

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**EFECTO DEL TITANIO EN LA CINÉTICA DE
CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES VÍTREAS BASE
COBRE**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

ANDRÉS ALEJANDRO LÓPEZ RAMOS



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: M. en C. Eudoxio Alberto Ramos Gómez

VOCAL: Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

SECRETARIO: Dr. Octavio Lozada Flores

1er. SUPLENTE: I.Q.M. Diego Alberto Abreu López

2° SUPLENTE: Q. Abel Sánchez Bejarano

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA:

DR. OCTAVIO LOZADA FLORES

SUSTENTANTE:

ANDRÉS ALEJANDRO LÓPEZ RAMOS

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, por proporcionar el espacio, infraestructura e instalaciones del laboratorio, esenciales en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Así mismo, agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT “IN101016” por el indispensable financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto.

DEDICADO A:

Mi madre, quien, desde la concepción hasta el día de hoy, me ha brindado la oportunidad de elegir mi camino, depositando su confianza y otorgándome lo necesario para cada paso que doy, desde los recursos, hasta el consejo y el aliento que me mantuvo con la vista en la meta.

Dedico este trabajo también al resto de mi familia, quien me crío y educó con calidez, sensatez y humanidad; comenzando por los padres de mi madre, quienes actuaron como padres míos también, instruyéndome particularmente en la rectitud y la moral; así mismo a mis tías que estuvieron presentes mostrándome el lado alegre de la vida; y a mi tío, quien alimentó y avivó mi curiosidad científica, siendo un importante prelude del camino que tomaría mi vida.

ÍNDICE

JURADO ASIGNADO	1
AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICADO A:	3
ÍNDICE.....	4
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS.....	8
GLOSARIO	9
1. RESUMEN	10
2. INTRODUCCIÓN.....	11
2.1 Aleaciones metálicas vítreas base cobre.....	11
2.1.a Aleaciones metálicas vítreas	11
2.1.b Propiedades y aplicaciones	14
2.1.c Temperatura de transición vítrea	17
2.1.d Criterios empíricos para la habilidad de formación vítrea.....	20
2.1.e Fundamento termodinámico de la formación vítrea	21
2.2 Métodos experimentales	23
2.2.a Horno de arco eléctrico.....	23
2.2.b “Melt-spinning”	24
2.2.c Difracción de rayos X	25
2.2.d Calorimetría diferencial de barrido.....	28
3. HIPÓTESIS	31
4. OBJETIVOS.....	31
5. METODOLOGÍA.....	32

5.1	Peso de elementos.....	32
5.2	Fundición de lingotes.....	33
5.3	Formación de cintas vítreas.	35
5.4	Análisis por DRX	36
5.5	Análisis por calorimetría diferencial de barrido (CDB)	38
5.5.a	Análisis mediante calentamiento continuo	40
5.5.b	Análisis isotérmico	41
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1	Cintas metálicas vítreas	42
6.2	Difracción de rayos X.....	43
6.3	Análisis por calorimetría diferencial de barrido	44
6.3.a	Análisis mediante calentamiento continuo	47
6.3.b	Análisis isotérmico	55
7.	CONCLUSIONES.....	58
8.	PERSPECTIVAS	59
9.	REFERENCIAS	60
10.	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de una estructura cúbica simple [3] -----	11
Figura 2. Representación 2D de un modelo de clúster para una aleación ternaria [8] -----	13
Figura 3. Ciclo de histéresis de magnetización de un material -----	16
Figura 4. Gráfica de Temperatura vs Volumen, diferenciando el enfriamiento para estructuras vítreas y cristalinas [11]-----	17
Figura 5. Gráfica de Viscosidad vs Temperatura, para estructuras vítreas y cristalinas [9]	19
Figura 6. Ejemplo de un arco eléctrico formado entre los electrodos del horno [31] -----	23
Figura 7. Esquema de la técnica de “Melt-spinning” [32] -----	24
Figura 8. "Cinta" metálica obtenida durante la experimentación, bajo condiciones erróneas -----	25
Figura 9. Esquema de ángulos de salida de rayos X difractados en una estructura cristalina, a la izquierda una interferencia constructiva, a la derecha una interferencia destructiva [35] -----	27
Figura 10. Difractogramas de cintas metálicas vítreas base Fe, producidas mediante “Melt-spinning” (izquierda) [37], difractogramas de una aleación de Inconel 625, con estructura cristalina ,sometida a tratamientos térmicos (derecha) [38], los difractogramas se realizaron mediante DRX-----	27
Figura 11. Ejemplos de diagramas TTT, de transformación vítrea, para algunas aleaciones amorfas [9]-----	28
Figura 12. Diagrama típico de Temperatura vs Flujo de calor, para un metal vítreo [41]--	30
Figura 13. Elementos sin fundir en crisol de HAE-----	33
Figura 14. HAE con dos elementos fundidos (al rojo vivo), y el otro aún sin fundir (placa) -----	34
Figura 15. Crisol colocado en el “Melt-Spinner”-----	36
Figura 16. Trozos de cinta vítrea colocados en portaobjetos -----	37
Figura 17. Portaobjetos colocado sobre el portamuestras -----	37
Figura 18. Algunas cintas metálicas vítreas cortadas para análisis de CDB (con menos de 5 mm de longitud)-----	39
Figura 19. Crisol para equipo SDT, con un diámetro interno de 5mm-----	39

Figura 20. Interfaz del software de control del equipo SDT-----	39
Figura 21. Cinta vítrea obtenida mediante “Melt-spinning”. Composición: $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ -	42
Figura 22. Comparación gráfica de los patrones de DRX obtenidos para las tres aleaciones estudiadas -----	43
Figura 23. Análisis térmico de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, desde 300 hasta 1500K-----	44
Figura 24. Análisis térmico de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, desde 300 hasta 1500K-----	45
Figura 25. Análisis térmico de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, desde 300 hasta 1500K-----	45
Figura 26. Termogramas de $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ a diferentes velocidades de calentamiento [44]-----	46
Figura 27. Termogramas de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, a diferentes tasas de calentamiento	48
Figura 28. Termogramas de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, a diferentes tasas de calentamiento	48
Figura 29. Termogramas de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, a diferentes tasas de calentamiento	49
Figura 30. Pendiente de la regresión lineal para el cálculo de la energía de activación para T_g de la aleación metálica vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, siguiendo el modelo de Arrhenius -----	52
Figura 31. Comparación de las energías de cada parámetro con respecto al %Ti -----	53
Figura 32. Isotermas de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$ -----	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de propiedades mecánicas de Vit1 contra aleaciones metálicas cristalinas más comunes-----	14
Tabla 2. Masa calculada de cada elemento para cada aleación.-----	32
Tabla 3. Masa pesada de cada elemento para cada aleación.-----	34
Tabla 4. T_g , T_x , y T_p obtenidas por calentamiento continuo, a 20 K/min, de las aleaciones estudiadas -----	44
Tabla 5. Temperaturas de los parámetros de interés, a diferentes velocidades de calentamiento, para la aleación $Cu_{55}Hf_{35}Ti_{10}$ -----	50
Tabla 6. Temperaturas de los parámetros de interés, a diferentes velocidades de calentamiento, para la aleación $Cu_{55}Hf_{30}Ti_{15}$ -----	50
Tabla 7. Temperaturas de los parámetros de interés, a diferentes velocidades de calentamiento, para la aleación $Cu_{55}Hf_{25}Ti_{20}$ -----	50
Tabla 8. Cálculo de puntos para la E_a de T_g , por método gráfico mediante ecuación de Kissinger, para la aleación $Cu_{55}Hf_{35}Ti_{10}$ -----	51
Tabla 9. Pendientes calculadas de las gráficas del método de Kissinger -----	52
Tabla 10. Energías de activación de cada parámetro, para cada aleación-----	52
Tabla 11. Comparación de las energías de activación contra el diametro crítico [42], para cada aleación-----	54
Tabla 12. Comparación de ΔT_x obtenido experimentalmente con el d_c de la ref.[42] para cada aleación-----	54

GLOSARIO

- CDB.....Calorimetría Diferencial de Barrido.
- DRX.....Difracción de Rayos X.
- d_cDiámetro crítico.
- G.....Energía libre de Gibbs.
- GFA.....Habilidad para formar estructura vítrea.
- H.....Entalpía.
- HAE.....Horno de arco eléctrico.
- MET.....Microscopía electrónica de transmisión.
- RSP.....*Rapid Solidification Processing*.
- TTT.....Tiempo-temperatura-transformación.
- T_gTemperatura de transición vítrea.
- T_lTemperatura de *liquidus*.
- T_mTemperatura de *solidus*.
- T_pTemperatura en el pico de cristalización.
- T_{rg}Temperatura de transición vítrea reducida.
- T_xTemperatura de cristalización.
- S.....Entropía.
- ΔT_xRegión de líquido súper-enfriado.
- ηViscosidad.

1. RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió el efecto del titanio en la cinética de cristalización de vidrios metálicos base cobre.

Para el estudio experimental se fabricaron cintas metálicas vítreas, mediante el método “*Melt-spinning*”, a partir de aleaciones con las siguientes composiciones: $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$.

Las cintas metálicas vítreas obtenidas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) para corroborar que su estructura fuera vítrea.

El estudio térmico de las cintas metálicas vítreas se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) bajo dos tipos de análisis: calentamiento continuo y calentamiento isotérmico.

El primer análisis se realizó a velocidades de calentamiento de 5, 10, 20, 30 y 50 K/min, desde temperatura ambiente hasta 1300 K, y mediante la ecuación de Kissinger fue calculada la energía de activación de T_g , T_x , y T_p . El segundo análisis se realizó con temperaturas constantes dentro del intervalo ΔT_x de cada aleación (750 a 780 K para $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, 735 a 760 K para $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, y 725 a 745 K para $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$) con una diferencia entre medición de 5 grados.

A través de los resultados obtenidos mediante calentamiento continuo se encontró una relación directa entre las energías de activación y el porcentaje de titanio, es decir, al incrementar la cantidad de titanio en aleación incrementan las energías de activación de la transición vítrea, la cristalización y el crecimiento de grano (T_g , T_x , y T_p respectivamente), cumpliendo así el objetivo principal del presente trabajo.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Aleaciones metálicas vítreas base cobre

2.1.a Aleaciones metálicas vítreas

Los materiales metálicos son conocidos debido a que tienen una estructura en la cual los átomos que los constituyen están acomodados en un arreglo periódico y regular en tres dimensiones, como se aprecia en la Figura 1. Este tipo de estructuras reciben el nombre de “estructuras cristalinas” [1], de tal forma que, si conocemos las coordenadas de un átomo en un cristal, el tamaño y la forma de su celda unitaria, es posible predecir la posición de otros átomos en dicha estructura.

Sin embargo, la última afirmación es un ideal, dado que supone un cristal perfecto, ausente de vacancias, dislocaciones, o límites de grano. Los defectos anteriores generalmente desplazan la posición de los átomos respecto a su posición ideal. Por lo tanto, se considera que los materiales cristalinos reales están conformados por cristales “perfectos” que contienen a su vez cierto número de defectos [2].

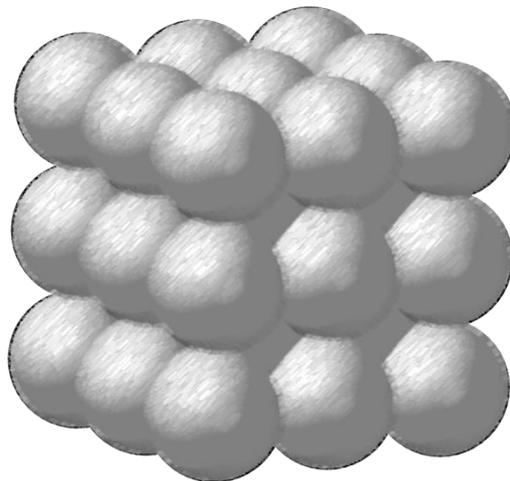


Figura 1. Representación de una estructura cúbica simple [3]

Sin embargo, en 1960 este concepto sufrió una revolución, cuando Pol Duwez, en el *California Institute of Technology* en Pasadena California, sintetizó una aleación $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (%atómico) en estado vítreo, mediante solidificación rápida desde el estado líquido y con una velocidad de enfriamiento de millones de grados por segundo [4]. Dicha aleación no mostró ningún pico de cristalinidad en su patrón de difracción de rayos X (DRX).

Posteriormente se realizaron investigaciones en aleaciones rápidamente solidificadas a velocidades de alrededor de 10^5 - 10^6 K/s, confirmando mediante MET y DRX la ausencia de cristalinidad [5], por lo que se consideró que este tipo de materiales metálicos poseen un arreglo atómico al azar y, por tanto, resulta difícil predecir distancias y posiciones entre los átomos [6].

Lo mismo ocurre con sólidos desordenados, como los vidrios comerciales o los vidrios naturales (como la obsidiana [7]), los cuales se obtienen solidificando el estado líquido a altas velocidades de enfriamiento, razón por la cual conservan una estructura atómica similar al estado líquido. Debido a tal semejanza se dio a estas aleaciones amorfas el nombre de “vidrios metálicos”.

A pesar de que los vidrios metálicos poseen un arreglo similar al estado líquido, se han planteado distintos modelos que intentan predecir la posición de los átomos en su estructura. Uno de estos modelos establece que, al solidificar este tipo de aleaciones los átomos forman estructuras con arreglos de corto alcance, llamadas *Clusters* [8], como se muestra en la Figura 2, donde se representa la estructura de una aleación metálica vítrea ternaria y se observan átomos del elemento Ω (solvente) rodeando un átomo de α (solute), a la vez que rodean un átomo de β (solute), que al ser de menor tamaño que α se acomodan en agrupamientos de menor diámetro y, como consecuencia, la estructura carece de un orden de largo alcance.

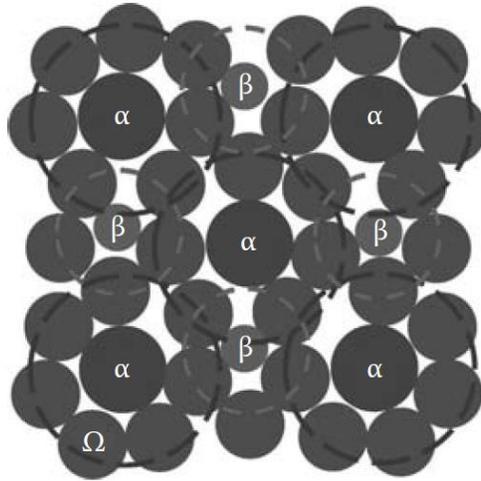


Figura 2. Representación 2D de un modelo de clúster para una aleación ternaria [8]

Es importante aclarar que *no-cristalino* es un término genérico usado para describir cualquier material sólido que no posee cristalinidad, lo que incluye tanto materiales vítreos como amorfos, sin embargo, *amorfo* y *vítreo* no son sinónimos [8]:

- Vítreo: material no cristalino, formado por enfriamiento continuo desde el estado líquido.
- Amorfo: material no cristalino obtenido por cualquier otro proceso, como por ejemplo deposición de vapor o aleado mecánico.

Por lo anterior, los metales no cristalinos obtenidos desde el estado líquido son llamados metales vítreos (*glassy metals*) o vidrios metálicos (*metallic glasses*).

Las aleaciones vítreas se pueden dar de dos maneras diferentes: aleación metal-metaloide y aleación metal-metal [9]. La composición del tipo metal-metaloide tiene, usualmente, al menos un 80% de átomos metálicos, y no más de 20% de átomos metaloides (usualmente B, C, P, o Si), por ejemplo $Pb_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $W_{35}Mo_{20}Cr_{15}Fe_5Ni_5P_6B_6C_5Si_3$ [9]. Por otro lado, las aleaciones del tipo metal-metal no involucran metaloide en la composición, por ejemplo, se han estudiado aleaciones como $Ni_{60}Nb_{40}$, $Cu_{57}Zr_{43}$, $Mg_{70}Zn_{30}$, $La_{80}Au_{20}$, $Fe_{90}Zr_{10}$ [10].

Es posible sintetizar vidrios metálicos a partir de aleaciones de dos elementos, sin embargo, desde hace varios años, la investigación científica en el tema de aleaciones metálicas vítreas se enfoca en aleaciones ternarias o multicomponentes [9], debido a que estas requieren, usualmente, menores velocidades de enfriamiento [11].

2.1.b Propiedades y aplicaciones

La carencia de una estructura con orden de largo alcance provee a las aleaciones metálicas vítreas de una lista muy completa de propiedades que las distinguen de las aleaciones metálicas convencionales. Entre las propiedades más estudiadas se hallan las propiedades mecánicas, las cuales superan notoriamente a las aleaciones más convencionales, como lo son las aleaciones base aluminio, aleaciones base titanio, y los aceros [47]. Como ejemplo, puede apreciarse en la Tabla 1, una comparación de las propiedades mecánicas representativas de las aleaciones mencionadas, en contraste con las propiedades mecánicas de la aleación patentada “Vitreylo 1”, cual fuera la primera aleación metálica vítrea comercial (con más de 10 cm de espesor) [48].

Tabla 1. Comparación de propiedades mecánicas de Vit1 contra aleaciones metálicas cristalinas más comunes [48]

Propiedades mecánicas	Vitreloy 1	Aleaciones base Aluminio	Aleaciones base Titanio	Aceros
Densidad (g/cm ³)	6.1	2.6-2.9	4.3-5.1	7.85
Resistencia a la tracción, σ_y (GPa)	1.9	0.10-0.63	0.18-1.32	0.50-1.62
Tenacidad a la fractura	20-140	23-45	55-115	50-154
Esfuerzo específico	0.32	<0.24	<0.31	<0.21

Sin embargo, es precisamente el espesor un factor muy limitante en la aplicación comercial de las aleaciones metálicas vítreas pues, como se detallará más adelante, el espesor de la pieza a producir limita el enfriamiento en la zona central (alejada de la orilla) evitando así su vitrificación durante la solidificación. Por lo tanto, el uso comercial de estas aleaciones se ha mantenido limitada a equipamiento deportivo, electrónica de consumo,

algunas aplicaciones médicas, e ínfimamente se ha estudiado su posible uso en la industria armamentista [49]. A continuación se enlistan con mayor detalle sus aplicaciones:

- Cabeza de palo de golf
- Esquí y tablas de nieve
- Equipo de pesca
- Arcos de caza
- Equipo de buceo
- Cuadros de bicicleta
- Relojes y joyería
- Cubiertas para teléfonos celulares y cámaras digitales
- Cubiertas de laptops flexibles
- Hojas de rasurar o para bisturí oftálmico
- Dispositivos de reemplazo de rodilla
- Cubiertas de marcapasos

Las aplicaciones médicas de las aleaciones metálicas vítreas se deben principalmente a la biocompatibilidad de algunas aleaciones, pero sobre todo a la resistencia al desgaste y a la corrosión que tienen estas aleaciones [50]. Debido a la ausencia de una estructura policristalina y, por lo tanto, a la ausencia de límites de grano, las aleaciones metálicas vítreas son menos susceptibles a la corrosión química [51]. Además, su estructura con orden de corto alcance dificulta el desplazamiento de los átomos, favoreciendo la resistencia al desgaste de estas aleaciones.

Por otro lado, las aleaciones metálicas vítreas carecen de una propiedad mecánica importante, en contraste con las aleaciones metálicas cristalinas carecen de ductilidad. La ductilidad es una propiedad atribuible a la propagación de dislocaciones en una estructura cristalina (en el caso de los materiales metálicos), que les permite soportar cierta deformación plástica antes de que ocurra su rotura [2], sin embargo, las aleaciones metálicas vítreas concentran las tensiones en bandas de cizalladura, propiciando la falla del material en esa zona. Además, las aleaciones metálicas vítreas poseen una baja resistencia a la fatiga, pues, no existen componentes microestructurales que limiten el crecimiento de grietas [52].

Las aleaciones metálicas vítreas poseen propiedades electromagnéticas de gran interés que las categorizan como materiales magnéticamente blandos [53].

Cuando un material magnético es sometido a un campo magnético (Figura 3.H) este se magnetiza (Figura 3.B) en una cantidad proporcional (Figura 3.c), pero, al retirarse dicho campo, el material conservará cierta magnetización (Figura 3.D). Lo anterior implica que para anular la magnetización del material, debe aplicarse un campo magnético en sentido opuesto (Figura 3.E), significando un gasto energético mayor. Se busca, por lo tanto, que los materiales conserven lo menos posible la magnetización. Por otro lado, se espera que los materiales sean altamente susceptibles a ser magnetizados, con la finalidad de reducir el consumo energético. A los materiales que cumplen con estas cualidades se les llama “magnéticamente blandos”. Otra característica de un material magnéticamente blando es la facilidad con la cual pueden ser sometidos a campos magnéticos de gran intensidad y cambios de sentido muy frecuentes [54]. La Figura 3 muestra el ciclo de magnetización de un material, cuanto menor sea el área de éste, menor gasto energético implica y el material es “más magnéticamente blando”.

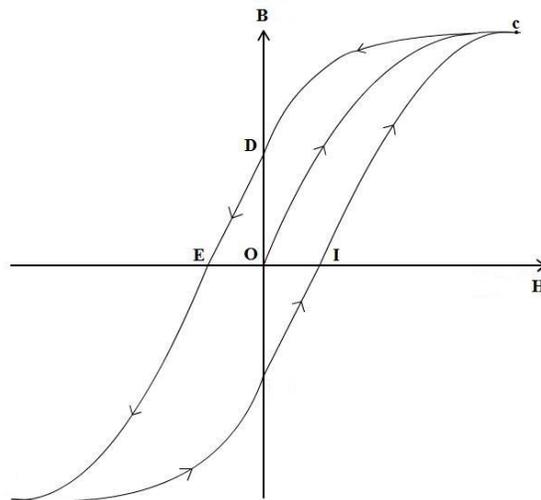


Figura 3. Esquema representativo del ciclo de histéresis de magnetización de un material [55]

Por lo tanto, las aleaciones metálicas vítreas tienen potenciales aplicaciones en transformadores de distribución eléctrica, interruptores de alta frecuencia, o motores eléctricos de altas frecuencias, destacando las aleaciones base Fe, Co, o Ni [54].

2.1.c Temperatura de transición vítrea

Cuando la temperatura de un metal en estado líquido disminuye en condiciones habituales (enfriamiento por convección natural con aire, por ejemplo) se presenta también una disminución de su volumen hasta llegar a la temperatura de solidificación, momento en que el volumen específico (volumen por unidad de masa) disminuye precipitadamente hasta alcanzar el valor característico del sólido cristalino durante la solidificación del mismo.

Sin embargo, cuando la velocidad de enfriamiento es mucho mayor, se tiene como resultado una disminución en la velocidad con que decrece el volumen, en una relación dependiente de su coeficiente de expansión térmica [12], influyendo en el proceso de solidificación. Por lo tanto, la velocidad de enfriamiento de un metal desde el estado líquido tiene dos posibles consecuencias en la forma en que solidifica (Figura 4):

- Muy baja velocidad de enfriamiento (solidificación habitual) que conduce a una estructura cristalina (Figura 4a).
- Velocidades de enfriamiento mayores que conducen a una estructura vítrea (Figura 4b).

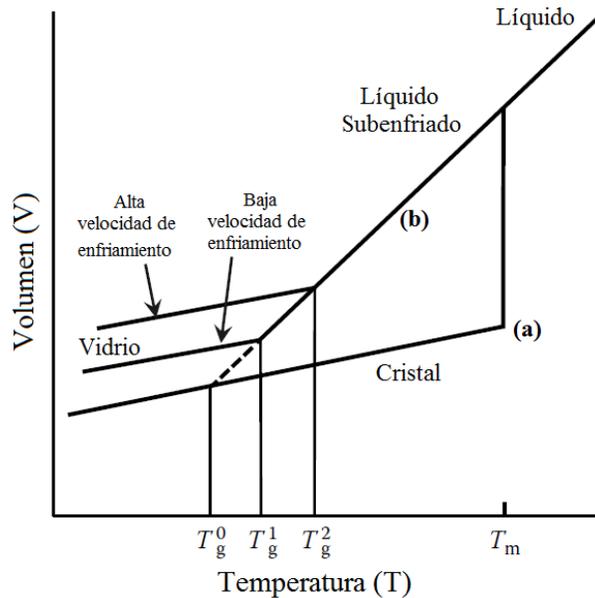


Figura 4. Gráfica de Temperatura vs Volumen, diferenciando el enfriamiento para estructuras vítreas y cristalinas [11]

Durante el proceso de solidificación las aleaciones metálicas sufren un fenómeno llamado subenfriamiento, donde el estado líquido se mantiene, sin que ocurra la cristalización, algunas decenas de grados por debajo de la temperatura de solidificación. Dicho fenómeno puede modificarse mediante varios factores [13]:

- Viscosidad inicial del líquido.
- Tasa de aumento de viscosidad.
- Velocidad de enfriamiento.
- Energía interfacial entre el líquido y el cristal sólido.
- Agentes fundentes que remueven sitios de nucleación heterogénea.

Cuando un metal se somete a una solidificación bajo grandes velocidades de enfriamiento, se dice que se aplica en él un súper-enfriamiento, cuyo objetivo es alcanzar mayores subenfriamientos. Esta variable es aprovechada hasta sus límites en las aleaciones vítreas, que tienen la capacidad de alcanzar subenfriamientos mucho mayores, de esta forma se mantiene el metal en estado líquido muy por debajo de la temperatura de fusión, donde la viscosidad es tan alta que el líquido queda “pausado” o “congelado”, lo que para propósitos prácticos equivale a un sólido, y nos referimos a él como vidrio [14]. Tradicionalmente la temperatura en la que el líquido subenfriado alcanza una viscosidad de alrededor de 10^{12} Pa-s, se le conoce como temperatura de transición vítrea, T_g [15]. En la Figura 5 puede apreciarse la relación entre la viscosidad y la temperatura para aleaciones vítreas y cristalinas, así como la T_g en relación con T_m . Sin embargo, es importante mencionar que algunos autores prefieren hablar de un intervalo de transformación vítrea. Además, T_g varía con la velocidad de enfriamiento debido a que es un parámetro cinético.

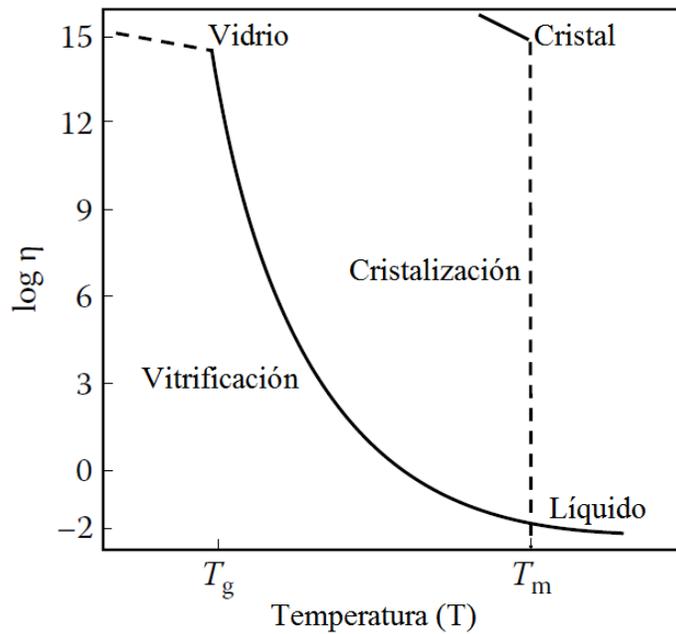


Figura 5. Gráfica de Viscosidad vs Temperatura, para estructuras vítreas y cristalinas [9]

Por otro lado, calentar un vidrio metálico hasta una temperatura que supere la T_g , confiere al mismo un comportamiento visco-elástico, que permite conformarlo mecánicamente con gran libertad [16], siempre que la temperatura se mantenga dentro del intervalo de líquido subenfriado, ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), el cual está limitado por la temperatura de cristalización, T_x . Cuando se alcanza T_x se produce la formación de fases cristalinas (cristalización o devitrificación) [17].

T_x , igual que T_g , varía con la velocidad de calentamiento, por lo tanto, no existe un valor de T_g único para cada material o aleación, por lo que debe considerarse como un parámetro cinético y no termodinámico [18]. Este hecho tiene un significado importante sobre el estado vítreo: un vidrio metálico no está en estado estable. Es decir, en realidad se trata de un estado *metaestable*, y por lo tanto, aunque a escalas de tiempo de laboratorio, ya sean segundos o algunos años, parezca un sólido, en escalas de tiempo geológicas es un líquido, que como ya se mencionó posee una viscosidad extremadamente elevada [9].

2.1.d Criterios empíricos para la habilidad de formación vítrea

La información recabada de diversas investigaciones realizadas en el tema de aleaciones metálicas vítreas, permitió formular tres reglas empíricas para la formación de este tipo de aleaciones. Las reglas se citan a continuación [19]:

- La aleación debe contener al menos tres componentes. La formación vítrea se facilita incrementando el número de componentes en el sistema aleado.
- Una diferencia de tamaño atómico significativa debe existir entre los elementos constituyentes en la aleación. Se sugiere que la diferencia de tamaño atómico debe ser superior a 12% entre los principales elementos constituyentes.
- Debe existir un calor de mezclado negativo entre los mayores elementos constituyentes en el sistema aleado.

El primer criterio influye principalmente en aspectos termodinámicos y cinéticos de la formación vítrea que serán explicados más adelante. Por otro lado, el segundo criterio afecta principalmente aspectos topológicos, es decir, interfiere con el empaquetamiento y la formación de la estructura cristalina. Finalmente, el tercer criterio es esencial para el mezclado de los átomos, permitiendo un aleado homogéneo y por lo tanto favoreciendo la formación de una estructura vítrea homogénea. Adicionalmente, la correcta combinación de tamaños atómicos significativamente diferentes con un calor de mezclado negativo beneficia la formación de *clusters* [20].

Los criterios empíricos de Inoue han sido sostenidos por variados estudios, por ejemplo, el criterio de Egami y Waseda sostiene que generar tensión en la red cristalina beneficia la formación de la estructura vítrea, debido a que se desestabiliza la red cristalina [21]. Por otro lado, la adición de elementos aleantes con una significativa diferencia de tamaño introduce tensiones en la red cristalina [22], coincidiendo así con el segundo criterio de Inoue.

2.1.e Fundamento termodinámico de la formación vítrea

Dado que cualquier vidrio, incluyendo los vidrios metálicos, se encuentran en un estado fuera del equilibrio (es decir, metaestable), si transcurre el tiempo suficiente, a cualquier temperatura alcanzará un estado de equilibrio y llegará al estado de mínima energía, en este punto se realizará el fenómeno de cristalización [23].

El fenómeno de cristalización genera cambios en las propiedades de las aleaciones vítreas, si un vidrio metálico cristaliza por completo pierde las propiedades que lo distinguen, y por lo tanto se pierde el interés en su uso [24]. Por otro lado, cuando la transformación no ocurre por completo, se obtienen aleaciones nanocristalinas que pueden mejorar las propiedades del vidrio metálico [25], generando un mayor interés en el resultado. Por lo tanto, entender y predecir el fenómeno de cristalización, así como la estabilidad termodinámica, de las aleaciones metálicas vítreas es de vital interés para su uso.

La termodinámica es la rama de la física que estudia la energía, y otras variables, de los sistemas en equilibrio, es decir, sistemas cuyo estado no depende del tiempo, por lo que las ecuaciones derivadas de ésta ciencia sólo se aplican a este tipo de sistemas. Sin embargo, es posible utilizar el mismo tipo de análisis termodinámico para estudiar las transformaciones de fase ocurridas en los líquidos subenfriados que forman vidrios metálicos [26].

La estabilidad termodinámica de un sistema, a presión y temperatura constante, se determina por su energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Dónde:

G = Energía libre de Gibbs, mide la estabilidad del sistema.

H = Entalpía, mide la energía que el sistema intercambia con su entorno.

S = Entropía, mide el “desorden” del sistema.

T = Temperatura del sistema.

Cuanto menor sea el valor de la energía libre de Gibbs, más estable es una fase o estado en las condiciones de presión y temperatura dadas. La ecuación anterior predice que, a cualquier temperatura, un sistema puede ser más estable si se aumenta la entropía o disminuye la entalpía. La entalpía es difícil de variar, pues esto sólo es posible disminuyendo el potencial químico o aumentando la energía interfacial entre las fases sólidas y líquidas. Por otro lado, la entropía es una forma de medir las diferentes formas en que los átomos constituyentes pueden acomodarse, y su valor puede aumentar incrementando el número de componentes en la aleación [27], por tal razón es más habitual formar fases vítreas a partir de aleaciones ternarias o de mayor orden. Además, aumentar la entropía, incrementando la aleatoriedad del empaquetamiento de átomos, implica una disminución en la entalpía como consecuencia de aumentar la energía interfacial entre sólido y líquido [28].

Cualquier metal fundido puede tener una transición al estado vítreo, siempre que pueda evitar la cristalización, siendo así que la formación vítrea es un problema puramente cinético [18].

2.2 Métodos experimentales

2.2.a Horno de arco eléctrico

El horno de arco eléctrico se utiliza para fundir metales mediante el uso de energía eléctrica. Funciona formando un circuito eléctrico entre dos electrodos, separados por un gas que se ioniza debido a que posee una alta resistencia al paso de corriente eléctrica (Figura 6), generando calor y temperaturas de hasta 4000 K (3800 °C [29]). La temperatura que alcanza un horno de arco eléctrico es más que suficiente para fundir cualquier metal, y por ello se usa para fundir todo tipo de aleaciones no convencionales o con altos puntos de fusión. La temperatura alcanzada es una función del gas ionizado y la corriente aplicada, así pues, a mayor corriente mayor temperatura. Por otro lado, cuanto mayor resistencia opongan los átomos del gas a ser ionizados mayor temperatura se alcanzará, por lo que en este proceso se hace uso de gases inertes o nobles [30].



Figura 6. Ejemplo de un arco eléctrico formado entre los electrodos del horno [31]

2.2.b “Melt-spinning”

Las aleaciones metálicas vítreas se preparan a partir del metal fundido, solidificando a tasas de aproximadamente 10^6 K/s, usando principalmente la técnica de “Melt-spinning”. El proceso está catalogado como RSP (*Rapid Solidification Processing*) [9]. Para conseguir un súper-enfriamiento alto el calor debe extraerse del metal fundido rápidamente, por lo tanto, se busca producir cintas, cables, o polvos, los cuales debido a su escaso grosor permiten una rápida extracción de calor.

El proceso parte de un lingote sólido de la aleación, cuya composición ha sido previamente homogeneizada, que se coloca en un crisol (Figura 7-K) rodeado por una bobina inductora (Figura 7-I), la cual funde el lingote. Una vez alcanzado el estado líquido (Figura 7-A), la aleación es inmediatamente expulsada a través un orificio en el extremo inferior del crisol, debido a la presión de un gas inerte inyectado (Figura 7-P). Este chorro de metal fundido se pone en contacto con la rueda giratoria de cobre (Figura 7-B), la cual impulsa el metal solidificado (Figura 7-C) en una dirección tangencial, y a su vez permite la extracción de calor de la aleación. Si las condiciones son adecuadas, las cintas así fabricadas tendrán una estructura vítrea y no cristalina. Un esquema del proceso puede apreciarse en la Figura 7.

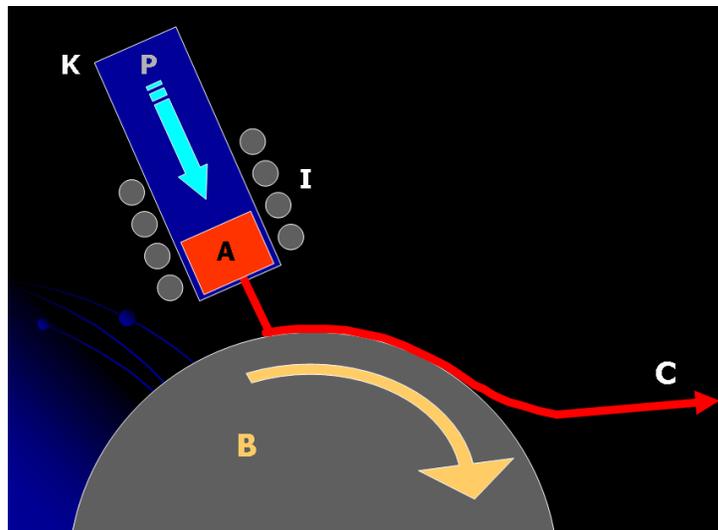


Figura 7. Esquema de la técnica de “Melt-spinning” [32]

El método de “*Melt-spinning*” tiene 5 principales variables [33]:

- Velocidad de rotación de la rueda de cobre
- Presión de inyección del gas inerte
- Diámetro del orificio inferior de expulsión
- Distancia rueda-crisol
- Inclinación de crisol

Al modificar estos parámetros se ven modificados el ancho, grosor y acabado de las cintas obtenidas, sin embargo, la importancia de su manipulación radica en que puede permitir, o no, la formación de una cinta metálica vítrea. Por lo tanto, el mal manejo de las variables puede ocasionar que la cinta sea demasiado gruesa para formar una estructura vítrea en su totalidad, e incluso puede resultar una “cinta” con pésima superficie, de apariencia totalmente rugosa, no uniforme, y no continua, como observa en la Figura 8.



Figura 8. "Cinta" metálica obtenida durante la experimentación, bajo condiciones erróneas

2.2.c Difracción de rayos X

El fenómeno de difracción de rayos X se utiliza para la caracterización estructural y composicional de una gran variedad de materiales, incluyendo los materiales metálicos. Esta técnica es capaz de analizar cuantitativamente los compuestos cristalinos, determinando el tamaño de los cristales y los parámetros de red, calculando la distancia entre determinadas familias de planos, e incluso determina la simetría del cristal [2].

La técnica de caracterización es posible debido a las interacciones que los rayos X tienen con la materia [34]:

- Difracción: Ocurre cuando los fotones del haz incidente son desviados sin pérdidas energéticas, dispersando una radiación con idéntica longitud de onda a la inicial.
- Fluorescencia: Ocurre cuando los fotones pierden energía en choques inelásticos, esta energía se transmite a los átomos del material e inmediatamente es expulsada del mismo.

Cuando la difracción de rayos X ocurre en un material con red cristalina sigue la ley de Bragg [35], la cual relaciona los ángulos de la red cristalina con la distancia interplanar de la siguiente forma:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (2)$$

Dónde:

n = número entero

λ = longitud de onda

d = distancia interplanar del cristal

Según la ley de Bragg, los haces reflejados por un conjunto de planos, con separación d, generan una interferencia constructiva [35]. Por lo tanto, cuando se satisface la ley de Bragg se obtiene una serie de picos de intensidad considerable, en determinados ángulos (Figura 9).

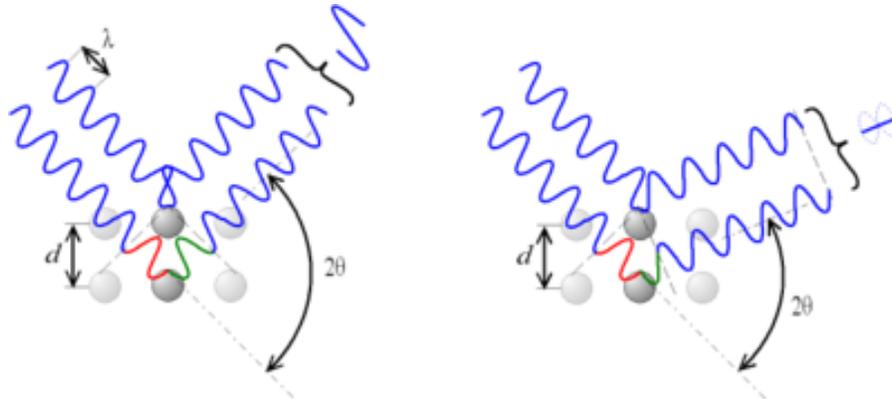


Figura 9. Esquema de ángulos de salida de rayos X difractados en una estructura cristalina, a la izquierda una interferencia constructiva, a la derecha una interferencia destructiva [35]

De esta manera, consultando y comparando una serie de índices, con información de elementos y compuestos previamente estudiados, se puede conocer la composición y estructura del material estudiado. Por otro lado, los materiales vítreos no satisfacen la ley de Bragg, y por lo tanto no muestran los mencionados picos de intensidad considerable. Como puede apreciarse en la Figura 10 (izquierda), al analizar materiales vítreos mediante difracción de rayos X se muestra una colina difusa al variar el ángulo [36], por otro lado en la Figura 10 (derecha) se aprecian los picos típicos de cristalinidad de una aleación metálica cristalina.

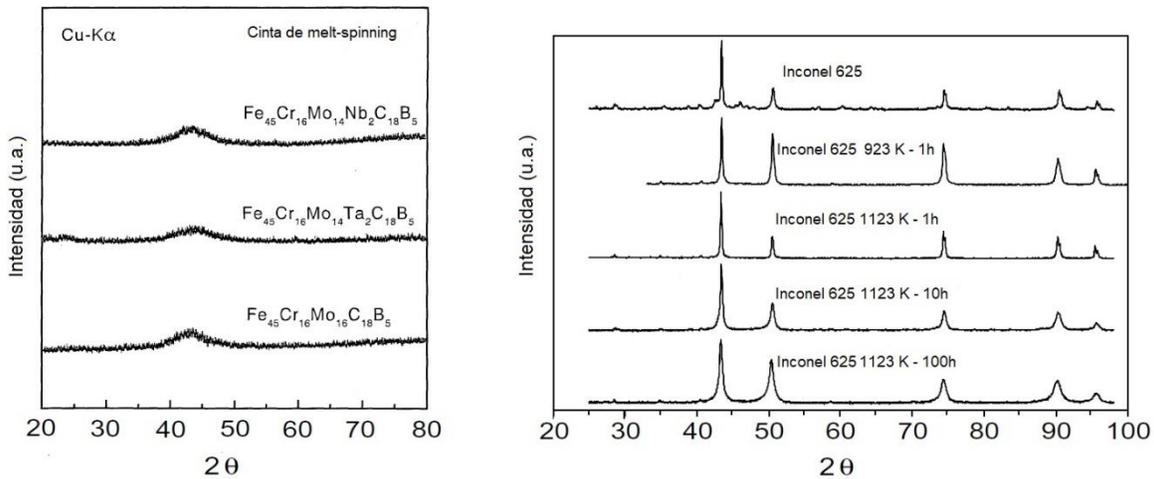


Figura 10. Diffractogramas de cintas metálicas vítreas base Fe, producidas mediante "Melt-spinning" (izquierda) [37], diffractogramas de una aleación de Inconel 625, con estructura cristalina, sometida a tratamientos térmicos (derecha) [38], los diffractogramas se realizaron mediante DRX

2.2.d Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica experimental que aprovecha los cambios en la cantidad de calor que absorbe o libera un material, cuando es calentado o enfriado a una velocidad determinada o cuando se mantiene a una temperatura constante. Los cambios en la cantidad de calor que absorbe o libera el material son sensiblemente notables cuando éste presenta una transformación, incluyendo cambios en su composición (e.g. oxidación), transformaciones de fase, o cambio de estado de agregación.

La técnica es utilizada en gran variedad de estudios, desde aquellos de índole química, hasta estudios en ciencias de materiales, pues resalta por su alta sensibilidad y velocidad de análisis, permitiendo conocer la estabilidad térmica de un material o la caracterización de sus transiciones de fase, en cuestión de minutos o unas pocas horas [39]. Cualquier material, sobre todo aquellos con potencial aplicación industrial, debe ser caracterizado térmicamente, con la finalidad de conocer su estabilidad en un rango de temperaturas, así como la influencia de un tratamiento térmico en su microestructura, la técnica inclusive permite construir diagramas Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) [9], como la mostrada en la Figura 11.

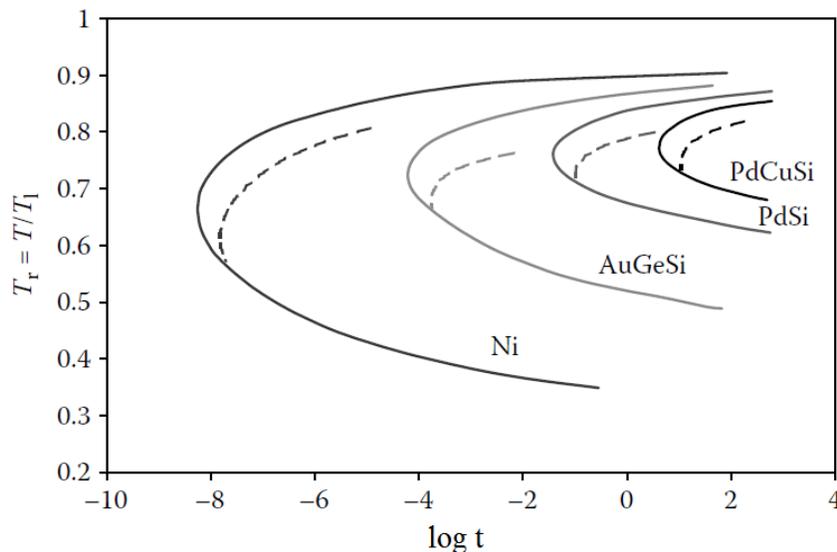


Figura 11. Ejemplos de diagramas TTT, de transformación vítrea, para algunas aleaciones amorfas [9]

Por lo tanto, la técnica es muy requerida en el estudio de vidrios metálicos, tanto utilizando temperaturas constantes (análisis isotérmicos), como velocidades constantes de calentamiento (rampas térmicas).

El resultado de un análisis isotérmico, en un metal vítreo, es una gráfica que compara el flujo de calor como función del tiempo [40], en la cual el flujo de calor es prácticamente constante cuando no ocurren cambios en el material, sin embargo, al transcurrir el tiempo, y si la temperatura de isoterma se encuentra dentro del intervalo ΔT_x , se observará un incremento notable del flujo de calor. Éste incremento se debe a la energía liberada por la transformación de la estructura, la cual cristaliza. El incremento del flujo de calor llega a un máximo y comienza a decrecer hasta la culminación de la cristalización (y su respectivo crecimiento de grano). De la gráfica se obtiene principalmente la siguiente información:

- Tiempo de inicio antes de la transformación (tiempo de incubación).
- Tiempo al que inicia la transformación.
- Tiempo de duración de la transformación.
- Energía liberada por el material, por unidad de masa.

Por otro lado, analizar un metal vítreo por calentamiento continuo da como resultado una gráfica que compara el flujo de calor como función de la temperatura (Figura 12). Conforme incrementa la temperatura en la gráfica se observará [41]:

- T_g con un decremento en el de flujo de calor
- T_x con un incremento de flujo de calor drástico
- T_p como el máximo flujo de calor registrado
- T_m como una disminución drástica del flujo de calor
- T_l como una recuperación del flujo de calor, hasta valores cercanos a los iniciales

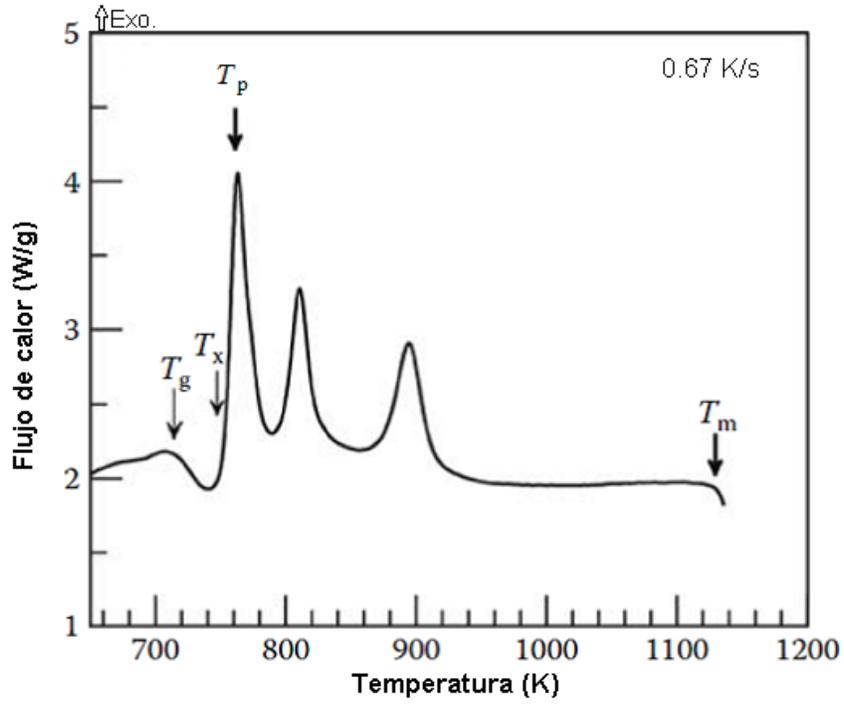


Figura 12. Diagrama típico de Temperatura vs Flujo de calor, para un metal vítreo [41]

Con la información anterior es posible determinar si las reacciones llevadas a cabo son de naturaleza exotérmica o endotérmica.

3. HIPÓTESIS

Se ha observado que, al incrementar las cantidades de Ti, en las aleaciones vítreas a estudiar, se produce un aumento en el tamaño del diámetro crítico, d_c [42], por lo tanto, se espera que los valores de energía de activación se incrementen proporcionalmente con el contenido de Ti en las aleaciones seleccionadas.

4. OBJETIVOS

- ❖ Fabricar cintas metálicas vítreas base cobre, con diferentes cantidades de titanio, mediante el método “*melt-spinning*”.
- ❖ Determinar los parámetros térmicos de las aleaciones propuestas mediante CDB, utilizando dos tipos de análisis: calentamiento continuo y método isotérmico.
- ❖ Determinar la energía de activación global, mediante el modelo de Kissinger, de las aleaciones propuestas.
- ❖ Determinar el efecto del Ti en la cinética de cristalización de aleaciones vítreas base cobre.

5. METODOLOGÍA

A continuación se describe el proceso mediante el cual se prepararon las cintas metálicas vítreas con las composiciones seleccionadas: $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$. Así como el desarrollo de los análisis experimentales a los que fueron sometidas.

5.1 Peso de elementos.

Se calculó la cantidad requerida de cada elemento (en peso), considerando su composición atómica, el peso molecular de cada elemento, así como el peso molecular de cada aleación. La aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ tiene un peso molecular de 102.209 g/mol, $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$ tiene un peso molecular de 95.677 g/mol, y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ tiene un peso molecular de 89.146 g/mol. Los resultados de los cálculos se encuentran en la Tabla 2 y fueron realizados de la siguiente manera:

$$5 \text{ g Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10} \left(\frac{1 \text{ mol Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}}{102.209 \text{ g Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}} \right) \left(\frac{0.55 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}} \right) \left(\frac{63.546 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \right) = 1.7097 \text{ gCu}$$

Tabla 2. Masa calculada de cada elemento para cada aleación.

Aleación	Cobre (g)	Hafnio (g)	Titanio (g)	Total (g)
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$	1.710	3.056	0.234	5.000
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$	1.827	2.798	0.375	5.000
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$	1.960	2.503	0.537	5.000

5.2 Fundición de lingotes.

Los lingotes se obtuvieron con la fundición de los elementos en un horno de arco eléctrico (HAE) modelo MAM-1, de la marca Edmund Bühler, con atmosfera inerte (Ar), el cual está diseñado particularmente para preparar muestras pequeñas.

La metodología se resume de la siguiente forma:

- Se colocan los elementos en cada espacio del crisol (Figura 13), y se cierra el sistema.
- Se genera un vacío con bomba mecánica durante una hora, y se restaura la presión con argón hasta alcanzar la presión atmosférica.
- Se repite lo anterior tres veces, exceptuando la última restauración de presión.
- Se genera un alto vacío con una bomba de alto vacío, durante dos horas, y se restaura la presión interior con argón hasta 0.9 veces la presión atmosférica.
- Se activa el paso de corriente de agua.
- Se activa el transformador y se procede a la fusión de los elementos, utilizando el electrodo como pala para juntarlos (Figura 14).
- Se funde cada aleación entre 5 y 7 veces para asegurar la homogeneidad.
- Finalmente se permite la entrada de aire al sistema y se sustraen las aleaciones preparadas.



Figura 13. Elementos sin fundir en crisol de HAE



Figura 14. HAE con dos elementos fundidos (al rojo vivo), y el otro aún sin fundir (placa)

El hafnio y el cobre difieren en gran medida su punto de fusión (2504 K y 1358 K respectivamente), por lo que fundir ambos tiene como consecuencia pérdidas por evaporación de cobre, por lo tanto, se agregaron 0.005 g de cobre para compensar dichas pérdidas. Las cantidades pesadas de cada elemento para preparar 5 gramos de cada aleación se especifican en la Tabla 3, nótese que no difieren en más de 0.001 g con las cantidades calculadas (Tabla 2) lo que significa que ninguna supera un error de 0.02%. En la Tabla 3 se muestra, también, el peso resultante de cada lingote tras el proceso de fundición, así mismo puede apreciarse que el mayor %Error entre peso final y peso sumado es de 0.120%.

Tabla 3. Masa pesada de cada elemento para cada aleación.

Aleación	Cobre (g)	Hafnio (g)	Titanio (g)	Suma (g)	Peso final (g)	% Error
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$	1.715	3.056	0.234	5.005	4.999	0.120
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$	1.832	2.798	0.375	5.005	5.002	0.060
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$	1.964	2.503	0.537	5.004	5.000	0.100

5.3 Formación de cintas vítreas.

Se utilizó el método “*Melt-spinning*”, para transformar las aleaciones metálicas cristalinas a vítreas, en un Melt-Spinner SC de Edmund Bühler, utilizando las siguientes condiciones:

- Velocidad tangencial de 25 m/s
- Presión de inyección de helio de 0.35 bar
- Diámetro del orificio de salida en los crisoles de 0.8 mm
- Separación rueda-crisol de 5 mm

La metodología se resume de la siguiente forma:

- El lingote se coloca en un crisol de silicio, y alrededor de éste se coloca la rosca que lo une al equipo.
- Se coloca el crisol en el equipo, se ajusta su inclinación y su distancia con la rueda, así como la posición del inductor a su alrededor (Figura 15).
- El sistema se cierra, y se genera un vacío con bomba mecánica durante dos horas.
- Se detiene la bomba mecánica y se ajusta la velocidad de rotación de la rueda.
- Se ajusta la presión de inyección de helio.
- Se inyecta helio en la cámara para restaurar la presión interior hasta 0.9 veces la presión atmosférica.
- Se enciende el transformador.
- Se activa la inducción hasta que el lingote funde, momento en el que se activa la presión de inyección.
- Se retiran las cintas obtenidas.



Figura 15. Crisol colocado en el "Melt-Spinner"

5.4 Análisis por DRX

Las cintas fueron analizadas mediante la técnica de Difracción de Rayos X en el equipo Diffractometer D-5000 de la marca SIEMENS operando con una lámpara de cobalto ($\lambda = 1.78897$). Esto se realizó con la finalidad de corroborar que la estructura obtenida fuera completamente vítrea. El procedimiento se resume a continuación:

- Se cortan trozos de las cintas con una longitud ligeramente mayor a 1cm.
- En un portaobjetos se adhieren paralelamente los trozos utilizando cinta doble cara, cubriendo un área de al menos 1 cm^2 (Figura 16).
- El portaobjetos es colocado en un portamuestras de aluminio (Figura 17).
- El portamuestras se coloca en el equipo y se inicia el análisis mediante el software.

El equipo realiza el análisis bajo las instrucciones dadas por el software: “XRD Commander”, las cuales son transmitidas al equipo por el software: “Match! Phase Identification from Powder Diffraction V. 1.10”.

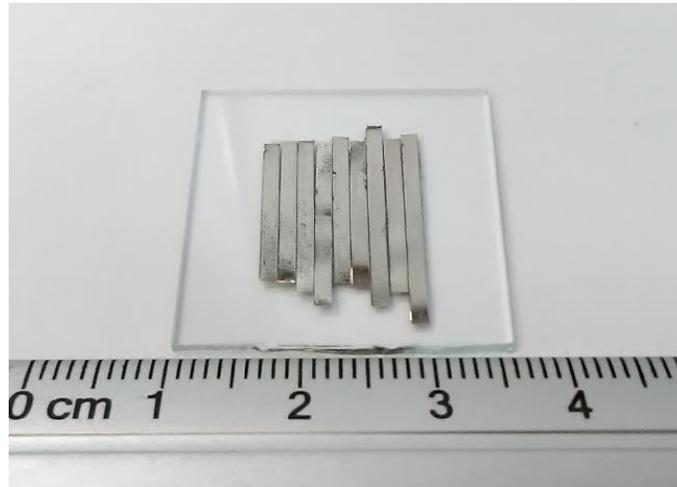


Figura 16. Trozos de cinta vítrea colocados en portaobjetos



Figura 17. Portaobjetos colocado sobre el portamuestras

5.5 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Las aleaciones vítreas obtenidas fueron estudiadas mediante calorimetría diferencial de barrido, en el equipo SDT Q600 de la marca TA Instruments, con la finalidad de caracterizar su comportamiento térmico. Principalmente se busca conocer T_g , T_x , T_p , T_m y T_i , así como cantidad de picos de cristalización o de transformación de fases. Cada aleación se caracterizó inicialmente mediante un barrido de 20 K/min, desde temperatura ambiente hasta 1573 K lo cual permitió determinar las temperaturas a utilizar para el análisis isotérmico y con calentamiento continuo.

El equipo utilizado tiene la capacidad de cuantificar el calor proporcionado a la muestra, así como el calor que ésta libera, también cuenta con termopares capaces de cuantificar la diferencia de temperatura y peso entre la muestra y un crisol de referencia vacío. El equipo es controlado mediante el software TA Instrument Explorer, el cual da acceso a un controlador específico del equipo llamado “Advantage for Q series Version Thermal Advantage Release 5.5.22” (Figura 20). El procedimiento se resume a continuación:

- Se cortan trozos de las cintas metálicas vítreas (Figura 18) a una longitud menor al diámetro interno de los crisoles (Figura 19).
- Los trozos se colocan en el crisol, de la forma más ordenada posible.
- Se colocan aproximadamente 70 mg de muestra para cada análisis.
- El crisol es colocado en los termopares del equipo SDT.
- Se abren las válvulas de aire de enfriamiento y gas argón.
- A través del software se inicia el procedimiento, el cual tiene diferentes variables según sea el caso (Figura 20).

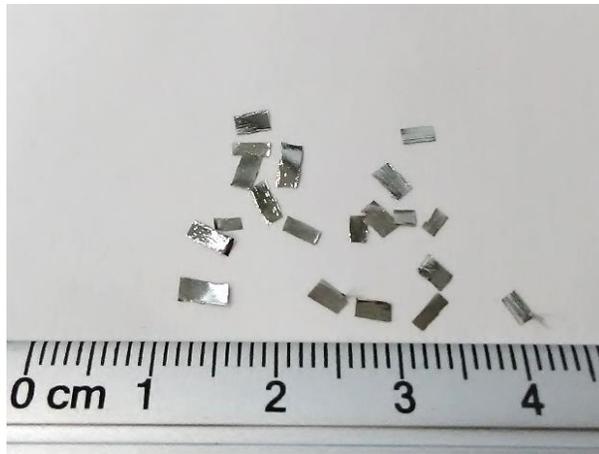


Figura 18. Algunas cintas metálicas vítreas cortadas para análisis de CDB (con menos de 5 mm de longitud)

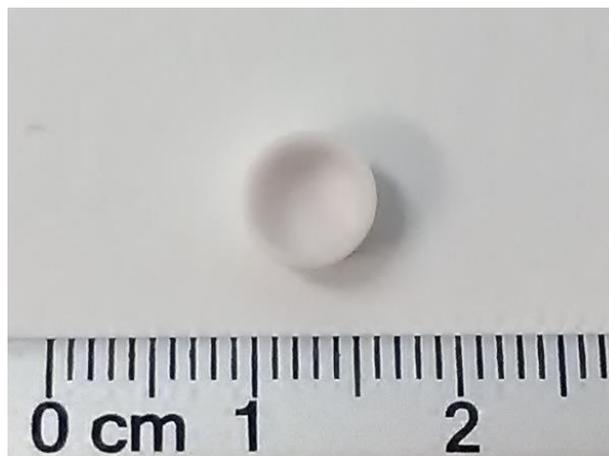


Figura 19. Crisol para equipo SDT, con un diámetro interno de 5mm

Signal	Value
Method Time	71.25 min
Segment Time	62.41 min
Remaining Run Time	38 min
Temperature	815.89 °C
Weight	44.5022 mg
Weight percent	99.81 %
Reference Weight	2.3115 mg
Heat Flow	-26.926 mW
Temp Difference (°C)	-1.71 °C
Temp Difference (µV)	-20.894 µV
Heater Power	191.41 W
Set Point Temp	823.86 °C
Sample Purge Flow	99.90 mL/min

#	Running Segment Description
1	Equilibrate at 200.00 °C
2	Ramp 10.000 °C/min to 1200.00 °C

Figura 20. Interfaz del software de control del equipo SDT

5.5.a Análisis mediante calentamiento continuo

Cuando se realiza un análisis por calentamiento continuo se especifica, mediante el software controlador, la velocidad a la cual aumentará la temperatura, así como la temperatura inicial y la temperatura final.

Este análisis permite obtener distintos valores como la energía de activación de la transición vítrea, la energía de activación de cristalización, y la energía de activación de cristalización al 60%. Para este análisis se utiliza el modelo de Kissinger [43]:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (4)$$

Dónde:

E_a = energía de activación

β = velocidad de calentamiento

R = constante universal de los gases

T = valor de la temperatura a analizar (T_g , T_x o T_p)

C = constante

Se realizaron análisis térmicos con velocidades de calentamiento de 5, 10, 20, 30 y 50 K/min, desde temperatura ambiente hasta 1023 K. Adicionalmente, y una vez enfriada la muestra, se realizó un segundo calentamiento sobre la misma muestra, a la misma velocidad de calentamiento. Lo anterior se realizó con la finalidad de obtener la línea base, que es consecuencia de la velocidad de calentamiento y las propiedades térmicas intrínsecas del material (como C_p y conducción térmica) e independientes de las fases o estructura que presenta. Ésta línea base se sustrae gráficamente de las primeras medidas obtenidas, permitiendo una lectura más sencilla de la información correspondiente a las transformaciones de fase.

5.5.b Análisis isotérmico

Cuando se realiza un análisis isotérmico se especifica mediante el software controlador la temperatura que se desea mantener constante, la velocidad de calentamiento para llegar a la temperatura seleccionada, así como el tiempo máximo a realizar el análisis.

Para este análisis fueron seleccionados cinco valores de temperatura dentro del intervalo ΔT_x de cada aleación metálica vítrea. Estas temperaturas deben tener una diferencia mínima de 5 K entre ellas debido a la incertidumbre del equipo, para asegurar que los resultados sean confiables.

El análisis se realizó calentando la muestra a una velocidad de 20 K/min hasta las temperaturas seleccionadas y después manteniendo la temperatura constante por un periodo de tiempo suficiente para que la cristalización se realice completamente. El tiempo máximo establecido fue de 120 minutos. Al final de cada análisis se permite que el equipo enfríe hasta temperatura ambiente.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Cintas metálicas vítreas

Tal como se aprecia en la Figura 21, se obtuvieron cintas metálicas vítreas con una apariencia brillante por ambos lados, sin embargo, un lado resultó ligeramente más opaco.



Figura 21. Cinta vítrea obtenida mediante “Melt-spinning”. Composición: $Cu_{55}Hf_{25}Ti_{20}$

El brillo metálico opaco que presentan en una de sus caras es producto del contacto con el gas inerte, es decir, la cara en contacto con el disco de cobre solidificó sobre éste como si de un molde se tratara, mientras que la cara en contacto con el gas solidificó con mayor libertad, generando una superficie menos lisa y, por lo tanto, menos eficiente en la reflexión de luz, lo que percibimos como opaco en el caso de los metales.

Las cintas metálicas obtenidas pueden doblarse hasta 180° sin que ocurra fractura, característica común de los vidrios metálicos obtenidos por “Melt-spinning”.

6.2 Difracción de rayos X

En la Figura 22 se presentan los difractogramas obtenidos del análisis realizado mediante la técnica de DRX, de las cintas correspondientes a las aleaciones $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$.

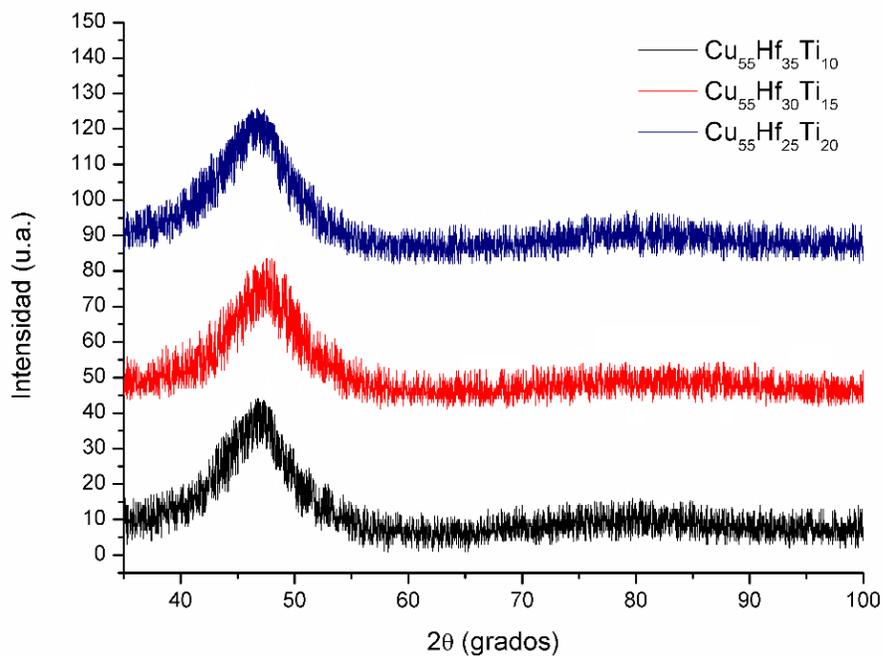


Figura 22. Comparación gráfica de los patrones de DRX obtenidos para las tres aleaciones estudiadas

El análisis por la técnica de DRX demostró que las cintas obtenidas son completamente vítreas, pues la gráfica resultante no muestra los picos de difracción característicos de una estructura cristalina, por el contrario, como puede apreciarse en la Figura 22, para cada aleación se observa la curva típica de metales vítreos analizados por DRX de 35° a 58° en el intervalo 2θ .

6.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido

El análisis de caracterización a 20 K/min permitió conocer el comportamiento general de las aleaciones vítreas. En la Figura 23, Figura 24, y Figura 25, se presentan los termogramas obtenidos para las cintas metálicas vítreas ($\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, respectivamente) mediante CDB, en la Tabla 4 se observan los valores de T_g , T_x , y T_p .

Tabla 4. T_g , T_x , y T_p obtenidas por calentamiento continuo, a 20 K/min, de las aleaciones estudiadas

Velocidad de calentamiento 20 K/min				
Aleación	T_g (K)	T_x (K)	T_p (K)	ΔT_x (K)
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$	742	792	802	50
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$	736	763	775	27
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$	722	751	761	29

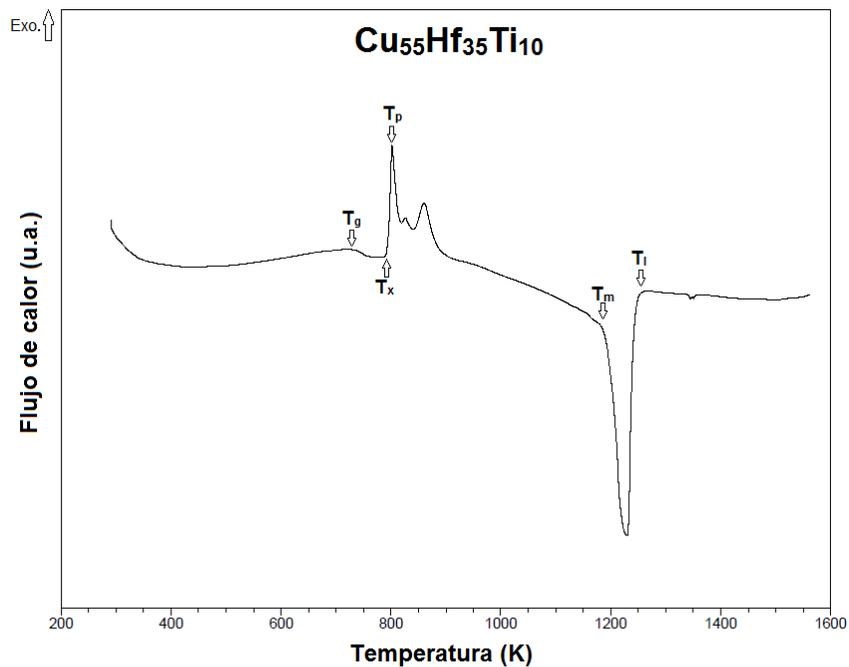


Figura 23. Análisis térmico de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, desde 300 hasta 1500K

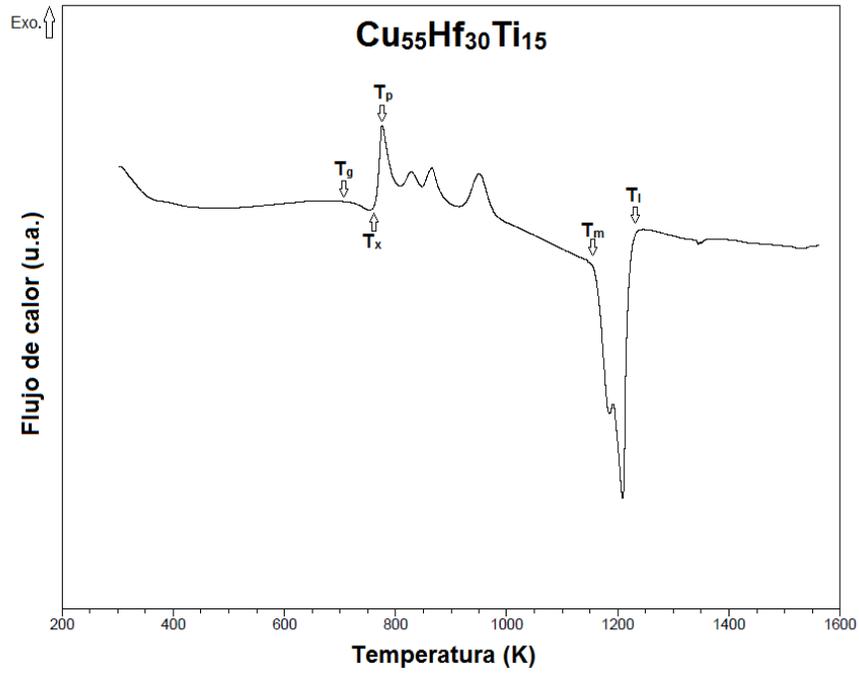


Figura 24. Análisis térmico de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, desde 300 hasta 1500K

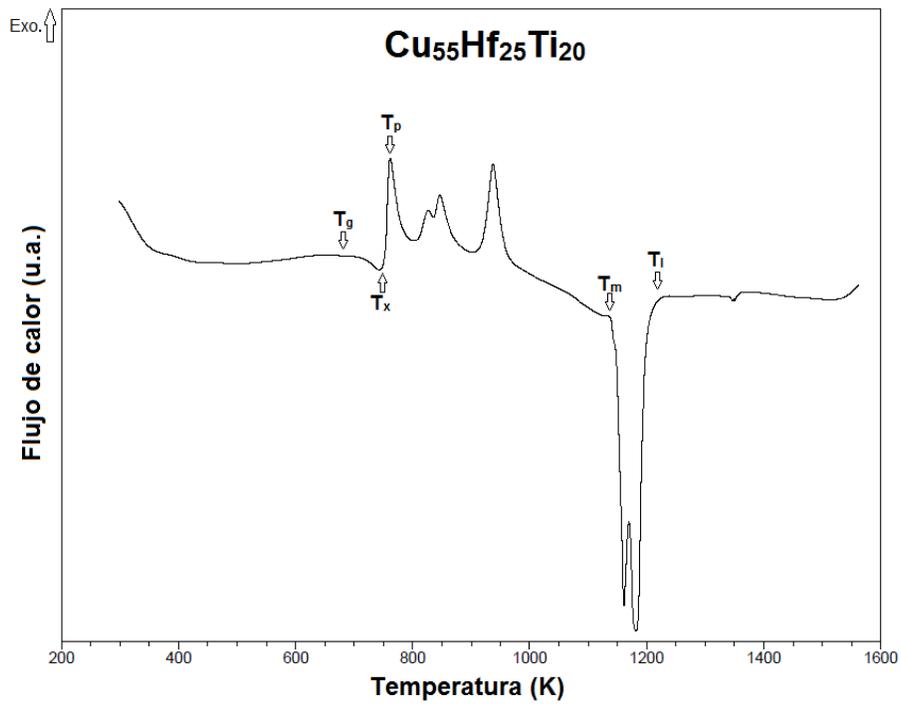


Figura 25. Análisis térmico de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, desde 300 hasta 1500K

En general puede apreciarse que los picos de cristalización se superan antes de 1000 K, por lo que se seleccionó tal temperatura como la máxima a alcanzar durante los análisis de calentamiento continuo. Adicionalmente, se aprecia que la temperatura de fusión es superior a 1100 K para las cintas metálicas vítreas.

Estos resultados son congruentes con valores reportados previamente [42]. Por otro lado, si se comparan con una aleación similar, pero sin adición de titanio ($\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$), se observa que la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ presenta únicamente un pico de cristalización [44], tal como muestra la Figura 26, mientras que en las aleaciones desarrolladas en el presente proyecto se aprecian tres o más picos. Esto se debe a un cambio en los mecanismos de cristalización causados por la adición de titanio, el cual tiene como consecuencia un aumento probabilístico de las posibles combinaciones en que los átomos pueden acomodarse, *id est* la entropía del sistema se incrementa con la adición de titanio, implicando también una disminución de la energía libre de Gibbs del estado vítreo, y por lo tanto favoreciendo la prevalencia de la estructura vítrea.

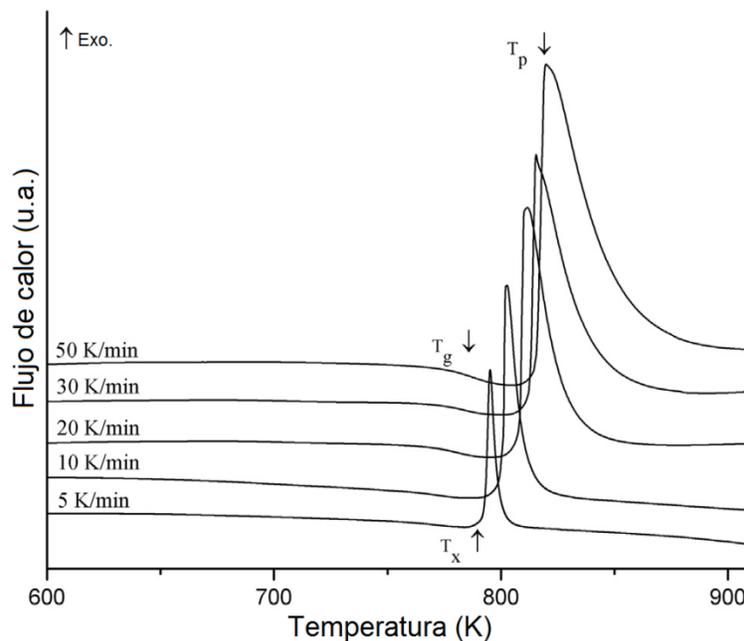


Figura 26. Termogramas de $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ a diferentes velocidades de calentamiento [44]

Por otro lado, la aleación de $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ solo posee tres picos de cristalización, mientras que $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$ y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ poseen cuatro, esto significa que el mecanismo de cristalización se realiza en un mayor número de etapas. Esto es debido a que, la adición de titanio aumenta las posibles combinaciones de ordenamiento de los átomos, lo que también significa la posible formación de diferentes fases, que equivalen a diferentes barreras energéticas a romper para iniciar la cristalización de dichas fases. Aunque se desconoce las fases que componen cada aleación, se sabe que los picos observados representan aquellas que predominan en los mecanismos de cristalización [45].

6.3.a Análisis mediante calentamiento continuo

En la Figura 27, Figura 28 y Figura 29 se presentan los termogramas obtenidos en función de la velocidad de calentamiento para las aleaciones: $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$, $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, respectivamente. Los gráficos han sido agrupados por aleación. Se observa que los valores de T_x se desplazan hacia la derecha en función de la velocidad de calentamiento de manera proporcional, lo mismo sucede con T_p , que también se desplaza hacia la derecha con el incremento de la velocidad de calentamiento, para ambas el desplazamiento es muy notorio. Por otro lado, T_g muestra un desplazamiento en el mismo sentido, pero en menor magnitud, por lo tanto, T_g es un parámetro cinético menos susceptible a la velocidad de calentamiento.

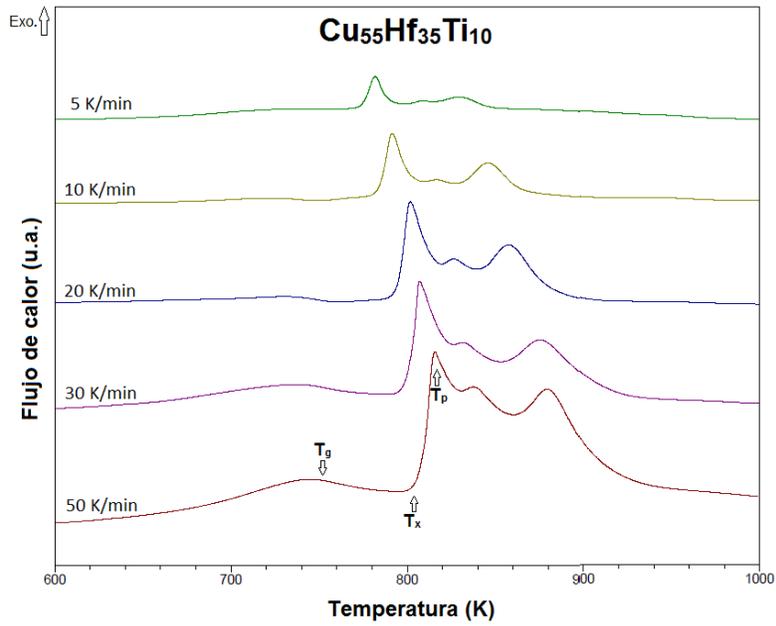


Figura 27. Termogramas de la aleación $Cu_{55}Hf_{35}Ti_{10}$, a diferentes tasas de calentamiento

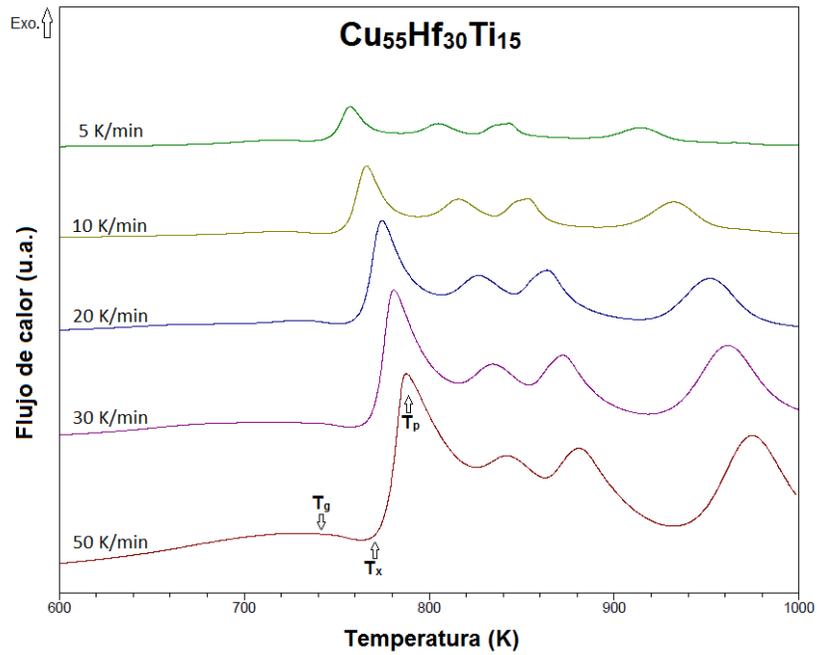


Figura 28. Termogramas de la aleación $Cu_{55}Hf_{30}Ti_{15}$, a diferentes tasas de calentamiento

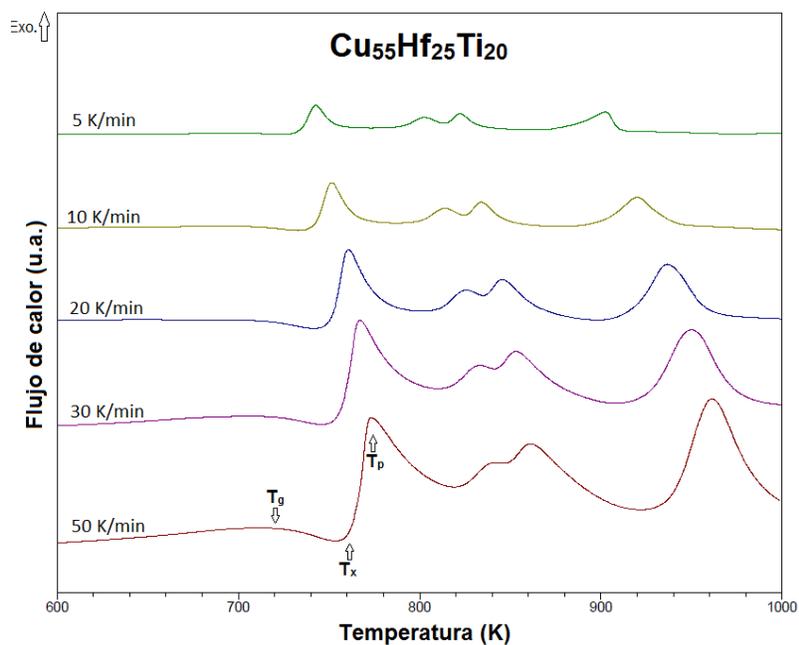


Figura 29. Termogramas de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, a diferentes tasas de calentamiento

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5, Tabla 6 y Tabla 7. Los valores de T_g y T_x se obtuvieron utilizando la herramienta “*On set*” que el software incluye, herramienta que genera dos líneas rectas tangenciales a dos puntos seleccionados y cercanos al punto donde se estima se encuentra el valor de T_g o T_x según sea el caso. Por otro lado, T_p se obtiene con la herramienta “*Max peak*” la cual muestra a qué temperatura se halla el máximo flujo de calor en un intervalo seleccionado.

Tabla 5. Temperaturas de los parámetros de interés, a diferentes velocidades de calentamiento, para la aleación $Cu_{55}Hf_{35}Ti_{10}$

$Cu_{55}Hf_{35}Ti_{10}$				
Velocidad de calentamiento (K/min)	T_g (K)	T_x (K)	T_p (K)	ΔT_x (K)
5	728	773	780	45
10	735	783	791	48
20	742	792	802	50
30	746	800	808	54
50	749	805	816	56

Tabla 6. Temperaturas de los parámetros de interés, a diferentes velocidades de calentamiento, para la aleación $Cu_{55}Hf_{30}Ti_{15}$

$Cu_{55}Hf_{30}Ti_{15}$				
Velocidad de calentamiento (K/min)	T_g (K)	T_x (K)	T_p (K)	ΔT_x (K)
5	724	746	756	22
10	730	756	766	26
20	736	763	775	27
30	742	771	781	29
50	744	776	788	32

Tabla 7. Temperaturas de los parámetros de interés, a diferentes velocidades de calentamiento, para la aleación $Cu_{55}Hf_{25}Ti_{20}$

$Cu_{55}Hf_{25}Ti_{20}$				
Velocidad de calentamiento (K/min)	T_g (K)	T_x (K)	T_p (K)	ΔT_x (K)
5	709	735	743	26
10	715	743	752	28
20	722	751	761	29
30	725	757	767	32
50	728	762	772	34

Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el modelo de Kissinger, separando la ecuación en dos partes, como lo muestra el ejemplo siguiente (para la aleación Cu₅₅Hf₃₅Ti₁₀, a una velocidad de calentamiento de 5 K/min):

$$\ln\left(\frac{(728\text{ K})^2}{5\text{ K/min}}\right) \text{ v.s. } \frac{1000}{(728\text{ K})}$$

Con la finalidad de generar una gráfica lineal, los valores fueron procesados como muestra la Tabla 8, para cada parámetro de interés y para cada aleación.

Tabla 8. Cálculo de puntos para la E_a de T_g, por método gráfico mediante ecuación de Kissinger, para la aleación Cu₅₅Hf₃₅Ti₁₀

Cálculo de E _a de T _g para Cu ₅₅ Hf ₃₅ Ti ₁₀		
Velocidad de calentamiento (K/min)	Ln(T _g ² / β)	1000/T _g (K ⁻¹)
5	11.5711642	1.37362637
10	10.8971559	1.36054422
20	10.2229662	1.34770889
30	9.82825382	1.34048257
50	9.54859851	1.33511348

Los resultados se graficaron siguiendo el modelo de Arrhenius como una regresión lineal, y se calculó la pendiente (Figura 30). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 9.

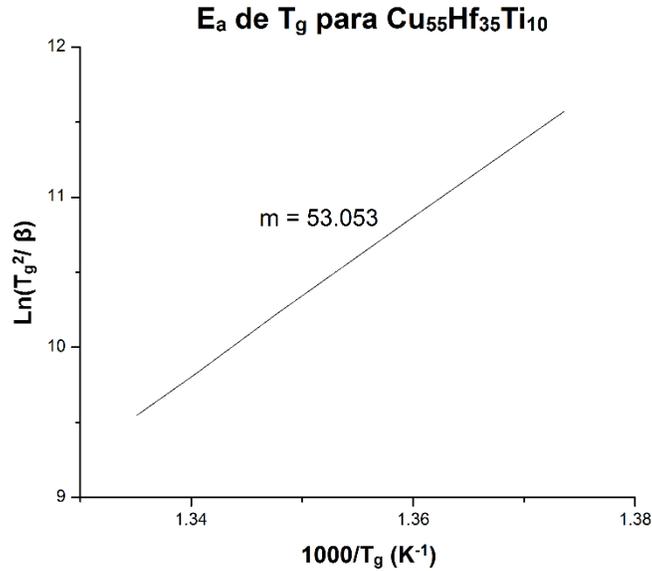


Figura 30. Pendiente de la regresión lineal para el cálculo de la energía de activación para T_g de la aleación metálica vítrea Cu₅₅Hf₃₅Ti₁₀, siguiendo el modelo de Arrhenius

Tabla 9. Pendientes calculadas de las gráficas del método de Kissinger

Parámetro	Cu ₅₅ Hf ₃₅ Ti ₁₀	Cu ₅₅ Hf ₃₀ Ti ₁₅	Cu ₅₅ Hf ₂₅ Ti ₂₀
T _g	53.053	54.943	85.059
T _x	39.282	42.175	54.571
T _p	38.377	40.071	51.773

Posteriormente los valores de la pendiente se multiplicaron por la constante universal de los gases ideales (R), resultando en las energías de activación de cada parámetro como se muestra en la Tabla 10. Estos resultados a su vez pueden apreciarse comparativamente en la Figura 31.

Tabla 10. Energías de activación de cada parámetro, para cada aleación

Aleación	E _g (kJ)	E _x (kJ)	E _p (kJ)
Cu ₅₅ Hf ₃₅ Ti ₁₀	437.424482	325.135598	301.108138
Cu ₅₅ Hf ₃₀ Ti ₁₅	441.082642	326.590548	319.066378
Cu ₅₅ Hf ₂₅ Ti ₂₀	456.796102	350.64295	333.150294

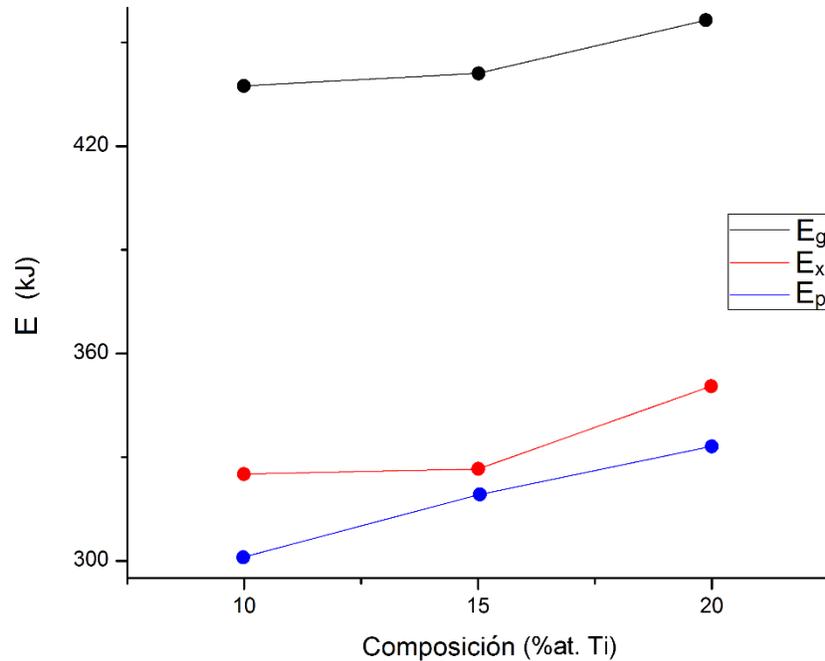


Figura 31. Comparación de las energías de cada parámetro con respecto al %Ti

Aunque los valores de las energías obtenidas expresan los resultados esperados se optó por compararlos con los diámetros críticos obtenidos en experimentos previos [42], tal como se aprecia en la Tabla 11. El incremento en los valores de las energías es proporcional al incremento en la cantidad de titanio aleado, lo que se interpreta de la siguiente forma: la energía requerida para comenzar el fenómeno de cristalización (E_x) es mayor cuanto más titanio se encuentre en aleación, en este rango de composiciones, en otras palabras, la fase vítrea es más estable (en el intervalo 10 a 20 %Ti). El mismo razonamiento se aplica a la energía requerida para que el proceso de cristalización continúe (E_p), es decir, aun cuando la transformación ha comenzado, la estabilidad proporcionada por el titanio opone resistencia a la devitrificación. De igual manera la energía requerida para disminuir la estabilidad de la fase vítrea, llevando al material al estado de líquido subenfriado, aumenta de forma proporcional a la cantidad de titanio, es decir, el incremento de E_g como resultado de incrementar la cantidad de titanio, expresa un aumento en la estabilidad de la fase vítrea de la aleación.

Lo anterior es congruente con el incremento del diámetro crítico, que es sin duda el parámetro de GFA más confiable (por definición) de las aleaciones metálicas vítreas [9, 46].

Por otro lado, utilizar el parámetro ΔT_x obtenido de los resultados experimentales no muestra una relación proporcional con el d_c , tal como muestra la Tabla 12. La aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ presenta el mayor ΔT_x , mientras que $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$ presenta el menor ΔT_x lo cual contraria a los parámetros energéticos. Por lo tanto, ΔT_x no es un indicativo de la estabilidad termodinámica del estado vítreo, para las aleaciones metálicas del sistema Cu-Hf-Ti, ni es un indicativo fiable de la GFA para el mismo sistema, en el intervalo 10 a 20 %at. Ti.

Tabla 11. Comparación de las energías de activación contra el diámetro crítico [42], para cada aleación

Aleación	E_g (kJ)	E_x (kJ)	E_p (kJ)	d_c (mm)
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$	437.424482	325.135598	301.108138	1
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$	441.082642	326.590548	319.066378	2
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$	456.796102	350.64295	333.150294	4

Tabla 12. Comparación de ΔT_x obtenido experimentalmente con el d_c de la ref.[42] para cada aleación

Aleación	ΔT_x a 5 K/min (K)	ΔT_x a 10 K/min (K)	ΔT_x a 20 K/min (K)	ΔT_x a 30 K/min (K)	ΔT_x a 50 K/min (K)	d_c (mm)
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$	45	48	50	54	56	1
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$	22	26	27	29	32	2
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$	26	28	29	32	34	4

6.3.b Análisis isotérmico

Como se mencionó en la metodología se requieren cinco mediciones para tener una confianza aceptable en los valores calculados de las energías, así mismo las temperaturas isotérmicas utilizadas para cada medición deben distar entre sí al menos 5 K, debido a la incertidumbre del equipo, a su vez tales temperaturas deben pertenecer al intervalo ΔT_x de la aleación en turno y distar con los valores extremos de dicho intervalo en al menos 5 K. Por lo tanto, se requiere un intervalo ΔT_x de al menos 30 K.

Como puede apreciarse en la Tabla 4, utilizando una velocidad de calentamiento de 20 K/min se tienen intervalos menores a los requeridos para las aleaciones metálicas vítreas de composición $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$ y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$. Esto es un indicativo negativo para la realización de éste método.

Por lo anterior, poner en práctica el método no mostró resultados satisfactorios, debido a que las isotermas no cuentan con las características necesarias, o estas no se aprecian con suficiente claridad. Las isotermas deben mostrar claramente:

- Tiempo de incubación de la transformación (“meseta”).
- Tiempo al que inicia la transformación.
- Tiempo de término de la transformación.

Para mayor comprensión de la imposibilidad de obtener resultados útiles, para el método seleccionado, la Figura 32 se explica a continuación.

Las isotermas a 735 y 740 K, para la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$, muestran su respectivo pico de cristalización con un inicio definido, pero solo la isoterma a 740 K muestra un final definido en el periodo de tiempo de la medición, es decir, la isoterma a 735 K se prolonga y el final del proceso de cristalización no es claro, además, apenas muestran una “meseta” (tiempo de incubación) antes del pico de cristalización, poniendo en duda la confianza del resultado, pero principalmente del valor calculado mediante el método gráfico que provee el software (*on set*) para medir el inicio del pico, y por lo tanto, estos resultados son apenas útiles para el análisis matemático posterior.

Por otro lado, las isotermas realizadas a 745 y 750 K no muestran una meseta para el tiempo de incubación, es decir, la cristalización comienza antes de estabilizar la temperatura de isoterma, por lo tanto, el área bajo la curva no representa los valores de un proceso completamente isotérmico.

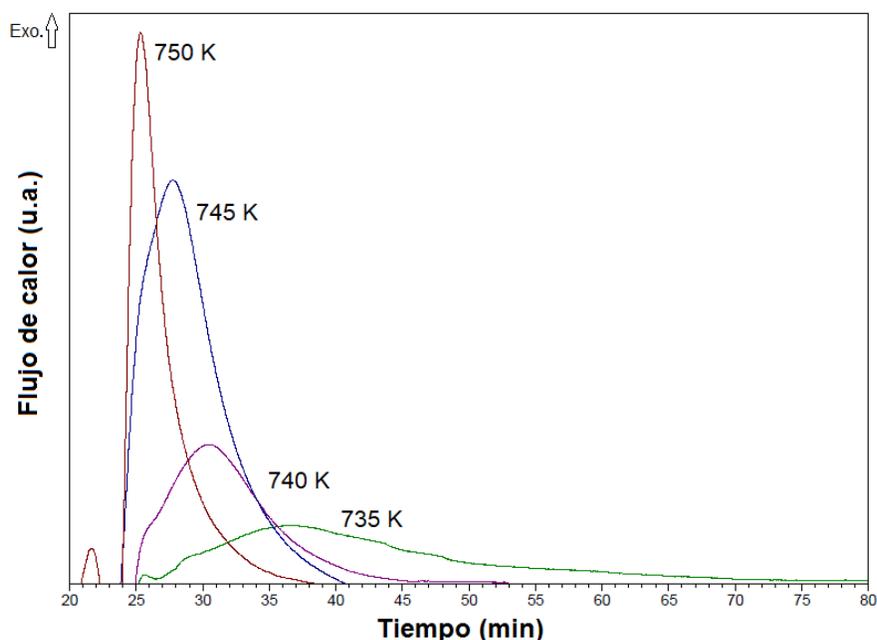


Figura 32. Isotermas de la aleación $Cu_{55}Hf_{30}Ti_{15}$

La imposibilidad de utilizar las últimas dos isotermas es consecuencia de su proximidad a T_g (736 K) y T_x (763 K) respectivamente. La isoterma a 735 K se encuentra por debajo de T_g , por lo que, debido a la cinética implicada en la cristalización, ésta puede requerir tiempos muy prolongados, de hecho, si se realizaran mediciones con isotermas menores los tiempos requeridos para observar el final del pico de cristalización pueden extenderse a días, meses, o años, sin mencionar que, es posible también que el proceso de cristalización no inicie si la temperatura de isoterma es aún más inferior a T_g . Por otro lado, la isoterma a 750 K se encuentra considerablemente cerca de T_x , por lo que la aleación metálica vítrea recibe parte de la energía necesaria para el proceso de cristalización durante el calentamiento para llegar a la temperatura de isoterma, y puede hacer uso de ésta energía antes de la estabilización de la isoterma por parte del equipo, de tal forma que, si se utilizan

temperaturas de isoterma mayores el proceso de cristalización comienza incluso antes de alcanzar la temperatura de isoterma, impidiendo definir el pico de cristalización dentro de una isoterma, estrictamente hablando.

La explicación anterior también es aplicable a los resultados obtenidos de la aleación metálica vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, la cual posee también una región de líquido subenfriado menor a la requerida ($\Delta T_x < 30$ K, para ambas), como consecuencia ambas aleaciones presentaron completo el fenómeno de cristalización, acompañado de un tiempo de incubación, para solo dos temperaturas del análisis isotérmico. Debido al efecto de la cinética, los análisis realizados a temperaturas mayores o menores presentaron una cristalización sin tiempo de incubación, o un tiempo de cristalización demasiado grande, respectivamente. Debido a todo lo anterior no se obtuvieron los cinco puntos mínimos para una confianza aceptable de los resultados y, por lo tanto, no se realizó ningún tratamiento adicional a los resultados.

Es importante explicar también la influencia de la herramienta gráfica “*On set*”, utilizada para estimar los valores de T_g y T_x , pues el valor exacto de los mismos puede ser ligeramente diferente, afectando así las expectativas de ΔT_x , la segunda causa podría asignarse a la incertidumbre del equipo (5 K), afectando también el valor de T_g , así como la temperatura real del proceso isotérmico.

En pocas palabras, la magnitud del intervalo ΔT_x , en conjunto con la incertidumbre del equipo y la incertidumbre del método gráfico (*on set*), influyen negativamente en la obtención de mediciones útiles para las aleaciones $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$ y $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$, insuficientes para el tratamiento matemático planeado.

Además, como se ha mencionado, los resultados del análisis por calentamiento continuo indican que ΔT_x no es un buen parámetro para estimar la GFA de las aleaciones vítreas base cobre, en el sistema Cu-Hf-Ti y, por lo tanto, la presencia de un ΔT_x de magnitud reducida en las aleaciones metálicas vítreas no es indicativo de una mala GFA, sin embargo, sí es un impedimento para el análisis isotérmico como método para calcular las energías involucradas en el proceso de cristalización.

7. CONCLUSIONES

- ❖ El uso del método “*Melt-spinning*” para formar cintas metálicas vítreas es el indicado en las composiciones propuestas. Sin embargo, es extremadamente importante el adecuado control de los distintos parámetros del proceso para obtener cintas totalmente vítreas y de buena calidad. Por otro lado, este método no permite conocer el d_c de las aleaciones, por lo tanto, es necesario utilizar otro método de fabricación de aleaciones vítreas que permita obtener tal información.
- ❖ El incremento en la cantidad de titanio en las aleaciones propuestas, modifica la cinética de cristalización de estas, provocando la formación de nuevas fases en el sistema. Esto se ve reflejado en los picos de cristalización de los termogramas obtenidos.
- ❖ Los valores de las energías de activación de la transición vítrea, y del fenómeno de cristalización, demuestran una tendencia directa con el d_c (relacionado con la GFA) para este sistema Cu-Hf-Ti. Estos valores indican que, a mayor porcentaje de titanio, mayor es la estabilidad térmica del sistema vítreo.
- ❖ El parámetro ΔT_x no presenta una correlación con los valores del d_c , por lo tanto, no es útil para explicar la GFA de las aleaciones vítreas base cobre del sistema Cu-Hf-Ti. Por tal motivo, es necesario el planteamiento de otros parámetros que puedan explicar la GFA de las aleaciones propuestas.

8. PERSPECTIVAS

Se desconocen las fases y estructuras formadas durante la cristalización de las aleaciones estudiadas, por lo que se propone realizar los análisis adecuados para su identificación, con la finalidad de conocer y comprender mejor la naturaleza de las aleaciones vítreas base cobre.

9. REFERENCIAS

1. Smith W.F. (1999). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales 3th ed.* México: Mc. Graw Hill. pp.53-62, 93-108.
2. Askeland D.R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3th ed.* México: International Thomson Editoriales. pp.37-97
3. Cano M.F. (2012) *Materiales Metálicos.* Mayo 31, 2017. Sitio web: <https://mafercan94.wordpress.com/materiales-metalicos/>.
4. Klement W. & Duwez P. (1960) *Non-crystalline structure in solidified gold silicon alloys.* Nature, 187, pp.869-870.
5. Duwez P. (1979). *Metallic glasses - a new class of materials: their scientific and industrial importance.* Proc. Indian Acad. Sci., C 2(1), pp.117-132.
6. Miracle D.B. (2004). *A structural model for metallic glasses.* Nature Materials, 3, pp.697-702.
7. Ericson J.E. & Mackenzie J.D. (1975) *Chemical and physical properties of obsidian: a naturally occurring glass.* Journal of Non-Crystalline Solids, 17(1), pp.129-142.
8. Miracle D.B. (2006) *The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses.* Acta Materialia, 54, pp.4317-4336.
9. Suryanarayana C. (2011). *Bulk Metallic Glasses, U.S.A.:* ed. C. Press., pp.1-89, 187-245.
10. Duwez P. (1981). *Metallic Glasses-historical background.* Glassy metals, 46, pp.19-23.
11. Turnbull D. (1969). *Under what conditions can a glass be formed.* Contemporary Physics, 10, pp.473-488.
12. Turnbull D. (1961). *The liquid state and the liquid-solid transition.* Transactions TMS-AIME, 221, pp.422-439.
13. Suryanarayana C. (1980). *Liquid-quenched metal-metal glasses.* Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A 28, pp.143-154.
14. Chen H.S. (1969). *Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses.* Acta Materialia, 17, pp.1021-1031.

15. Mukherjee S., Zhou Z., & Johnson W.L. (2004). *Viscosity and specific volume of bulk metallic glass-forming alloys and their correlation with glass forming ability*. Acta Materialia, 52, pp.3689-3695.
16. Egami T. (2006). *Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory*. Intermetallics, 14, pp.882-887.
17. Busch R. & Johnson W.L. (1998). *Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass forming alloy*. Acta Materialia, 46(13), pp.4725-4732.
18. Johnson W.L. (1986). *Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials*. Prog. Mater. Sci., 30, pp.81-134.
19. Inoue A. (1998). *Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics*. Materials Science Foundations Uetikon-Zürich, Switzerland: Trans Tech Publications, Vol. 4.
20. Senkov. (2001). *Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys*. Materials Research Bulletin, 36, pp.2183–2198.
21. Egami T. (1996). *The atomic structure of aluminum based metallic glasses and universal criterion for glass formation*. J. Non-Cryst. Solids, pp.205–207, 575–582.
22. Hume W. & Rudman P. (1967). *Factors affecting the stability of metallic phases, in Phase Stability in Metals and Alloys*. U.S.A.: N.Y. McGraw-Hill. pp.3-23.
23. Carter C.B. (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*, U.S.A.: S.V.N.Y. Inc. pp.740.
24. Anantharaman T.R. (1984). *Metallic Glasses, Production, Properties and Applications*. U.S.A.: T.T. Publications.
25. Moya A. (2009). *Vidrios Metálicos y aleaciones Nanocristalinas: Nuevos Materiales de Estructura Avanzada*. Cuadernos de la Facultad, 4, pp.9-21.
26. Tanaka H. (2003). *Relation between thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids*. Phys. Rev. Lett, 90(5), pp.055701.
27. González S. & Todd I. (2009). *Influence of minor alloying additions on the glass-forming ability of Mg-Ni-La bulk metallic glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 484, pp.612-618.

28. Weinberg M.C. (1996). *Glass-formation and crystallization kinetics*. Thermochemica Acta, 280, pp.63-71.
29. Netto L.F. (2011). *Arco voltaico - Soldaduras*. Mayo 28, 2017, Sitio web: http://www.feiradeciencias.com.br/sala12/12_12.asp.
30. Furnaces M.R. (2017) *Arc melting furnaces*. Mayo 30, 2017, Sitio web: <http://mrf-furnaces.com/products/arc-melting-furnaces/>.
31. indeedItdoes. (2013). *Vacumm Arc Melting – 6000 °F Furnace*. Mayo 30, 2017, Sitio web: <https://www.youtube.com/watch?v=bH8kkxZqzhE>.
32. Anónimo. (2016). *Melt spinning*. Mayo 30, 2017. Sitio web: https://es.wikipedia.org/wiki/Melt_spinning.
33. Budhani R.C. & Chopra K.L. (1981). *Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses*. Bull. Mater. Sci., 4(5), pp.549-561.
34. Cullity B.D. (1956). *Elements of x-ray diffraction*. U.S.A.: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. pp.12-30.
35. Téllez A.M. (2009). *La Mecánica Cuántica*. Mayo 30, 2017. Sitio web: <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.mx/2009/08/la-espectroscopia-de-rayos-x.html>
36. Wang Y., Kikegawa T. & Lathe C. (2005). *Amorphouslike diffraction pattern in solid metallic titanium*. Phys. Rev. Lett. 95, pp.155501-1-155501-4.
37. Shujie P., Katsuhiko A. & Inoue A. (2001). *New Fe-Cr-Mo-(Nb, Ta)-C-B glassy alloys with high Glass Forming Ability and Good Corrosion Resistance*. Material Transactions, 42(2), pp.376-379.
38. Sanjay K. & Shankar V. (2004). *Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements*. Acta Materialia, 51, pp.59-63.
39. Suriñach S., Bordas S. & Clavaguera N. (1992). *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 31(1), pp.11-17.
40. Lund D.B. (1983). *Applications of differential scanning calorimetry in foods*. Physical properties of foods, pp.125-155.

41. Qiao J.C. (2011). *Crystallization kinetics in Cu₄₆Zr₄₅Al₂Y₂ bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 357, pp.2590-2594.
42. Figueroa I. A., Plummer J. D. & Novelo P. O. (2012). *A detailed study of metallic glass formation in copper-hafnium-titanium alloys*. Acta Metall., 25(6), pp.409-419.
43. Kissinger, H.E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. Anal. Chem., 1957. 29: p.1702-1706.
44. Lozada F. O., Figueroa I. A. & Lara G. A. (2017). *Crystallization kinetics of Cu₅₅Hf₄₅ glassy alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 460, pp.1-5.
45. Figueroa I. A. & Todd I. (2007). *Formation of Cu-Hf-Ti bulk metallic glasses*. Journal of alloys and compounds, 434, pp.164-166.
46. Egami T. (1997). *Universal criterion for metallic glass formation*. Mater. Sci. Eng. A, 226, pp.261-267.
47. Elkan S. (2009). *Los vidrios metálicos y su aplicación en la aeronáutica*. España. Esc. Pol. Súp. Castelldefels, pp.45-49.
48. Telford M. (2004). *The case for bulk metallic glass*. Materials Today, 7(3), pp.36-43.
49. Axinte E. (2012). *Metallic glasses from "alchemy" to pure science: Present and future of design, procesing and applications of glassy metals*. Materials and Design, 35, pp.518-556.
50. Hsiung H., Miao H. & Wei Z. (2014). *Enhancing the bio-corrosion resistance of Ni-free ZrCuFeAl bulk metallic glass through nitrogen plasma immersion ion implantation*. Journal of Alloys and Compounds, 615, pp.660-665.
51. Li Q., Liu S. & Wang X. (2017). *Mechanical and corrosion properties of Ti-Ni-Cu-Zr metallic glass matrix composites*. Journal of Alloys and Compounds, 727, pp.1344-1350.
52. Cheng Y. & Ma E. (2011). *Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses*. Progress in Materials Science, 56, pp.444-453.
53. Ramasamy P., Stoica M. & Bera S. (2017). *Effect of replacing Nb with (Mo and Zr) on glass forming ability, magnetic and mechanical properties of FeCoBSiNb bulk metallic glass*. Journal of Alloys and Compounds, 707, pp.78-81.

54. Lintao D., Haishun L. & Long H. (2014). *Effects of Cu substitution for Fe on the glass-forming ability and softmagnetic properties for Fe-based bulk metallic glasses*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 358, pp.23-26.
55. Anónimo. (2011). *Magnetismo: Pérdidas magnéticas*. Septiembre 21, 2017, Sitio Web: http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_perdidas_magneticas.htm

10. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

El desarrollo experimental y los resultados obtenidos del presente trabajo dieron como resultado la siguiente producción científica:

- Asistencia al XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017)
- Presentación de un póster de investigación científica en el XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017)

Asistencia al XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017)

**XXVI INTERNATIONAL
MATERIALS RESEARCH
CONGRESS (IMRC 2017)**

August 20-25, 2017 • Cancun, Mexico



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Andrés Alejandro López Ramos

in the XXVI International Materials Research Congress

Claudia Gutiérrez-Wing
PRESIDENT (2017-2018)



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



MRS MATERIALS RESEARCH SOCIETY®
Advancing materials. Improving the quality of life.

Presentación de un poster de investigación científica en el XXVI International
Materials Research Congress (IMRC 2017)



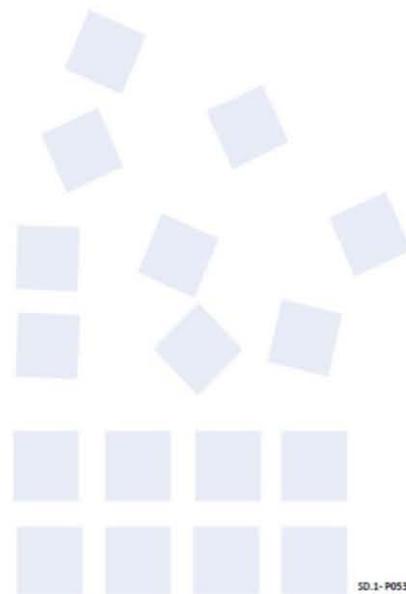
August 2017

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Andrés Alejandro López Ramos, Octavio Lozada Flores, Carlos Flores Morales, Ignacio Alejandro Figueroa Vargas* presented the contribution: **INFLUENCE OF TI ON THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF Cu-Hf-Ti GLASSY ALLOYS**, in the Advanced Structural Materials: Synthesis, Mechanics, Properties and Applications Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017.

Sincerely,

Claudia Gutiérrez-Wing
President



SD.1-P053