., Scripta Mater. 65 (2011) 536 – 539.
- [155] Jiang Q.K. et al., Acta Mater. 55 (2007) 4409 – 4418.
- [156] Schroers J., Johnson W. L., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3666.
- [157] Zhang C., Li N., Pan J., Guo S.F., Zhang M., Liu L., J. Alloy. Compd. 504S (2010) S163 – S167.
- [158] Yu P., Chan K.C., Chen W., Xia L., J. Alloy. Compd. 509 (2011) 6640 – 6643.
- [159] Kawashima A., Zeng Y., Fukuhara M., Kurishita H., Nishiyama N., Miki H., Inoue A., Mater. Sci. Eng. A 498 (2008) 475 – 481.
- [160] Huang X.M., Chang C.T., Chang Z.Y., Inoue A., Jiang J.Z., Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 1952 – 1956.
- [161] Jiang Q.K., Wang X.D., Nie X.P., Zhang G.Q., Ma H., Fecht H.J., Bendnarcik J., Franz H., Liu Y.G., Cao Q.P., Jiang J.Z., Acta Mater. 56 (2008) 1785.