



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***Identificación de fases después de
cristalización de una aleación vítrea $Cu_{55}Hf_{45}$
con microadiciones de Silicio***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

RICARDO LUIS ROMALES MAGAÑA

DIRECTOR DE TESIS

DR. OCTAVIO LOZADA FLORES





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 I. BALBINA OJEDA RAMIREZ

VOCAL: Dr. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS

SECRETARIO: Dr. OCTAVIO LOZADA FLORES

1er. SUPLENTE: M. EN I. JOSE ALFREDO DELGADO ALVAREZ

2° SUPLENTE: I.Q.M. ITZEL REYES CHAPARRO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. OCTAVIO LOZADA FLORES

SUSTENTANTE:

RICARDO LUIS ROMALES MAGAÑA

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico otorgado por la UNAM-DGAPA-PAPIIT, No. IN101016 que financió este proyecto.

ÍNDICE

JURADO ASIGNADO	1
AGRADECIMIENTOS	2
ÍNDICE	3
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	7
GLOSARIO	8
1. RESUMEN	9
2. MARCO TEÓRICO.....	11
2.1. Vidrios metálicos	11
2.1.1. Definición de vidrio metálico	11
2.1.2. Formación vítrea	13
2.1.3. Temperatura de transición vítrea	14
2.1.4. Efecto de elementos aleantes	17
2.1.5. Cristalización de vidrios metálicos	20
2.2. Métodos experimentales	21
2.2.1. Horno de arco eléctrico (HAE).....	21
2.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)	23
2.2.3. Proceso “Melt-Spinning”	25
2.2.4. Difracción de Rayos-X (DRX) y Ley de Bragg	26
2.2.5. Muflas para tratamientos térmicos	29
2.3. Caracterización de aleaciones vítreas por DRX	30
2.4. Caracterización de aleaciones vítreas por MET	31
3. HIPÓTESIS	32
4. OBJETIVOS	33
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
5.1. Preparación de elementos para obtención de lingotes	34
5.2. Preparación de lingotes para obtención de cintas vítreas	39
5.3. Prueba de vitrificación de cintas por DRX	41
5.4. Preparación de cintas cristalinas para MET	43

5.5. Análisis térmico por CDB	44
5.6. Tratamiento térmico de cristalización de cintas vítreas	46
5.7. Preparación de cintas cristalinas para análisis por DRX	48
6. RESULTADOS Y ANALISIS	49
6.1. Obtención de lingotes	49
6.2. Obtención de cintas vítreas	49
6.3. Prueba de vitrificación de cintas por DRX	51
6.4. Análisis de cintas vítreas por MET	53
6.5. Análisis térmico mediante CDB	54
6.6. Tratamiento térmico de cristalización	59
6.7. Identificación de fases por DRX	60
7. CONCLUSIONES.....	63
8. PERSPECTIVAS.....	64
9. REFERENCIAS.....	65
10. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Arreglo atómico de un sólido cristalino. b) Arreglo de un sólido “amorfo” [4]	11
Figura 2. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras, a) representación de la celda unitaria con el modelo de esferas rígidas, b) representación de la celda unitaria con el modelo de esferas reducidas, c) acomodo de la celda unitaria representando la estructura cristalina [6]	12
Figura 3. Termograma. La cristalización está indicada por una gran exotermia (primer pico), en él se puede identificar parámetros como, temperatura de cristalización, T_g , temperatura de inicio de la cristalización, T_x o la temperatura de <i>solidus</i> , T_m	15
Figura 4. Diámetros atómicos de los elementos que constituyen los vidrios metálicos a granel. [14]	17
Figura 5. Termogramas por CDB (rango de calentamiento de 0.33 K/s) de una aleación V101 y modificada con tres cantidades diferentes de silicio (V102) [23]	19
Figura 6. Esquema representativo de las partes de un HAE [26]	21
Figura 7. Esquema de la técnica de fundición por arco eléctrico para producir aleaciones vítreas metálicas [29]	22
Figura 8. Partes de la cámara interna de un calorímetro diferencial de barrido	24
Figura 9. Esquema que representa el funcionamiento de un horno de tipo “Melt-Spinning” [32]	25
Figura 10. Modelo que explica la Ley de Bragg cuando un haz de rayos-X es difractado [33]	27
Figura 11. Difractogramas por DRX de: a) Aleación vítrea binaria Cu-Y, b) la misma aleación después de un tratamiento térmico de cristalización en una disolución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M a 333 K por 90 min [36]	28
Figura 12. Ejemplos de Hornos tipo mufla utilizados comúnmente para tratamientos térmicos. a) Modelo FB1410M-33, Marca Thermo Scientific Thermolyne. b) Modelo F47954, Marca Thermo Scientific Thermolyne [39]	30
Figura 13. Balanza analítica Velab, modelo VE-300	36
Figura 14. Elementos en estado puro utilizados para la fabricación de lingotes	37
Figura 15. a) Vista completa del HAE Edmund Bühler, modelo MAM-1. b) Acercamiento a la cámara interna del horno	38
Figura 16. Imagen completa del horno “Melt-Spinning” utilizado durante la experimentación	39

Figura 17. Crisol de cuarzo ensamblado en la cámara interna del “Melt-Spinning” para la fusión. El lingote se encuentra en la parte inferior del crisol y a la altura de la bobina de cobre	40
Figura 18. Cintas vítreas obtenidas por el “Melt Spinning”, y etiquetadas en bolsas	41
Figura 19. Difractómetro de rayos-X utilizado para la experimentación	42
Figura 20. Portamuestras con la cinta vítrea preparada para análisis por (DRX)	43
Figura 21. Cámara interna del horno de CDB. En la parte central se encuentran los dos crisoles de alúmina sujetos a dos termopares	45
Figura 22. Dispositivo utilizado para encapsular cintas	47
Figura 23. Horno marca Bentrup, modelo TC 40, vista externa (imagen derecha), vista interna (imagen izquierda). Utilizado para el tratamiento térmico de las cintas vítreas	48
Figura 24. Aleaciones vítreas obtenidas en forma de cintas por el método de fusión “Melt-Spinning”	50
Figura 25. Patrones de DRX de las cintas obtenidas por el método “Melt-Spinning”	51
Figura 26. Imagen del patrón vítreo de la aleación $Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$ mediante MET	53
Figura 27. Termograma de la aleación $Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$ obtenido por CDB, la temperatura comprende de 300 a 1500 K	54
Figura 28. Termograma de la aleación $Cu_{54}Hf_{45}Si_1$ obtenido por CDB, la temperatura comprende de 300 a 1500 K	55
Figura 29. Termograma de la aleación $Cu_{53}Hf_{45}Si_2$ obtenido por CDB, la temperatura comprende de 300 a 1500 K	55
Figura 30. Termograma obtenido por CDB de las tres aleaciones trabajadas. La temperatura comprende de 300 a 1500 K	57
Figura 31. Cintas cristalizadas posteriores al tratamiento térmico	59
Figura 32. a) Patrones de difracción superpuestos de las cintas estudiadas, después de haber sido sometidas a un tratamiento térmico de cristalización, b) Enfoque de la fase HfCuSi, c) Enfoque de la fase $Cu_{10}Hf_7$, d) Enfoque de la fase HfSi	61

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Distancias vecinas más próximas (r) y números de coordinación (N) de los diferentes pares atómicos en una aleación $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ [22]	18
Tabla 2. Peso teórico de cada elemento que fue calculado mediante balances estequiométricos para 5 g de aleación	35
Tabla 3. Peso real de cada elemento obtenido en la balanza para la fabricación de los lingotes ...	36
Tabla 4. Parámetros térmicos obtenidos de los termogramas para cada aleación	57

GLOSARIO.

- GEnergía libre de Gibbs.
- HEntalpía.
- SEntropía.
- T_gTemperatura de transición vítrea.
- T_pTemperatura en el pico de cristalización.
- T_xTemperatura de cristalización.
- ΔT_xRegión de líquido súper-enfriado.
- T_mTemperatura de fusión o *solidus*.
- T_lTemperatura de *liquidus*.
- d_cDiámetro crítico.
- CFV.....Capacidad para formar estructura vítrea.
- HAE.....Horno de arco eléctrico.
- CDB.....Calorimetría Diferencial de Barrido.
- DRX.....Difracción de Rayos X.
- MET.....Microscopía electrónica de transmisión.
- μmMicrómetros.

1. RESUMEN.

Los vidrios metálicos son materiales que presentan una falta de orden de largo alcance en su estructura cristalina. Diversos estudios han sido realizados en aleaciones vítreas base cobre y se ha observado que, al modificar el porcentaje de silicio en dichas aleaciones (en forma de microadiciones), se produce una variación en el tamaño del diámetro crítico, d_c (máximo diámetro obtenido donde la estructura es totalmente vítrea). En busca de una posible explicación a dicho comportamiento, se espera que al agregar silicio en porcentajes de 0.5, 1.0 y 2.0 % en una aleación $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$ se modifiquen los valores de d_c . Adicionalmente se plantea que, después del fenómeno de cristalización, las fases que se formen puedan explicar dicho comportamiento.

En el presente trabajo, se analizaron cintas metálicas vítreas base cobre obtenidas mediante la siguiente relación: $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$, (donde $x= 0.5, 1.0$ y 2.0 % at.). Se realizaron los cálculos necesarios para producir lingotes de cinco gramos de cada aleación y la fusión de estos se llevó a cabo en un horno de arco eléctrico, HAE. A partir de los lingotes obtenidos, se fabricaron cintas metálicas vítreas mediante el proceso de "*Melt-Spinning*". Para analizar la estructura vítrea obtenida, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X, DRX. A continuación, las cintas obtenidas se caracterizaron térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido, CDB, esto se realizó mediante calentamiento continuo. Posteriormente las cintas vítreas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico para provocar el fenómeno de cristalización. Finalmente, las cintas cristalizadas fueron caracterizadas por DRX para la identificación de fases, las cuales fueron tres: HfCuSi , $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ y HfSi .

Summary.

The metallic glasses are materials that present a lack of long-range order in their crystalline structure. Several studies have been carried out on copper-based vitreous alloys and it has been observed that, by modifying the percentage of silicon in this alloys (in the form of microadditions), a variation in the size of the critical diameter d_c (maximum diameter obtained where the structure is totally vitreous), occurs. In search of a possible explanation for this behavior, it is expected that, by adding silicon in percentages of 0.5, 1.0 and 2.0% in a Cu_{55-x}Hf₄₅Si_x alloy, the values of d_c are modified. Additionally it is proposed that, after the phenomenon of crystallization, the phases that are formed can be explained with that behavior.

In the present work, copper-based vitreous metal ribbons obtained by means of the following relationship were analyzed: Cu_{55-x}Hf₄₅Si_x, (where x = 0.5, 1.0 and 2.0% at.). The necessary calculations were made to produce ingots of five grams of each alloy and the fusion of these was carried out in an electric arc furnace. From the obtained ingots, vitreous metallic tapes were manufactured by means of the "Melt-Spinning" process. To analyze the obtained vitreous structure, the technique of X-ray diffraction, XRD, was used. Then, the obtained tapes were thermally characterized by differential scanning calorimetry, DSC, this was done by continuous heating. Subsequently, the obtained vitreous tapes were subjected to a thermal treatment to cause the crystallization phenomenon. Again, the crystallized ribbons were characterized by XRD for the identification of phases, which were three: HfCuSi, Cu₁₀Hf₇ and HfSi.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Vidrios metálicos.

2.1.1. Definición de vidrio metálico.

En cualquier sólido, el acomodo atómico regular, ordenado y repetido en las tres dimensiones conduce a la formación de estructuras conocidas como cristales, en los que es posible distinguir un patrón geométrico básico (celda unitaria), que se repite de manera tridimensional. Sin embargo, cuando la disposición regular de los átomos, es decir, la periodicidad está ausente, se considera de carácter "no cristalino", es decir, estos materiales no poseen cristalinidad (figura 1). "Amorfo" y "vidrio" son los otros términos normalmente usados para describir tal disposición de átomos.

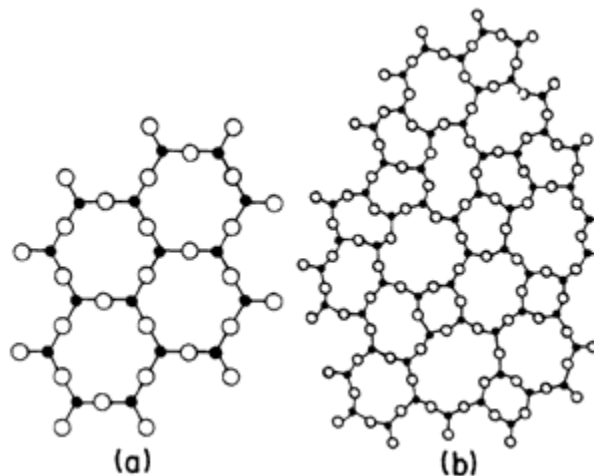


Figura 1. (a) Arreglo atómico de un sólido cristalino. (b) Arreglo de un sólido "amorfo" [1].

Los materiales metálicos se consideran tradicionalmente de naturaleza cristalina, poseen simetría traslacional, es decir, sus átomos constituyentes están dispuestos de manera periódica en tres dimensiones (figura 2c), con la advertencia de que no es necesario que la periodicidad sea la misma en las tres direcciones. En otras palabras, si conocemos las coordenadas de un átomo en el cristal, el tamaño y la forma de la celda unitaria (es decir, la periodicidad en las tres direcciones), entonces es posible predecir la posición de otros átomos (figura 2a y 2b) [2].

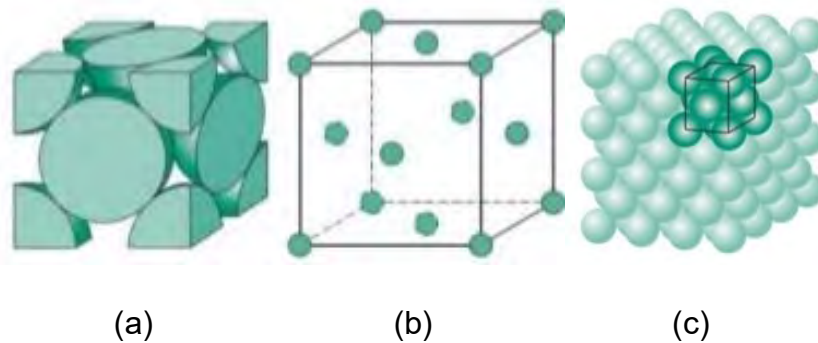


Figura 2. Estructura cristalina cubica centrada en las caras, a) representación de la celda unitaria con el modelo de esferas rígidas, b) representación de la celda unitaria con el modelo de esferas reducidas, c) acomodo de la celda unitaria representando la estructura cristalina [3].

Sin embargo, en 1960 se produjo una revolución en el concepto de metales cuando Pol Duwez, sintetizó una aleación Au-25Si en estado vítreo, solidificando rápidamente el líquido a velocidades cercanas a 1×10^6 K/s. Estas altas velocidades de solidificación se obtuvieron propulsando una pequeña gota de la aleación líquida tangencialmente sobre un sustrato altamente conductor, tal como el cobre, para permitir que el líquido se extendiera en forma de una hoja delgada sobre la superficie [4].

Las investigaciones sobre otras aleaciones rápidamente solidificadas a partir del estado líquido han confirmado inequívocamente que estas aleaciones son verdaderamente amorfas y carecen de cristalinidad, lo cual no es típico de materiales metálicos. Dado que estos materiales amorfos se basan en metales, se denominaron metales vítreos o vidrios metálicos [5].

A lo largo de muchas investigaciones, han encontrado un gran número de parámetros que tienen una gran influencia en las aleaciones para formar estructuras vítreas, tales como:

- Viscosidad de la aleación en estado líquido.
- La velocidad de enfriamiento.
- La influencia de agentes nucleantes en el seno del metal líquido.
- Elementos aleantes.

Así mismo, desde el primer descubrimiento de un vidrio metálico en 1960, cientos de aleaciones de diferentes composiciones se han preparado como vidrios metálicos hasta el momento [6, 7].

2.1.2. Formación vítrea.

Una de las preguntas centrales en el campo de los vidrios metálicos, es averiguar en qué composiciones se forman los vidrios metálicos. Se sabe desde hace mucho tiempo que el calor de la formación y la diferencia de tamaño atómico son los parámetros clave para la formación del vidrio, un inverso de la regla de Hume-Rothery para la estabilidad de la solución sólida. El grupo de investigación de la Universidad de Tohoku en Sendai, Japón, descubrió una gran cantidad de composiciones de vidrios metálicos [8-10]. Las reglas empíricas que utilizaron fueron:

1. La aleación debe contener al menos tres componentes. La formación del vidrio metálico se vuelve más fácil con el aumento del número de componentes en el sistema de aleación.
2. Debe existir una diferencia de tamaño atómico significativo entre los elementos que componen a la aleación. Se sugiere que las diferencias de deben estar por encima del 12% entre ellos.

3. Debe haber un calor negativo de mezclado entre el componente (principal) y los elementos en el sistema de aleación.

Los principios 1 y 2 están relacionados con el criterio de composición y representan la necesidad de desestabilizar la solución sólida para formar un vidrio, siempre y cuando el líquido sea enfriado lo suficientemente rápido para no permitir la difusión. El tercer criterio es esencial para la mezcla de átomos (la aleación se produce) y para la formación de una fase vítrea homogénea.

Cuando se considera la cuestión de la formabilidad del vidrio, muchos tienden a pensar en la estabilidad de un vidrio. Sin embargo, la mayoría de las veces, la estabilidad del vidrio es una consecuencia de la inestabilidad de un cristal [11].

A pesar de que los tres criterios antes mencionados han sido aplicados con éxito, se han observado algunas excepciones aparentes en algunos sistemas de aleación. Por ejemplo, hay sistemas binarios en donde la formación de estructura vítrea se ve favorecida tal es el ejemplo de las aleaciones Ca-Al [12] y Cu-Hf [13]. Además, el calor de mezclado negativo no necesariamente debe ser considerado. Aleaciones como $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ [14] y $\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{24}\text{Be}_{40}$ [15], son ejemplos de que este criterio es incierto.

2.1.3. Temperatura de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea, T_g , es la temperatura a la cual el líquido superenfriado se convierte en vidrio sólido. Con el aumento de la temperatura, el vidrio continúa en estado vítreo hasta T_g , cuya presencia se identifica por un cambio en la pendiente de la línea de base (figura 3). Un aumento en la capacidad de calor se observa en T_g . Aunque la cristalización no se produce por debajo de este parámetro, el vidrio enfriado sufre una relajación estructural.

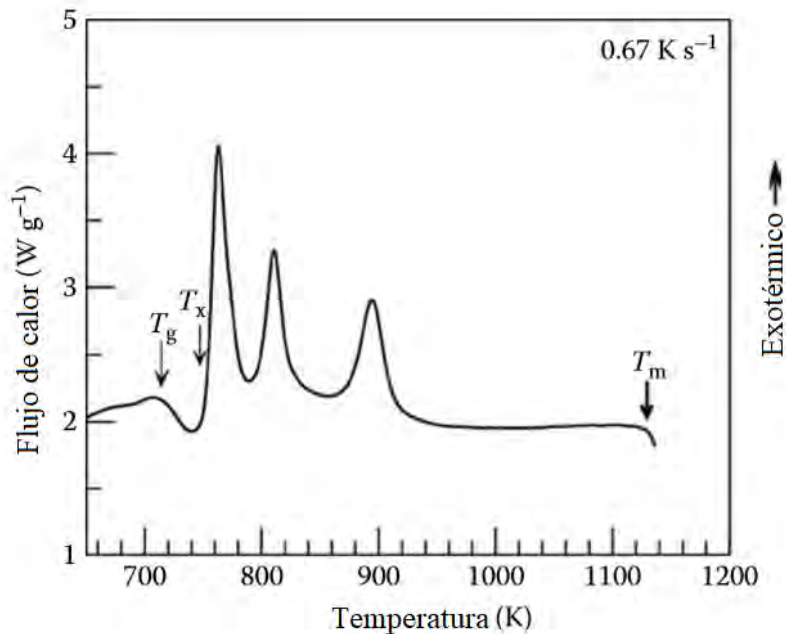


Figura 3. Termograma. La cristalización está indicada por una gran exotermia (primer pico), en él se puede identificar parámetros como, temperatura de cristalización, T_g , temperatura de inicio de la cristalización, T_x o la temperatura de solidus, T_m .

En otras palabras, no existe un valor único de T_g para un material dado (a diferencia de la temperatura de fusión que se define termodinámicamente y, por lo tanto, es fija), pero es un parámetro cinético.

El valor de T_g se puede modificar de muchas maneras, por ejemplo se encuentran los siguientes parámetros:

- La velocidad de enfriamiento impuesta.
- La magnitud del subenfriamiento.
- Viscosidad inicial del líquido.
- Agentes aleantes y/o nucleantes.

La estructura del vidrio también depende del grado en que se haya producido la relajación estructural durante el calentamiento posterior a temperaturas más altas, pero por debajo de la temperatura de cristalización, T_x . Cuanto mayor es la relajación estructural, más se acerca hacia un vidrio "verdadero"[16].

Los metales cristalinos tienen una unión atómica más fuerte y, por lo tanto, la entalpía más baja, H . En consecuencia, los sólidos son las fases más estables a bajas temperaturas. Por otro lado, la frecuencia de vibración atómica se incrementa al aumentar la temperatura y, en consecuencia, la entropía, S es alta a temperaturas elevadas. Como resultado, el producto de temperatura y entropía aumenta y, por lo tanto, el valor del término, $-TS$, domina a temperaturas más altas. Por lo tanto, las fases con más libertad de movimiento atómico, es decir, líquidos y gases, se vuelven más estables a temperaturas elevadas [17].

Usando los conceptos anteriores, se puede afirmar que un vidrio se vuelve más "estable" cuando la energía libre de la fase vítrea es menor que la del fase o fases cristalinas competitivas. En otras palabras, el cambio en la energía libre, $\Delta G (= G_{\text{vidrio}} - G_{\text{cristal}})$ se vuelve negativo. Expresado matemáticamente:

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

Dónde:

- El símbolo Δ representa el cambio en estas cantidades, entre los estados final e inicial
- H_f y S_f representan la entalpía de fusión y la entropía de fusión, respectivamente

El sistema se vuelve estable cuando el valor de G es muy bajo, o ΔG es negativo. Se puede obtener un valor negativo de ΔG disminuyendo el valor de ΔH_f o aumentando el valor de ΔS_f , o ambos [18].

2.1.4. Efecto de elementos aleantes.

El segundo criterio mencionado anteriormente en las reglas empíricas, está relacionado con los aspectos de la formación del vidrio. Se mencionó que los átomos constituyentes en una aleación vítrea, deberían exhibir una diferencia significativa en sus tamaños atómicos, sin pasar del 12%. Los tamaños de los átomos en la tabla periódica se pueden clasificar en tres grupos: grande, mediano y pequeño como se muestra en la Figura 4.

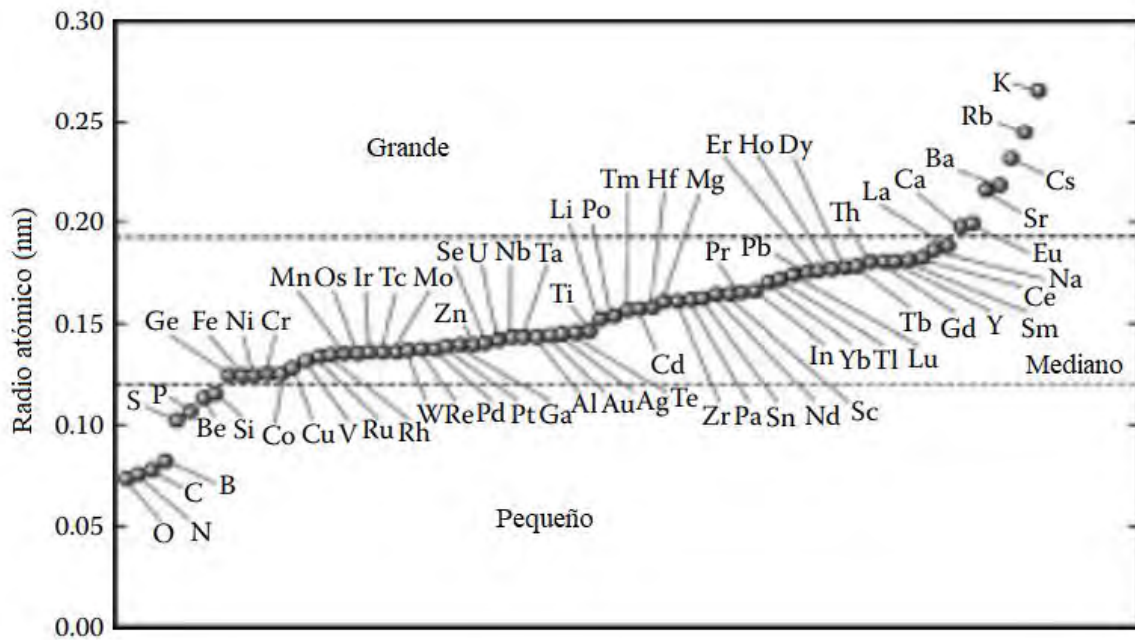


Figura 4. Diámetros atómicos de los elementos que constituyen los vidrios metálicos a granel [11].

Se espera que la combinación de las diferencias en los tamaños de los átomos constitutivos, y el calor negativo de la mezcla, produzca un empaquetamiento eficiente y en consecuencia, aumente la densidad del empaquetamiento aleatorio de los átomos en el estado líquido superenfriado. Esto a su vez, conduce a un aumento de la energía interfacial líquido-sólido, y a la disminución de la difusividad

atómica, ambas contribuyen a una mejor formación del vidrio. La formación de un mayor grado de estructuras densas empaquetadas al azar en los vidrios metálicos han sido bien documentadas en la literatura, a través de estudios de DRX, en varias aleaciones vítreas base Zr, La y Mg. La Tabla 1 resume las distancias interatómicas y los números de coordinación de los diferentes pares atómicos para una aleación $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ [11].

Tabla 1. Distancias vecinas más próximas (r) y números de coordinación (N) de los diferentes pares atómicos en una aleación $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ [19].

Condición		r_1 (nm)	N_{Zr-Ni}	r_2 (nm)	N_{Zr-Zr}	N_{Zr-Al}
Vítrea	a	0.267 ± 0.002	2.3 ± 0.2	0.317 ± 0.002	10.3 ± 0.7	-0.1 ± 0.9
	b	0.267 ± 0.002	2.1 ± 0.2	-	-	-
	c	0.269 ± 0.002	2.3 ± 0.2	-	-	-
Cristalina	a	0.268 ± 0.002	3.0 ± 0.2	0.322 ± 0.002	8.2 ± 0.7	0.8 ± 0.9
	b	0.267 ± 0.002	3.0 ± 0.2	-	-	-
	c	0.273 ± 0.002	2.3 ± 0.2	-	-	-

Los formadores de vidrio son excelentes aleantes para materiales compuestos debido a sus bajas temperaturas de fusión y de transición vítrea. Este último parámetro, ayuda a reducir las tensiones térmicas diferenciales, que se desarrollan entre el refuerzo y la matriz durante el enfriamiento.

Las bajas temperaturas de fusión de los formadores de vidrio dan como resultado interacciones químicas lentas entre las partículas de refuerzo y el líquido durante el procesamiento. Sin embargo, la disolución o reacción de una cierta cantidad de la fase de refuerzo con la matriz de vidrio metálico todavía debe tenerse en cuenta, ya que estas reacciones interfaciales y la disolución del refuerzo en la masa fundida pueden ser responsables de la degradación de la capacidad para formar estructura

vítrea, CFV, de la matriz, por ejemplo, al mover la composición del líquido fuera del intervalo óptimo de formación de vidrio.

Para solucionar el caso mencionado anteriormente, se puede recurrir a elementos como el silicio, este es eficaz para facilitar la formación de vidrio para aleaciones basadas en elementos refractarios, como las aleaciones de Cu, Fe y Ni. Así también mejora la CFV de la matriz mediante la interdifusión entre el refuerzo y la matriz de vidrio metálico, ya que amplía la región del líquido sobreenfriado, ΔT_x , desplazando el comportamiento las curvas a la izquierda (figura 5) [20].

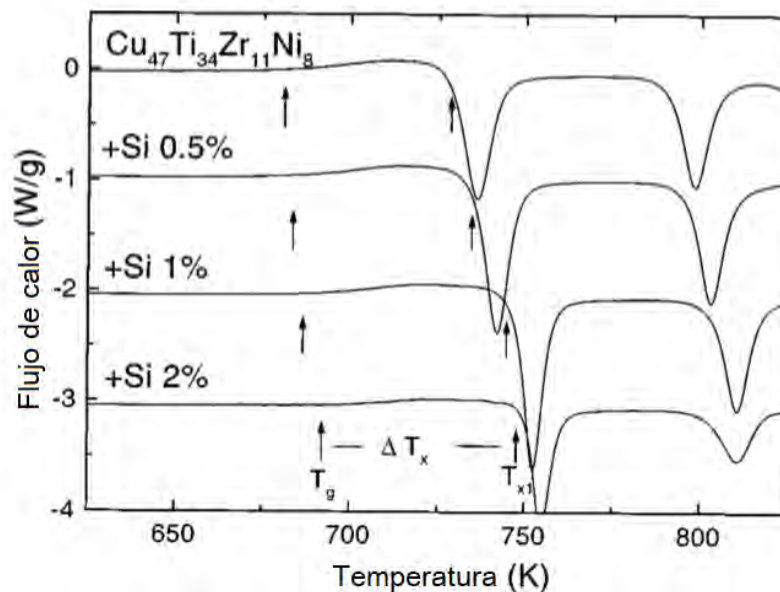


Figura 5. Termogramas por CDB (rango de calentamiento de 0.33 K/s) de una aleación V101 y modificada con tres cantidades diferentes de silicio (V102) [21].

Sin embargo, un exceso de aleantes de átomos pequeños como el silicio, puede disminuir su CFV. Este deterioro puede atribuirse a dos causas:

1. Las adiciones excesivas estimulan la formación de una nueva fase cristalina competidora más estable. Por ejemplo, la adición de 1% C en la aleación

$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ aumentó de manera drástica su formación vítrea, mientras que la adición por arriba del 2% C indujo la formación de nuevas fases cristalinas competidoras estables (por ejemplo la formación de carburos de zirconio), degradando así la formación vítrea [22].

2. La otra causa es que la estructura vítrea se altera si en el líquido, la cantidad de estos pequeños átomos excede el número total de sitios intersticiales disponibles, lo que conduce al empeoramiento de su CFV. Como ejemplo, en el sistema $Fe_{77}Ga_3P_{12}C_4B_4$, sustituyendo 2.5% de P con Si, suprimió la formación de la fase primaria (es decir, desestabilizó la fase primaria a través de la limitante de solubilidad) y disminuyó la temperatura de fusión por 50 K. Como resultado, el tamaño máximo para la formación de vidrio se incrementó 100 veces (es decir, desde 0.25 a 25 mm). Sin embargo, un mayor aumento de silicio degrada su formación vítrea ya que estimula la formación de la fase α -Fe [23].

2.1.5. Cristalización de vidrios metálicos.

Los vidrios metálicos, ya sean producidos en forma de cintas o bulto, mediante enfriamiento a altas, o lentas velocidades de solidificación, todos se encuentran en estado metaestable. En consecuencia, bajan su energía transformando el estado cristalino en un proceso denominado cristalización o desvitrificación.

Se esperaría que la cristalización de los vidrios metálicos se realizara en o por encima de la temperatura de cristalización, T_x , que se mide con la ayuda de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, CDB, o con un analizador térmico diferencial, ATD. Sin embargo, hay que tener en cuenta, que T_x no es un parámetro termodinámico como la temperatura de fusión de un metal. Es una función de la tasa de calentamiento empleada, y a mayor velocidad de calentamiento, mayor es el valor de T_x . Por lo tanto, la cristalización de vidrios metálicos también puede ocurrir a temperaturas menores que T_x .

2.2. Métodos experimentales.

2.2.1. Horno de arco eléctrico (HAE).

Un horno de arco eléctrico (HAE) transfiere energía eléctrica a energía térmica en forma de un arco eléctrico para fundir las materias primas retenidas en el horno.

Los hornos de arco se diferencian de otros hornos en que el material de carga es expuesto directamente a un arco eléctrico producido por un electrodo (comúnmente de grafito), y la corriente en las terminales del horno pasa a través del material cargado (figura 6). El arco que se establece entre el electrodo y el baño de fusión se caracteriza por una baja tensión y una corriente alta.

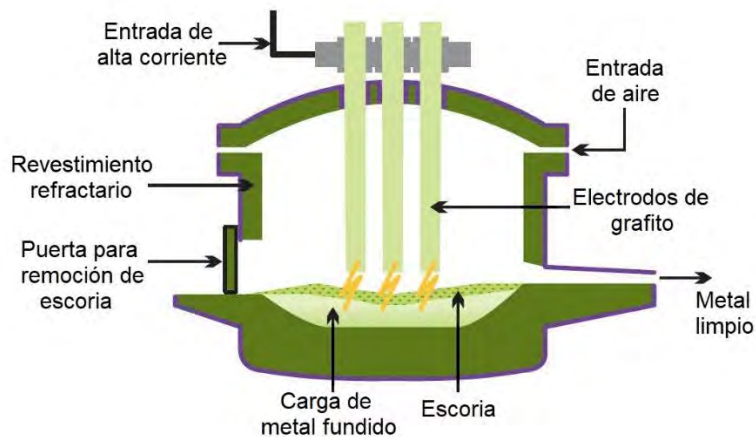


Figura 6. Esquema representativo de las partes de un HAE [24].

Este es un método que se puede ser utilizado para obtener aleaciones vítreas, que requieren una baja tasa de enfriamiento crítico para la formación de vidrio. El procedimiento utilizado, es fundir por arco eléctrico la aleación en una platina de

cobre. Una vez que la aleación se funde, la platina de cobre actúa como un disipador de calor y extrae el calor de la masa fundida. Este proceso es similar a la fundición convencional de aleaciones en un molde de metal.

Un esquema de la técnica se muestra en la Figura 7. Esto es algo similar al método de producción de aleaciones rápidamente solidificadas mediante láser, en el que el calor de la aleación fundida se extrae rápidamente por la gran masa sólida con la que se encuentra en contacto [25, 26].

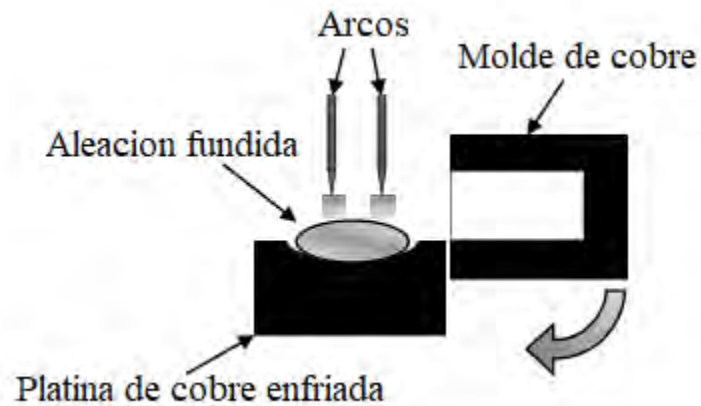


Figura 7. Esquema de la técnica de fundición por arco eléctrico para producir aleaciones vítreas metálicas [27].

2.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es la más utilizada de las técnicas térmicas disponibles para análisis, y proporciona un método rápido y fácil de usar para obtener una gran cantidad de información sobre un material, cualquiera que sea el uso final previsto.

Un calorímetro diferencial de barrido mide los cambios de energía que ocurren cuando una muestra es calentada, enfriada o mantenida isotérmicamente, junto con la temperatura a la cual ocurren estos cambios. Los cambios de energía permiten al usuario encontrar y medir las transiciones que ocurren en la microestructura cuantitativamente, y observar la temperatura a la que se producen, y así caracterizar un material para procesos de fusión, medición de transiciones vítrea y una gama de eventos más complejos.

En el calorímetro, se coloca la muestra problema y una muestra de referencia que van a ser calentados a una velocidad de calentamiento / enfriamiento programada (figura 8). Tanto la muestra problema como la de referencia experimentan el mismo flujo de calor, pero como las demandas de energía difieren, el efecto de calentamiento o enfriamiento diferirá, dando como resultado una diferencia de temperatura entre ambas. Esta diferencia de temperatura se convierte en un equivalente de energía por el analizador dando la señal calorimétrica en mW o J/s.

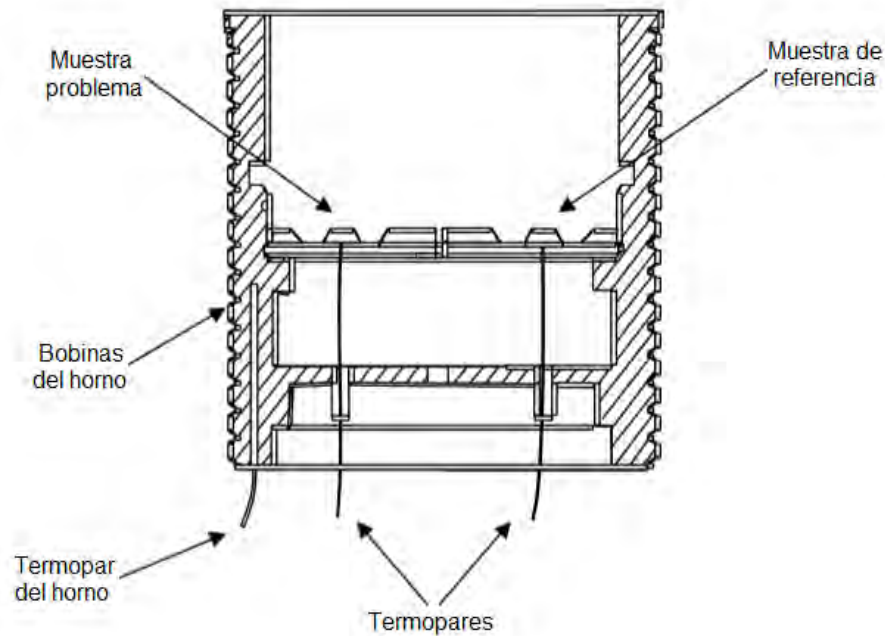


Figura 8. Partes de la cámara interna de un calorímetro diferencial de barrido.

Este método se usa típicamente para determinar la termodinámica de las transiciones de fase, incluida la cristalización (o desvitrificación), pero no proporciona ningún conocimiento de los reordenamientos atómicos que ocurren durante la transición o la identidad y número de fases. Además, CDB se puede usar para evaluar el rango de temperatura y la cinética de los procesos de descomposición. Debido a que la transición vítrea es una transición de segundo orden, el CDB puede usarse para medir la temperatura de transición vítrea, T_g , tal como se define por el inicio del evento endotérmico, así como el inicio de la temperatura de cristalización, T_x .

2.2.3. Proceso “Melt-Spinning”.

La técnica comúnmente llamada “Melt-Spinning”, ha sido el método más comúnmente utilizado para producir cintas, alambres y filamentos solidificados, de forma rápida y larga. De hecho, es el desarrollo de esta técnica que fue principalmente responsable del progreso acelerado de los procesos de solidificación rápida desde la década de 1970 [28, 29].

El principio del proceso “Melt-Spinning” es alimentar un chorro continuo de aleación líquida en el borde exterior de un cilindro que gira rápidamente (figura 9). El calor de la aleación fundida se extrae de un solo lado (alrededor de 1×10^6 K/s) y solidifica rápidamente en una delgada cinta de 20 μm de espesor que es expulsada tangencialmente al cilindro giratorio a velocidades de hasta 30 m/s. El ancho de la cinta está limitado a unos pocos milímetros.

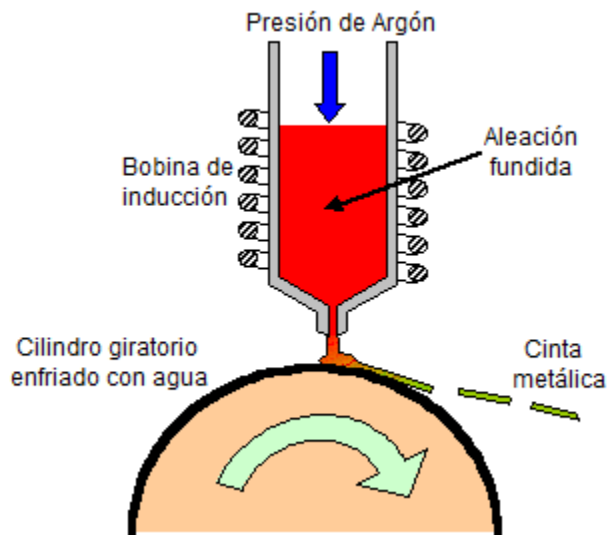


Figura 9. Esquema que representa el funcionamiento de un horno de tipo “Melt-Spinning” [30].

El horno “Melt-Spinning” es ideal para preparar especímenes de laboratorio de vidrios metálicos, pero no lo es para la producción en masa de formas útiles. Debido

a las aplicaciones prácticas previstas de los vidrios metálicos, se le ha dado mucha dedicación a encontrar diversos métodos de enfriamiento súbito de una masa fundida metálica en una cinta continua.

Existen varios factores en el proceso “*Melt-Spinning*” que pueden afectar tanto el aspecto físico, como el microestructural de las cintas producidas. Entre los más importantes se encuentran:

- Sección transversal del crisol: Con diámetros que varían de aproximadamente 50 a 1250 μm . Las boquillas están hechas de un material refractario, cuya naturaleza depende del tipo de metal que se procesará. Algunos de los materiales más comunes son de alúmina, grafito, SiC, zafiro y vidrio pyrex.
- Presión de eyección: Típicamente se encuentran en el rango de 5-70 kPa dependiendo de la fusión deseada. El uso de mayores presiones de eyección da como resultado la mejora del patrón de mojado y, por lo tanto, un mejor contacto térmico entre el chorro de metal líquido y la rueda.
- La velocidad de la rueda: Es un parámetro importante para determinar el grosor de la cinta; cuanto más rápido gira la rueda, más delgada es la cinta [30].

2.2.4. Difracción de Rayos-X (DRX) y Ley de Bragg.

Los rayos-X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de Rayos X que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre los electrodos dirige los electrones hacia el ánodo, o blanco, y al golpear sobre él con una elevada velocidad producen rayos-X en el punto de impacto que se irradian en todas direcciones.

En esta técnica, se pasa un haz de rayos X monocromático a través de una muestra delgada y se mide la intensidad del haz difractado en función del ángulo de difracción. La ley de Bragg explica la relación entre la distancia (d) interplanar y el ángulo de difracción (θ). Esta ley fue formulada por Lawrence Bragg en 1913 y se expresa de la siguiente forma [31]:

$$n\lambda = 2d \sin (\theta)$$

Donde:

λ = Longitud de onda.

n = Numero entero.

d = Distancia de separación.

θ = Angulo de incidencia-reflexión.

En el modelo de Bragg, los planos atómicos los cuales denominó como (hkl), tienen una distancia de separación. El ángulo reflejado (θ), tal como se muestra en la figura 10, es igual al ángulo incidente (2θ).

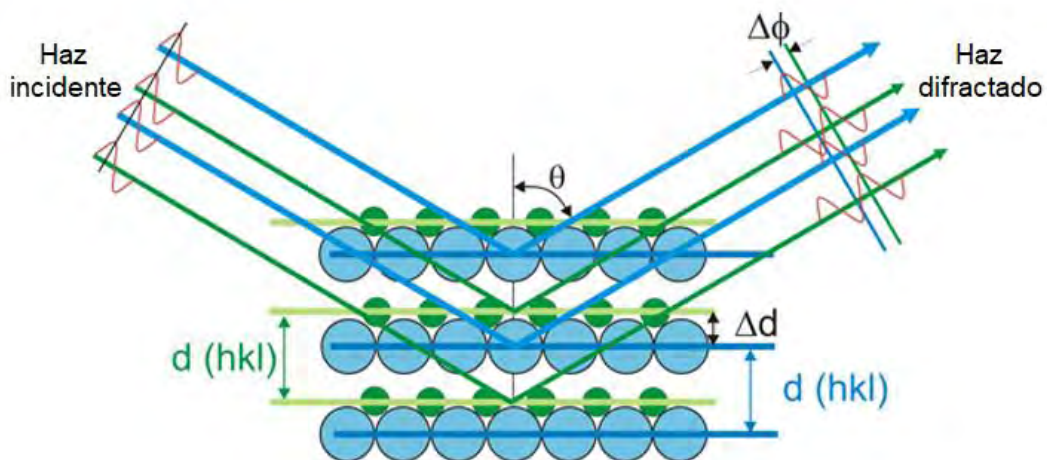


Figura 10. Modelo que explica la Ley de Bragg cuando un haz de Rayos X es difractado [32].

La condición para que las dos ondas permanezcan en fase después de que ambas se reflejen es que la longitud de trayecto sea un número entero (n). Las ondas reflejadas a través de un ángulo correspondiente a $(n) = 1$ están en el primer orden de reflexión; el ángulo correspondiente a $(n) = 2$ es de segundo orden, y así sucesivamente. Para cualquier otro ángulo (correspondiente a (n) fraccionario) las ondas reflejadas estarán fuera de fase y se producirá una interferencia destructiva, aniquilándolas.

La difracción de rayos-X (DRX) se usa frecuentemente para evaluar si una muestra preparada es totalmente vítrea a partir del pico de intensidad difusa característico (figura 11a), y para detectar e identificar fases cristalinas a partir de sus picos de Bragg característicos en los patrones de difracción (figura 11b) [33, 34].

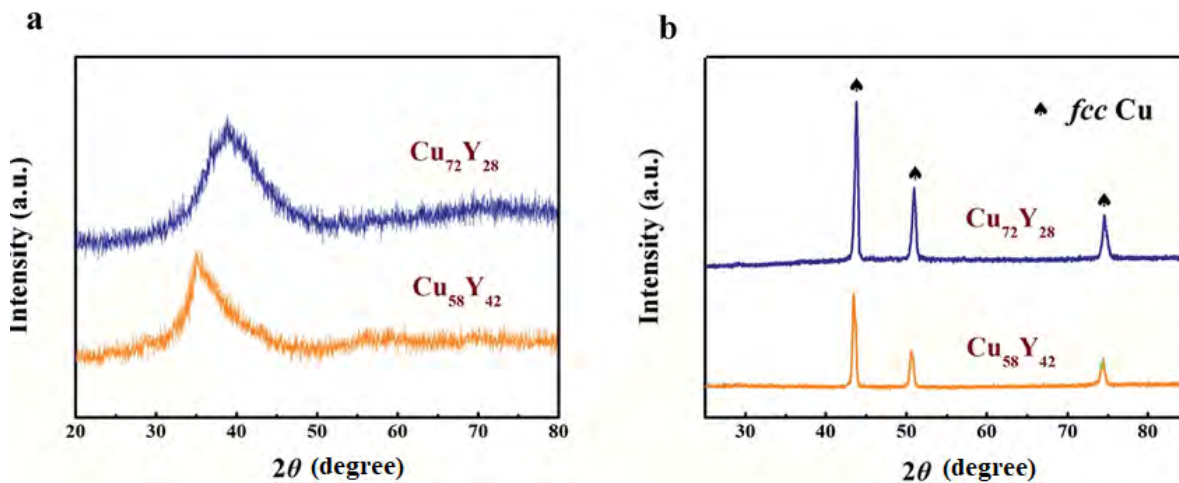


Figura 11. Difractogramas por DRX de: a) Aleación vítrea binaria Cu-Y, b) la misma aleación después de un tratamiento térmico de cristalización en una disolución acuosa de H_2SO_4 1M a 333 K por 90 min [35].

2.2.5. Muflas para tratamientos térmicos.

Cuando un vidrio metálico en general es recocido (calentado a temperaturas altas, mantenido a esa temperatura para una longitud dada de tiempo y enfriado lentamente hasta la temperatura ambiente), se pueden producir varias reacciones diferentes en la estructura. Con el aumento de temperatura en el recocido, el vidrio puede exhibir relajación estructural, separación de fases, y luego cristalización. Mientras que la relajación estructural tiene lugar a temperaturas debajo de T_g , la separación de fases en la aleación vítrea puede tener lugar en temperaturas alrededor de T_g (ya sea por debajo, alrededor o por encima de T_g). Por otra parte, la cristalización generalmente tiene lugar a temperaturas superiores a T_x .

La naturaleza de la transformación de la fase vítrea depende de la temperatura a la cual la aleación es recocida y el tipo de elementos presentes en el sistema de aleación. Por ejemplo, si el recocido se lleva a cabo a una temperatura alta, por encima de T_x , se producirá la cristalización y no será posible estudiar la relajación estructural o el comportamiento en la separación de fases. Por otro lado, si el recocido se lleva a cabo a una temperatura muy baja, será posible su estudio, pero su cristalización puede tomar un tiempo inusualmente largo [36, 37].

Existen diferentes dispositivos en donde el recocido puede llevarse a cabo. Generalmente es en muflas en donde se realizan este tipo de pruebas ya que, aparte de que existen de diferentes modelos y tamaños (figura 12) para ajustarse a las dimensiones del material a tratar, también poseen buen control de temperatura.

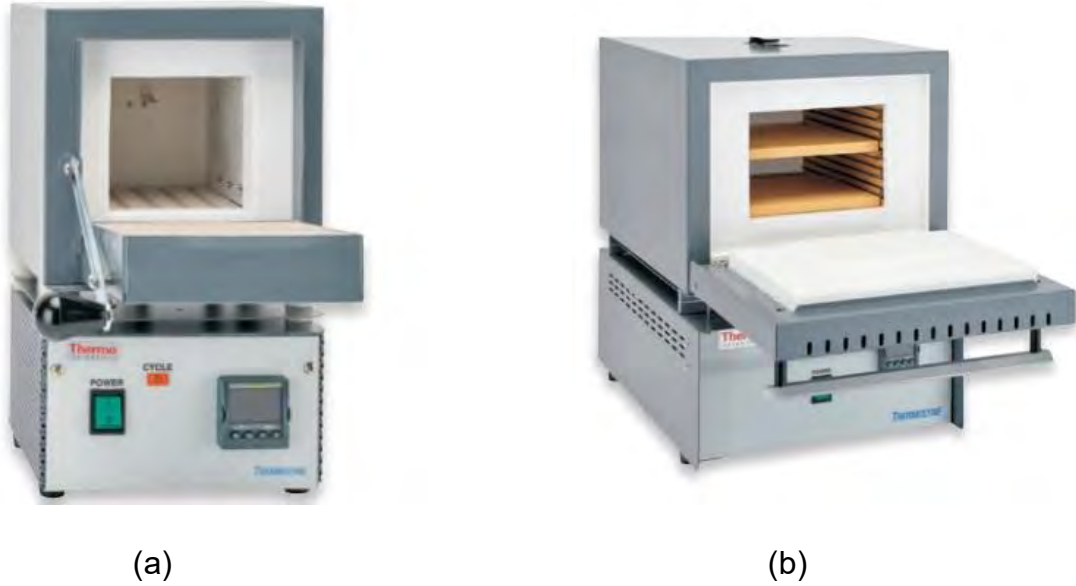


Figura 12. Ejemplos de Hornos tipo mufla utilizados comúnmente para tratamientos térmicos. a) Modelo FB1410M-33, Marca Thermo Scientific Thermolyne. b) Modelo F47954, Marca Thermo Scientific Thermolyne [38].

2.3. Caracterización de aleaciones vítreas por DRX

Los detalles estructurales de los productos de cristalización generalmente se determinan por métodos de difracción, así como la identidad de una o más fases responsables de todos los picos de Bragg, se determina a partir de la posición y la intensidad de los picos.

La aparición de una fase vítrea generalmente se infiere al observar la presencia de picos anchos y difusos en los patrones de DRX. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los patrones de DRX presentan sólo una imagen promedio. Por lo tanto, al observar los amplios picos de rayos-X, no es posible distinguir entre materiales que son: (1) verdaderamente de clase, (2) de grano extremadamente fino o (3) un material en el que una fracción de volumen muy pequeño, cristales finos están incrustados en una matriz vítrea. Por lo tanto, es deseable que las observaciones de DRX también sean confirmadas por otras técnicas, como por ejemplo la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET), que tiene ventajas de resolución

más alta que la técnica DRX para confirmar la falta de contraste en las micrografías y así, poder rectificar inequívocamente que la fase producida no es realmente vítrea.

2.4. Caracterización de aleaciones vítreas por MET.

Para un análisis de un vidrio metálico en MET, se requieren láminas lo suficientemente finas para que el haz de electrones penetre en la muestra. Los espesores adecuados para la región transparente de electrones de una muestra MET son típicamente entre 50 y 200 nm. Estas muestras delgadas se fabrican mediante una combinación de técnicas de molienda mecánica o electropulido.

Cuando el espécimen contiene fases cristalinas con pequeñas dimensiones, el MET es una herramienta ideal para obtener información sobre el tamaño, la forma y la distribución de la fase cristalina. Es posible obtener información completa sobre el número y la naturaleza de las fases en la muestra cristalizada, así como determinar el tamaño y su morfología en el modo de imagen y las características de la estructura cristalina del modo de difracción.

Las micrografías electrónicas de transmisión de las fases vítreas no muestran ningún contraste de difracción y sus patrones de electrones muestran halos anchos y difusos. Las regiones cristalinas se pueden detectar a partir del contraste en las imágenes y de la presencia de una serie regular de puntos en el patrón de DRX cuando la muestra se inclina a una orientación en la que existe una interferencia constructiva desde los planos atómicos [39].

3. HIPÓTESIS.

De acuerdo a trabajos previos, los termogramas obtenidos por (CDB) que presentan varias aleaciones Cu-Hf con diferentes porcentajes de silicio, muestran un cambio de energía a diferente temperatura entre cada una, lo que podría propiciar dos posibles efectos a nivel microestructura:

- El silicio en diferentes cantidades está ocasionando que se formen diferentes fases entre cada aleación.
- La adición de silicio forma la misma o las mismas fases lo cual ocasiona, que difieran los parámetros térmicos entre cada aleación.

El silicio es considerado un elemento eficaz para facilitar la formación de aleaciones vítreas base Cu, Fe y Ni [40-42]. Un ejemplo, es su adición a la aleación $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$. En esta aleación, sustituyendo solo el 1% de titanio con silicio, aumentó el máximo valor de d_c de 4 a 7 mm en carácter vítreo,

Sin embargo, al seguir aumentando el porcentaje de silicio más allá del 1%, el valor de d_c empieza a disminuir [41, 43]. Se espera que con los porcentajes establecidos en este trabajo, se pueda explicar el comportamiento de d_c mediante el parámetro T_x y las fases formadas.

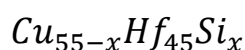
4. OBJETIVOS.

- Obtener cintas metálicas vítreas Cu-Hf con diferentes composiciones de silicio (0.5%, 1.0% y 2.0% en peso), por el método de fundición "*Melt-Spinning*".
- Obtener los parámetros térmicos de cada cinta vítrea por medio de calorimetría diferencial de barrido para así poder determinar la temperatura aproximada a la cual ocurre la transición vítrea-cristalina a nivel microestructura.
- Cristalizar las muestras vítreas mediante un tratamiento térmico.
- Mediante la técnica de DRX y en base a los parámetros térmicos obtenidos por CDB de las cintas, observar la influencia del silicio dentro de la microestructura gracias a la identificación de fases de cada una.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

5.1. Preparación de elementos para obtención de lingotes

En total fueron tres aleaciones vítreas base cobre las que se sintetizaron en el laboratorio, las cuales se representan de forma general con la siguiente formula:



Donde x representa la cantidad de silicio utilizado en cada aleación (0.5%, 1.0% y 2.0%).

Para su obtención, se realizaron los cálculos estequiométricos para cinco gramos de cada aleación. Se necesitaron los pesos moleculares tanto de cada formula de las aleaciones, como también de los elementos aleantes que las componen. De forma general, las operaciones se realizaron de la siguiente manera:

$$5g Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5} \left(\frac{1 mol Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}}{11509.023g Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}} \right) \left(\frac{3462.93g Cu}{1 mol Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}} \right) = 1.5044g de Cu$$

De manera exclusiva, en los cálculos para el cobre, hubo un incremento extra de 0.005 g, esto se estableció debido a que en el HAE, al momento de fundir los elementos, el cobre presenta una ligera evaporación (esto debido al bajo punto de fusión que posee el cobre) y al ver que en el lingote total había una pérdida de 0.005

g, por esta razón se adicionó esta cantidad extra de cobre. En la tabla 2, se encuentran los pesos teóricos de cada elemento, así como el aumento de cobre.

Tabla 2. Peso teórico de cada elemento que fue calculado mediante balances estequiométricos para 5 g de aleación.

Aleación	M _{Cu} (g)	M _{Cu Final} (g)	M _{Hf} (g)	M _{Si} (g)	M _{Total} (g)
$Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$	1.504	1.509	3.490	0.006	5.005
$Cu_{54}Hf_{45}Si_1$	1.493	1.498	3.495	0.012	5.005
$Cu_{53}Hf_{45}Si_2$	1.470	1.475	3.506	0.024	5.005

A partir de elementos en estado puro, se pesaron las cantidades calculadas previamente en una balanza analítica (figura 13), la cual tiene una incertidumbre de 0.001 g. Esta incertidumbre es muy importante ya que las masas teóricas calculadas, no siempre se pueden pesar a la perfección en la balanza, pero la incertidumbre da una referencia de cuanto se puede desviarse en la masa pesada que fue identificada como peso real.



Figura 13. Balanza analítica Velab, modelo VE-300.

En la tabla 3 se encuentran las cantidades reales que se pesaron de cada elemento, para el cobre, la masa final con el aumento de 0.005g fue la que se tomó en cuenta. Al sumar los tres elementos de cada aleación, el total dio como resultado 5.005g aproximadamente que es el peso estimado del lingote.

Tabla 3. Peso real de cada elemento obtenido en la balanza para la fabricación de los lingotes.

Aleación	M _{Cu} (g)	M _{Hf} (g)	M _{Si} (g)	M _{Total} (g)
$Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$	1.509	3.490	0.007	5.006
$Cu_{54}Hf_{45}Si_1$	1.497	3.495	0.013	5.005
$Cu_{53}Hf_{45}Si_2$	1.475	3.506	0.025	5.005

Las cantidades pesadas se guardaron en bolsas pequeñas, separadas y etiquetadas como se muestra en la figura 14.



Figura 14. Elementos en estado puro utilizados para la fabricación de lingotes.

Para obtener los lingotes de cada aleación se utilizó un horno de arco eléctrico modelo MAM-1, de la marca Edmund Büler (figura 15a). En la cámara del horno (figura 15b), se colocaron los elementos junto con un lingote de titanio, todos sobre una platina de cobre, esta, refrigerada con agua para evitar que se fundiera.



(a)



(b)

Figura 15. a) Vista completa del HAE Edmund Büler, modelo MAM-1. b) Acercamiento a la cámara interna del horno.

Con el fin de que al obtener los lingotes, estos no se oxidaran por la posible presencia de oxígeno, con ayuda de una bomba se aplicó vacío a la cámara. La atmósfera utilizada para que el arco eléctrico se produjera fue de gas argón. El lingote de titanio se añadió para ayudar a captar el oxígeno residual que hubiera quedado en la cámara.

La forma en la que se obtuvieron los lingotes en el HAE fue la siguiente:

- Se comenzó fundiendo el lingote de titanio con el arco, una vez que este estuviera al rojo vivo, se pasó el arco para fundir el hafnio y el silicio, este último estuvo cubierto por el hafnio para que no saliera disparado al momento de entrar en contacto con el electrodo de grafito.
- Cuando el hafnio y el silicio quedaron fusionados en forma de lingote, el arco se regresó al Titanio pero sin fundirlo en su totalidad ya que solamente sirvió como ayuda para apagar el arco (cabe resaltar que este paso fue el mismo para las posteriores fundiciones).
- Posteriormente, con ayuda del arco, se juntó el lingote de hafnio y silicio con el cobre, y repitiendo el procedimiento para fundir el hafnio y el silicio, se obtuvo el lingote completo.

- Para garantizar homogeneidad en el lingote, se realizaron al menos cinco fusiones al mismo, para ello, se volteó con ayuda del arco y se aplicó una fundida para que de esta forma, se mezclaran mejor los elementos.

5.2. Preparación de lingotes para obtención de cintas vítreas

El horno que se utilizó para obtener las cintas vítreas fue de tipo “Melt-Spinning” modelo SC de la marca Edmund Büler (figura 16). El proceso se realizó con un sistema de purgado (con gas Helio) y al vacío, ayudado de una bomba. El equipo consta de un disco de cobre giratorio refrigerado con agua, que es donde impacta el metal fundido y salen las cintas vítreas.



Figura 16. Imagen completa del horno “Melt-Spinning” utilizado durante la experimentación.

El lingote se montó en un crisol cilíndrico de cuarzo con una pequeña abertura de 0.8 mm (este a una distancia de 0.5 cm del disco giratorio de cobre), que es por donde salió el metal líquido. El crisol se colocó dentro (y a la altura del lingote) de una bobina de cobre para realizar la fusión (figura 17).



Figura 17. Crisol de cuarzo ensamblado en la cámara interna del “Melt-Spinning” para la fusión. El lingote se encuentra en la parte inferior del crisol y a la altura de la bobina de cobre.

Como ayuda para expulsar el chorro de metal líquido del crisol y que este impactara en el disco giratorio, se utilizó helio comprimido que se inyectó por la parte superior del crisol. Los parámetros que se utilizaron en el “Melt-Spinning” fueron:

- 0.8 mm de diámetro en la abertura del crisol.
- 0.4 bar de presión de inyección para inyectar la aleación.
- 25 rev/min como velocidad para el disco rotatorio.

Al término de la fusión, las cintas fueron retiradas de la parte tubular del horno (a un costado) y fueron guardadas en bolsas transparentes y etiquetadas tal como se muestra en la figura 18.



Figura 18. Cintas vitreas obtenidas por el "Melt Spinning", y etiquetadas en bolsas.

5.3. Prueba de vitrificación de cintas por DRX.

Comprobar que las cintas metálicas obtenidas por el "Melt-Spinning" sean completamente vítreas es sumamente importante, ya que se necesita garantizar una completa transición de fase en cada cinta. El Difractómetro utilizado para realizar las pruebas de rayos-X fue un equipo marca Bruker, modelo D8 (figura 19), el cual consta de una lámpara de cobre ($\lambda=1.540562$) que genera el haz de difracción y una platina desmontable en donde se coloca la muestra.



Figura 19. Difractometro de Rayos-X utilizado para la experimentación.

La preparación de la muestra se realizó de la siguiente manera:

- Se seleccionó una muestra representativa de la cinta metálica (se sugiere que sea de la parte de en medio, ya que en los extremos se corre el riesgo que la solidificación no haya sido uniforme),
- Se cortó en pedazos de un centímetro aproximadamente con unas tijeras.
- En una cinta adhesiva previamente adherida a un portamuestras, los pedazos de la cinta metálica se colocaron de forma horizontal y con la parte brillante hacia arriba de modo que cubra toda la cinta adhesiva (figura 20).
- El portamuestras con la cinta ya adherida, se colocó en una base de aluminio con ayuda de un pedazo de plastilina (se utilizó este material ya que no difracta los rayos-X y no interfiere con la prueba), que sirvió de soporte mientras la prueba corre. Se procuró que el portamuestras quedara lo más horizontal posible en la base, ya que si quedaba tan solo un poco inclinado, el barrido de rayos-X podría haber arrojado una lectura errónea.



Figura 20. Portamuestras con la cinta vítrea preparada para análisis por (DRX).

5.4. Preparación de cintas cristalinas para MET.

Posterior al análisis por rayos-X de las tres cintas, fue necesario preparar al menos una cinta para su observación por microscopía electrónica de transmisión (MET), con la finalidad de rectificar la naturaleza de las cintas.

La preparación de la cinta se realizó colocando con adhesivo, un pedazo (de medio centímetro aproximadamente) sobre un portamuestras de cobre. Este fue colocado sobre un dado cilíndrico metálico que previamente se calentó en una parrilla, para que con resina termoplástica se pudiera adherir.

Se debe tener mucha precaución en la cantidad de adhesivo y resina a usar ya que un exceso de ambos podría ocasionar que impida la visualización de la muestra en el MET.

Antes de ser introducida la muestra al MET, esta debe ser desgastada y para ello se utilizaron lijas de agua de número 2000. Un pedazo circular de la lija se colocó en un disco rotatorio para que al ejercer presión el cilindro metálico con la cinta puesta, esta se desgastara. La velocidad utilizada en el disco rotatorio fue de 50

rev/min y cuando la cinta ya se encontraba muy delgada, la velocidad se modificó a 30 rev/min. El proceso de desgaste finalizó cuando el espesor de la cinta fue tan pequeño que el portamuestras de cobre con parte de la cinta adherida, se separó del cilindro.

Al desprenderse la cinta del cilindro, el espesor que alcanza es de aproximadamente 20 μm , sin embargo, para que una muestra pueda ser vista en el MET, esta debe tener espesores de alrededor de 12 μm . Para que la cinta alcanzara estas medidas, fue introducida en un desbastador iónico, que mediante bombardeo controlado de electrones a la superficie de la cinta, esta alcanzó el espesor deseado.

5.5. Análisis térmico por CDB.

Para realizar la historia térmica de cada cinta, se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (CDB) tipo SDT Q600 de la marca TA Instruments. El equipo consta de una cámara en donde se alojan dos crisoles pequeños de alúmina (figura 21).



Figura 21. Cámara interna del horno de CDB. En la parte central se encuentran los dos crisoles de alúmina sujetos a dos termopares.

Lo primero que se hizo fue tarar los pequeños crisoles mediante una computadora que fue donde se operó todo el equipo. Ambos crisoles debían tener el mismo peso, pero al encontrarse sujetos a dos termopares muy delgados, el ajuste es complicado, por lo que para lograr una diferencia muy mínima de 0.0002 g, se tararon los crisoles al menos cinco veces.

Una vez ajustado el peso de ambos crisoles, en uno de ellos, fue colocada la cinta para su análisis térmico, la cual se preparó de la siguiente manera:

- Con ayuda de unas tijeras, la cinta se cortó en pequeños pedazos (de 0.5 cm aproximadamente).
- Dentro del crisol, se colocaron los pequeños pedazos de cinta hasta llenar una altura de $\frac{3}{4}$ de su capacidad.

- Después se procedió a cerrar el horno y con la computadora de control, se establecieron los parámetros de trabajo los cuales fueron los siguientes:
 - a) Velocidad de calentamiento: 283 K/min.
 - b) Temperatura máxima: 1373 K.
- Antes de correr la prueba, fue necesario rectificar que se encontrara abierto el tanque de gas argón de alta pureza hasta una presión de 20 psi, con el fin de generar una atmosfera inerte.
- Comenzar la prueba para que al final se lograran obtener los parámetros térmicos de cada cinta.

5.6. Tratamiento térmico de cristalización de cintas vítreas.

Lo más importante de obtener las historias térmicas obtenidas en el CDB es el comportamiento del parámetro T_x para poder obtener información sobre las posibles fases en las aleaciones. Así mismo, se necesita garantizar que la temperatura a la cual se le va a aplicar las cintas en el tratamiento térmico, sea la suficiente para que una vez finalizado el tratamiento, la microestructura sea completamente cristalina; para ello, también se debe contemplar la región en donde termina el pico de cristalización.

La temperatura seleccionada para el tratamiento térmico fue de 990 K; a esta temperatura se garantizó la transición vítrea ya que pasados los 890 K esta transición se completaba.

Es aconsejable que las cintas no se oxiden demasiado al momento de aplicar el tratamiento térmico para que durante el análisis por DRX sea más simple y no se tengan que descartar muchos compuestos que contengan oxido. Para evitar la oxidación de las cintas, estas se encapsularon en tubos de vidrio que fueron sellados herméticamente con un soplete de acetileno y oxígeno (figura 22); a la vez,

también se les aplicaron dos purgas de vacío de veinte minutos, cada una con una posterior inyección de gas argón para que al final quedara dentro de la capsula una atmosfera inerte.



Figura 22. Dispositivo utilizado para encapsular cintas.

En total fueron tres capsulas, una por cada composición, y en cada una se colocaron alrededor de diez pedazos de cinta de tres centímetros.

El tratamiento térmico se realizó en un horno de marca Bentrup, modelo TC 40 (figura 23). Las tres capsulas se colocaron en su interior y se ajustaron los parámetros para poder comenzar la prueba:

- 990 K de temperatura de trabajo.
- 753 K/h de velocidad de calentamiento.

- 20 minutos de tiempo de permanencia al llegar a la temperatura de trabajo.



Figura 23. Horno marca Bentrup, modelo TC 40, vista externa (imagen derecha), vista interna (imagen izquierda). Utilizado para el tratamiento térmico de las cintas vítreas.

5.7. Preparación de cintas cristalinas para análisis por DRX.

De la misma forma en que se montaron las cintas vítreas para análisis por DRX, las cintas cristalinas también; esta vez con sumo cuidado ya que estas se vuelven frágiles después del tratamiento.

Una vez preparado el portamuestras con las cintas, estas se lijaron un poco con un pedazo de papel de lija del número 4000 con el fin de eliminar un poco la oxidación residual que se pudo haber generado durante el tratamiento térmico.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Obtención de lingotes.

Cuando se finalizaba una fusión en el horno de arco, se obtenían lingotes ovalados tal como se muestran en la figura 24. Su forma se debe al molde de cobre el cual es cóncavo, además de que esta geometría ayudaba mucho cuando se necesitaba “voltarlo” para realizar una fusión de homogenizado.

Por las características apreciadas en los lingotes, se completó la homogenización en cada uno, ya que se lograba observar un aspecto liso y sin residuos de partículas en ellos. Esto se observaba en la superficie, aunque puede que en el interior no se pueda confirmar este aspecto; es por ello que se realizaron cinco fusiones entre cada movida del lingote para disminuir posibles defectos como este.

6.2. Obtención de cintas vítreas.

Las cintas obtenidas por el horno “*Melt-Spinning*” (Figura 24), tienen el aspecto liso y brillante de una aleación metálica por uno de sus lados, que fue el que estuvo en contacto con la rueda de cobre del horno. Este, al actuar como molde al momento de la colada, restringe la solidificación de la cinta generando una superficie de estas características. Mientras que por el otro lado, hay una mayor libertad de solidificación al estar en contacto el metal líquido con el aire, consiguiendo un aspecto opaco y rugoso.

También las cintas tienen la característica de que estas no son continuas, sino que en partes la cinta se corta de manera parcial (se distingue por orificios y rasgaduras en ella) o completa; ya que se esperaba que saliera una sola cinta, pero debido a la

discontinuidad de esta, se confirma que el flujo del metal líquido no fue constante. Es por ello, que al momento de escoger muestras para las posteriores pruebas, se seleccionaron pedazos de la parte continua (generalmente en medio de una cinta), esto con el fin de seleccionar una parte representativa y homogénea, y que los resultados no se vieran comprometidos.



Figura 24. Aleaciones vítreas obtenidas en forma de cintas por el método de fusión "Melt-Spinning".

La primera prueba que se utiliza para tener una idea de que es vítrea la cinta, es doblarla, si esta se fractura con facilidad, entonces se garantiza en parte que la cinta es cristalina. En cambio, si esta no se fractura, se necesita una segunda prueba más concisa para confirmar su naturaleza, y la cual consta de llevar la cinta a espectroscopia de rayos-X y observar el patrón que la caracteriza.

Al momento de realizar la primera prueba a las cintas obtenidas por el "Melt-Spinning", estas no se fracturaron al momento de ser dobladas a 180, lo cual dio un posible seguimiento para que estas fueran analizadas por DRX.

6.3. Prueba de vitrificación de cintas por DRX.

Una de las características de las aleaciones vítreas es que cuando son analizadas por DRX, los difractogramas no revelan ningún pico que indique una fase cristalina. En la figura 25 muestra los patrones de difracción obtenidos de las tres aleaciones, estas exponen el patrón característico de colina difusa, confirmando que efectivamente las tres cintas de diferente composición obtenidas por el “*Melt-Spinning*” son de completa estructura vítrea. Con esto se confirmó la naturaleza de las aleaciones y se consideraron aptas para continuar con la experimentación.

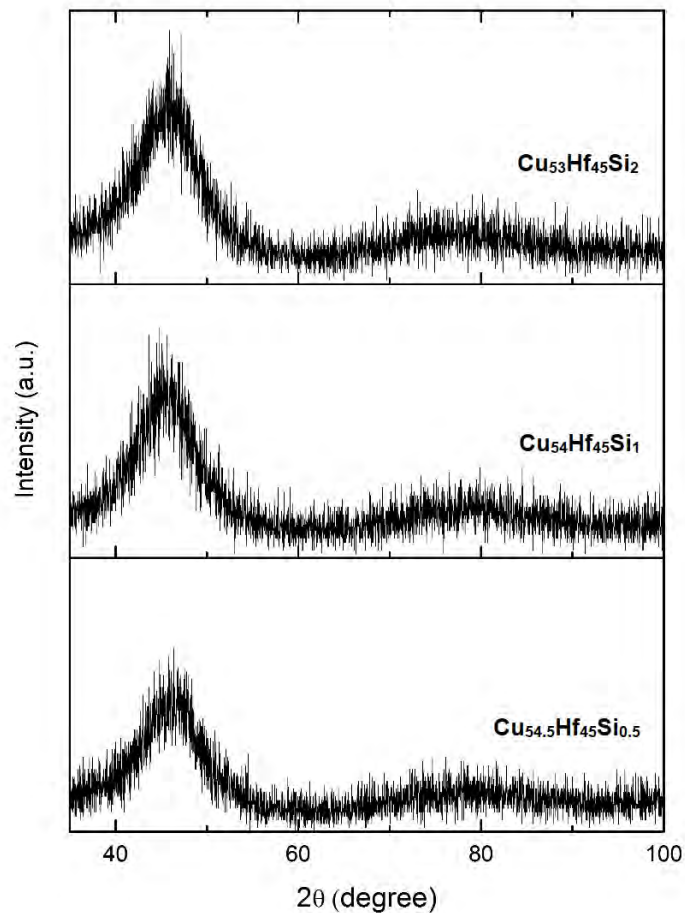


Figura 25. Patrones de DRX de las cintas obtenidas por el metodo “*Melt-Spinning*”

Ahora bien, entre los tres patrones de difracción vítreos se alcanza a notar que hay una pequeña desviación entre ellos (es decir, si se superponen los patrones, estos no quedarán alineados), además, la colina que se forma en la difracción, no posee la misma altura para las tres aleaciones. Hay que tener claro que la composición química influye mucho en el patrón que se va a obtener, y al no ser la misma aleación en cada difractograma, se encontraron estas diferencias mencionadas anteriormente.

En concreto, fue el silicio el que afectó el desplazamiento de cada colina en los patrones. La incidencia preferencial del haz que generó el silicio, ocasionó que la muestra difractara antes que otra por los diferentes planos cristalográficos que había. También que una aleación tenga en estos planos una mayor intensidad de difracción, se debe a que cada colina se encuentra en una posición más alta en un difractograma que en otro.

Una característica muy peculiar que tiene cada patrón de DRX y que es igual en todos, es la identificación de una sola colina, ya que podrían ser más, pero entonces se estaría hablando de que la estructura no sería completamente vítrea. Que solo exista una colina, indica que todos los haces incididos se acumularon al ángulo de difracción en donde el pico de la colina se encuentra en la máxima intensidad y esto es debido a la orientación aleatoria, si el haz incidido hubiera encontrado una orientación preferencial o un conglomerado, otro pico hubiera sido localizado en el patrón de difracción, pero este no fue el caso.

6.4. Análisis de cintas vítreas por MET

Se utilizó la técnica de microscopía MET, para rectificar la naturaleza vítrea de las cintas. Esta técnica, es una que proporciona información detallada de algún material por su alta resolución. Las micrográficas electrónicas obtenidas por esta técnica en las aleaciones vítreas, no muestran ningún contraste de difracción, ocasionando que sus patrones muestren halos difusos, que en realidad, es el haz de electrones que simplemente atraviesa la muestra al no poder encontrar estructura cristalina alguna.

En la figura 26 se encuentra el patrón vítreo de una de las cintas escogidas al azar, en este caso se seleccionó la aleación $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ para confirmar que efectivamente las cintas obtenidas poseen el patrón característico de una aleación vítrea.

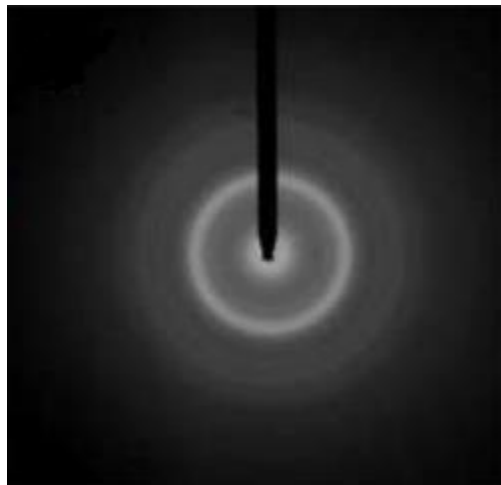


Figura 26. Imagen del patrón vítreo de la aleación $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ mediante TEM.

6.5. Análisis térmico mediante CDB.

En una transformación de fase, siempre conlleva un cambio de energía por parte del sistema. En el caso de una aleación vítrea, para que ocurra la transición cristalina, al sistema se necesita vencer una barrera energética aplicando energía, para que al romperse la barrera, esta libere energía (reacción exotérmica). En las historias térmicas obtenidas de las aleaciones vítreas tal como se observan en las figuras 27-29, muestran un primer pico de flujo de calor de tipo exotérmico que indica la transformación de fase deseada. Para las tres aleaciones trabajadas, el comportamiento térmico fue muy similar ya que casi se podrían superponer las tres curvas y podrían quedar encimadas perfectamente, pero al observar que al aumentar el porcentaje de silicio en la aleación, la curva se desplaza solo un poco a la derecha (figura 30), indica que el silicio tiene cierta influencia aunque no se sabe a qué grado hasta este punto.

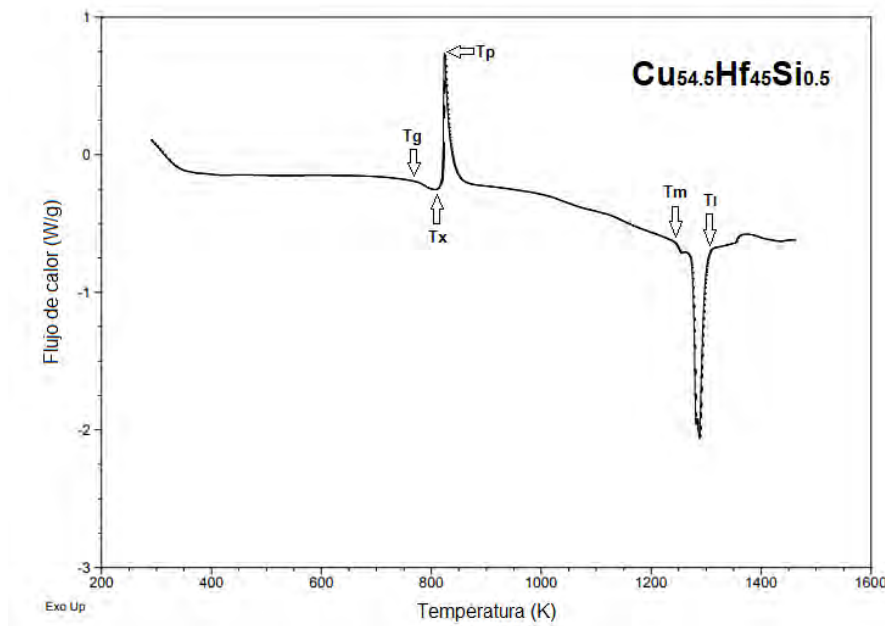


Figura 27. Termograma de la aleación $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ obtenido por CDB, la temperatura comprende de 300 a 1500 K

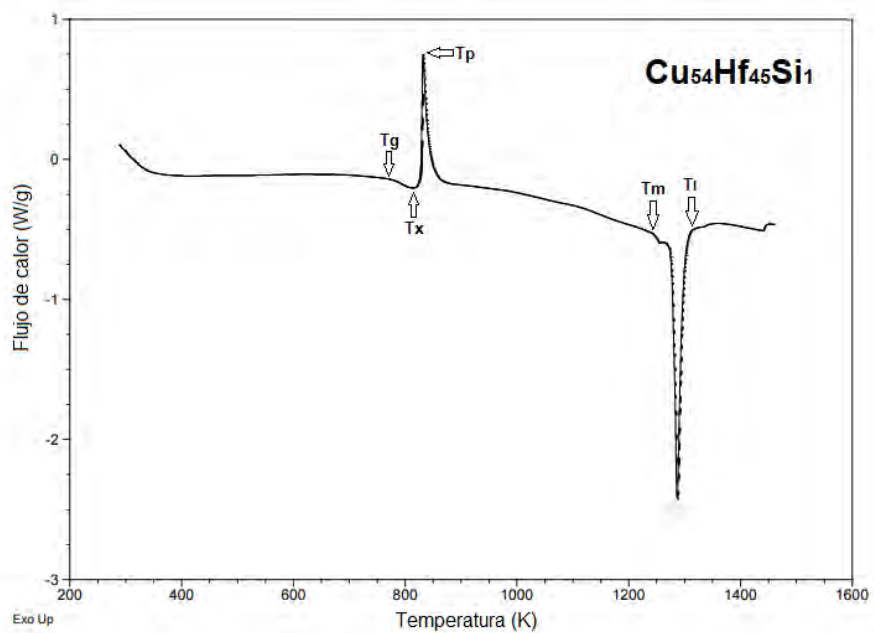


Figura 28. Termograma de la aleación $Cu_{54}Hf_{45}Si_1$ obtenido por CDB, la temperatura comprende de 300 a 1500 K

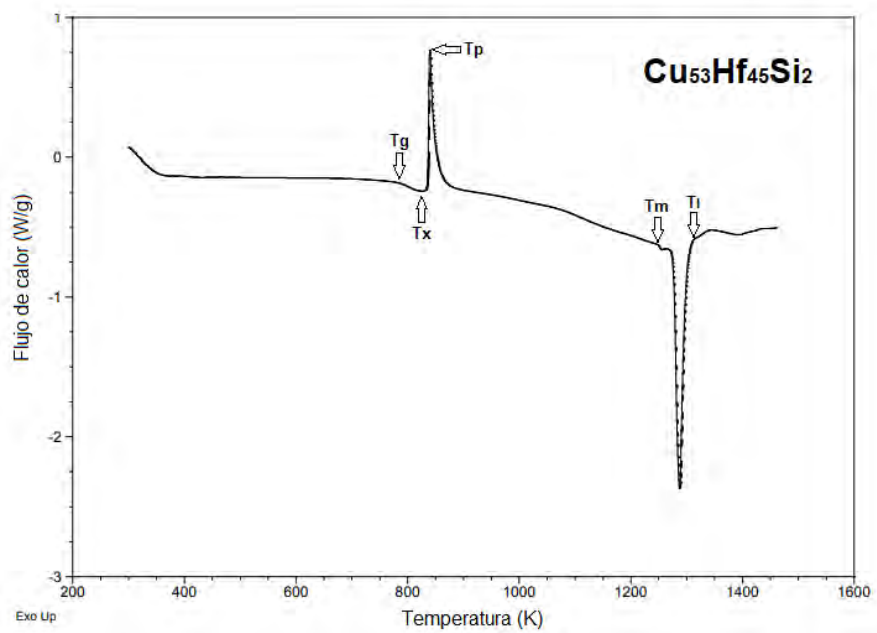


Figura 29. Termograma de la aleación $Cu_{53}Hf_{45}Si_2$ obtenido por CDB, la temperatura comprende de 300 a 1500 K

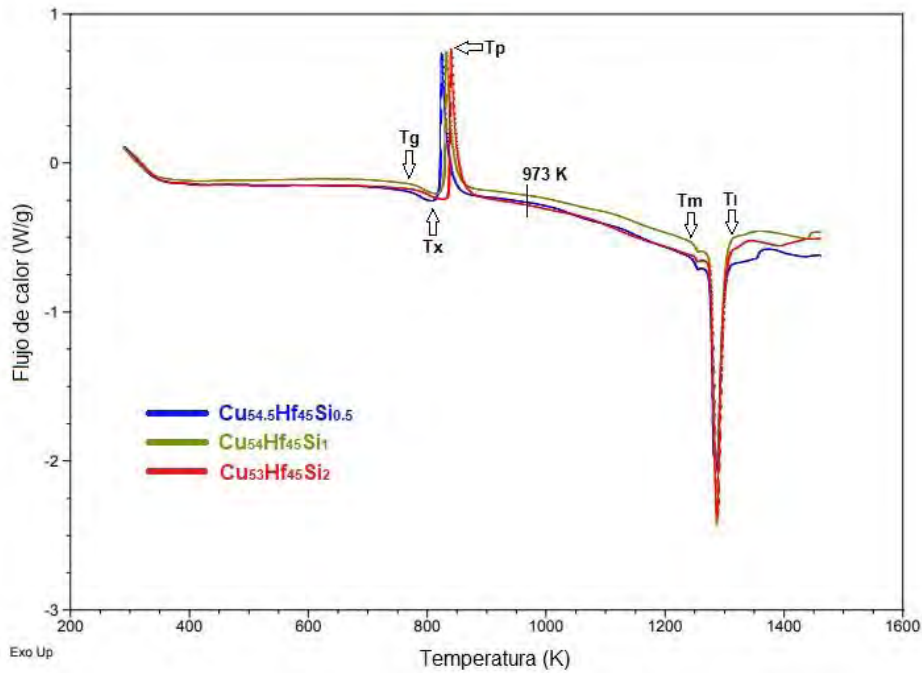


Figura 30. Termograma obtenido por CDB de las tres aleaciones trabajadas. La temperatura comprende de 300 a 1500 K

Otra característica notable en las curvas, es que solo hay un salto exotérmico (es decir, un solo valor de T_p para cada aleación), lo cual indica que la posible o posibles fase(s) en las aleaciones se forman de manera simultánea. Lo que todavía no se puede comprobar, es si estas fases podrían estar presentes en las tres aleaciones, o si serían diferentes entre ellas. Se podría pensar que son las mismas para todas, pero debido a que no solo el valor de T_p varía entre cada aleación, también difiere en valores correspondidos de flujo de calor (siendo la aleación de 2% de silicio en T_p con un valor de flujo de calor correspondiente más elevado).

Lo antes mencionado, puede observarse de forma más detallada en la tabla 4. En ella, se muestran los parámetros térmicos obtenidos de cada termograma y confirmando lo anterior, el comportamiento térmico de las tres aleaciones es muy similar, ya que la temperatura aproximada a la cual el valor de T_g se encuentra en las tres aleaciones, es muy parecida. Sin embargo, si hay una pequeña diferencia y con respecto a los demás parámetros, también es el caso.

Un aspecto peculiar que se observa en la figura 30, es que el valor de las temperaturas de liquidus, T_l y solidus, T_m no cambian en ninguna de las tres aleaciones, esto se debe a que son parámetros propiamente termodinámicos y no cinéticos, ya que T_g y T_x , a diferencia, si se ven afectados por la cinética de cristalización que altera la adición de silicio en la microestructura.

Tabla 4. Parámetros térmicos obtenidos de los termogramas para cada aleación

Aleación	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_p (K)
$\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$	765.54	805.85	55.09	824.66
$\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$	770.91	815.25	57.78	831.38
$\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$	778.98	824.66	56.43	839.44

Previamente se había mencionado que el silicio tenía un efecto de un buen formador vítreo debido a que conforme aumentaba la cantidad de silicio, ampliaba la región de ΔT_x en aleaciones vítreas base cobre. En la tabla 4, esta tendencia no se cumple, ya que entre las aleaciones con 0.5 y 1% de silicio, la región ΔT_x si aumenta, pero al llegar a 2% de silicio, esta disminuye, siendo la aleación $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$, la que tiene más grande este parámetro. Sin embargo, este modelo tiene un defecto, y es que la región ΔT_x podría continuar aumentando, pero la CFV, no, por lo cual esta tendencia tampoco es buena para explicar la formación vítreo. Además de que en este trabajo, a pesar que la región ΔT_x disminuye en la aleación de 2% de silicio, se pudo conseguir una estructura vítreo sin algún problema, por lo que este modelo no tiene una buena fundamentación sobre este parámetro mencionado.

Uno de los criterios que si se ajusta a los resultados obtenidos de valor de ΔT_x en la aleación, es el diámetro crítico, d_c . Los valores reportados de este criterio en las aleaciones Cu-Hf indicaban que aumentaba hasta un máximo de 1% de silicio. Posterior a este porcentaje, el valor de d_c empezaba a disminuir. Si un incremento en el parámetro ΔT_x indica una mayor estabilidad vítreo en la aleación, el d_c

aumentara por la CFV. Es por ello, que la aleación $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ tiene un valor menor de ΔT_x . Aunque la deferencia con la aleación de 1% de silicio no es muy significativa, da una indicación de que más allá del 2% podría ser perjudicial si se desea obtener mayores cantidades de esta aleación vítrea.

También, el parámetro que si consigue una tendencia conforme a la literatura, es T_g , ya que este aumenta conforme lo hace también el porcentaje de silicio. Si este elemento ocasiona que la temperatura T_g aumenta conforme lo hace su adición, esto lo vuelve un vidrio más estable debido a que necesita cada vez un incremento extra de energía (en este caso temperatura) para que haya una transición estructural, pero de nuevo, no siempre esto se cumple como tal.

De manera general, y con todo lo explicado anteriormente, es probable que al seguir aumentando el porcentaje de silicio más allá del 2% en la aleación, ya no se obtenga una estructura vítrea debido al problema que conlleva el incremento en la adición de átomos pequeños como este. Ya se tendría que recurrir a otros parámetros para mejorar la CFV tales como modificar la velocidad de enfriamiento, o tal vez el uso de otros elementos aleantes con un tamaño atómico diferente.

En las tres curvas, pasados los 890 K la transformación finaliza, sin embargo se debe mantener una cierta distancia debido a la incertidumbre tanto del calorímetro como del horno que será utilizado posteriormente para el tratamiento térmico. Además, se debe tener precaución de no escoger una temperatura de trabajo muy elevada ya que se podría aproximar al valor de T_m el cual indica que ya hay presencia de líquido en la aleación, por lo que la temperatura de trabajo para el tratamiento térmico fue seleccionada alrededor de los 970 K.

6.6. Tratamiento térmico de cristalización.

Posterior al tratamiento térmico, las cintas se recogieron rompiendo las capsulas y su aspecto se aprecia en la figura 31. Estas se observan con la tonalidad característica del óxido, lo que implica que la eficiencia en preparación de la atmosfera inerte en las capsulas no fue muy buena. Puede que se deba a alguna parte del sistema de vacío, por ejemplo la manguera de succión o la bomba de vacío. Aunque también se podría deber a algún escape de gas en la capsula al momento de sellarla.

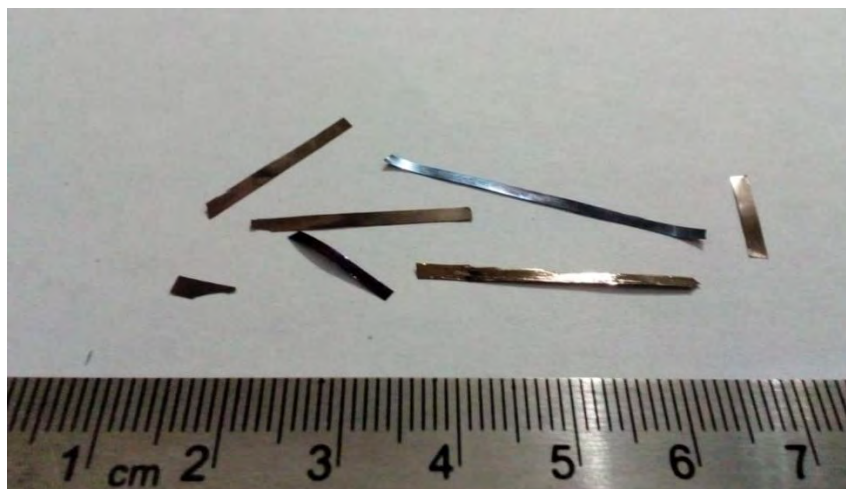


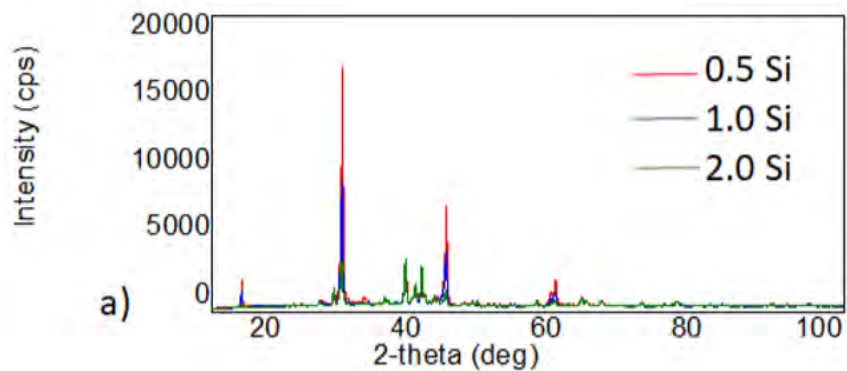
Figura 31. Cintas cristalizadas posteriores al tratamiento térmico.

Sin embargo, la coloración de las cintas no fue muy notoria, y al momento de colocarlas en el portamuestras para DRX y desgastarlas con la lija de número 4000, la remoción del óxido no fue complicada debido a que la oxidación fue muy superficial. Esto dio paso al siguiente punto en la experimentación que fue DRX ya que si la muestra tuviera óxido, en los patrones de rayos-X se hubieran observado fases que no corresponden con el análisis.

6.7. Identificación de fases por DRX.

Posterior al tratamiento térmico, las cintas (ahora cristalinas) pasaron nuevamente a un análisis por DRX. En la figura 32a se encuentran superpuestos los difractogramas de las tres aleaciones, dando como resultado que las tres muestras cristalizaron completamente, pero lo más importante, es la comparación entre ellos, ya que se demostró que es el mismo difractograma para cada porcentaje de silicio, confirmando que este elemento causó el mismo efecto para cada aleación.

Una de las características notables de los difractogramas cristalinos es la tendencia en el nivel de intensidad de difracción. Ya que conforme aumenta el porcentaje de silicio en la aleación, los picos cristalinos descienden en su intensidad. Este comportamiento se vio invertido en los patrones vítreos mostrados en el punto anterior. En el caso de las cintas cristalinas, depende de la orientación preferencial de los planos y es perceptible, que el silicio impide de cierta manera la refractancia del haz al momento de la lectura; mientras que en las cintas vítreas, no hay un orden de planos, por lo cual el silicio tienen un efecto opuesto para este caso.



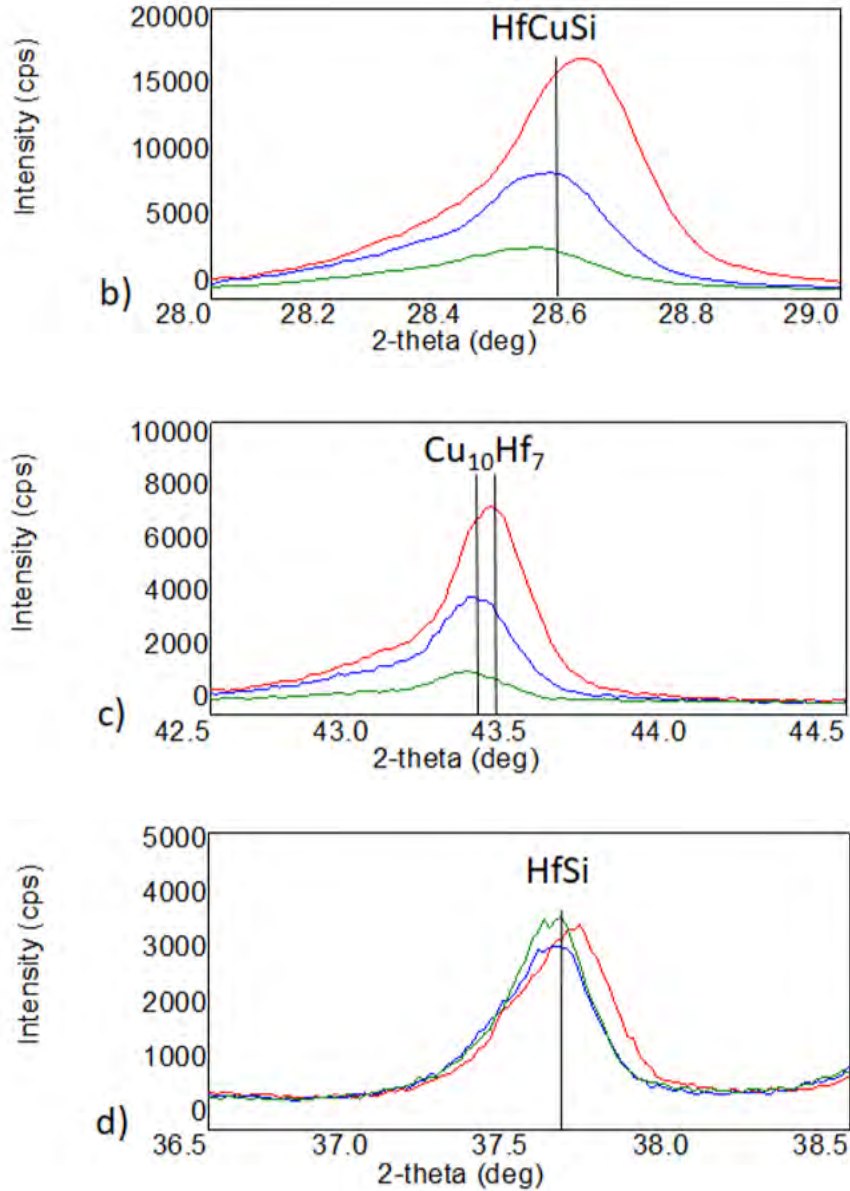


Figura 32. a) Patrones de difracción superpuestos de las cintas estudiadas, después de haber sido sometidas a un tratamiento térmico de cristalización, b) Enfoque de la fase HfCuSi, c) Enfoque de la fase Cu₁₀Hf₇, d) Enfoque de la fase HfSi.

Mediante un análisis de los patrones que corresponden a posibles fases en la estructura cristalina, se encontró que se ajustan a las tres fases mostradas (las cuales se identifican por una línea vertical de color negro) en las figuras 32b, 32c y 32d, dando como resultado que es una fase ternaria (HfCuSi) y dos binarias (Cu₁₀Hf₇ y HfSi) las que se forman en las tres aleaciones estudiadas.

Otro aspecto al momento de hacer la comparación de los picos de difracción cristalinos con las líneas patrón, fue que los picos de las muestras no se encontraron alineados a la perfección con el patrón referencia de la fase, y este comportamiento es notable para cada aleación. Unos picos se encuentran desplazados hacia la derecha, mientras que otros, lo hacen a la izquierda. El problema de las líneas de referencia para la identificación, es que provienen de polvos de una aleación de referencia en donde se encuentra la fase establecida, y al ser polvos, la distribución de planos cristalográficos se encuentran de una manera más homogénea y bien distribuida, pero en el caso del objeto de estudio que es una cinta, el arreglo de planos se encuentran predeterminados o de alguna forma “arreglados” intencionalmente.

No se sabe a la perfección cual es el porcentaje de cada fase en las aleaciones ya que posiblemente sea muy diferente entre cada muestra debido al desplazamiento de los termogramas durante el análisis por CDB. Hay que tener claro que siempre en una estructura cristalina, habrá competencia entre las fases durante su formación, esta preferencia depende de la composición química, y es por esta razón, que es imprescindible saber que la cantidad de una fase en cada cinta no puede ser la misma que en las otras.

El único problema de la técnica por DRX es que es un método estadístico, lo cual implica que hace una mención sobre que posibles fases se podrían encontrar en la estructura del material, sin embargo, no te da información precisa de cómo están distribuidas; o si alguna de las fases se encuentra dentro de otra. Se necesitaría considerar una tercera técnica de caracterización además de CDB y DRX para obtener mayor información sobre estas aleaciones; por ejemplo, la técnica de MET tiene ventajas específicas y/o una capacidad de resolución más alta que la técnica DRX para confirmar la falta de contraste en las micrografías y así poder rectificar inequívocamente que la fase producida no es realmente vítrea.

7. CONCLUSIONES

- ✓ Se obtuvieron cintas metálicas vítreas por el método de fusión "*Melt-Spinning*".
- ✓ Los termogramas obtenidos mostraron que, para las tres aleaciones, una temperatura mayor a los 890 K la cristalización se llevó a cabo completamente.
- ✓ Al incrementar la cantidad de silicio en la aleación Cu-Hf, también lo hace la temperatura donde inicia la cristalización (T_x).
- ✓ Un aumento del porcentaje de silicio en la aleación Cu-Hf, ocasiona que haya un incremento en los parámetros térmicos T_g , T_x y T_p .
- ✓ Posterior al tratamiento térmico de cristalización, las cintas presentaron poca oxidación, lo que determina que la eficiencia del encapsulado no es muy buena.
- ✓ Los difractogramas de las cintas cristalinas, revelaron que el silicio formó las siguientes fases en las tres aleaciones: HfCuSi, $Cu_{10}Hf_7$ y HfSi.

8. PERSPECTIVAS

Se pretende realizar el análisis de una de las cintas cristalinas por medio de la técnica de MET para obtener mayor información sobre las fases encontradas, tales como su distribución, forma y naturaleza. Así mismo determinar el porcentaje de cada fase en cada una de las aleaciones.

Una característica peculiar de algunas investigaciones sobre las aleaciones vítreas base cobre, es que en algunas hay un incremento en el parámetro ΔT_x conforme el porcentaje de silicio aumenta. En este trabajo se determinó que el comportamiento de las aleaciones estudiadas no cumple con esta tendencia, confirmando nuevamente que este comportamiento no aplica para todas las aleaciones. El diseño de un modelo que pueda explicar esta conducta de estas aleaciones, podría ayudar a comprender mejor el comportamiento térmico de las aleaciones base cobre en general.

9. REFERENCIAS

1. B. Kingery, & Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. 1976, Wilmington, DE: Wiley-Interscience.
2. D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 1998, USA: International Thomson Editores. 37-41.
3. Z. Herry, *Keep Study*. 2011; Available from: <http://piyohsiat.blogspot.mx/2011/01/struktur-kristal-logam.html>.
4. W. Klement, R.H.W., and P. Duwez, *Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys*. *Nature*, 1960. 187: p. 869–870.
5. P. Duwez, *Metallic glasses—Historical background*. In *Glassy Metals*. 1981, Berlin, Germany: Springer-Verlag: H.-J. Güntherodt and H. Beck.
6. H. Jones, C.S., *Rapid quenching from the melt: An annotated bibliography*. *J. Mater. Sc*, 1973. 8: p. 705–753.
7. C. Suryanarayana, *Rapidly Quenched Metals—A Bibliography*. 1980, New York: IFI/Plenum.
8. A. Inoue, *Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys*. *Sci. Rep. Res.*, 1996. 42: p. 1–11.
9. A. Inoue, *Stabilization of supercooled liquid and opening-up of bulk glassy alloys*. *Proc. Jpn. Acad*, 1997. 73: p. 19-24.
10. A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics*. Vol. 4. 1998, Uetikon-Zürich, Switzerland: Trans Tech Publications
11. E. Matsubara, T.T., Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang, & T. Masumoto, *Structural study of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloys with a wide supercooled liquid region by the anomalous x-ray scattering (AXS) method*. *Mater. Trans. JIM*, 1992. 33: p. 873–878.
12. F.Q. Guo, S.J.P., & G.J. Shiflet, *CaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability*. *Appl. Phys. Lett.*, 2004. 84: p. 37–39.
13. L. Xia, D.D., S.T. Shan, & Y.D. Dong, *The glass forming ability of Cu-rich Cu–Hf binary alloys*. *J. Phys. Condens. Matter* 2006. 18: p. 3543–3548.
14. R. Schulz, K.S., & W.L. Johnson, *Kinetics of phase separation in $Cu_{50}Zr_{50}$ metallic glasses*. *J. Non-Cryst. Solids*, 1984. 61–62: p. 997–1002.
15. L. Tanner, R.R., *Phase separation in Zr–Ti–Be metallic glasses*. *Scr. Metall*, 1980. 14: p. 657–662.

16. I.-R. Lu, G.W., G.P. Görler, & R. Willnecker, *Thermodynamic properties of Pd-based glass-forming alloys*. J. Non-Cryst. Solids 1999: p. 577–581.
17. D.R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. 5th ed. 2008, New York: Taylor & Francis Group, LLC.
18. M.H. Cohen, D.T., *Molecular transport in liquids and glasses*. J. Chem. Phys., 1959. 31: p. 1164–1169.
19. E. Matsubara, *Prediction of Glass-Forming Composition Ranges in Zr-Ni-Al Alloys*. Mater. Trans. JIM, 1992. 33: p. 873.
20. Z.P. Lu, C.T.L., *Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2004: p. 3969-3970.
21. X. Gu, L.Q.X., & T.C. Hufnagel, *Glass-forming ability and crystallization of bulk metallic glass (Hf_xZr_{1-x})_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅*. J. Non-Cryst. Solids, 2003. 311: p. 77–82.
22. Y. Zhang, D.Q.Z., M. X. Pan & W. H. Wang, *Glass forming properties of Zr-based bulk metallic alloy*. J. Non-Cryst. Solids, 2003. 315: p. 206.
23. B. Shen, A.I., *Bulk glassy Fe-Ga-PCB-Si alloys with high glass-forming ability, high saturation magnetization and good soft magnetic properties*. Mater. Trans. JIM, 2002. 43: p. 1235.
24. *Metalurgia activa*. 2008; Available from: <http://metallurgiaseptimo.blogspot.mx/2008/09/aleaciones-ferrosas.html>.
25. M.C. Flemings, *Solidification Processing*. 1974, New York: McGraw-Hill.
26. R. Abbaschian, L.A., & R.E. Reed-Hill *Physical Metallurgy Principles*. 4 ed. 2009, Stamford, CT: CENGAGE Learning.
27. A. Inoue, T.Z., *Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold*. Mater. Trans., JIM, 1995. 36: p. 1184–1187.
28. T.R. Anantharaman, C.S., *Rapidly Solidified Metals: A Technological Overview*. 1987, Zürich, Switzerland: TransTech Publications.
29. C. Suryanarayana, *Rapid solidification*. In *Processing of Metals. Vol. 15 of Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment*. Vol. 15. 1991, Weinheim, Germany: VCH: R.W. Cahn. 57–110.
30. H.H. Liebermann, *The dependence of the geometry of glassy alloy ribbons on the chill block melt-spinning process parameters*. Mater. Sci. Eng, 1980. 43: p. 203–210.
31. *CHAPTER 3: CRYSTAL STRUCTURES. X-Ray Diffraction (XRD)*. Available from: https://www3.nd.edu/~amoukasi/CBE30361/Lecture_X-RAY_diffraction.pdf.

32. [cited 2017 05/12]; Available from: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html.
33. C.R. Zhou, K.L., & J. Xu, *The effect of nitride addition on the thermal stability of mechanically alloyed amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ alloy*. Mater. Sci. Forum, 2000. 343-346: p. 116–122.
34. Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*. 1980, New York: McGraw-Hill.
35. X.G. Lin Zhang, Zhixuan Zhang, Mingbo Zhang, Yiqian Cheng & Jixin Su, *A Doping Lattice of Aluminum and Copper with Accelerated Electron Transfer Process and Enhanced Reductive Degradation Performance*. Scientific Reports, 2016. 6.
36. H.S. Chen, D.T., *Formation, stability and structure of palladium–silicon based alloy glasses*. Acta Metall, 1969. 17: p. 1021–1031.
37. C.P.P. Chou, D.T., *Transformation behavior of Pd–Au–Si metallic glasses*. J. Non-Cryst. Solids, 1975. 17: p. 169–188.
38. https://www.equiposylaboratorio.com/sitio/productos_mo.php?it=17430 29/04/2018.
39. U. Köster, P.W., *Crystallization and decomposition of amorphous silicon-aluminium films*. J. Non-Cryst. Solids, 1975. 17: p. 359–368.
40. S . Yi, J.K.L., W. T. Kim & D. H. Kim, *Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni–Nb–Sn and Ni–Nb–Sn–X (X=B,Fe,Cu) alloy systems*. J. Non-Cryst. Solids, 2001. 291: p. 132.
41. S. C. Glade, R.B., D. S. Lee, & W. L. Johnson, *Thermodynamics of $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$, $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ and $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$ bulk metallic glass forming alloys*. Journal of Applied Physics, 1998. 83: p. 7993.
42. A. Inoue, A.M., T. Zhang, & A. Takeuchi, *Thermal stability and magnetic properties of bulk amorphous Fe–Al–Ga–P–C–B–Si alloys*. Mater. Trans. JIM, 1997. 38: p. 189.
43. I.A. Figueroa, H.A.D.I.T., *High glass formability for Cu–Hf–Ti alloys with small additions of Y and Si*. Philosophical Magazine, 2009. 89: p. 2355-2357.

10. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Mediante el trabajo realizado y los resultados obtenidos, se realizó la siguiente producción científica:

1. Participación mediante modalidad oral en el simposio anual de estudiantes organizado por el capítulo estudiantil del Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM.
2. Aceptación del trabajo para presentación en la modalidad poster en el XXVII International Materials Research Congress (IMRC 2018)



SIMPOSIO ANUAL DE ESTUDIANTES



IIIM
de Investigaciones
en Materiales



Ciudad de México, abril 2018

A quien corresponda,

Este documento certifica que los autores:

Ricardo Romales Magaña, Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas y Octavio Lozada Flores

Presentaron el trabajo:

*Identificación de fases después de cristalización de una aleación vítrea
Cu₅₅Hf₄₅ con microradiaciones de Silicio*

en el Simposio Anual de Estudiantes, llevado a cabo del 4 al 6 de abril de 2018 en
las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales

Capítulo Estudiantil

Atentamente,


Dr. J. Israel Belancourt Reyes
Director del IIIM-UNAM


Q. Brenda Carreño Jiménez
Presidenta del Capítulo Estudiantil
IIIM-SMM



Mexico City, April 18th, 2018

Ricardo Luis Romales Magaña
Instituto de Investigaciones en Materiales

I am pleased to inform you that your contribution "**EFFECTS OF SI ON CRYSTALLIZATION AND PHASE FORMATION IN A CU-HF-SI GLASSY ALLOYS**" by *Ricardo Luis Romales Magaña, Octavio Lazada, Carlos Flores Morales, Ignacio Alejandro Figueroa Vargas*, has been accepted in symposium **D7, Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys** at the XXVII International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 19 - 24, 2018.

The presentation has been accepted in the **Poster** modality. Remember that in order to include your abstract in the program book you must register before June 10th, 2018.

Organizers of the Symposium

"Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys"

Ramiro Perez Campos, Jesús Angel Arenas Alatorre, Carlos Alberto León Patiño