



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN BINARIA VÍTREA BASE Cu"

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q.M. OCTAVIO LOZADA FLORES

TUTOR

DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, D.F.

JULIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible este trabajo de tesis:

- Universidad Nacional Autónoma de México.
- Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría, No. de becario 261846.

Agradezco en gran medida a mi tutor el Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas por su apoyo y guía, por sus consejos y observaciones a lo largo de estos dos años.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por permitirme utilizar la infraestructura del laboratorio E-L-101 para realizar este trabajo.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental de mi trabajo, sin algún orden en particular los menciono a continuación: Dr. G. A. Lara Rodríguez, Dr. O. Novelo Peralta, M. en C. A. Tejeda Cruz, Ing. J. J. Camacho, Ing. G. Arámburo, Fis. R. Reyes, E. Sánchez, J. Morales, C. Delgado, C. González por su apoyo y colaboración técnica.

Agradezco especialmente a Carlos Flores y a la Dra. Ma. Josefina Arellano por su invaluable contribución, orientación y apoyo para que este trabajo se realizara exitosamente.

Agradezco enormemente al proyecto PAPIIT-UNAM "IB100712" por el financiamiento para la realización del proyecto.

DEDICATORIAS

"Mirando hacia el futuro...

teniendo presente el pasado".

Y nuevamente aquí estoy...

Padre: *me has dado la vida, la oportunidad de experimentar todo lo que la existencia puede deparar...*

Hermano: *maravillosa tu compañía, darte un abrazo es sentir felicidad infinita...*

Aura y Amanda: *comprensión, paciencia, cariño y amor. Cuando las dudas enturbiaron mi horizonte, la luz de su presencia fue una guía que me permitió continuar el tránsito por este sendero que aún no llega a su fin...*

Familia: *apoyo, reuniones, consejos en cada momento...*

Tío Carlos: *Simplemente ¡gracias! (con toda la profundidad que de verdad se le debe atribuir a esa palabra).*

Amigos: *(no necesito nombrarlos porque cada uno sabe quién es) momentos grandiosos en cada instante, ya sea en el ámbito académico o no, su compañía me ha acompañado durante dos años más...*

MADRE:

Las palabras que pudiera escribir no se pueden comparar con el amor que me has dado en cada momento, en cada instante, desinteresadamente, de principio a fin...

A ti te digo: esta Tesis va especialmente dedicada a ti, ya que ¿Qué más se le puede decir a la persona que me dio la vida y nuevamente la vida cada día de mi vida?

TE AMO

Y a ti Octavio, nunca olvides lo que un día escribiste: "la persona que no tiene estrellas que alcanzar, no tiene motivo para vivir", busca cada día esas estrellas, pero recuerda que cada instante es el instante especial...

ÍNDICE

GLOSARIO.....	6
1. RESUMEN.....	7
2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	8
2.1 Introducción.....	8
2.2 Objetivos.....	10
3. ANTECEDENTES.....	11
3.1 Vidrios metálicos.....	11
3.2 Breve historia de los vidrios metálicos.....	17
3.3 Aleaciones amorfas Cu-Hf.....	19
3.4 Fundamentos termodinámicos y cinéticos de la formación vítrea.....	21
3.5 Método de "Melt-spinning" para obtener vidrios metálicos.....	29
3.6 Calorimetría diferencial de barrido.....	32
3.7 Métodos de Kissinger, Ozawa y Boswell para determinar la energía de activación.....	36
3.8 Difracción de Rayos X.....	40
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1 Preparación de las cintas metálicas.....	43
4.2 Análisis térmico.....	44
4.3 Cinética de cristalización.....	46
4.4 Difracción de Rayos X.....	47
4.5 Microscopía de transmisión.....	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
5.1 Cintas metálicas.....	55
5.2 Análisis térmico.....	56
5.3 Cinética de cristalización.....	70
5.4 Difracción de Rayos X.....	78
5.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	95
6. CONCLUSIONES.....	100
7. PERSPECTIVAS.....	101
8. REFERENCIAS.....	102

GLOSARIO

BMG – vidrio metálico en bulto.

CDB – Calorimetría Diferencial de Barrido.

DRX – Difracción de Rayos X

GFA - Habilidad para formar estructura vítrea.

MET – Microscopía electrónica de transmisión.

TTT – Tiempo-temperatura-transformación.

T_g – Temperatura de transición vítrea.

T_m – Temperatura de *sólidus*

T_l – Temperatura de *liquidus*.

T_p – Temperatura en el pico de cristalización.

T_{rg} - Temperatura de transición vítrea reducida.

T_x – Temperatura de cristalización.

ΔT_x – Región de líquido super-enfriado.

1. RESUMEN

En este trabajo de tesis se fabricaron cintas con una aleación binaria vítrea de 55% Cu-45% Hf, en porcentaje atómico, mediante la técnica de Melt Spinning.

Posteriormente se caracterizó la cinética de cristalización mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), realizando variaciones en la presión con los valores de 0.1, 0.9, 1.7, 2.6, 3.4 y 4.3 MPa, y en la velocidad de calentamiento con los valores de 5, 10, 20, 30 y 50 K/min, con una temperatura máxima de 898 K. La energía de activación fue calculada usando los métodos de Kissinger, Ozawa y Boswell y los valores de T_x , T_g y T_p fueron estimados y analizados para observar su dependencia en función de la presión y velocidad de calentamiento.

Las técnicas usadas para analizar las estructuras resultantes después de la cristalización fueron Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Se demostró que la presión (en los intervalos trabajados) no ejerce influencia en los valores de T_p , T_x y T_g , ni en la energía de activación, mientras que la velocidad de calentamiento si lo hace.

Los valores de la energía de activación fueron para el método de Kissinger: 375 kJ/mol, para Ozawa: 388 kJ/mol, para Boswell: 381 kJ/mol. Se propuso que al cristalizarse el material se formaron las siguientes fases: $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , Cu y $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$.

2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Introducción

Las aleaciones binarias generalmente poseen una pobre, o en el mejor de los casos una moderada capacidad para formar vidrios metálicos. Generalmente requieren velocidades de enfriamiento más altas que los sistemas multicomponentes para lograr obtener estructuras vítreas. El resultado es que, generalmente, las geometrías que se pueden obtener con las aleaciones binarias están restringidas a cintas y polvos, sin embargo, Guo [1] e Inoue [2] reportaron aleaciones binarias vítreas con espesores mayores a los clásicamente obtenidos (>1mm), por lo que con estos descubrimientos, la comunidad científica mostró un mayor interés en investigar esta área.

Recientemente este tipo de aleaciones amorfas masivas han sido objeto de estudio, debido a la facilidad que se tiene al trabajar con aleaciones binarias con respecto a aleaciones multicomponentes, debido a que poseen una composición química más sencilla.

Los vidrios metálicos han sido estudiados durante décadas, particularmente en la última, con cientos de artículos publicados y mucha expectativa en los descubrimientos actuales y futuros, siendo un campo de investigación con mucha actividad en el presente.

Entre las diferentes aplicaciones que se les da a los vidrios metálicos se encuentran: raquetas de tenis, bates de baseball, palos de golf, instrumentos de precisión como engranes, válvulas de motor, resortes, instrumentos para aeronáutica, en celdas de combustible, en circuitos eléctricos, en joyería, aplicaciones biomédicas, etc [3] [4].

Recientemente se ha descubierto que las aleaciones binarias de Cu-Hf pueden formar vidrios metálicos masivos, por lo cual el estudio de este tipo de aleaciones ha recibido mayor atención por parte de la comunidad científica.

En este trabajo de investigación, se estudió una aleación binaria de Cu-Hf para determinar la cinética de cristalización y de esta manera continuar con el trabajo realizado previamente por el grupo de investigación.

El trabajo está estructurado de la siguiente manera:

- Presentación de objetivos.
- Antecedentes: se da una introducción histórica de los vidrios metálicos masivos y de las aleaciones de Cu-Hf vítreas, se explican los fundamentos termodinámicos y cinéticos de la formación vítrea y las ecuaciones utilizadas para determinar la energía de activación. Se mencionan las características y fundamentos de las técnicas empleadas durante formación y caracterización del material ("melt-spinning", calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos-X).
- Desarrollo experimental: se detallan los pasos realizados para la formación de las cintas metálicas, para la caracterización térmica y la metodología utilizada para determinar las estructuras que se forman después de la cristalización.
- Resultados y discusión: se presentan los datos, tablas, imágenes y resultados obtenidos y se discuten e interpretan para llegar a una conclusión.
- Conclusiones.
- Bibliografía.
- Apéndice.

2.2 Objetivos

En el presente trabajo de investigación se pretende:

- Determinar la cinética de cristalización de una aleación amorfa vítrea de 55% Cu – 45% Hf.
- Determinar el intervalo de temperatura de trabajo en el cual es posible trabajar la aleación sin que se presente el fenómeno de cristalización.
- Identificar mediante difracción de rayos-X y MET diferentes fases que se presenten al cristalizar la aleación vítrea.
- Determinar si una presión entre 0.1 MPa y 14 MPa ejerce algún efecto en la cinética de cristalización de dicha aleación.

3. ANTECEDENTES

3.1 Vidrios metálicos

Los vidrios metálicos (metallic glasses) son materiales metálicos cuya estructura posee el desorden atómico que es propio de los líquidos, es decir, amorfa, por lo tanto se considera que es un sólido desordenado, mientras que los materiales metálicos tradicionales poseen un arreglo atómico ordenado que recibe el nombre de estructura cristalina.

Los términos no-cristalino, amorfo y vítreo se refieren a un similar arreglo atómico (aleatorio) en materiales sólidos y por lo mismo estos términos pueden ser usados indistintamente. Sin embargo, algunos investigadores prefieren el término de amorfo, otros el de no-cristalino y otros más el término de vítreo. Inoue y Suryanarayana [5] proponen las diferencias existentes entre estos términos de la siguiente manera:

- Vidrio: sólido no-cristalino formado por un proceso de enfriamiento continuo desde el estado líquido.
- Amorfo: material no-cristalino obtenido mediante cualquier otro proceso, por ejemplo, procesos del estado sólido como aleaciones metálicas, pero no directamente desde el estado líquido.

La estructura amorfa puede ser determinada (entre otras) mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET) complementando estos análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB), la cual utiliza las manifestaciones térmicas de la transición vítrea y la cristalización de la fase amorfa. Dado que los vidrios metálicos no poseen una estructura periódica en su arreglo atómico el análisis mediante DRX no mostrará un patrón de difracción con picos a diferentes valores de 2θ , si no únicamente una curva como se muestra en la Figura 1 [6] [7]:

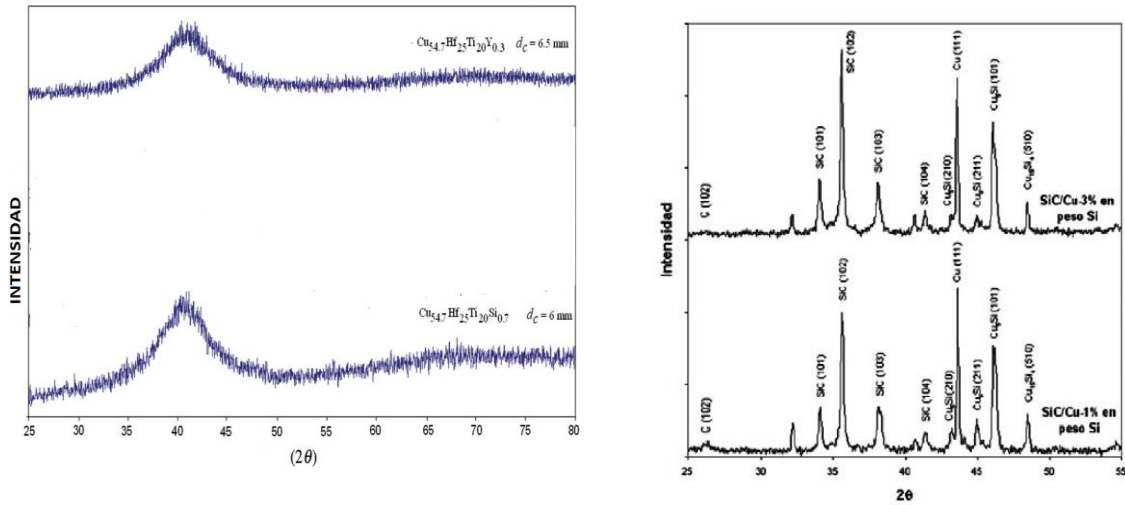


Figura 1. Patrón de difracción mediante DRX para a) dos diferentes aleaciones amorfas vítreas base Cu-Hf-Ti, b) aleación cristalina Si-Cu. [6][7].

Para formar un vidrio metálico se debe cumplir lo siguiente [8]:

- Una velocidad de enfriamiento suficientemente rápida para lograr "congelar" la estructura desordenada que posee el material en estado líquido.
- Elementos inhibidores de la cristalización en la composición química de la aleación.

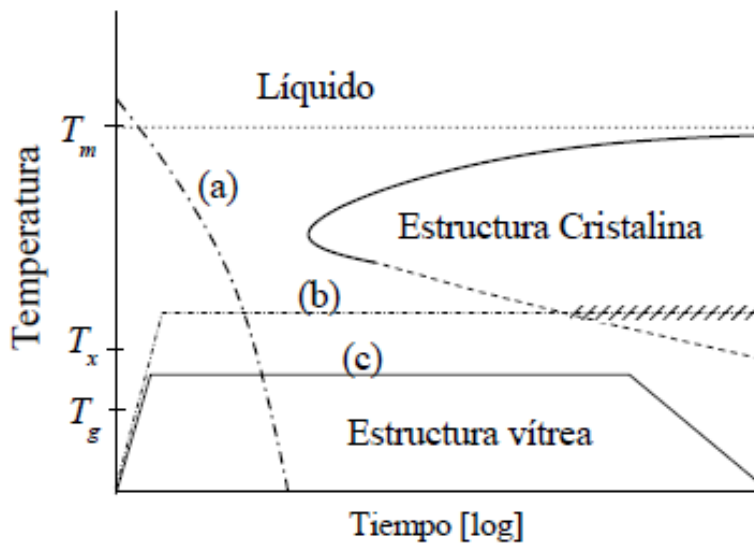


Figura 2. Esquematización de una curva TTT para la formación y tratamientos térmicos de un vidrio metálico, a) obtener un vidrio metálico, b) cristalizar un vidrio metálico, c) proceso de conformado que puede sufrir el vidrio metálico sin perder su estructura amorfa [9]

En la Figura 2 se observa: a) el proceso para obtener un vidrio metálico en un diagrama TTT (tiempo, temperatura, transformación), en donde T_m es la temperatura del líquido y T_g la temperatura de transición vítrea, b) tratamiento térmico utilizado para cristalizar un material amorfo y c) proceso en el cual el material puede ser conformado mecánicamente sin perder su estructura amorfa.

En general, la habilidad de formación de vidrios metálicos (GFA, por sus siglas en inglés) tiende a incrementarse con la adición de componentes. Esto es el llamado principio de la confusión [5], en el cual implica que un número de componentes en la aleación desestabiliza la formación de cristales que deberían formarse durante el enfriamiento.

Inoue resume estos resultados y propone tres reglas empíricas [10]:

- Los sistemas deben ser multicomponentes, es decir, consistir en más de tres elementos.
- Deben existir diferencias significativas en los tamaños atómicos, con una relación del 12% en sus tres principales constituyentes.
- Energías de mezclado negativas de la mezcla de los tres principales constituyentes.

Como se observa en la Figura 3, inicialmente la "nariz" de la curva TTT tiene que ser evitada para evitar el proceso de cristalización mediante enfriamientos sumamente rápidos, pero al agregar elementos químicos, se origina el desorden deseado, consiguiendo que la "nariz" de la curva se desplace a la derecha, facilitando de esta forma la formación de la estructura amorfa.

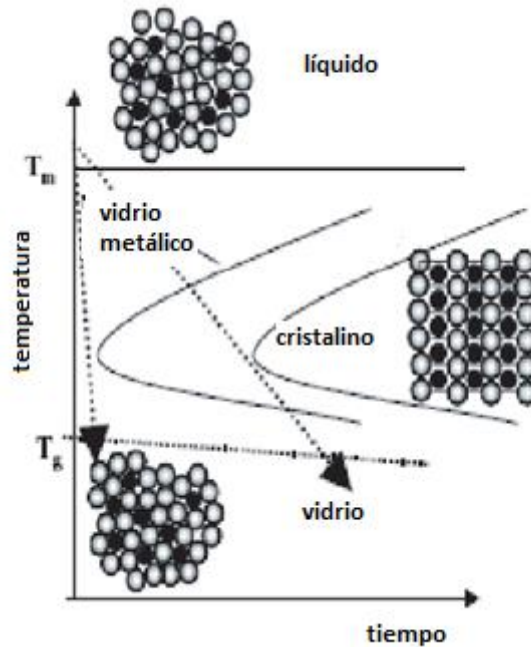


Figura 3. Diagrama TTT de la formación de vidrios metálicos [11].

Durante la transición vítrea la movilidad atómica (correlacionada con la viscosidad) cambia severamente muchos órdenes de magnitud (Figura 4). Usualmente la transición vítrea ocurre en un intervalo relativamente pequeño de temperatura que es dependiente de la velocidad de calentamiento. El concepto de T_g es arbitrariamente definido como al temperatura en la cual el valor de viscosidad es 10^{13} poise. Por otro lado el valor de $T_{rg}=T_g/T_m$ es la temperatura termodinámica del líquido congelado [5].

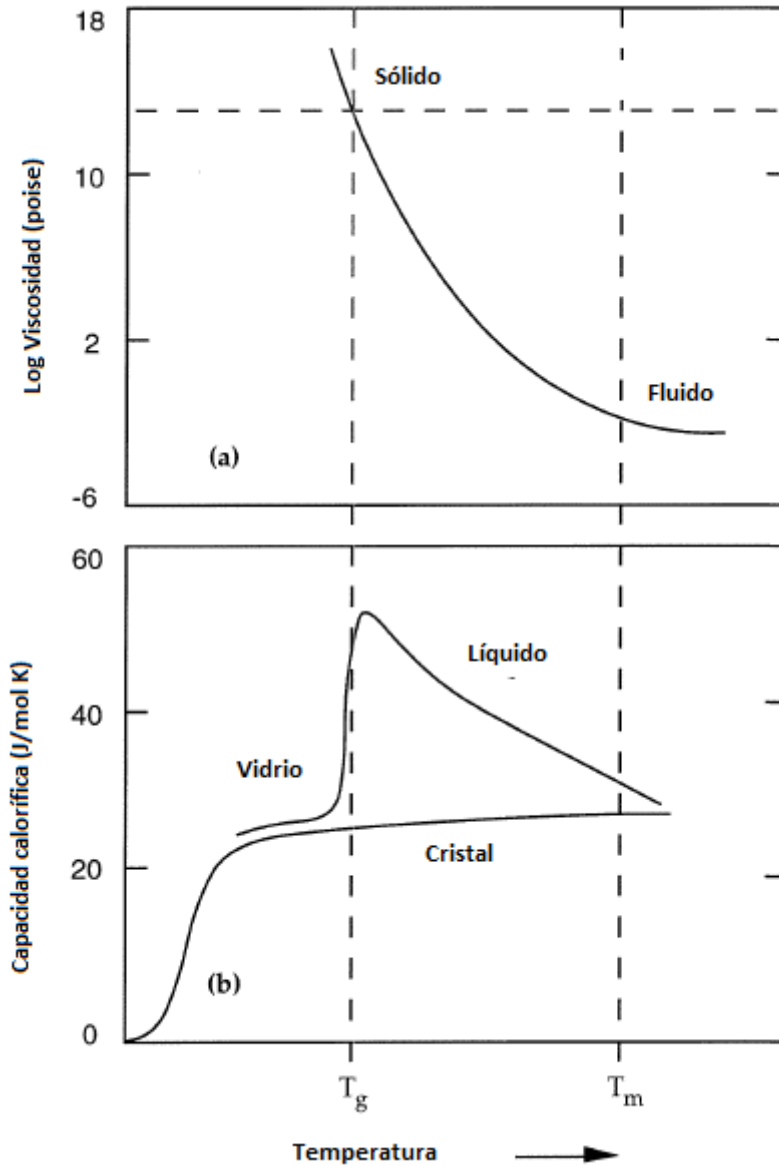


Figura 4. a) Cambio de la viscosidad en función de la temperatura, b) capacidad calorífica como función de la temperatura, también se muestra la capacidad calorífica típica de los sólidos cristalinos a la misma composición.

Se ha encontrado que los vidrios metálicos tienen características únicas y propiedades deseables que no existen en sus contrapartes cristalinas, por ejemplo, poseen un límite elástico muy alto, alta dureza, buena ductilidad, mejores propiedades magnéticas, mayor resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de fricción y muchas otras propiedades. [12]

La Tabla 1 ejemplifica una comparación entre las propiedades de un material metálico tradicional, un vidrio tradicional y un vidrio metálico [13]:

Tabla 1. Comparación de las características entre materiales metálicos tradicionales, vidrios tradicionales y vidrios metálicos [8].

	METAL TRADICIONAL	VIDRIO TRADICIONAL	VIDRIO METÁLICO
Estructura	Cristalina	Amorfa	Amorfa
Enlace	Metálico	Covalente	Metálico
Esfuerzo de tensión	No ideal	Casi ideal	Casi ideal
Dureza	Baja a alta	Muy alta	Muy alta
Transmisión óptica	Opaco	Transparente	Opaco
Conductividad térmica	Muy buena	Pobre	Muy buena
Resistencia a la corrosión	Pobre a buena	Muy buena	Muy buena
Propiedades magnéticas	Variable	No posee	variable

3.2 Breve historia de los vidrios metálicos

Las primeras referencias a la elaboración de un vidrio metálico datan de 1960, cuando el grupo de investigación dirigido por Duwez del Caltech, USA [14] se encontraba investigando sobre la retención de fase en aleaciones de Au-Si, mediante una técnica de enfriamiento rápido a razón de 10^5 - 10^6 K/s que consistía en eyectar la aleación fundida sobre una superficie fría ocasionando que una capa muy fina de metal se solidificara en forma extremadamente rápida. El equipo de investigación observó que el proceso de nucleación y crecimiento de la fase cristalina podía ser omitido en algunas aleaciones metálicas de tal forma que estas ya solidificadas tuvieran una configuración de un líquido congelado, llamando a esta configuración particular vidrio metálico.

El posterior trabajo del grupo de investigación dirigido por D. Turnbull realizó un gran avance en el estudio de los vidrios metálicos [15], al ilustrar la similitud que existía entre estos y otros vidrios no metálicos, como silicatos, vidrios cerámicos y polímeros, estableciendo también la razón entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de *solidus* (T_m) llamada temperatura de transición vítrea reducida (T_{rg}) usada como criterio para determinar la habilidad para formar estructura vítrea (GFA) en una aleación [16], pudiendo fabricar una esfera de 0.5 mm de una aleación de $Pd_{77.5}-Cu_6-Si_{16.5}$ usando una velocidad crítica de enfriamiento de 100 a 1000 °K/s. [17]

En los 70's la investigación sobre los vidrios metálicos adquirió una mayor fuerza, tanto en la parte académica como en la industrial [18], sin embargo, estos estudios se enfocaron principalmente en las propiedades físicas de estos que no dependían de la geometría del material (eléctricas, magnéticas, termodinámicas y estructurales) dado que no se poseía la tecnología para producir muestras con una geometría adecuada para realizar pruebas mecánicas en gran escala.

Matsumoto and Maddin fueron los primeros en estudiar y reportar diferentes propiedades mecánicas de los vidrios metálicos [19], encontrando que tienen una excepcional resistencia y muestran ductilidad limitada en tensión.

En 1982, Lee, Kendall and Johnson reportaron la formación de esferas vítreas metálicas en la aleación $\text{Au}_{55}\text{Pb}_{22.5}\text{Sb}_{22.5}$ con 1.5 mm de diámetro con una nucleación heterogénea en la superficie de muestras más grandes [20], esta aleación presentó buena estabilidad térmica y su capacidad calorífica fue medida hasta 50 K arriba de la temperatura de transición vítrea, [21], recibiendo el nombre de vidrios metálicos en bulto (BMG, por sus siglas en inglés).

Posteriormente, fueron los trabajos del grupo de investigación de Inoue [22] los que consiguieron encontrar una correcta elección de elementos aleantes para formar metales vítreos mediante velocidades de enfriamiento que fueran accesibles para llevarse a cabo en una producción a escala industrial, permitiendo la fabricación de piezas más grandes.

Actualmente el desarrollo del vidrio metálico se ha adaptado para varios campos, encontrando aplicaciones electrónicas y en material deportivo.

Otra área de aplicación de los vidrios metálicos actualmente investigada es el área de biomateriales, debido a sus excelentes propiedades y resistencia a la corrosión [23], utilizados en implantes [3] [4] o instrumentos quirúrgicos.

Recientemente se han producido vidrios metálicos en bulto con un diámetro de hasta 2 mm a partir de aleaciones binarias como Cu-Hf y Cu-Zr [2], Ca-Al [1]. Estos descubrimientos son de suma importancia, dado que aún no está del todo claro la forma en que estas aleaciones tienden a formar BMG, lo cual podría llevar a considerar que los criterios de formación de para BMG para aleaciones binarias pueden ser diferentes a los criterios aplicables a aleaciones multicomponentes.

3.3 Aleaciones amorfas de Cu-Hf

El diagrama de fases Cu-Hf fue estudiado y trazado en 1988 [24]. Sin embargo, en 1991, Okamoto [25] observó que el modelo termodinámico adoptado en 1988 no era exactamente igual al evaluado por él. Posteriormente fueron aceptadas las observaciones de Okamoto, y se publicó en 1994 un nuevo diagrama de fases Cu-Hf [26].

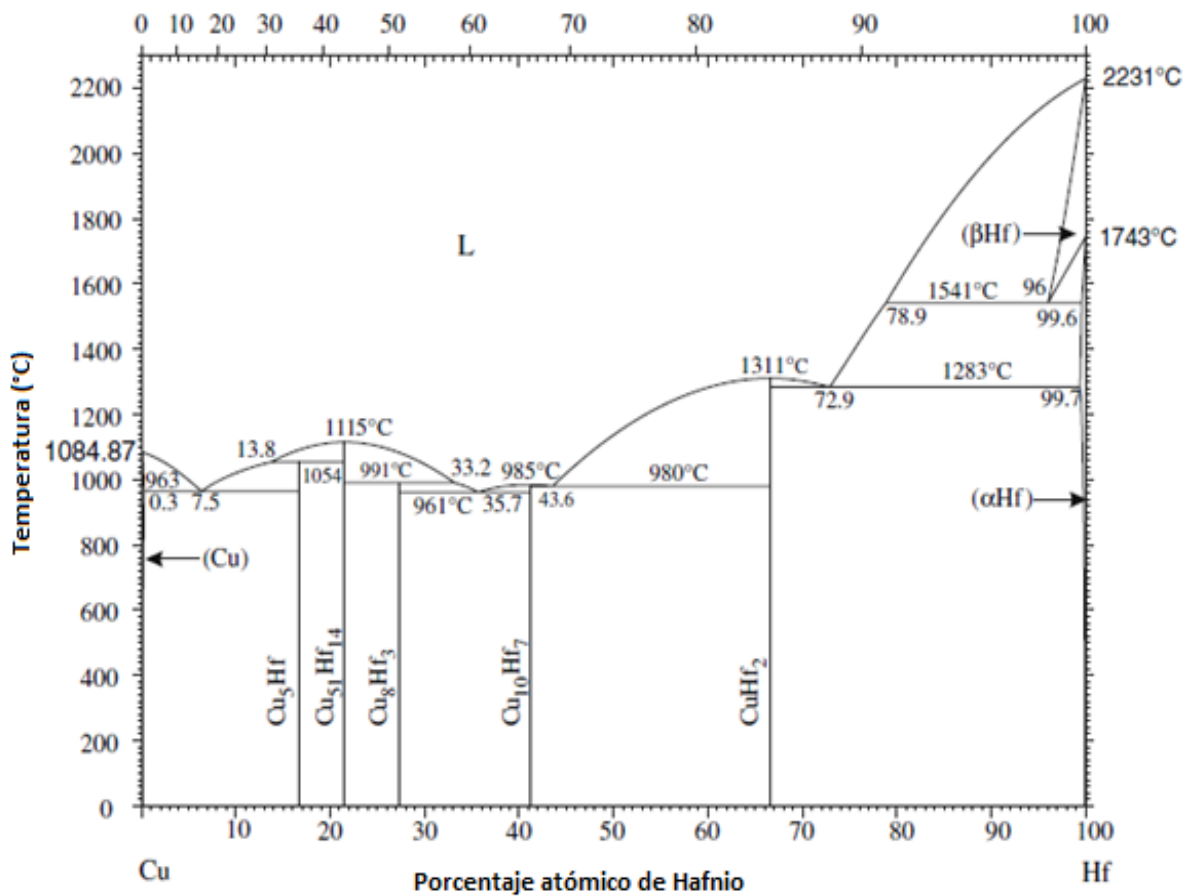


Figura 5. Diagrama de fases Cu-Hf. [26]

En la Figura 5 se muestra el diagrama de fases Cu-Hf calculado por Liang en el 2006 [27], en el cual los problemas del modelo termodinámico presentes en los diagramas propuestos en los años de 1988 y 1994 fueron resueltos por este.

Recientemente Woodman [28] reportó que la reacción peritética a 1025 °C para la fase $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ no es congruente con la reacción $\text{L} + \text{CuHF}_2 \rightarrow \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$. Todo esto basado en análisis térmicos, microscopía electrónica de barrido y DRX, por lo cual concluyó que el modelo termodinámico requiere nuevos estudios.

Las aleaciones de Cu-Hf amorfas vítreas, han sido estudiadas con diversos propósitos y por diferentes grupos de investigación. Haciendo referencia a los trabajos realizados de diez años a la fecha Inoue, en 1994, reportó valores de $\Delta T_x = 59 \text{ K}$ para una aleación de $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$ (en % atómico), formando barras vítreas de 1.5 mm de diámetro mediante el método de colado por succión en recipiente de cobre [2], interpretando estos resultados principalmente debido a que la aleación tiene una configuración atómica icosaedral que es similar a las aleaciones multicomponentes [10].

En el año 2005, Duan y su equipo de investigación obtuvieron muestras amorfas con espesores de 0.5 a 2 mm de una aleación binaria de Cu-Hf con un porcentaje atómico entre 60 y 68 de Cu, con valores de $\Delta T_x = 51 \text{ K}$ para una muestra de $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$ que demostró ser la mejor formadora de vidrio metálico de las composiciones estudiadas. [29].

Xia y compañía, en el 2006 estudiaron la GFA de aleaciones binarias de Cu-Hf y encontraron que algunas aleaciones pueden ser preparadas en forma de BMG con un diámetro máximo de 2 mm encontrando que el mejor formador de vidrio está en la composición de $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ (en % atómico) [30] y obtuvieron la cinética y la temperatura ideal para la transición vítrea. [31]

En el 2007 Figueroa y su grupo de trabajo estudiaron una serie de aleaciones de Cu-Hf-Ti obteniendo estructuras vítreas con diámetros de 1 mm para la aleación binaria $\text{Cu}_{65}\text{-Hf}_{35}$ (en % atómico), y hasta 5 mm para la aleación ternaria de $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{26}\text{Ti}_{19}$ (en % atómico),

este estudio demostró que sustituyendo el Hf por Ti incrementa la GFA y la estabilidad térmica. [32]

En el año 2008, Jia y Xu demostraron el significativo papel que desempeña el Al estabilizando el líquido para formar BMG en una aleación Cu-Hf-Al aumentando en forma dramática la GFA de una aleación binaria de Cu-Hf a la aleación ternaria. [33]

Figuroa *et al*, en el año de 2012, estudiaron la formación de vidrios, estructura y propiedades térmicas de aleaciones en el sistema binario $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$, (donde $x = 25-50$ % atómico). Obteniendo cintas metálicas con un espesor de $170 \mu\text{m}$ para composiciones de $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40}$ y $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ (en % atómico), también observaron que la composición $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ (en % atómico) exhibió un diámetro crítico de 1 mm pudiendo ser considerado como un BMG. Los valores que obtuvieron de ΔT_x fueron aproximadamente constantes para las composiciones estudiadas, de tal forma que no pudieron justificar mediante este parámetro los resultados obtenidos, sin embargo, los valores para T_{rg} fueron mayores para la composición $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ (en % atómico) [34]. Posteriormente estudiaron las composiciones $\text{Cu}_x\text{Hf}_y\text{Ti}_z$ donde $x=(40-70)$, $y=(5-30)$, $z=(10-36)$ en % atómico, preparándolas mediante la técnica de "melt-spinning" y colada por succión en molde de cobre, midiendo los valores del espesor o diámetro crítico (d_c) para la formación vítrea de muestras en cinta y en barra para determinar la GFA en función de la composición. [35]

3.4 Fundamentos termodinámicos y cinéticos de la formación vítrea

El factor más importante en la formación del estado amorfo de una sustancia dada se encuentra en la velocidad de enfriamiento desde el estado líquido. Tradicionalmente se ha asociado que a una mayor velocidad de enfriamiento es más fácil formar estructuras amorfas para cualquier clase de materiales.

Si se considera un ensayo en el que se disminuye la temperatura de un vapor hasta que se condensa para formar un líquido, y se continua enfriando hasta que finalmente solidifique, al representar el cambio de volumen en función de la temperatura $V(T)$ se produce una discontinuidad o cambio en la pendiente que posee, que indica un cambio de fase, como se observa en la Figura 6: [36]

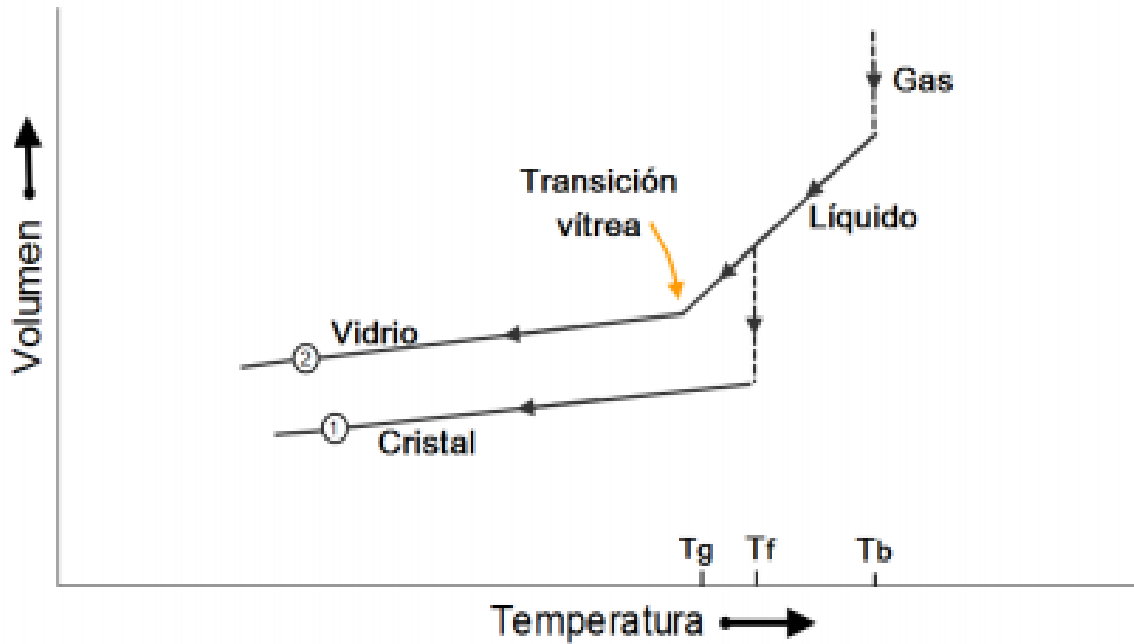


Figura 6. Las dos rutas de enfriamiento que se pueden seguir al solidificar un material [36].

El primer cambio de fase se produce cuando el vapor (su volumen está limitado únicamente por las dimensiones del material que lo contiene) se condensa para formar una fase líquida (que posee un volumen definido) a una determinada temperatura (T_b). Si se sigue enfriando continua disminuyendo el volumen del líquido que depende del coeficiente de expansión térmica volumétrico que está representado por la pendiente de la curva $V(T)$ Cuando la temperatura es suficientemente baja se produce la transición líquido-sólido.

La solidificación puede producirse de dos distintas formas:

- De forma discontinua, formando un sólido cristalino (trayectoria 1, Figura 6).
- De forma continua, para formar un sólido amorfo (trayectoria 2, Figura 6).

La transición líquido-sólido-cristal, generalmente conlleva una abrupta contracción en el volumen del sólido cristalino, subenfriándose antes de que ocurra la cristalización, debido a que una barrera de energía de activación debe ser superada para que exista formación de núcleos en el metal líquido. Este grado de subenfriamiento, depende de distintos factores, como son: viscosidad inicial del líquido a solidificar, incremento de la viscosidad en función del decremento de temperatura, velocidad de enfriamiento impuesta, eficiencia de la nucleación de agentes heterogéneos [5].

Cuando la velocidad de enfriamiento es suficientemente rápida, la mayoría de los materiales alteran su comportamiento y siguen la trayectoria 2, Figura 6, rebasando la temperatura de fusión T_f y persistiendo la fase líquida hasta llegar a la temperatura T_g . En este caso, la transformación líquido-vidrio ocurre en un estrecho intervalo de temperaturas cercano a la temperatura de transición vítrea, T_g . Por debajo de la temperatura de fusión, la viscosidad del líquido subenfriado se vuelve tan grande,, que el líquido prácticamente se "congela" conservando la estructura característica de ese estado, pero físicamente presentándose como un sólido.

En la Figura 7 [37] se observa los diferentes tipos de estructura que se obtienen dependiendo del tipo de trayectoria que se puede seguir en la solidificación de un líquido, la trayectoria 1, Figura 7 generará una estructura a) cristalina, mientras que la trayectoria 2, Figura 7, formará una estructura b) amorfa.

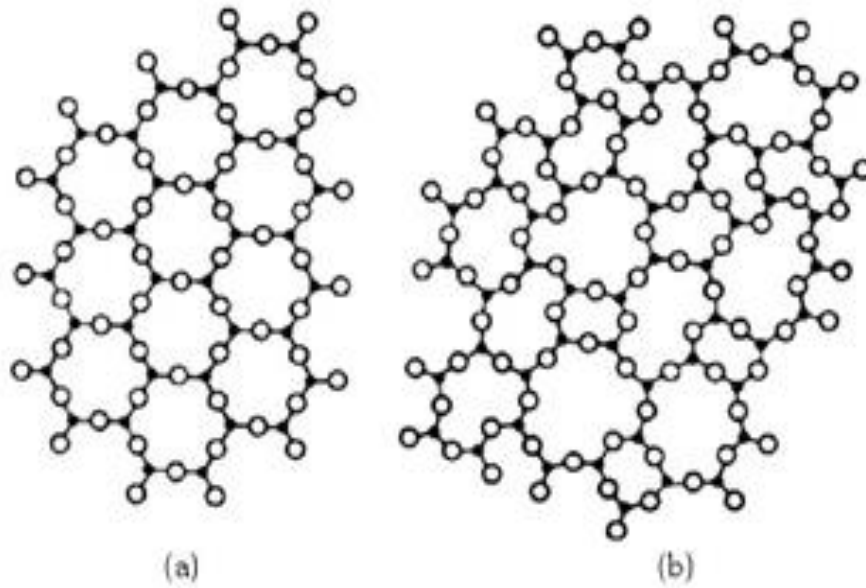


Figura 7. Representación esquemática en dos dimensiones del arreglo atómico de a) estructura cristalina, b) estructura vítrea [37].

Es importante mencionar que cualquier vidrio (sobre todo los vidrios metálicos) no están en un estado de equilibrio termodinámico estable. Desde un punto de vista físico, los vidrios se encuentran en un estado excitado, y al proporcionarles un incremento en la temperatura, en un tiempo suficiente (desde algunos minutos hasta cientos de años o más) eventualmente se transformarán a un estado cristalino.

Es una realidad, que los principios termodinámicos son, estrictamente hablando, aplicables únicamente a sistemas considerados en equilibrio, pero también pueden ser utilizados cuando el sistema en consideración es un líquido subenfriado. Johnson[38] y Leuzzi y Nieuwenhuizen[39] investigaron sobre este aspecto a detalle basándose en el concepto de subenfriamiento descubierto por Turnbull[40].

La estabilidad termodinámica de un sistema a presión y temperatura constantes, está determinada por la energía libre de Gibbs (G), que se define como:

$$G = H - TS$$

Donde H = entalpía
T = temperatura absoluta
S = entropía

Termodinámicamente, para que un sistema se encuentre en equilibrio estable, es decir, que no se transforme en ninguna otra fase bajo las condiciones de temperatura y presión dadas, debe poseer el valor mínimo de la energía libre de Gibbs, por lo cual la ecuación anterior predice que un sistema a cualquier valor de temperatura, puede ser más estable si se incrementa la entropía o se disminuye la entalpía. Los sólidos metálicos cristalinos poseen un enlace atómico fuerte y por lo mismo un valor pequeño de entalpía, en consecuencia, los sólidos son más estables a baja temperatura. Por el otro lado, la frecuencia de vibración atómica incrementa al incrementar la temperatura y consecuentemente la entropía (S) es mayor a temperaturas más altas.

Como resultado, el producto de la temperatura y la entropía aumenta y el valor del término TS es el dominante a altas temperaturas. Por lo tanto, las fases que tengan mayor libertad de movimiento atómico (líquidos y gases) se vuelven más estables a elevadas temperaturas [41].

Usando los conceptos anteriores, un vidrio se encuentra en estado más estable cuando la energía libre de la fase vítrea es menor que la energía libre de la fase cristalina. En otras palabras, el cambio de energía libre de Gibbs ($\Delta G = G_{\text{vidrio}} - G_{\text{cristal}}$) se vuelve negativo.

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

Donde ΔG = el cambio de los valores entre el estado inicial y final
 H_f = entalpía de fusión

S_f = entropía de fusión

El sistema se vuelve estable cuando el valor de G es el más bajo, o cuando el valor de ΔG es negativo y por lo tanto, la fase que tenga estas características será la que se presente en estado estable.

Considerando que la entropía es una medida de las diferentes formas en las cuáles los átomos constituyentes pueden arreglarse, este valor incrementará al aumentar el número de componentes en el sistema, lo cual es la razón de que pequeñas cantidades de impurezas ocasionen que la energía libre disminuya en un metal y por lo tanto, sea prácticamente imposible encontrar un metal con 100% de pureza. Por lo mismo, es cierto que la estabilidad termodinámica de aleaciones multicomponentes sea mayor que las que posean menores constituyentes [41].

La energía libre del sistema también puede decrecer, a una temperatura constante, en casos de bajo potencial químico debido a una baja entalpía y gran energía interfacial entre el líquido y la fase sólida. Sin embargo es difícil controlar intencionalmente estos parámetros en un sistema de aleación, así que resulta más fácil aumentar la energía libre del sistema agregando una gran cantidad de componentes de aleación. Debido a esto es más fácil obtener aleaciones vítreas en sistemas multicomponentes que en sistemas binarios.

De acuerdo al modelo de volumen libre del estado líquido [42], es posible que cualquier líquido pueda ser llevado a estado vítreo si la cristalización es sobrepasada o ignorada. Entonces, el problema de la formación vítrea es de naturaleza cinética, si el líquido puede ser enfriado lo suficientemente rápido para prevenir la formación de una fase cristalina, la formación vítrea puede ser lograda.

La habilidad para lograr la formación vítrea (GFA) mediante el enfriamiento abrupto de un metal líquido en equilibrio, es equivalente a suprimir la cristalización dentro del líquido subenfriado. Si se asume la nucleación en estado estable, la velocidad de dicha nucleación

(I) está determinada por el producto de un factor termodinámico (ΔG^*) y uno cinético (D), dado por [43]:

$$I = AD e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right)}$$

Donde: A = cte

K_b = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

D = difusividad absoluta

ΔG^* = energía de activación de la fase cristalina

De la teoría de nucleación clásica, el término ΔG^* puede expresarse como:

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_{l-s})}$$

Donde: σ = energía interfacial entre el núcleo cristalino y la fase líquida

ΔG_{l-s} = $G_l - G_s$ diferencia de energía libre de Gibbs entre el estado líquido (G_l) y el estado cristalino (G_s).

Basado en lo anterior, esta fuerza conductora (factor termodinámico), la difusividad (factor cinético) y la configuración atómica (factor estructural), son parámetros cruciales en el proceso de formación vítrea de aleaciones multicomponentes. Por lo tanto, para la formación de una aleación amorfa es conveniente tener una ΔG_l y una difusividad bajas que promuevan una baja velocidad de nucleación (I) [43].

Inicialmente, la transición vítrea desde el estado líquido al estado sólido vítreo no puede ser descrita como una transformación de estado termodinámica, debido a que solo

existe un cambio estructural pequeño, más no un cambio energético causado por una transformación de estado.

Según Turnbull [16], la cinética de cristalización debe tener las siguientes consideraciones:

- La composición del cristal es la misma que la del líquido.
- Los transitorios de nucleación no son importantes.
- El cambio de energía libre asociado con la transformación del líquido subenfriado a una fase cristalina ΔG_v , está dada por una aproximación lineal, $\Delta G_v = \Delta H_f \Delta T_r$, donde ΔH_f es la entalpía molar de fusión y ΔT_r es el subenfriamiento reducido, $\Delta T_r = (T_l - T/T_l)$, donde T_l es la temperatura de liquidus.

La temperatura de transición vítrea depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento durante las medidas experimentales, sin embargo, para caracterizar de forma más adecuada la GFA es necesario estudiar la cinética de cristalización del sistema, y considerando que la viscosidad (η) posee una gran influencia sobre la GFA se tiene que:

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{DT_0}{T-T_0}\right)}$$

Donde: T_0 = temperatura de Vogel-Fulcher (temperatura a la cual las barreras de flujo atómico pueden ir al infinito, por lo que corresponde a la temperatura de equilibrio).

D = parámetro de densidad propio del estado líquido o fragilidad

η = viscosidad

El cambio en la viscosidad durante el subenfriamiento puede usarse para caracterizar y clasificar las diferentes aleaciones en estado líquido, debido a que es un reflejo del cambio en la movilidad de los átomos durante el subenfriamiento.

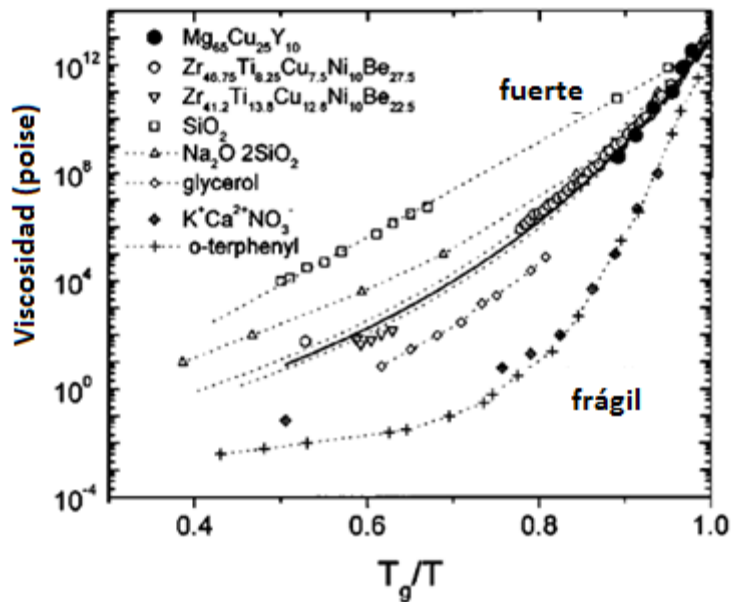


Figura 8. Comparación de viscosidades de diferentes líquidos formadores de vidrios metálicos [44].

En la Figura 8, se observan diferentes valores de viscosidad para diferentes tipos de líquidos, como se puede observar, el SiO_2 es el mejor formador vítreo debido a que posee una mayor viscosidad, por otro lado el peor formador vítreo es el O-terphenyl debido a su reducido valor de viscosidad.

3.5 Método "melt-spinning" para obtener vidrios metálicos

Diversos métodos han sido descubiertos para formar vidrios metálicos [45]. El principio fundamental es inducir una velocidad de enfriamiento en una sección fina de un metal fundido del valor aproximado de 10^4 - 10^7 K/s para evitar que se forme una estructura cristalina.

El primer método descubierto fue el propuesto por Duwez en 1959 [46] y consistía en atomizar, mediante una onda de choque, una gota de metal fundido en partículas extremadamente finas (menores a 3 mm de diámetro) acelerándolas a una velocidad cercana a la del sonido para impactar en una superficie de cobre que se encontraba a temperatura ambiente [47], sin embargo, mediante este método era imposible producir material en forma continua, por lo cual era imposible aplicarlo a la industria o a la producción masiva de vidrios metálicos.

Tomando como base lo anterior, Liebermann y Graham [48] en los años setentas introdujeron la técnica llamada "Melt-Spinning", la cual consiste en introducir fragmentos de lingotes con la composición deseada en un tubo de cuarzo (Figura 9) en cuyo extremo en forma cónica tiene un orificio de dimensiones determinadas. La abertura está localizada exactamente sobre una rueda metálica de radio conocido a una distancia establecida.

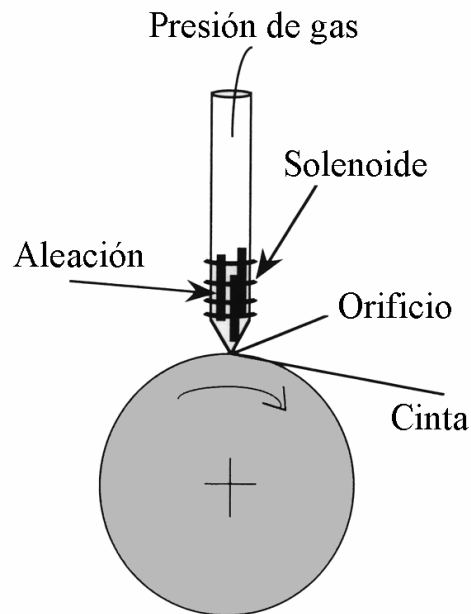


Figura 9. Esquema del dispositivo de fabricación de cintas metálicas amorfas mediante Melt-Spinning.

La aleación es fundida mediante inducción de alta frecuencia por medio de un solenoide que envuelve al tubo de cuarzo. Una vez fundida y alcanzada la temperatura deseada, la mezcla es expulsada a través de la boquilla gracias a la presión ejercida por un gas inerte.

El contacto con la rueda que se encuentra en rotación a altas velocidades provoca la solidificación prácticamente de manera instantánea del metal fundido, obteniendo una cinta continua que posee un espesor prácticamente uniforme.

El proceso de solidificación de las cintas puede ser sensible a pequeñas variaciones de alguno de los numerosos parámetros existentes durante el desarrollo del proceso [49]. Factores como la velocidad de la rueda, la temperatura del metal fundido expulsado, el grosor de la boquilla o la presión de eyección afectan a la viscosidad del fluido y al grosor de la cinta. Otras variables como el material de la rueda, su temperatura y la distancia entre esta y el orificio de salida influyen en la adhesión y calidad de la cinta.

Con la finalidad de obtener cintas de buena calidad, se ha de optimizar el proceso en función de las aleaciones deseadas, intentando evitar dos tipos de porosidad:

- Poros micrométricos causados por la formación de micro burbujas de gas durante la solidificación, dependiendo de la viscosidad del gas y del metal fundido.
- Grandes poros debidos a la separación de la cinta de la superficie de la rueda, provocados por la fuerza de adhesión de la superficie del disco.

El sobrecalentamiento del metal fundido es uno de los principales factores y uno de los parámetros más sensibles que afectan a la calidad de las cintas y su subsecuente comportamiento mecánico, sin embargo, existen numerosos factores adicionales que afectan a los resultado finales. Por ejemplo, la velocidad de la rueda controla el espesor de la cinta [50], mientras que su temperatura y material pueden variar la adherencia y la conductividad térmica del material fundido, la distancia ente el orificio

y la rueda influyen en la producción de burbujas y en la uniformidad del producto, el tipo de gas utilizado introduce impurezas en el material.

Ejemplos de dispositivos de melt-spinning pueden observarse en la Figura 10:

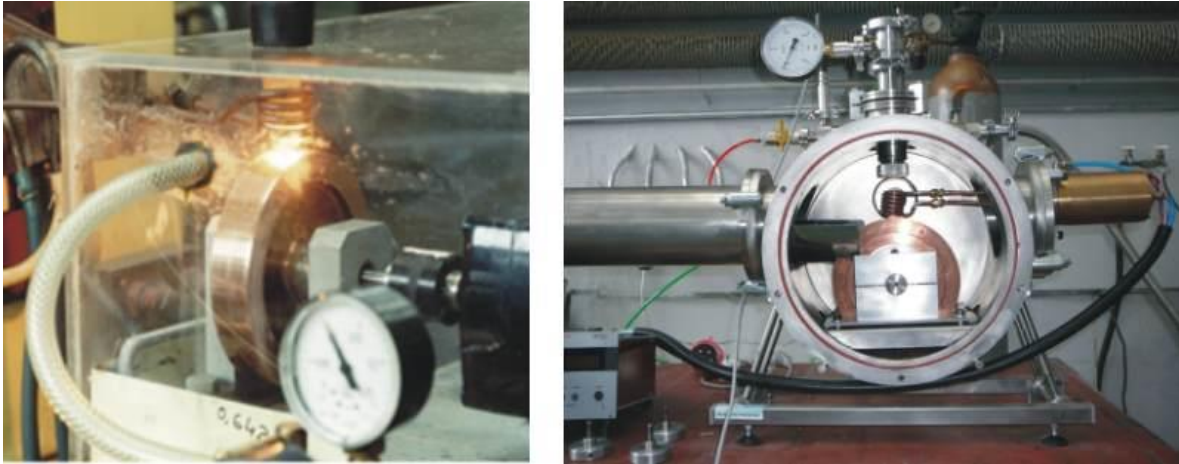


Figura 10. Distintos dispositivos para producir cintas metálicas amorfas mediante la técnica de melt-spinning.

3.6 Calorimetría diferencial de barrido [51]

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica para medir los cambios de energía que ocurren cuando una muestra es calentada o enfriada al mismo tiempo que la temperatura a la cual esos cambios suceden. Estos cambios permiten al usuario encontrar y medir las transiciones que ocurren en la muestra en forma cuantitativa y la temperatura a la cual se registran, y por lo mismo caracterizar a un material en el proceso de fusión, medir la temperatura de transición vítrea y un intervalo más complejo de eventos. Una de las grandes ventajas de la CDB es que las muestras son fácilmente encapsulables, usualmente con poca o nula preparación [49].

En la CDB la diferencia en el flujo de calor (energía) entre la muestra y una referencia (inherente a las condiciones de trabajo) es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura (Figura 11).

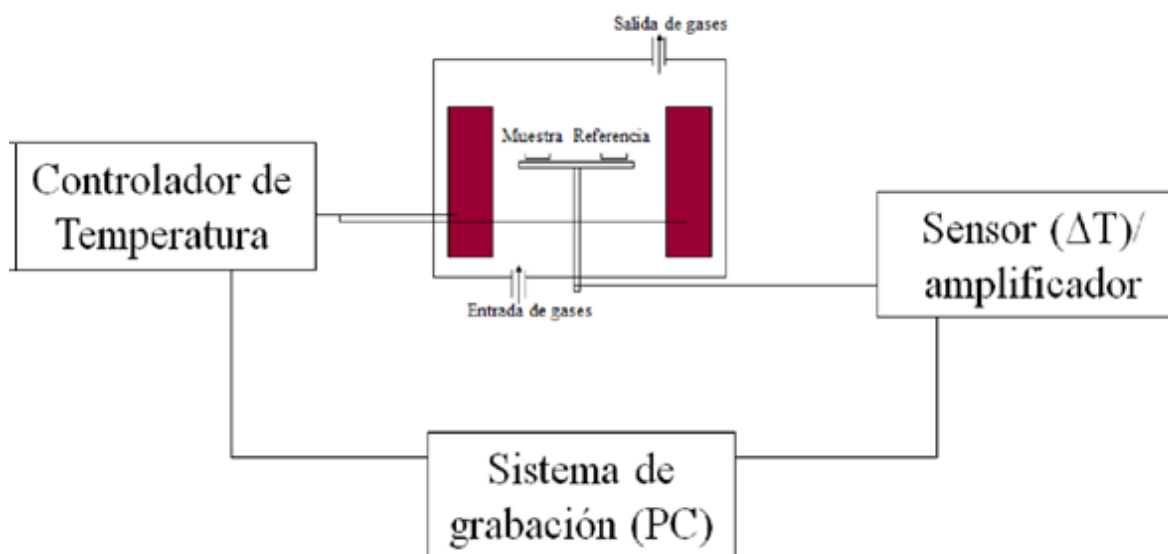


Figura 11. Esquema general de la instrumentación de un equipo de CDB.

Existen dos tipos de arreglos para los equipos de CDB:

- **Energía compensada:** En esta técnica, las temperaturas de la muestra y el material de referencia se mantienen iguales, mientras se aumentan o disminuyen en forma lineal. Se registra la energía necesaria para conservar la temperatura de la muestra igual a la de referencia. Este tipo de arreglo proporciona menor sensibilidad que el arreglo de flujo de calor, pero su tiempo de respuesta es más rápido. Esto hace que la técnica sea la más adecuada para estudios cinéticos en los que se requiere un equilibrio rápido al establecer nuevas temperaturas. Esta técnica también posee mayor capacidad de resolución que la técnica de flujo de calor.
- **Flujo de calor:** En esta técnica se mide la diferencia en el flujo de calor en la muestra y en la referencia mientras la temperatura de la muestra cambia a un ritmo constante. Tanto la muestra como la referencia se calientan con una misma unidad calefactora. El calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el materia de

referencia a través de un disco termoeléctrico constantemente calentado en forma eléctrica. El flujo de calor diferencial de la muestra y de la referencia se controla mediante unos termopares. Un incremento en el flujo de calor evidencia un proceso exotérmico, mientras que una disminución indica un proceso exotérmico.

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por CDB. Entre las diversas utilidades de esta técnica se puede destacar las siguientes [52]:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Sin embargo, para identificar el tipo de transformación que tiene lugar a una determinada temperatura, es preciso acudir, la mayor parte de las veces a técnicas experimentales complementarias que permitan ratificar la validez de las conclusiones extraídas mediante la interpretación de las curvas obtenidas mediante CDB.

Una de las transiciones que experimentan la mayoría de los metales vítreos y que puede ser fácilmente observable mediante CDB es la transición vítrea, es decir, el paso del material vítreo a líquido subenfriado o viceversa. Esto es debido a que esta técnica permite realizar medidas absolutas de capacidad calorífica, a partir de las cuales se pueden evaluar las variaciones de entalpía o de entropía en la transición [53].

Por otro lado, cuando se calienta un vidrio por encima de la temperatura de transición vítrea, se produce la cristalización del mismo. Al utilizar la técnica de CDB se puede

realizar la caracterización cinética del proceso de cristalización mediante experimentos no isotérmicos, a velocidad de calentamiento constante, como isotérmicos, en este último caso, el material se calienta bruscamente hasta la temperatura deseada y se mantiene a dicha temperatura mientras la muestra experimenta la transición líquido subenfriado a cristal.

Una representación gráfica de los resultados obtenidos mediante CDB es presentada en la Figura 12:

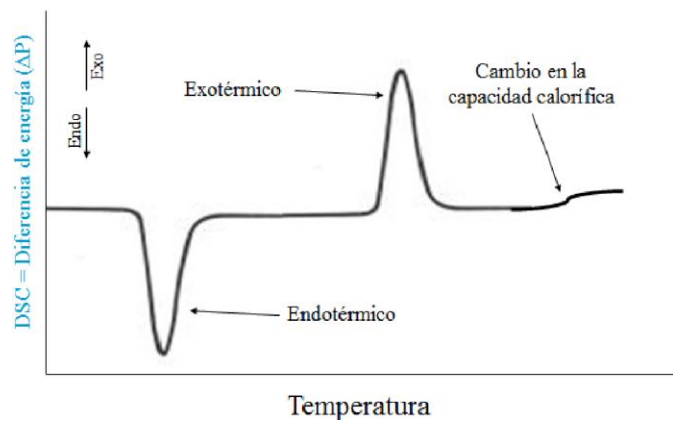


Figura 12. Representación gráfica de las curvas obtenidas mediante una prueba de CDB.

Tradicionalmente, la velocidad de calentamiento más empleada es de 10 °C/min, al variar este parámetro se afecta:

- La sensibilidad.
- La resolución.
- Tiempo de análisis.
- Cinética de transición.

3.7 Métodos de Kissinger, Ozawa y Boswell para determinar la energía de activación

Distintos métodos han sido propuestos en la literatura para analizar los datos experimentales obtenidos bajo condiciones no isotérmicas. Una de las más usadas es el método de Kissinger [54], el cual considera que en la parte más alta del pico de cristalización la fracción cristalizada es de $x = 0.63$, indicando que precisamente se tiene el 63% de cristalización en el valor de temperatura más alto que arroja la prueba de DSC.

En los experimentos en CDB, el cambio en las propiedades térmicas de la muestra es detectado mediante la aparición de un pico cuando una reacción ocurre. Si la reacción sucede a una razón que varía con la temperatura es caracterizada mediante la energía de activación. Usando diferentes velocidades de calentamiento, la posición del pico de reacción se moverá a diferentes posiciones. Esto es debido a que la relajación estructural es dependiente del tiempo.

De acuerdo a lo descrito por Kissinger, la mayoría de las reacciones del tipo sólido \rightarrow sólido(+gas) pueden ser descritas mediante la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)^n e^{-E/RT}$$

Donde dx/dt = es la velocidad de la reacción

x = fracción que reacciona

n = orden empírico de la reacción

T = temperatura en K

R = constante universal de los gases

Si la temperatura aumenta durante la reacción, la velocidad de la reacción aumentará hasta alcanzar un valor máximo, para después regresar a cero cuando los reactivos se agoten.

El método de Kissinger también se basa en que el máximo del pico, es decir cuando $(d^2\alpha/dt^2)_{T_p}=0$, existe una relación entre T_p y la velocidad de calentamiento.

Partiendo de la ecuación cinética fundamental:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

Donde $f(\alpha)$ es una función que depende del mecanismo de cristalización y $K(T)$ dada por la expresión de Arrhenius:

$$K(T) = K_0 e^{(-E/RT)}$$

Considerando K_0 = factor pre exponencial

E = energía de activación del proceso

R = constante universal de los gases.

Derivando la ecuación cinética fundamental obtenemos:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha)K(T)f(\alpha)$$

Por otro lado si $K(T)$ sigue la expresión tipo Arrhenius se obtiene:

$$\begin{aligned}\frac{dK(T)}{dt} &= \frac{dK(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} K(T) \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} K(T) \beta \\ &= \frac{E}{RT^2} \beta K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\end{aligned}$$

Finalmente se llega a:

$$\left. \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_p} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f'(\alpha_p) + \frac{E}{RT} \beta = 0$$

Y suponiendo que la fracción recristalizada en el máximo del pico, α_p , no varía apreciablemente con la velocidad de calentamiento se obtiene que:

$$\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right) = -\frac{E}{RTp} - \ln(C)$$

Donde β = velocidad de calentamiento

T_p = Temperatura del pico de cristalización

R = constante universal de los gases

E = energía de activación

C = constante

Por lo anterior, al representar una gráfica de $\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right)$ en función de $1/T$ para los distintos valores de T_p obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento α , se observa

un comportamiento lineal cuya pendiente es $(-E/R)$ y mediante una regresión lineal es posible determinar la energía de activación del proceso.

A pesar de que el método de Kissinger se ha utilizado con frecuencia, se ha mencionado que la aplicación de este en reacciones de estado sólido no es adecuada, las tres objeciones principales son las siguientes:

- 1) Los gradientes térmicos son inherentes a los métodos no isotérmicos. Por tanto es lógico pensar que resulten inexactitudes significativas por la aplicación del método de Kissinger, que no prevé la presencia de gradientes de temperatura.
- 2) La ecuación de la velocidad de reacción, que es aproximada para experimentos isotermos, se emplea en el análisis de Kissinger. Se argumenta con frecuencia que en el análisis de experimentos no isotermos debe incluirse un término, que considere la derivada parcial de la fracción transformada respecto a la temperatura.
- 3) El orden de la ecuación de reacción, considerado en el análisis de Kissinger es apropiado para transformaciones homogéneas (es decir, reacciones químicas en un gas), pero no es válido para transformaciones heterogéneas, que generalmente ocurren en reacciones de estado sólido.

Sin embargo Henderson [55] proporcionó una base teórica para el tratamiento de técnicas de análisis no isoterma y justifica el empleo del método de Kissinger en muchas de las transformaciones en estado sólido, y posteriormente esto fue comprobado mediante resultados experimentales [56].

Con las mismas consideraciones, Ozawa y Boswell propusieron alternativas para el método de Kissinger.

Ozawa [57] propone la siguiente ecuación:

$$\ln(\beta) = -\frac{E}{RT_p} - \ln(C)$$

Boswell [58] propone:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = -\frac{E}{RT} - \ln(C)$$

Estas suposiciones fueron comprobadas por Heireche y Belhadji que determinaron que los resultados obtenidos mediante el método de Kissinger y el método de Ozawa tienen una buena correlación [59].

3.8 Difracción de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos-X (DRX) es un método utilizado principalmente para detectar la presencia de distintas fases cristalinas presentes en una muestra y otros rasgos microestructurales, dicha técnica se basa en las propiedades fundamentales de las ondas electromagnéticas.

Un esquema del funcionamiento de un difractómetro se ve en la Figura 13:

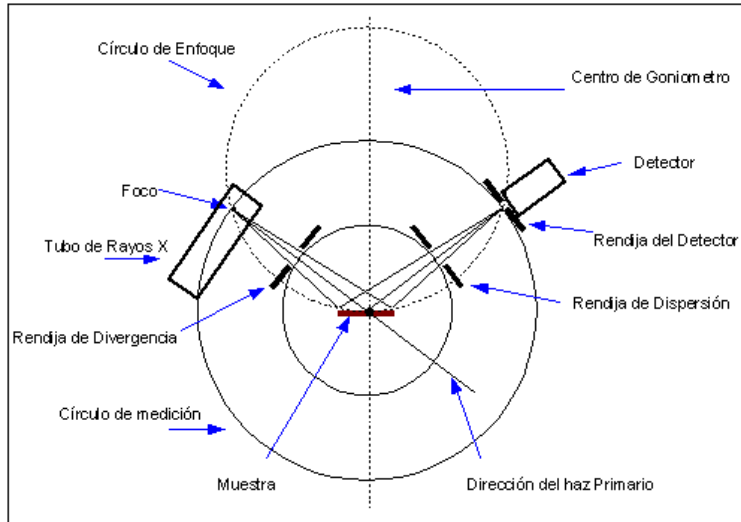


Figura 13. Esquema de funcionamiento de un Difractómetro de Rayos X [60].

Cuando los átomos ocupan una posición definida mediante una red cristalina, la DRX obedece a la ley de Bragg (Figura 14):

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

Donde n es un número entero.

λ es la longitud de onda.

d es la distancia interplanar de la muestra.

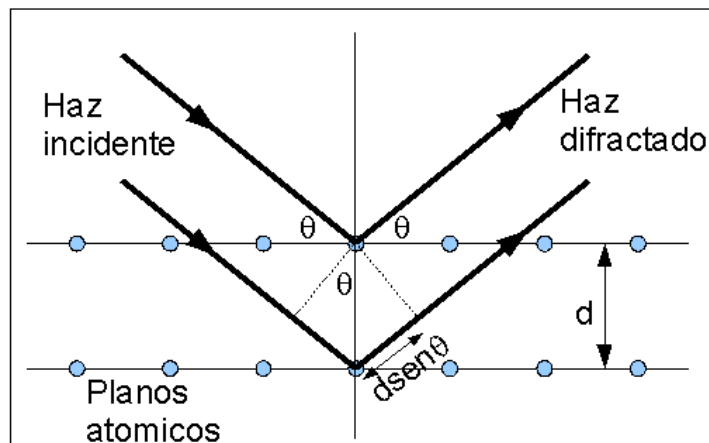


Figura 14. Ley de Bragg para la difracción de rayos X por un conjunto de planos de un cristal [60].

La condición de Bragg impone que la interferencia entre los haces reflejados por un conjunto de planos separados una distancia d sea constructiva. De esta forma al producirse la difracción de una haz de rayos X por un cristal, se obtendrá una serie de picos de intensidad apreciable cuando la orientación del haz incidente y la distancia interplanar satisfagan la condición de Bragg. A partir de las distancias interplanares observadas y de la intensidad relativa de los picos se pueden identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. En el caso de un material amorfo no existen picos definidos de Bragg, si no que únicamente se presentarán "colinas" a lo largo de 2θ .

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1 Preparación de las cintas metálicas.

Para obtener las cintas metálicas se prepararon lingotes con una composición de $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ en % atómico mediante fundición por arco eléctrico a partir de una barra de Hf (pureza de 99.8%) y un lingote de Cu (pureza de 99.99%) en una atmósfera de Ar.

Cada lingote fue fundido mínimo cuatro veces con el objeto de obtener una buena homogeneidad química. La composición de la aleación representa los valores nominales, ya que se considera que las pérdidas que se presentan durante la fundición son despreciables ($\leq 0.1\%$).

Las cintas fueron obtenidas mediante la técnica de "melt-spinning" (Figura 15) utilizando los siguientes parámetros de operación:

- Rueda de Cu.
- Velocidad tangencial de giro de la rueda de 25m/s.
- Crisol de SiO_2 .
- Atmósfera controlada de He.
- Presión de inyección de 40 kPa.
- Diámetro del orificio de inyección de 0.8 mm.
- Distancia entre el crisol y la rueda de cobre de aproximadamente 5mm.



Figura 15. Dispositivo Melt-Spinning utilizado para la fabricación de las cintas metálicas.

4.2 Análisis térmico.

Se colocó 20 mg de muestra de las cintas metálicas en un portamuestras Perkin-Elmer de aluminio, para ser estudiadas en el equipo de calorimetría diferencial de barrido Pressure DSC, marca Instrument Specialist.



Figura 15. Portamuestras Perkin-Elmer y muestras de cintas metálicas.

Como se observa en la Figura 15, las cintas metálicas fueron cortadas en pequeños cuadrados o rectángulos para que ser colocados en los Portamuestras de aluminio Perkin-Elmer.

Estos portamuestras fueron introducidos en el Pressure DSC, teniendo cuidado de sellar correctamente el dispositivo y purgando cuatro veces por corrida, para garantizar que la mayor cantidad de oxígeno fuera extraído y reemplazado por Argón e intentar impedir que se presentara el fenómeno de oxidación de las muestras. En la Figura 16 se observa el equipo utilizado para realizar las curvas del análisis térmico.



Figura 16. Equipo utilizado (Pressure DSC) durante el análisis térmico.

Los parámetros de operación fueron los siguientes:

- a) Presión: 0.1, 0.9, 1.7, 2.6, 3.4 y 4.3 MPa.
- b) Velocidad de calentamiento: 5, 10, 20, 30 y 50 K/min.

c) Atmósfera de Argón.

Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima de 898 K, y posteriormente se dejó enfriar el dispositivo para retirar las muestras una vez alcanzada la temperatura de 303 K.

4.3 Cinética de cristalización.

Para determinar la cinética de cristalización de la aleación Cu-Hf vítrea, se utilizaron los parámetros de temperatura de cristalización T_x , la temperatura de transición vítrea T_g y temperatura del pico de cristalización T_p .

Las ecuaciones utilizadas fueron:

- Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} - \ln(C)$$

- Ozawa:

$$\ln(\beta) = -\frac{E}{RT_p} - \ln(C)$$

- Boswell:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = -\frac{E}{RT} - \ln(C)$$

Utilizando el arreglo de Arrheius y mediante regresión lineal, se calcularon las pendientes de las cuáles se puede obtener los valores de la energía de activación.

Además se obtuvieron los valores de ΔT_x y se compararon los valores de T_x , T_g y T_p en función de la presión y de la velocidad de calentamiento para observar las influencias que estos parámetros poseen en la cinética de cristalización.

4.4 Difracción de Rayos X.

Después del análisis térmico, las cintas fueron colocadas en un portamuestras de vidrio pegadas con cinta doble cara como se muestra en la Figura 17, teniendo cuidado de tener un área suficiente para poder realizar el análisis.

Este portamuestras fue colocado en una base metálica para ser analizada mediante difracción de rayos X.

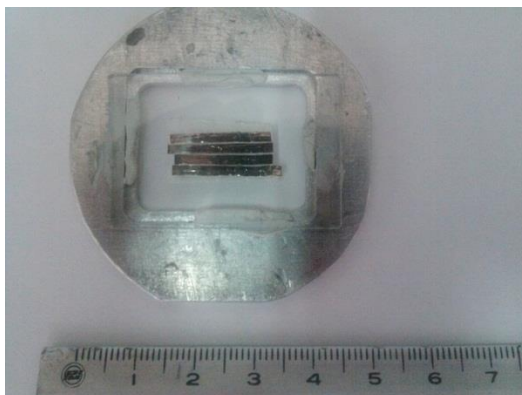


Figura 17. Cintas metálicas colocadas en el portamuestras antes de ser sometidas al análisis por DRX.

El equipo utilizado fue un Diffractometer D5000 marca SIEMENS con lámpara de Cobalto (Figura 18), el software utilizado durante la caracterización fue el XRD Commander para programar la rutina de análisis y el MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction V. 1.10 (Figura 19). Estos se utilizaron para realizar el análisis y

determinar las posibles fases presentes que se generaron en la aleación binaria vítrea después de la cristalización producida por el análisis llevado a cabo en el DSC.



Figura 18. Diffractometer D5000 marca SIEMENS con lámpara de Cobalto utilizado durante el análisis de DRX.



Figura 19. Programa MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction V. 1.10 utilizado para la identificación de las fases presentes.

4.5 Microscopía electrónica de transmisión.

Se realizó un corte de la muestra de 3x3 mm utilizando una cortadora ISOMET 2000 Precision Saw marca BUEHLER (Figura 20), posteriormente se montó en un dado metálico cilíndrico de 2.5 cm de diámetro por 2 cm de altura con un pegamento termoplástico.



Figura 20. Cortadora ISOMET 2000 Precision Saw marca BUEHLER.

Después se desbastó la muestra hasta 20 μm de espesor con el siguiente orden de lijas: 1000, 1500, 2000, 4000 y 6000 y un paño Polishing Cloth de diámetro de 200 mm para pulido final utilizando un abrasivo de alúmina coloidal diluido al 50% en una pulidora ECOMET 3 Variable Speed Grinder- Polisher a 150 RPM (Figura 21).



Figura 21. Pulidora ECOMET 3 Variable Speed Grinder- Polisher.

Una vez con este espesor, se pegó sobre la muestra un portamuestras de cobre con orificio en el centro utilizando pegamento epóxico libre de contaminantes de secado lento. Cuando el pegamento secó (después de 24 horas para asegurar el pegado permanente) la muestra fue despegada del dado utilizando calor, limpiando el exceso de pegamento termoplástico con acetona.

La muestra fue pegada con adhesivo termoplástico en el portamuestras (Figura 22) del desbastador iónico PRECISION ION POLISHING SYSTEM, marca GATAN modelo 691 (Figura 23), y sometida a un haz de iones de argón de alta pureza, durante 5 horas a un voltaje de 4.5 keV, una corriente intermitente entre 15 y 20 μ Ade y variando el ángulo de incidencia entre 0° y 10° hasta que la muestra fue perforada (Figura 22).

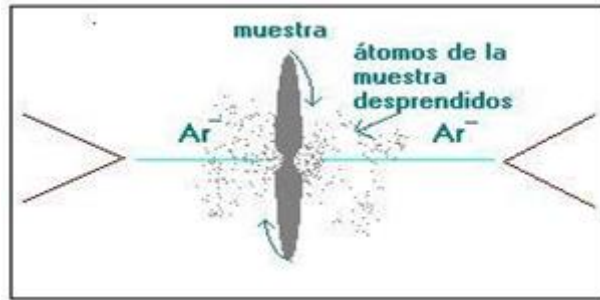


Figura 22. Principio de operación del desbastador iónico.



Figura 23. Muestra colocada en la rejilla antes de ser sometida al desbastador iónico.



Figura 24. Desbastador iónico PRECISION ION POLISHING SYSTEM, marca GATAN modelo 691.

Cuando se encuentra perforada, la muestra se retira del portamuestras, se limpia con acetona para quitar los excesos de pegamento y se coloca en el portamuestras especial del Microscopio electrónico de transmisión JEM-1200EX Electron Microscope marca JEOL (Figura 24) y se procede a su análisis con un voltaje de 120 kV, longitud de cámara de 100 cm y un aumento de X100K obteniendo imágenes por campo claro y patrón de difracción de electrones.



Figura 25. Microscopio electrónico de transmisión JEM-1200EX Electron Microscope marca JEOL

Una vez obtenido el patrón de difracción, se procedió a indexarlo para determinar las fases presentes en la aleación después de la cristalización.

El procedimiento de indexación consistió en identificar las distintas distancias a las que se encuentran los halos que se forman en el patrón de difracción como se muestra en la Figura 26.

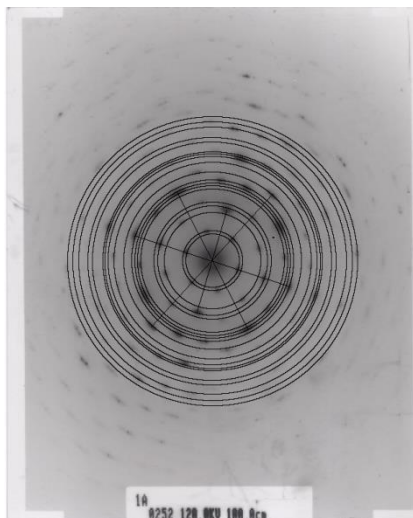


Figura 26. Ejemplo del procedimiento de indexación utilizando el Software Image J.

El software utilizado fue el Image J, de Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA (Dominio Público), Figura 27.



Figura 27. Software Image J.

Una vez que se tienen las distancias (en mm) se utiliza la siguiente ecuación para convertir los valores en Å:

$$D * d = \lambda * L$$

Donde D = distancia medida en mm.

d = distancia en Å

λ = longitud de onda en Å

L = longitud de cámara en mm

Los valores obtenidos, se compararon con las fichas de los elementos propuestos mediante difracción de rayos-X para determinar las fases presentes en la muestra cristalizada.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Cintas metálicas.

Los parámetros de operación para obtener las cintas metálicas amorfas fueron estudiadas previamente por el grupo de trabajo [34], así que esos parámetros no fueron modificados experimentalmente.

Las cintas metálicas se midieron determinando que poseen aproximadamente 200 μm de espesor y 2 mm de ancho. También se pudo notar que poseen una cara brillante y otra más opaca. Esto es debido a que mediante la técnica de melt-spinning, una de las caras de la cinta se encuentra en contacto directo con el tambor de cobre, por lo cual tiene a tener el mismo acabado superficial que el tambor. La parte más opaca no se encuentra en contacto con el tambor, solidificándose en contacto con el aire, por lo cual no adopta la misma textura superficial.

La cinta presenta ligeros defectos en los laterales, como discontinuidades y pequeñas "grietas", esto se debe a que si bien, el proceso de obtención es continuo, en algunas ocasiones el chorro de alimentación no es 100% constante, originando estos pequeños defectos.

En la Figura 28 se observa una de las características principales de las cintas metálicas obtenidas: su capacidad para enrollarse y doblarse hasta cierto grado, sin romperse. También se observó que al doblar la cinta a valores cercanos a los 180°, esta presentaba fractura. Esto es debido a que en los metales cristalinos, los mecanismos de deformación son dislocaciones, deslizamiento intergranular, fallas de apilamiento, etc, en los vidrios metálicos la deformación está ocasionada por bandas de cizalla. Estas bandas aparecen cuando el esfuerzo mecánico aplicado sobrepasa el límite elástico, generando una gran cantidad de volumen libre (dilatación del material amorfo) que provoca un deslizamiento por cizalla.



Figura 28. Cinta metálica obtenida mediante la técnica de melt-spinning.

5.2 Análisis térmico.

Las propiedades térmicas de las cintas metálicas vítreas $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$, fueron obtenidas mediante la técnica de DSC, de acuerdo al siguiente diseño de experimentos (Tabla 2), donde se muestra la cantidad de materia utilizada:

Tabla 2. Masa, velocidad de calentamiento y presiones utilizadas durante la prueba de CDB para la aleación 55% Cu – 45% Hf.

Presión	Velocidad de calentamiento (K/min)				
	5	10	20	30	50
0.1	20.1 mg	20 mg	20.1 mg	19.9 mg	20 mg
0.9	20 mg	20.3 mg	20 mg	20.2 mg	19.8 mg
1.7	20.1 mg	20 mg	20 mg	20.2 mg	19.9 mg
2.6	20.2 mg	20.2 mg	20 mg	19.9 mg	20.3 mg
3.4	20 mg	19.8 mg	19.9 mg	20.1 mg	19.8 mg
4.3	20.1 mg	20.1 mg	20 mg	19.9 mg	20 mg

Como se observa en la Tabla 2, las velocidades de calentamiento fueron 5, 10, 20, 30 y 50 K/min y las presiones utilizadas fueron 0.1, 0.9, 1.7, 2.6, 3.4 y 4.3 MPa.

Estos valores de presión fueron elegidos para conocer la influencia de esta en los valores de T_x , T_p y T_g , y determinar en qué condiciones de trabajo esta aleación puede ser utilizada.

Mediante el software Infinity Pro Thermal Analysis, se registraron los valores de curvas de Flujo de calor (mW) vs Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

En la Figura 29, se presenta un ejemplo de dicha curva obtenida a 3.4 MPa y con una velocidad de calentamiento de $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se observa que se presenta un comportamiento lineal durante aproximadamente los primeros $490\text{ }^{\circ}\text{C}$, para después presentarse un ligero comportamiento endotérmico que indica el valor al cual se presenta T_g (a aproximadamente $503\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este comportamiento se asocia con la energía que el material absorbe para empezar a generar la fuerza motriz necesaria que generará la cristalización modificando de manera sustancial los cambios en las propiedades físicas que presentaba en el estado vítreo [51].

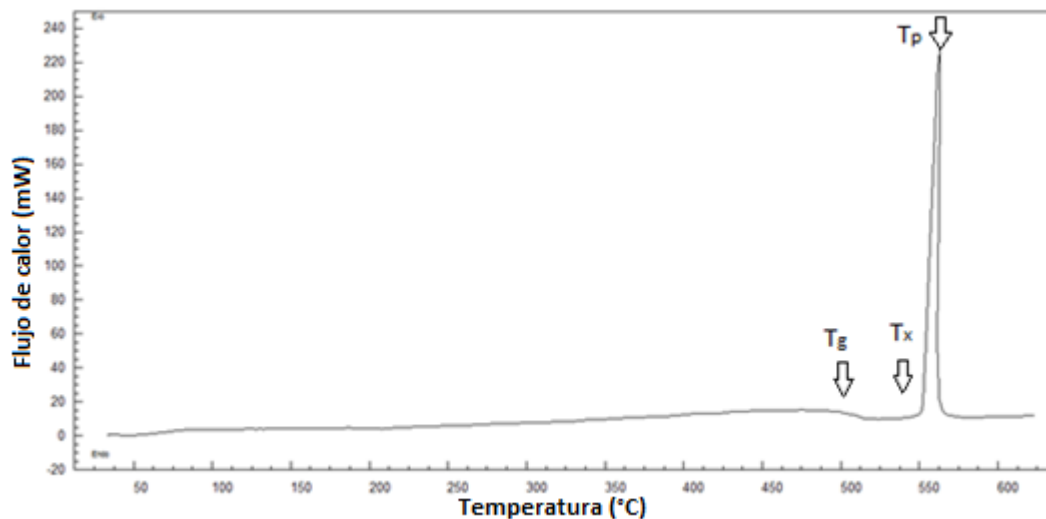


Figura 29. Curva obtenida mediante el Software Infinity Pro Thermal Analysis para una presión de 3.4 MPa y una velocidad de calentamiento de $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Cuando el comportamiento endotérmico llega a su valor máximo (o que el flujo de calor llega a un valor mínimo), el material empieza a mostrar un comportamiento exotérmico que indica el valor de T_x (540 °C), donde se empieza a generar la cristalización del material, para que posteriormente, en un intervalo muy pequeño de temperatura, la curva alcance un valor máximo de flujo de calor que indica el valor de T_p (560 °C), donde los modelos de Kissinger, Ozawa y Boswell suponen que se ha alcanzado un 65% de transformación cristalina.

Una vez que se alcanzó el valor máximo, el flujo de calor empieza a disminuir hasta que se alcanza el punto donde se asume el 100% de transformación cristalina (aproximadamente a 565 °C) para que después el flujo de calor permanezca constante hasta el término del experimento.

En la curva representada en la Figura 29, el valor de temperatura está dado en °C y no en K, debido a que esa es la unidad para temperatura que maneja el programa, por el mismo motivo los valores de presión están expresados en PSI y no en MPa.

Utilizando las 30 curvas obtenidas de la manera anterior, y mediante los comandos disponibles en el software utilizado se obtuvieron los valores distintos de T_x , T_g y T_p que se utilizaron para determinar la energía de activación.

Para determinar la influencia de la velocidad de calentamiento y de la presión sobre la aleación, se agruparon las curvas obtenidas de la siguiente manera:

- a) Presión constante variando la velocidad de calentamiento.
- b) Velocidad de calentamiento constante variando la presión.

Las curvas fueron desplazadas en el eje Y para comparar con mayor facilidad los comportamientos obtenidos.

En la Figura 30 se presenta la variación de los valores de T_g y T_p en función de la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento con una presión de 0.1 MPa. Como se puede observar, y de acuerdo a lo propuesto por Kissinger [61], estos valores se ven desplazados a la derecha. El menor desplazamiento se observa a 5 K/min incrementándose en forma gradual hasta llegar a un valor máximo de 50 K/min. Las demás curvas obtenidas a diferentes presiones presentan el mismo comportamiento que la Figura 30, por lo tanto no se presentan en este apartado.

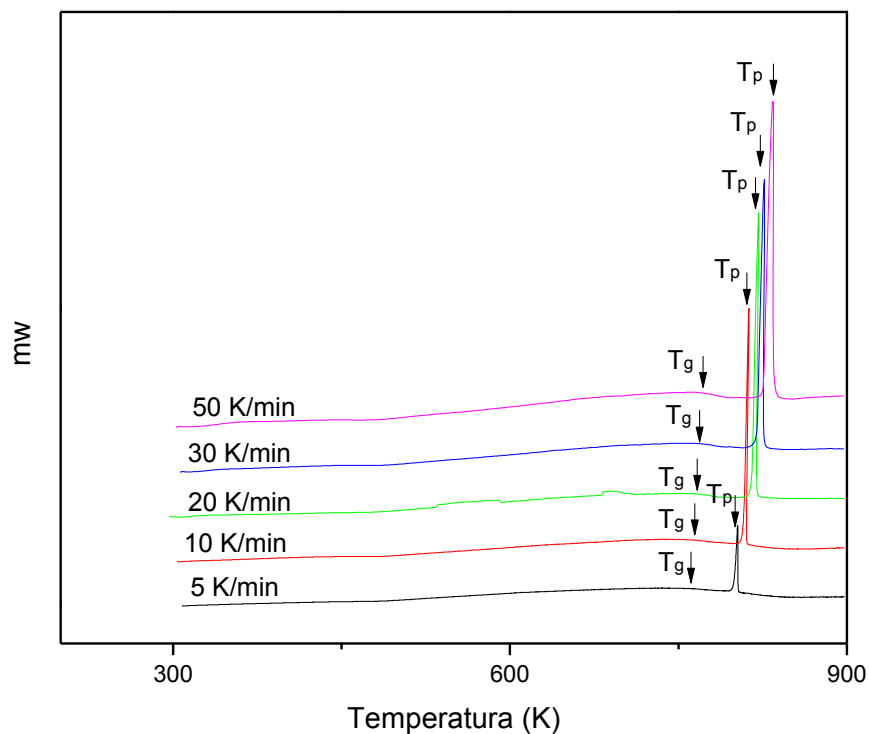


Figura 30. Curvas obtenidas mediante DSC a 0.1 MPa variando la velocidad de calentamiento.

En la Figura 31 se observa que manteniendo una velocidad de calentamiento constante (en este caso son 30 K/min) a los diferentes valores de presión en que se llevó a cabo la caracterización térmica, los valores de T_g y T_p prácticamente permanecen

constantes, debido a que la variación que presentan son en el intervalo de 2-4 °C y por lo tanto no es posible determinar si es una variación real ya que caen dentro del intervalo de error experimental permitido (± 5 °C). Las curvas obtenidas a las demás velocidades de calentamiento presentan el mismo comportamiento.

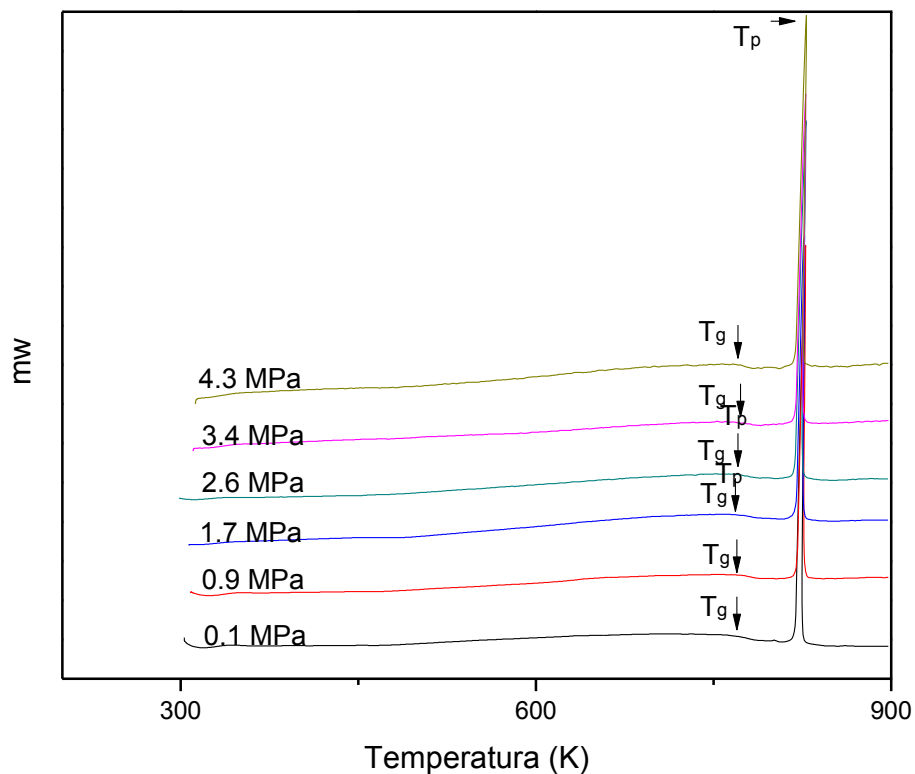


Figura 31. Curvas obtenidas mediante DSC a una velocidad de calentamiento de 30 K/min variando la presión.

Con el objeto de poder observar de una manera más clara lo anterior, se graficaron los valores de T_p , T_x y T_g en función de la temperatura a velocidad de calentamiento constante, variando la presión y en función de la presión variando la velocidad de calentamiento, como se muestra en la Figura 32.

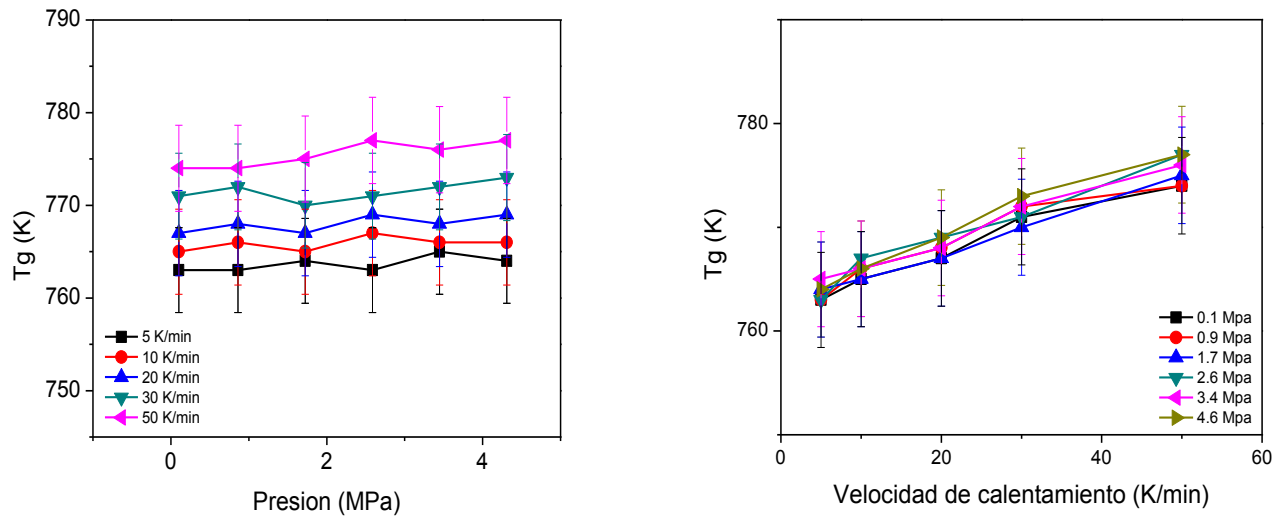


Figura 32. Variación de los valores de T_g a) en función de la presión, a diferentes velocidades de calentamiento, b) en función de la velocidad de calentamiento, a diferentes presiones.

En la Figura 32a, se observa que los valores de T_g permanecen prácticamente constantes (presentan un comportamiento horizontal) al variar la presión, a una velocidad de 5 K/min se tiene el valor de T_g más bajo, para ir subiendo en forma secuencial a 10, 20 y 30 K/min hasta llegar a un valor máximo a una velocidad de 50 K/min. En la Figura 32b, se observa que variando la velocidad de calentamiento los valores de T_g son prácticamente los mismos a distintos valores de presión.

Al analizar los resultados mostrados en la Figura 32, se puede plantear que la presión no ejerce influencia en los valores de T_g , mientras que a menor velocidad de calentamiento, menor valor de T_g y a mayor velocidad de calentamiento, mayor es la magnitud del parámetro T_g .

En la Figura 33a, se observa que el valor de T_p no varía con respecto a la presión, debido a que su comportamiento es prácticamente horizontal. Las pequeñas variaciones son de unos cuantos grados que caen dentro del 4% de error experimental. En la Figura 33b, se puede observar que la velocidad de calentamiento ejerce influencia en la T_p , a una menor velocidad de calentamiento menor valor de T_p y viceversa, mientras que al

observar que las curvas están prácticamente encimadas se deduce que la presión no es un factor que influya en los valores de T_p .

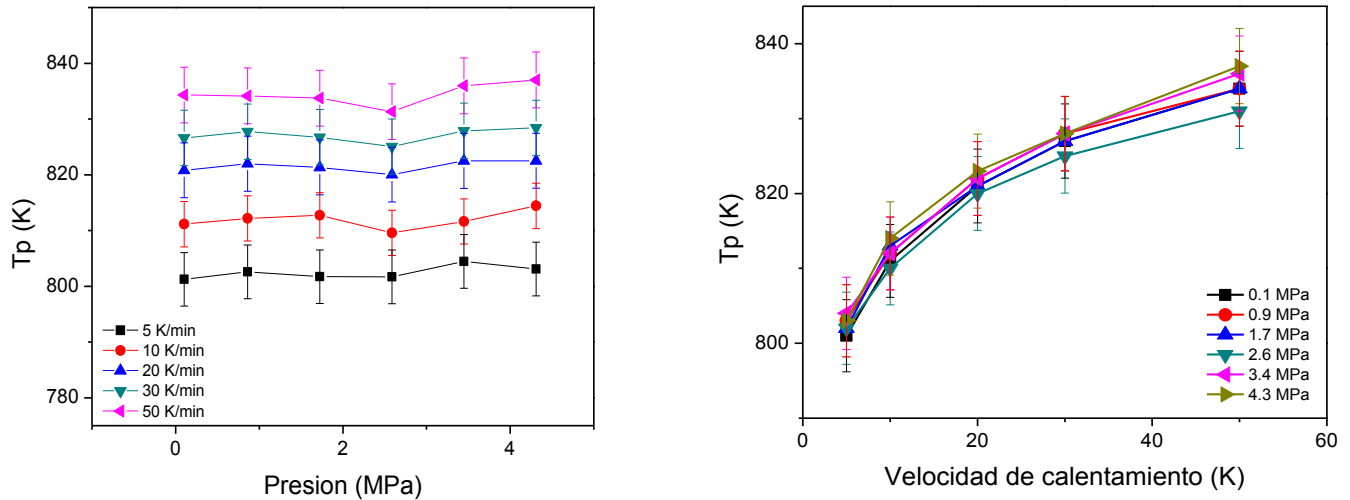


Figura 33. Variación de los valores de T_p a) en función de la presión, a diferentes velocidades de calentamiento, b) en función de la velocidad de calentamiento, a diferentes presiones.

Con ambas observaciones se plantea que T_p es dependiente de la velocidad de calentamiento, pero no de la presión (no al menos en los intervalos de presión en estudio).

En la Figura 34a, nuevamente se observa que a distintas presiones, los valores de T_x permanecen prácticamente constantes, debido a que sus variaciones son de entre 1-3 K. También se puede ver como a una velocidad de calentamiento de 5 K/min se tiene el menor valor de T_x , y que para una velocidad de 50 K/min se obtiene el valor máximo para la temperatura de cristalización. En la figura 34b, al observar la gráfica, se puede ver como las curvas se encuentran prácticamente encimadas a distintos valores de presión, variando en función de la velocidad de calentamiento.

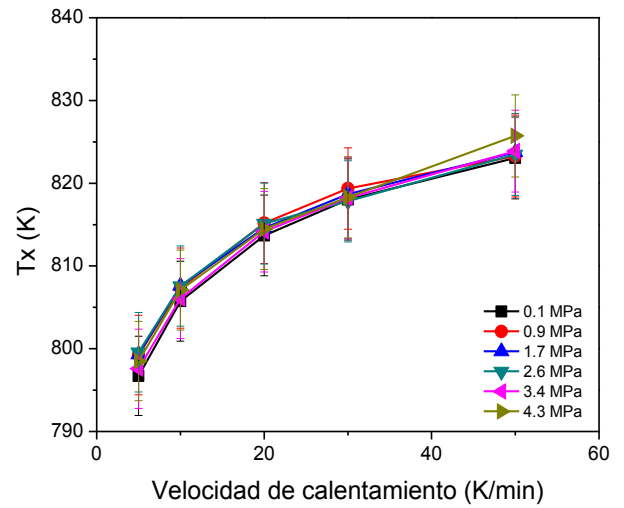
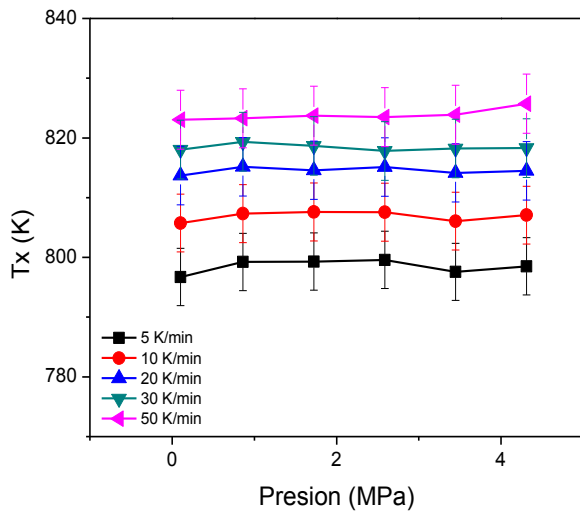


Figura 34. Variación de los valores de T_x a) en función de la presión, a diferentes velocidades de calentamiento, b) en función de la velocidad de calentamiento, a diferentes presiones.

Por lo anterior y tomando en consideración lo observado en las Figura 32, Figura 33 y Figura 34, se puede concluir que la presión (en los intervalos de trabajo seleccionados) no interfiere ni modifica los valores de T_g , T_p ni T_x .

Con los resultados obtenidos anteriormente, y considerando el parámetro ΔT_x se presentan en las Tablas 3-7 los resultados agrupados en función de la velocidad de calentamiento variando los valores de presión en los intervalos trabajados durante la experimentación, se observa que considerando la definición de ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), este parámetro tampoco se ve afectado por la variación de la presión, pero si por el incremento en la velocidad de calentamiento, variando en forma proporcional a este.

Tabla 3. Valores de T_g , T_x , T_g y ΔT_x a diferentes presiones con una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

5 K/min				
Presión (Mpa)	T_p (K)	T_x (K)	T_g (K)	ΔT_x (K)
0.1	801	797	763	34
0.9	803	799	763	36
1.7	802	799	764	35
2.6	802	800	763	37
3.4	804	798	765	33
4.3	803	799	764	35

Tabla 4. Valores de T_g , T_x , T_g y ΔT_x a diferentes presiones con una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

10 K/min				
Presión (Mpa)	T_p (K)	T_x (K)	T_g (K)	ΔT_x (K)
0.1	811	806	765	41
0.9	812	807	766	41
1.7	813	808	765	43
2.6	810	808	767	41
3.4	812	806	766	40
4.3	814	807	766	41

Tabla 5. Valores de T_g , T_x , T_g y ΔT_x a diferentes presiones con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

20 K/min				
Presión (Mpa)	T_p (K)	T_x (K)	T_g (K)	ΔT_x (K)
0.1	821	814	767	47
0.9	822	815	768	47
1.7	821	815	767	48
2.6	820	815	769	46
3.4	822	814	768	46
4.3	823	814	769	45

Tabla 6. Valores de T_g , T_x , T_g y ΔT_x a diferentes presiones con una velocidad de calentamiento de 30 K/min.

30 K/min				
Presion (Mpa)	T_p (K)	T_x (K)	T_g (K)	ΔT_x (K)
0.1	827	818	771	47
0.9	828	819	772	47
1.7	827	819	770	49
2.6	825	818	771	47
3.4	828	818	772	46
4.3	828	818	773	45

Tabla 7. Valores de T_g , T_x , T_g y ΔT_x a diferentes presiones con una velocidad de calentamiento de 50 K/min.

50 K/min				
Presión (Mpa)	T_p (K)	T_x (K)	T_g (K)	ΔT_x (K)
0.1	834	823	774	49
0.9	834	823	774	49
1.7	834	824	775	49
2.6	831	823	777	46
3.4	836	824	776	48
4.3	837	826	777	49

Considerando los datos presentados en la Tabla 5 y únicamente considerado una presión de 0.1 MPa, una velocidad de calentamiento de 20 K/min, y comparándolos con valores aproximados obtenidos en trabajos previos [33] se observa que estos poseen una buena correlación entre ellos como se muestra en la Tabla 8. La diferencia entre los valores, se debe a que en la referencia el análisis se realizó en un BMG, mientras que en este trabajo se utilizaron cintas metálicas.

Tabla 8. Comparación entre los resultados experimentales y los reportados en trabajos previos.

	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)
Datos experimentales	767	814	47
Datos aportados por Jia et al [33]	765	820	55

Se concluye que la presión ejerce influencia sobre la temperatura de cristalización en el intervalo estudiado.

De acuerdo a lo reportado por J. Xiangyang [62] al incrementar la presión, se modifica el tipo de cristalización y sobre todo se incrementa el valor de la temperatura de cristalización, debido a que a altas presiones y bajas temperaturas, se restringe la movilidad de los átomos, ocasionando que el coeficiente de difusión de los átomos disminuya y por lo tanto, la migración de estos para formar la cristalización se vuelve más difícil. Yang [63] reporta que los valores de T_x se incrementan grandemente al incrementar la presión y que esta también tiene efecto sobre el tipo de estructura que se presentará al realizar la cristalización de la muestra. Estos resultados se ven corroborados por el trabajo realizado por Jiang [64] que también demuestra que a valores elevados de presión, se obtienen diferentes fases durante la cristalización, por su parte, Wang llegó a la conclusión de que la presión afecta el proceso de nucleación, de difusión, los valores de T_g y T_x , así como en la microestructura obtenida [65].

Sin embargo, los intervalos de presión que se emplearon para llegar a estas conclusiones están en el orden de 3 a 6 GPa, mientras que los utilizados en este trabajo fueron de 0.1 a 4.3 MPa, valores muy inferiores a los reportados, por lo que se deduce que en el caso de la aleación de Cu-Hf, a mayores valores de presión, es probable que la temperatura de cristalización aumente.

La velocidad de calentamiento, por otro lado, si es un parámetro que afecta los resultados obtenidos, los cuales se incrementan de manera proporcional con esta.

Tradicionalmente, la velocidad de calentamiento utilizada en los análisis térmicos en CDB es de 10 K/min, pero en este trabajo las velocidades utilizadas fueron: 5, 10, 20, 30, 50 K/min.

Al incrementar la velocidad de calentamiento se aumentan los valores obtenidos de T_x , T_g y T_p , a 0.1 MPa, ver Figura 34 (resultados de la bibliografía) y Figura 35 (resultados obtenidos en este trabajo), en las que se observa que a una mayor velocidad de calentamiento, la reacción se llevará a cabo en menor tiempo y viceversa. Por otro lado, con una mayor velocidad de calentamiento, la energía fluirá más rápido en un intervalo de tiempo más pequeño, dando por lo mismo picos más altos al realizar la prueba de CDB.

Lo anterior se debe a que al aumentar la velocidad de calentamiento se aumenta la sensibilidad, logrando que efectos o reacciones menores sean amplificadas, (por ejemplo la temperatura de transición vítrea). Por otro lado, cuando se disminuye la velocidad de calentamiento se mejora la resolución del experimento, de esta manera se pueden separar fenómenos de forma clara [66], pero al hacer lo anterior, los picos resultaran más pequeños y también es posible que distintos fenómenos, en específico la temperatura de transición vítrea, sean difíciles de determinar con la precisión deseada.

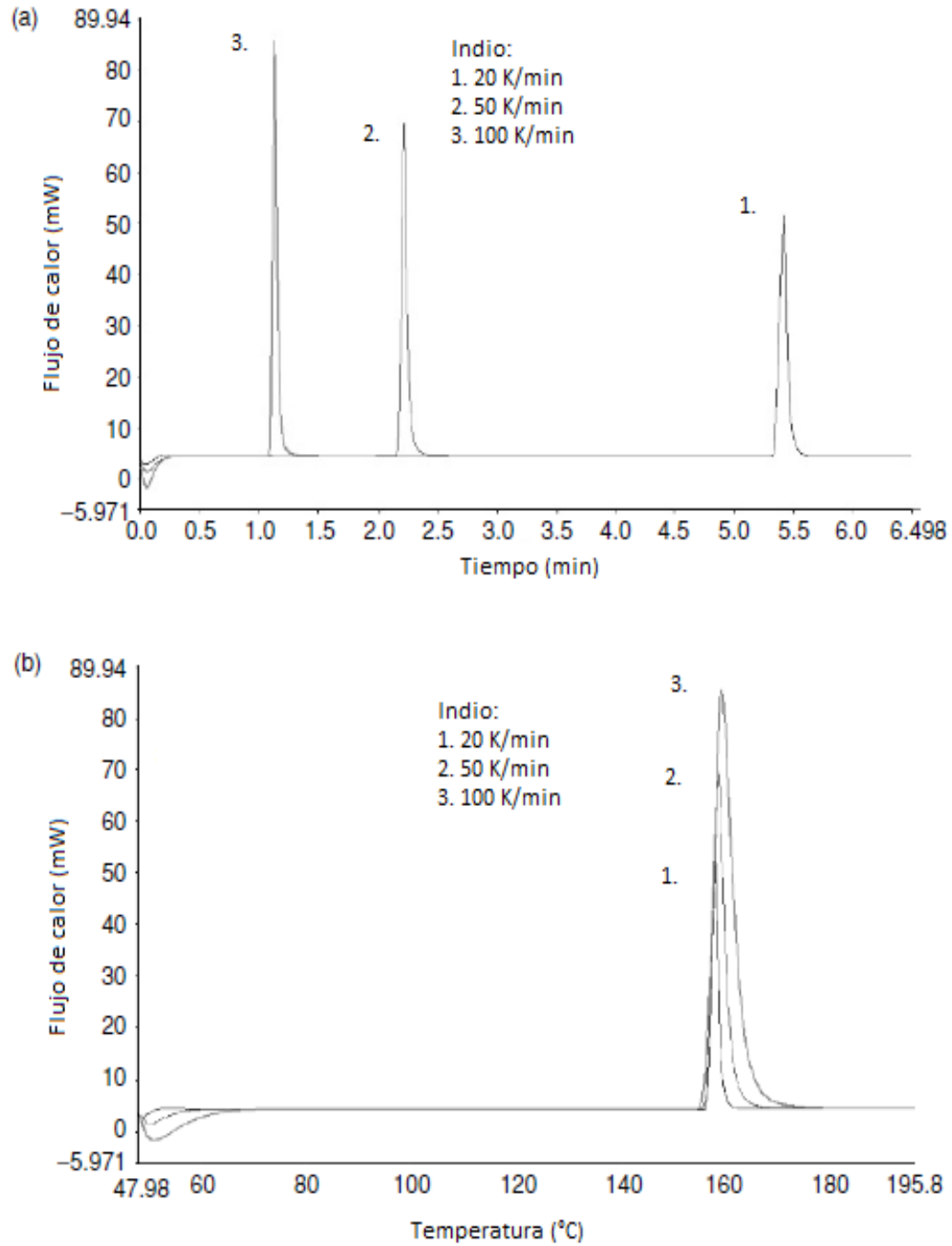


Figura 34. Efecto de incrementar la velocidad de calentamiento en Indio, a) con el tiempo en el eje X, b) con la temperatura en el eje X [51].

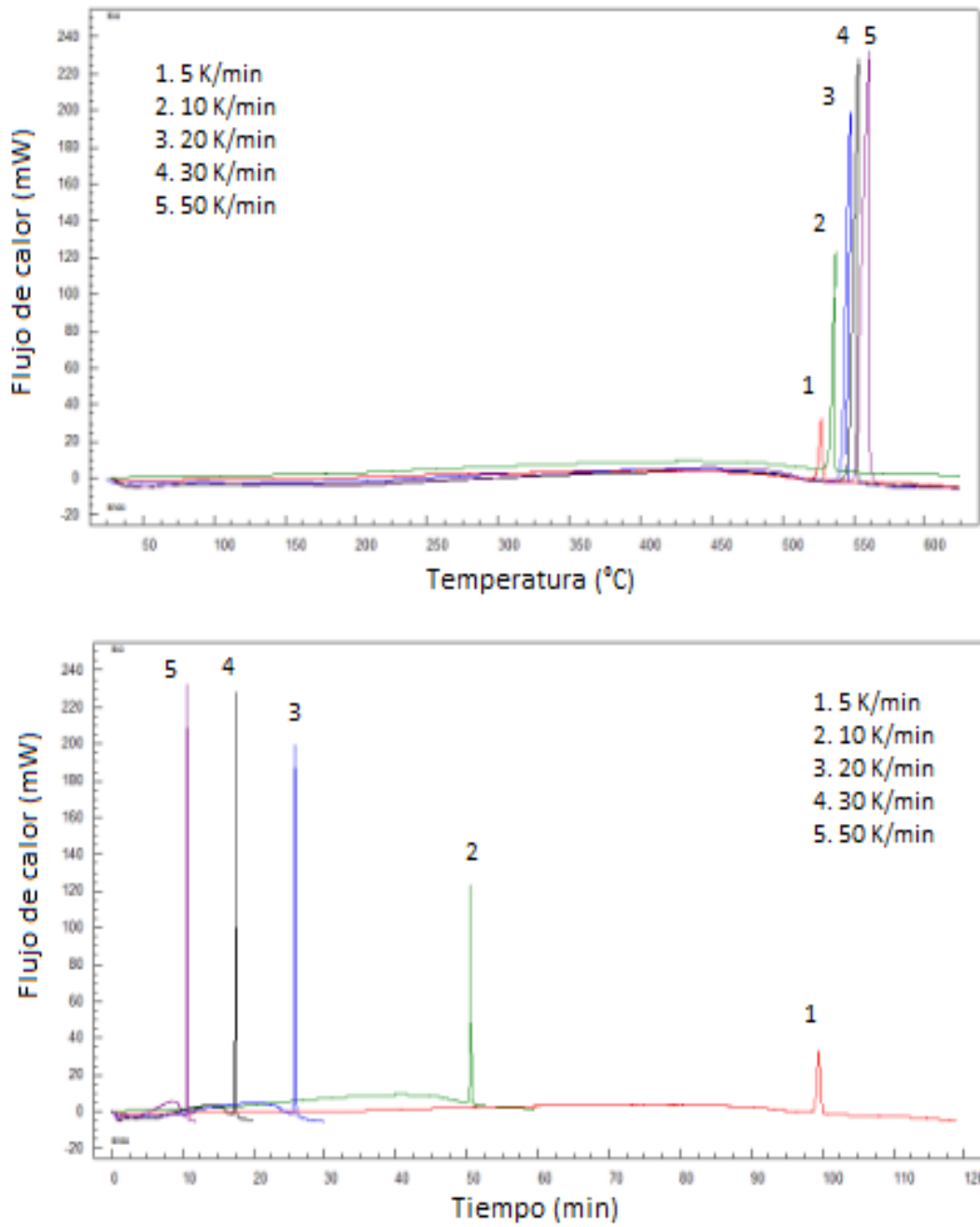


Figura 35. Efecto de incrementar la velocidad de calentamiento en la aleación estudiada Cu₅₅-Hf₄₅, a) con la temperatura en el eje X, b) con el tiempo en el eje X.

5.3 Cinética de cristalización.

Tomando en cuenta que el valor de T_p no es afectado por la presión en los intervalos estudiados y considerando que la cinética de cristalización depende de este valor, se procedió a realizar este estudio para determinar el valor de la energía de activación a 0.1 MPa (presión atmosférica).

Utilizando el modelo de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} - \ln(C)$$

y considerando una ecuación tipo Arrhenius se graficó $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1000/T_p$, donde α fueron las velocidades de calentamiento utilizadas: 5, 10, 20, 30 y 50 k/min (Figura 35), obteniendo un comportamiento lineal con un valor de R^2 de 0.99.

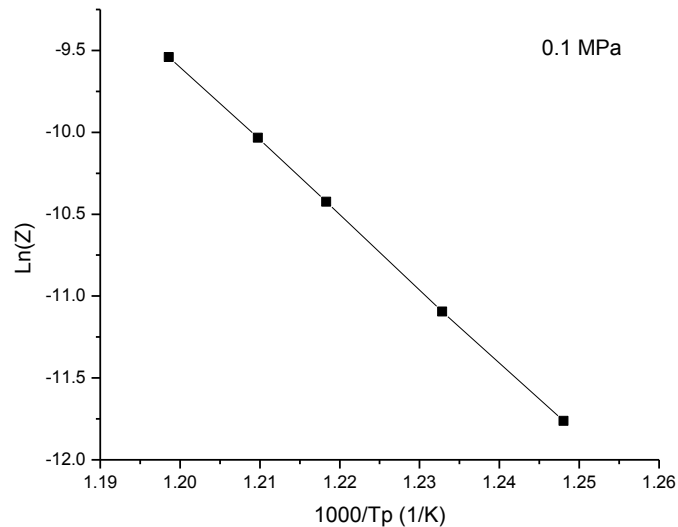


Figura 35. Gráfica de Z vs $1000/T_p$ para la aleación $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$, donde $(Z)=\ln(\alpha/T_p^2)$.

Este procedimiento se repitió utilizando los modelos propuestos por Ozawa y Boswell a 0.1 MPa (Figura 36), donde se observa que presentan el mismo comportamiento lineal, únicamente desplazándose en el eje Y, lo cual se debe a que cada uno de los modelos tiene diferentes consideraciones en el término (Z) que se encuentra en la parte izquierda de la ecuación:

$$\ln(Z) = -\frac{E}{RT_p} - \ln(C)$$

Siendo $(Z)=\ln(\beta/T_p^2)$ para el método de Kissinger, $(Z)=\ln(\beta)$ para el método de Ozawa y $(Z)=\ln(\beta/T_p)$ para el método de Boswell:

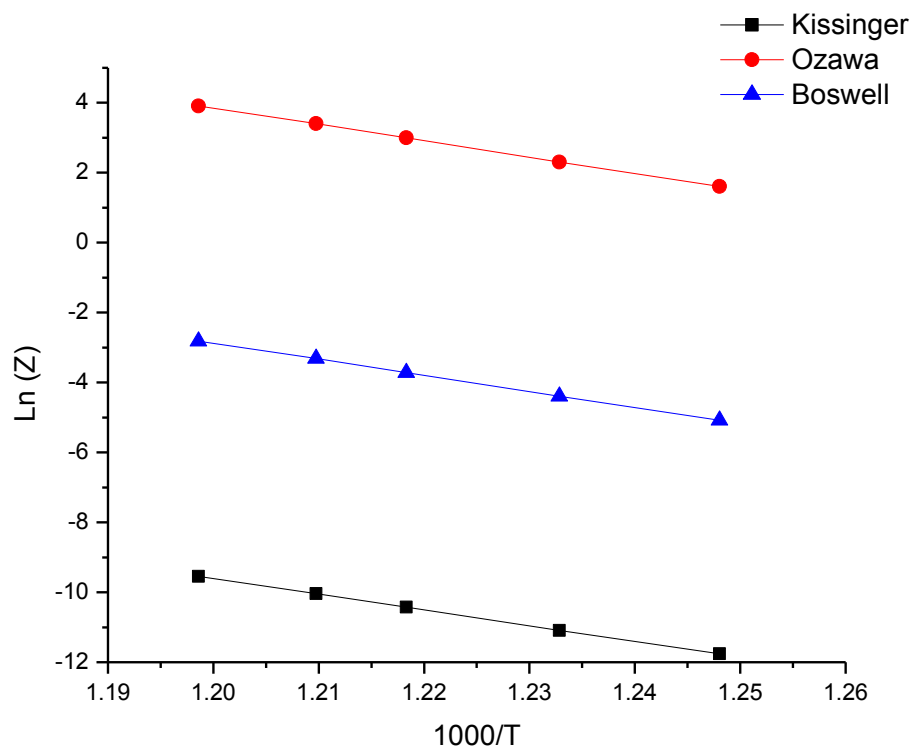


Figura 36. Gráficas de Z vs $1000/T_p$ para la aleación $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$, donde $(Z)=\ln(\beta/T_p^2)$ para el método de Kissinger, $(Z)=\ln(\beta)$ para el método de Ozawa y $(Z)=\ln(\beta/T_p)$ para el método de Boswell.

Para obtener los valores de energía de activación se realiza una regresión lineal (Figura 37) de la que se obtienen los valores de la pendiente y de la ordenada al origen y considerando la siguiente analogía:

$$\ln(Z) = -\frac{E}{RT_p} - \ln(C) \quad < - > \quad y = mx + b$$

Donde se observa que el término $\ln(C)$ corresponde a la ordenada a origen, el término $1/RT_p$ corresponde al valor de la pendiente m y la energía de activación está dada por el término x . El término $\ln(Z)$ corresponde a y , que puede ser calculado sin ninguna dificultad.

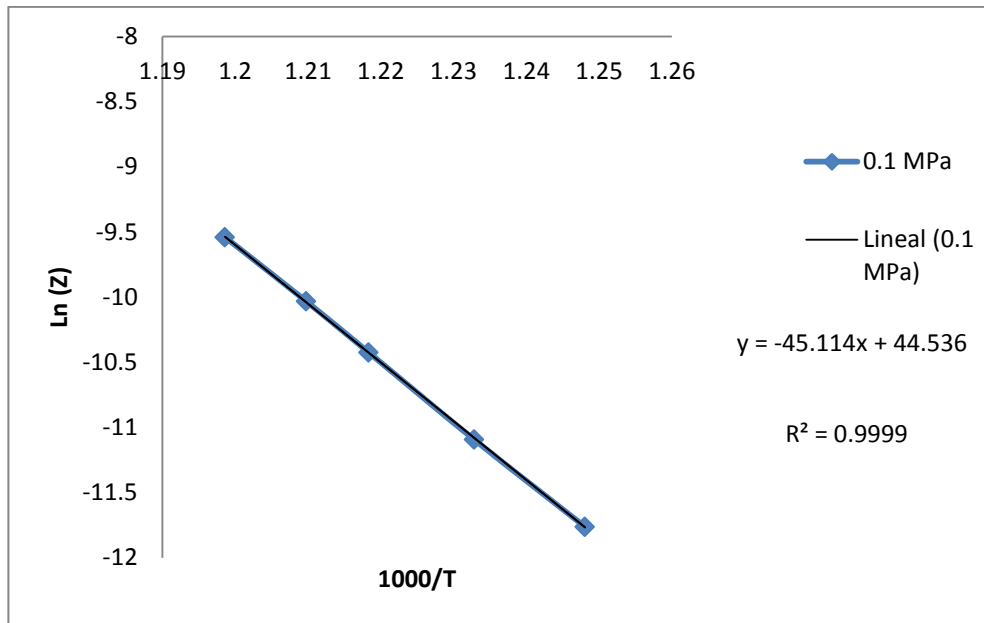


Figura 37. Gráfica de $\ln(Z)$ vs $1000/T_p$ para la aleación $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$, donde $(Z) = \ln(\beta/T_p^2)$. En esta gráfica se muestra la regresión lineal utilizada para determinar la energía de activación mediante el método de Kissinger.

De esta manera, para determinar el valor de X , es decir, de la energía de activación, se realizó un despeje en la ecuación utilizando los valores de las constantes obtenidos mediante la regresión lineal.

El procedimiento anterior se realizó de igual manera considerando los métodos de Ozawa y Boswell.

En la Tabla 9, se presentan los valores de la energía de activación obtenidos mediante los tres métodos. Estos valores representan la energía que se le debe suministrar al sistema para que pase del estado vítreo a un estado cristalino (sin embargo la precisión no es al 100%). Como se puede observar, los valores son muy parecidos utilizando los tres métodos mencionados, las diferencias principalmente radican en que cada uno de estos métodos consideran el valor de $\ln(Z)$ de diferente manera. Se presentan los resultados a una presión de 0.1 MPa únicamente, debido a que previamente se determinó que la presión no ejerce efecto en los intervalos seleccionados para trabajar.

Tabla 9. Valores de energía de activación obtenidos mediante los métodos de Kissinger, Ozawa y Boswell.

Energía de activación (KJ/mol)			
Presion (Mpa)	Kissinger	Ozawa	Boswell
0.10	375.08	388.67	381.87

Dado que la fracción cristalizada en los materiales, a cualquier temperatura, está dada por la relación:

$$X = \frac{A}{A_T}$$

Donde X = fracción cristalizada, A = área elegida en el intervalo $T_1 - T$, A_T = área total bajo la curva en el intervalo $T_1 - T_2$, se analizó como cristaliza la aleación en función del tiempo y de la temperatura considerando una presión de 0.11 MPa y una velocidad de calentamiento de 20 K/min

En la Figura 38, se muestra como se establecen los valores de T_1 , T_2 y T para determinar la fracción cristalizada, el valor de T se determinó cada grado K en el intervalo 794-803 K integrando mediante el software Infinity Pro Thermal Analysis.

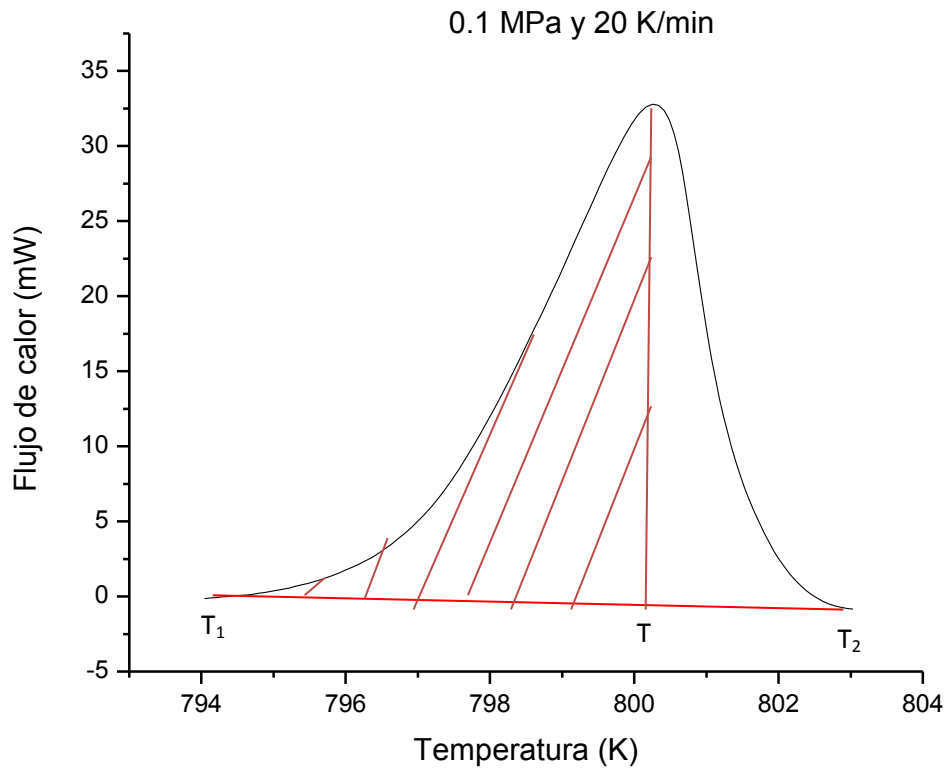


Figura 38. Curva de Flujo de calor VS Temperatura a 0.1 MPa y 20 K/min, donde se muestran los puntos T_1 , T_2 y T utilizados para determinar la fracción cristalizada.

En la Tabla 10 se presenta la fracción cristalizada en función de la temperatura, sin embargo, dado que cada incremento de un grado en la temperatura sucede en una fracción de tiempo en minutos, también se presenta la fracción cristalizada en función del tiempo transcurrido. El intervalo de temperatura en el cual sucede la cristalización de la aleación vítrea es de 9 K, y el intervalo de tiempo es de 1.7 minutos, por lo tanto se deduce que una vez superada la barrera energética necesaria, la cristalización se lleva a cabo de una manera extremadamente rápida, liberando energía y formándose las

estructuras que se determinaron posteriormente mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión.

Tabla 10. Fracción recristalizada en función de la temperatura y el tiempo.

T (K)	t(min)	Fracción recristalizada
794	98.5	0
795	98.7	0.003
796	98.9	0.01
797	99.0	0.05
798	99.2	0.13
799	99.4	0.3
800	99.5	0.55
801	99.8	0.88
802	100.0	0.98
803	100.2	1

En la Figura 39 se presenta como cambia la fracción cristalizada en función del tiempo a una presión de 0.1 MPa y una velocidad de calentamiento de 20 K/min. Como se observa, la cristalización empieza aproximadamente a los 98.5 minutos, teniendo un comportamiento prácticamente lineal hasta los 98.9 minutos (intervalo "a"), en este punto es donde ocurre la nucleación en varios puntos del volumen de la aleación estudiada. A partir de ese punto, se observa como aumenta la pendiente de la curva de una manera drástica hasta aproximadamente los 99.8 minutos (intervalo "b"), este cambio de pendiente se presenta un crecimiento de los núcleos de cristalización al incrementarse la velocidad de reacción mientras el área superficial del núcleo se incrementa. Finalmente desde los 99.8 minutos hasta los 100.2 minutos (intervalo "c"), que es el punto en el cual se alcanza el 100% de la fracción cristalizada la pendiente de la curva disminuye nuevamente, esto es debido a que en este intervalo se presenta un decremento en el área

superficial debido a la coalescencia que se presenta entre los distintos núcleos que se forman.

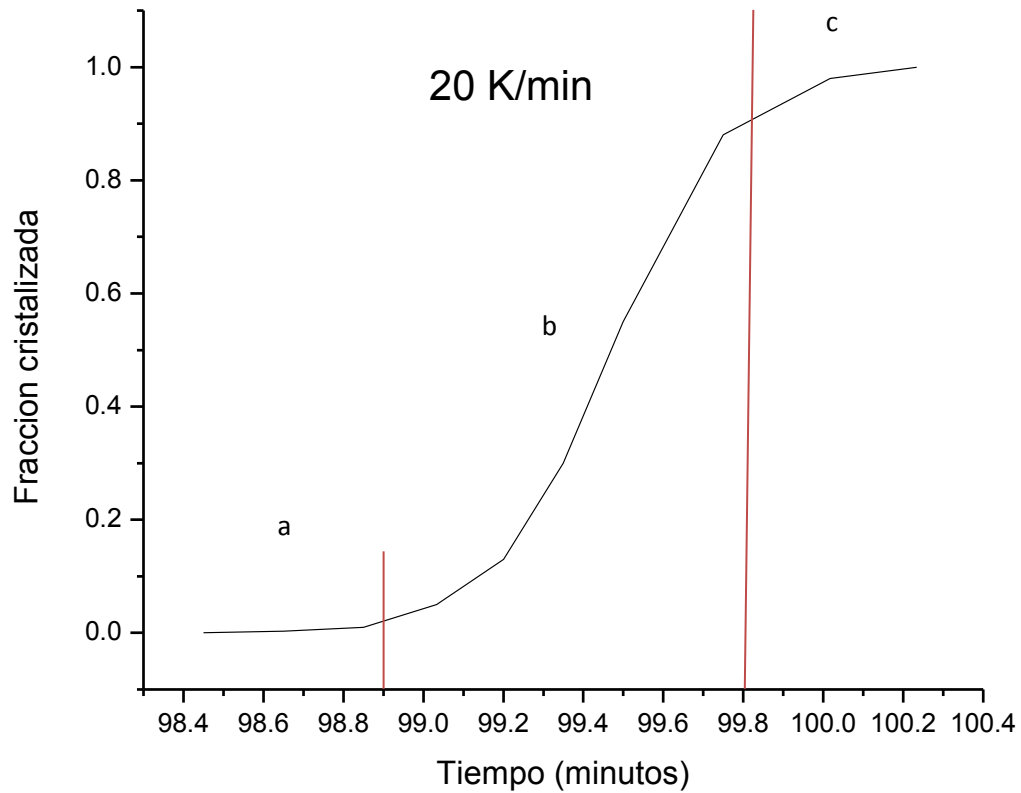


Figura 39. Fracción cristalizada en función del tiempo (s).

En la Figura 40 se presenta le gráfica de fracción cristalizada VS temperatura (K). Aquí se observa que el valor del intervalo "a" es de 794 –796 K, el intervalo " b" se encuentra en 796-801 K y finalmente el intervalo "c" entre 801-803 K donde se tiene el 100% de fracción cristalizada.

La explicación de estos intervalos es la misma que la presentada en la Figura 39.

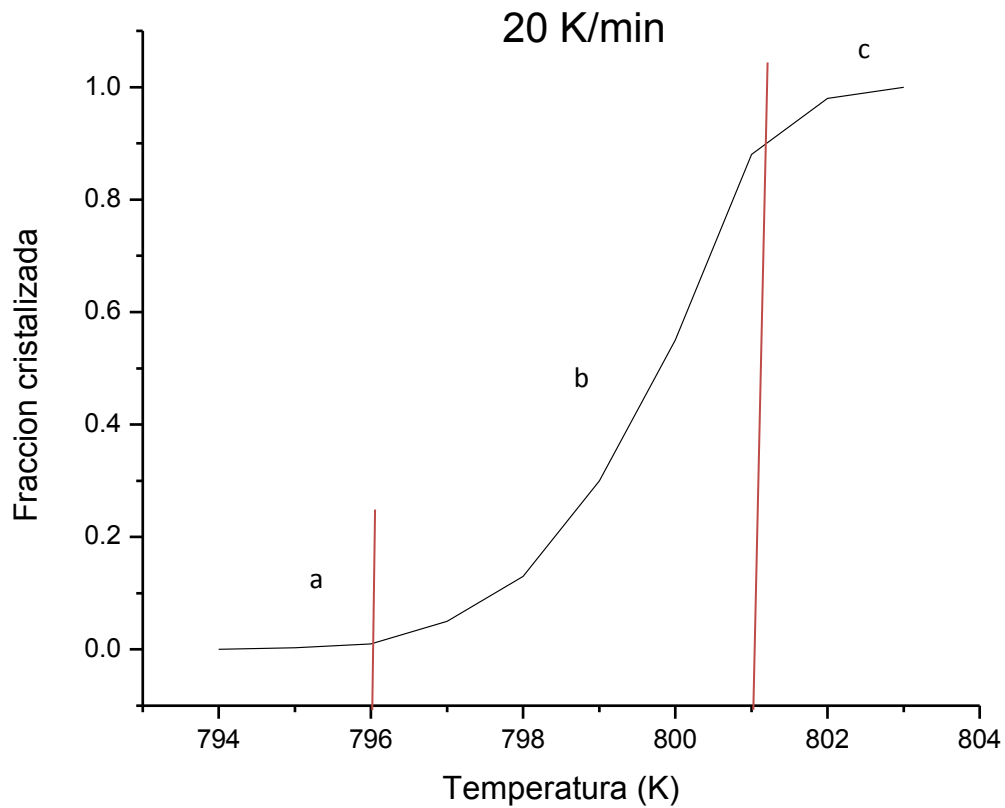


Figura 40. Fracción recristalizada en función de la temperatura (K).

Con el análisis de las Figuras anteriores, se determinó que la aleación $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$ cristaliza en un intervalo muy pequeño de temperatura y de tiempo, motivo por el cual aplicar un análisis utilizando el modelo de Avrami no fue posible, debido a que los valores de las constantes m y n , que según este modelo tienen que estar en el intervalo de 1-7, daban resultados numéricos aproximadamente de 500, imposibilitando la determinación de las constantes necesarias para establecer la forma en la cual el material se cristaliza.

7.2 Difracción de Rayos X.

Con el objeto de determinar las estructuras que se formaron durante la cristalización de la aleación amorfa $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$, se realizó un estudio mediante difracción de rayos-x y microscopía electrónica de transmisión.

Al realizar el análisis por difracción de rayos-X, se observó que se obtenía el mismo patrón de difracción en cada una de las muestras cristalizadas mediante CDB, con esta consideración, y para garantizar que el material se encontrara lo más posible libre de óxido y buscando una cristalización total, una muestra de aleación vítrea de $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$ fue encapsulada previamente en un tubo de vidrio con una atmósfera inerte de argón a una presión de vacío de 3.8×10^{-2} torr y se colocó en un horno eléctrico Thermolyne, regulado mediante un controlador EURO THERM 2416, a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de temperatura ambiente hasta $650 \text{ }^\circ\text{C}$, una vez alcanzada esa temperatura, la muestra se dejó durante una hora en el horno a temperatura constante para finalmente apagar el horno y enfriándose a temperatura ambiente.

Al momento de realizar el análisis por difracción de rayos-X, la cápsula fue abierta y la muestra colocada en el difractómetro para su estudio.

En la Figura 41 se presenta: a) el difractograma obtenido en la aleación amorfa en el que se observa que no tiene una estructura cristalina, b) difractograma obtenido en la aleación una vez ya cristalizada, donde se observa que el análisis se realizó desde un valor de $2\theta=10$ hasta un valor de $2\theta=100$. La reflexión principal, que posee un valor de intensidad de 1000, se localiza en un valor aproximado de $2\theta=33$, aparte de esta reflexión se tienen dieciocho reflexiones importantes, que fueron de gran utilidad para identificar las posibles fases presentes

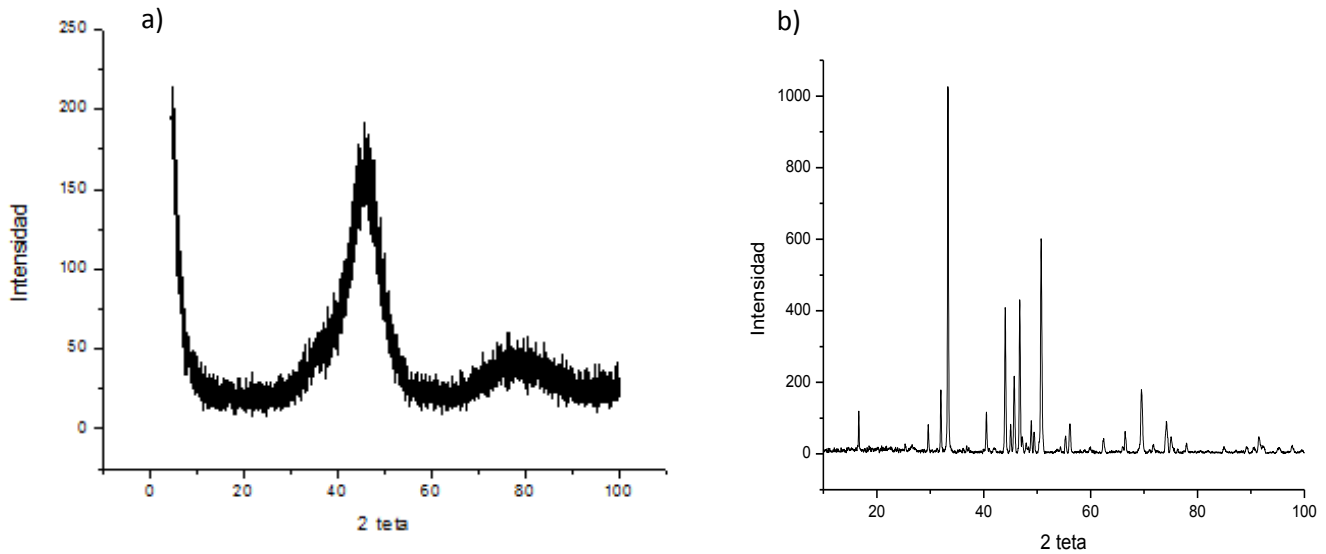


Figura 41. Patrón de difracción de rayos-X para la aleación de $\text{Cu}_{55}\text{-Hf}_{45}$, a) aleación amorfa, b) aleación cristalizada.

El siguiente paso fue determinar la estructuras presentes, para lograrlo se utilizó el software MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction V. 1.10.

Para identificar las fases, el programa necesita que se ingresen los posibles elementos presentes, en este caso y dado que para prevenir la presencia de oxígeno, se encapsuló la muestra antes del tratamiento térmico, únicamente se ingresaron los elementos Cu y Hf.

Una vez que el software presentó toda la lista de fases posibles, se cotejó una por una para ver que reflexiones coincidían con los picos obtenidos en el difractograma. Al realizar este procedimiento se esperaba obtener una combinación de las fases $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ y CuHf_2 , debido a que, como se muestra en la Figura 42, la composición de la aleación utilizada posee un 45% atómico de Hf (línea azul) y este valor, en el diagrama se encuentra entre las fases $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ y Cu_2Hf_2 (líneas rojas).

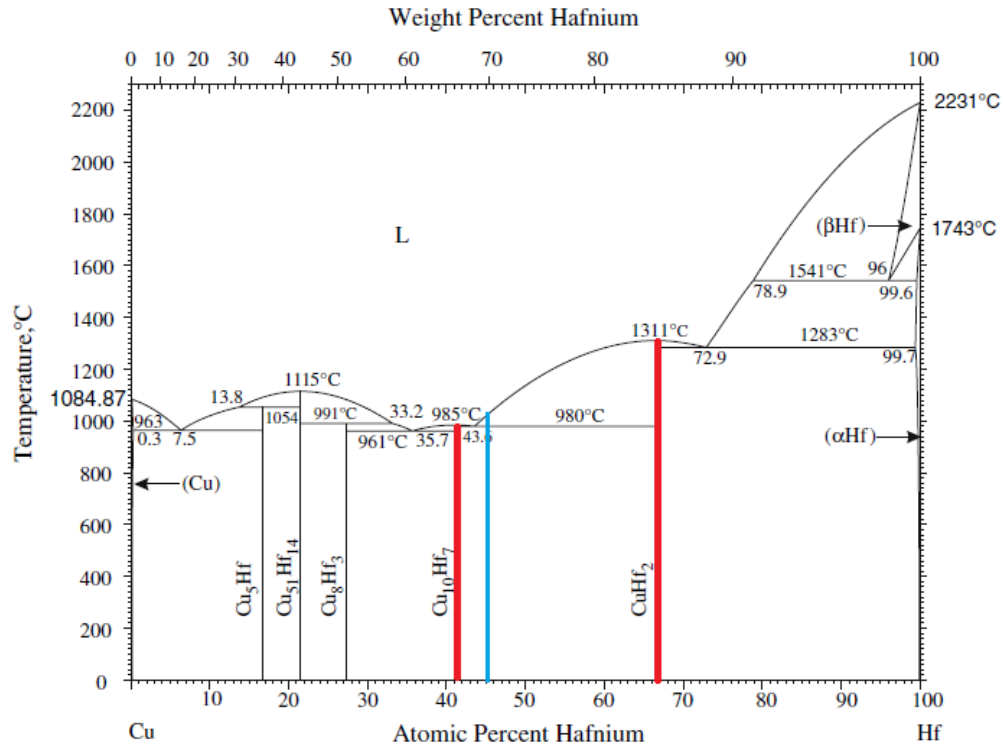


Figura 42. Diagrama de fases Cu-Hf [26] en donde se muestra la composición de la aleación analizada (línea azul) y las fases que se esperaba obtener (líneas rojas).

Sin embargo, al momento de intentar identificar los picos, se observó que ninguna de las combinaciones posibles de Cu-Hf ajustaban en su totalidad con las reflexiones obtenidas. La estructura que más se ajustó fue Cu₅₁Hf₁₄, aunque hay reflexiones presentes en la ficha cristalográfica y en el patrón que no se encontraron en los resultados experimentales. Esto es debido a que las fichas utilizadas para identificar las posibles fases presentes están realizadas con muestras en polvo, con lo que no se tiene ninguna dirección preferencial, ya que al ser polvo, las estructuras cristalinas se encuentran en todas las direcciones posibles. En el caso de este trabajo, las muestras analizadas fueron cintas metálicas que presentan direcciones preferenciales, es decir, existen direcciones predominantes sobre otras. Lo anterior ocasiona que en el difractograma obtenido algunos picos no se vean, mientras que otros tengan mayor intensidad, los cuales crecen en función de los picos extintos. Lo anterior explica porque al comparar el patrón

experimental con las fichas de la estructura $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ hay algunos picos que no aparecen, pero no explica por qué la mayoría de los picos no se pudieron identificar mediante las combinaciones de Cu-Hf.

Analizando el proceso de producción de las cintas metálicas buscando una respuesta a lo anterior y descartando la presencia de oxígeno, debido a que todo el proceso se realizó en una atmósfera inerte, se planteó la posibilidad de que al momento de realizar la fusión en el crisol de cuarzo (SiO_2), y considerando una temperatura aproximada de operación de 1773 K, este cambiara su estructura de tal manera que se generara una reacción entre el SiO_2 y los elementos presentes en la aleación fundida.

Tomando como base el diagrama de fases P-T para el SiO_2 (Figura 43) estudiado por Swamy y Saxena [67], se conoce que el óxido de silicio (cuarzo) sufre las siguientes transformaciones de fases en función de la variación de la temperatura a presión atmosférica constante:



Y dado que el cuarzo posee una gran estabilidad, se propone que esa no es la estructura presente, si no que cambia por el incremento de la temperatura a una estructura de la cristobalita, la cual es mucho menos estable y tiene mayor interacción con el Cu y el Hf presente en la aleación estudiada.

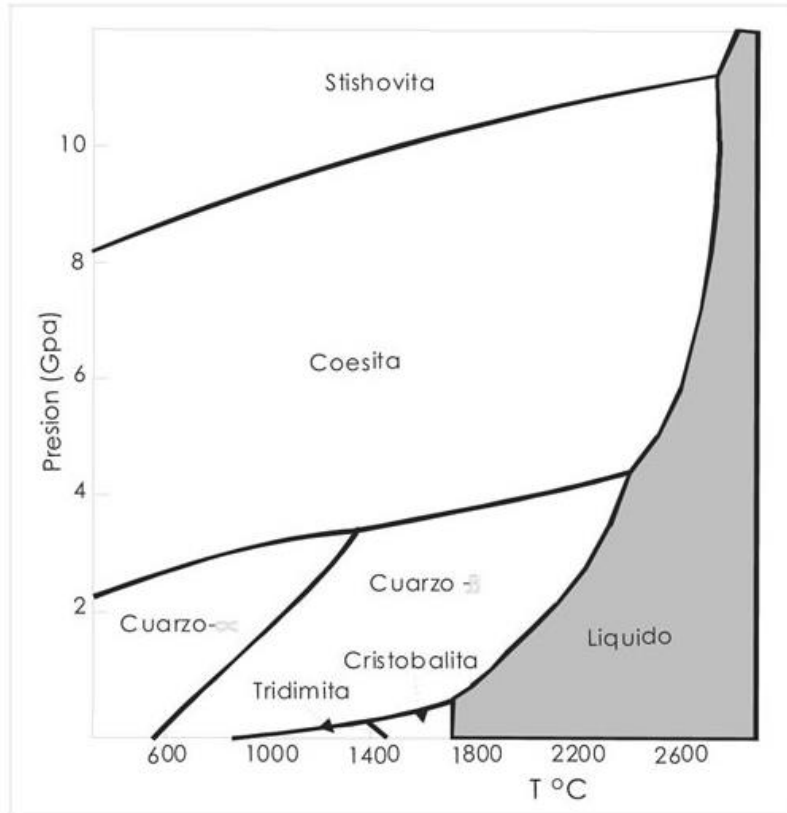


Figura 43. Diagrama de fases P-T para SiO₂ [67].

A continuación se ingresaron al software MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction V. 1.10, los elementos Cu, Hf y Si para proceder a analizar cada una de las fases posibles y ver si los picos podían ser identificados para lograr la determinación de estas (sin olvidar la consideración de los planos preferenciales y por lo tanto de los picos inexistentes).

Como se presenta en la Figura 44, entre todas las fases que el software presenta como posibilidades para identificar, y después de haber comparado una por una se eligieron las siguientes: Cu₁₅Si₄, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄, Cu y Cu₅₁Hf₁₄, con lo que se confirma que el Si del cuarzo reacciona formando fases con el Cu y el Hf. Por otro lado también se observa que existe Cu en estado puro en coexistencia con las demás fases.

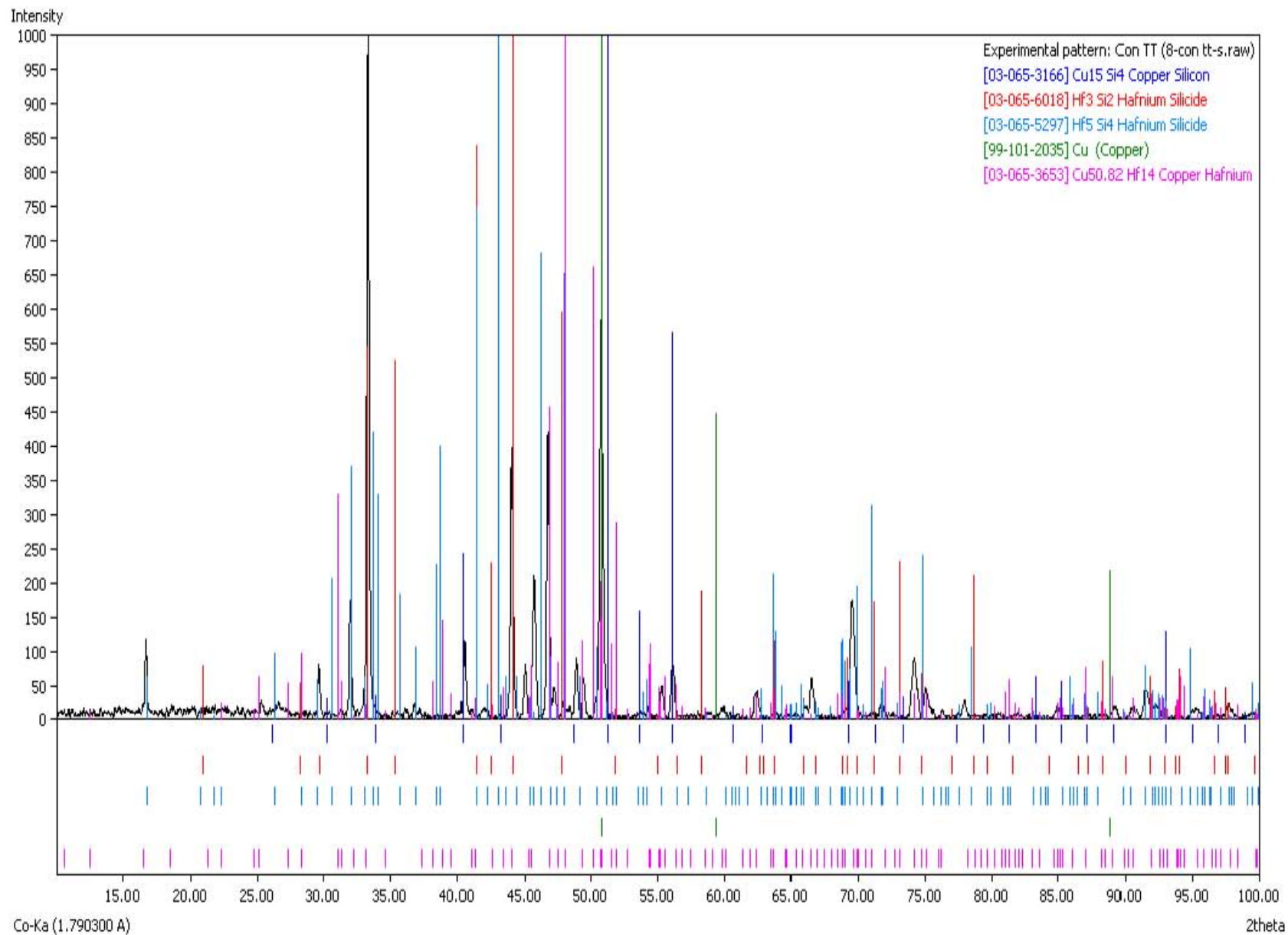


Figura 44. Posibles fases en que cristalizó el material vítreo.

En la Figura 45 también se observa una de las dificultades que se presentaron durante la identificación de las fases. En teoría, cada pico debería de tener una fase asociada, sin embargo podemos ver que la mayoría de los picos tienen dos o más posibles fases, por ejemplo haciendo un zoom a la Figura 44 en el primer pico se obtiene la Figura 45, en la cual se nota que a esa reflexión se le pueden atribuir dos fases presentes en 2θ . Al realizar la conversión utilizando la Ley de Bragg a distancias en Å, esa posición coincide en gran medida con los valores de 6.27513 para la fase $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ y con 6.17123 para Hf_5Si_4 . Para proponer las fases, el procedimiento fue seleccionar la fase que presentara mayores coincidencias, marcar esos picos y descartarlos para futuras determinaciones, haciendo lo anterior paso a paso hasta tener identificados cada uno de ellos. Sin embargo, dado que esto no puede dar una certeza al 100% de las fases presentes, se realizó posteriormente un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión

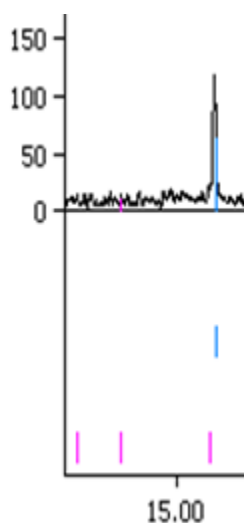


Figura 45. Zoom de la Figura 44 en el intervalo en 2θ de 0 a 17.

El porqué de la formación de las fases $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , Cu y $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, se debe a interacción entre el Cu-Hf-Si que está determinada por los valores de las entalpías de mezclado.

Con base en los valores de estas energías calculados por Inoue [68], se obtuvo la Figura 46, en la que se presenta una comparación entre las entalpías de mezclado entre Cu-Hf y Si. Como se observa, el valor de la entalpía de mezclado entre el Hf y el Si es de -77 kJ/mol, un valor mucho menor que entre el Cu y Hf que tienen -17 kJ/mol y entre Cu y Si con -19 kJ/mol.

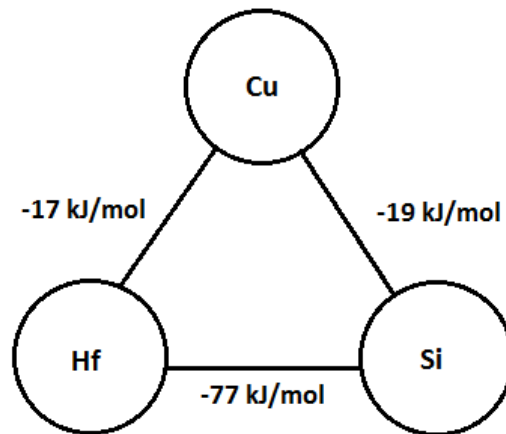


Figura 46. Relación de las energías de mezclado en el sistema Cu-Hf-Si.

Valores más negativos de la entalpía de mezclado entre dos elementos indican una reacción exotérmica mayor, es decir, que la formación de esa estructura libera una mayor cantidad de energía, logrando que la atracción entre dichos elementos será mayor y facilitando que formen fases entre ellos, por lo tanto, una cantidad de Hf reaccionará con el Si antes que con el cobre, formando la estructura Hf_3Si_2 y Hf_5Si_4 , que serán las fases dominantes, pero simultáneamente también cristalizarán la fase $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, resultado de la interacción entre el Si (que no reaccionó con el Hf) y el Cu (que no reaccionó con el Hf) y la fase $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$.

La fase $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ se presenta debido a que como una cantidad de Hf reacciona con el Si, se tiene una menor cantidad de Hf para reaccionar con el Cu, ocasionando que la fase que se forma se encuentre desplazada hacia la izquierda. Analizando el diagrama Cu-Hf, se observa que el % atómico de Hf que reacciona con el Cu se encuentra en el intervalo de 16.8-27.5 %.

Por otro lado, la fase de Cu, se presenta debido a que como una gran cantidad de Hf reacciona con Si, esto hace que quede una cantidad de Cu que no tiene con quien reaccionar.

En la Figura 47, se observan las posibles fases presentes en el diagrama Cu-Hf. En la Figura 48 las posibles fases en el diagrama Hf-Si, donde se observa que el % atómico de Si se encuentra en el intervalo 33.2-49.8% y en la Figura 49 se presentan las posibles fases identificadas en el diagrama Cu-Si mediante difracción de rayos-X donde el % atómico de Si se localiza en el intervalo 17-24%.

En la Tabla 11 se muestran las fases propuestas identificadas mediante la técnica de difracción de rayos-X que se presentan después de la cristalización de las cintas metálicas vítreas.

Tabla 11. Fases probables identificadas.

$\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$	Hf_3Si_2	Hf_5Si_4	Cu	$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$
-----------------------------	--------------------------	--------------------------	----	--------------------------------

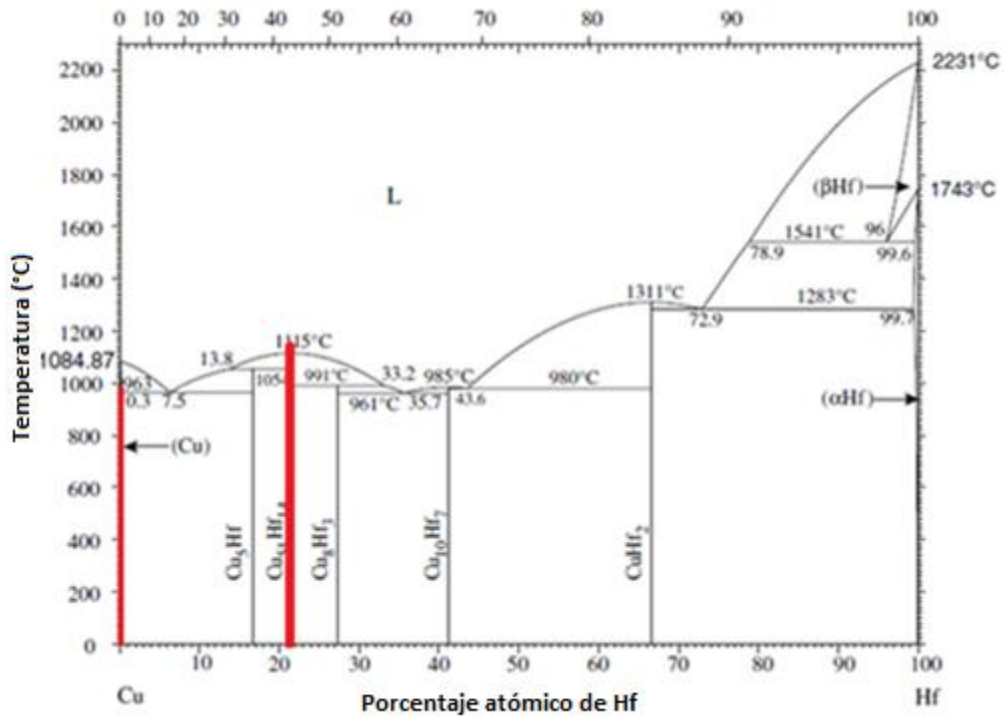


Figura 47. Diagrama de fases Cu-Hf donde se presentan las fases identificadas mediante difracción de rayos-X [26].

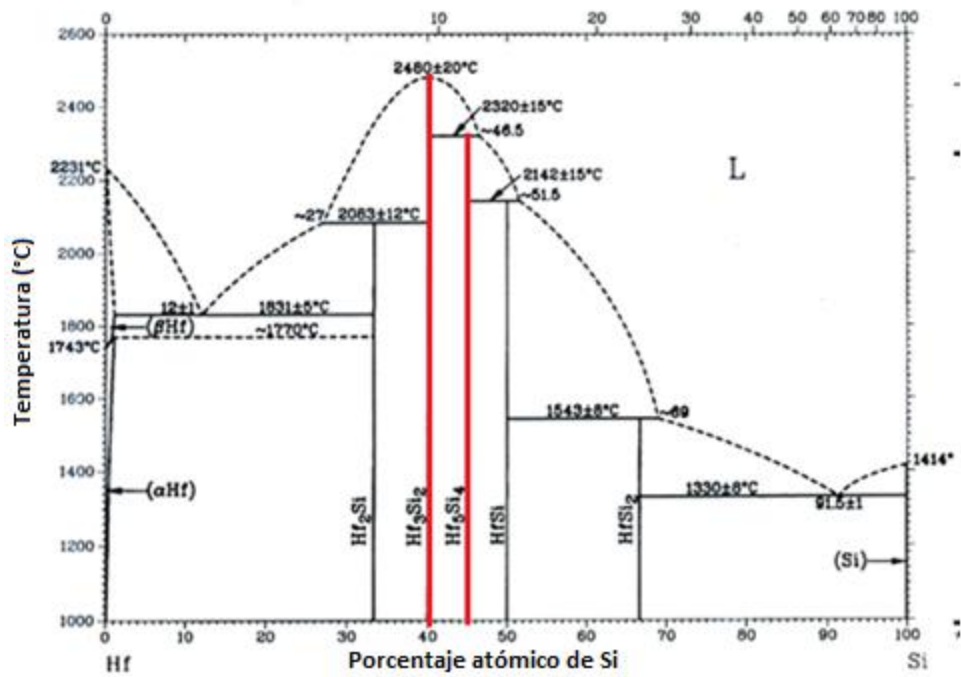


Figura 48. Diagrama de fases Hf-Si donde se presentan las fases identificadas mediante difracción de rayos-X [69].

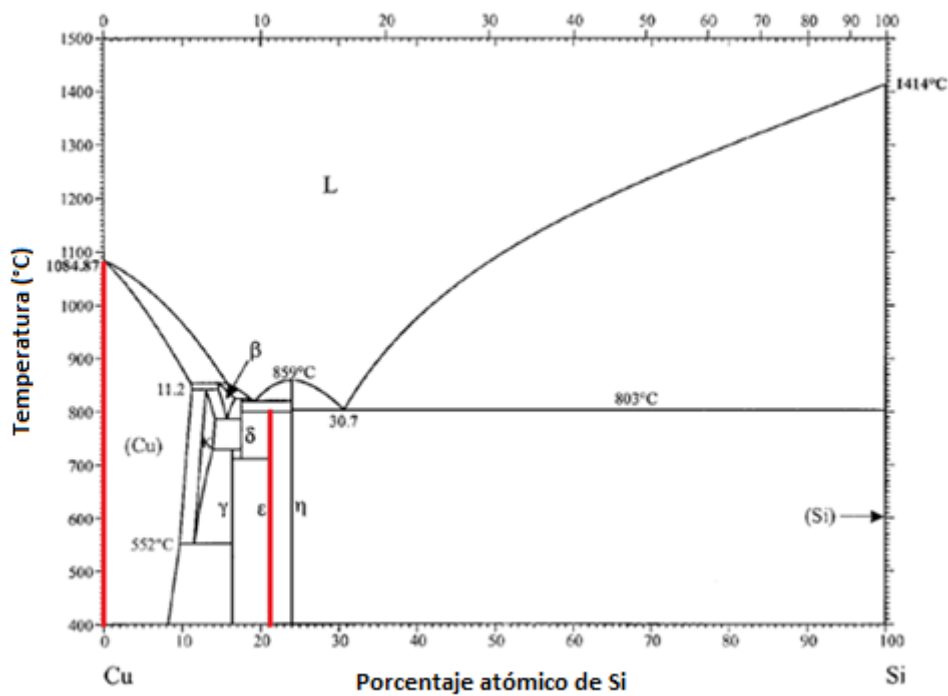


Figura 49. Diagrama de fases Cu-Si donde se presentan las fases identificadas mediante difracción de rayos-X [70].

Una vez determinadas las posibles fases, el siguiente paso fue identificarlas de manera individual e indexarlas para caracterizarlas para poder compararlas con los resultados obtenidos mediante microscopía de transmisión de electrones.

En la Figura 50 se presentan los picos correspondientes a cada una de las fases identificadas, mientras que de la Figura 50 a la Figura 55 se presentan los índices de Miller propuestos para cada una de las fases propuestas.

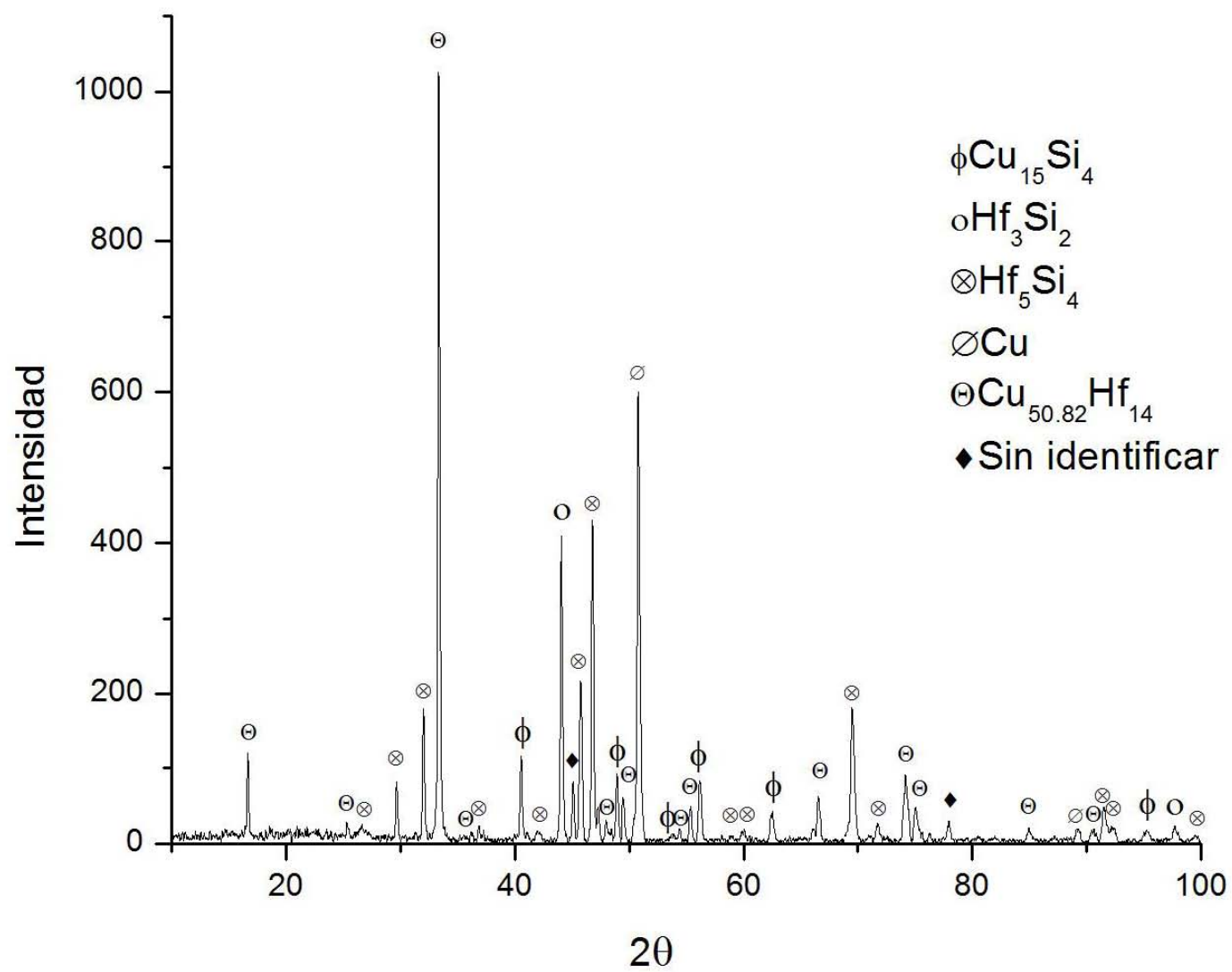


Figura 50. Fases identificadas mediante DRX.

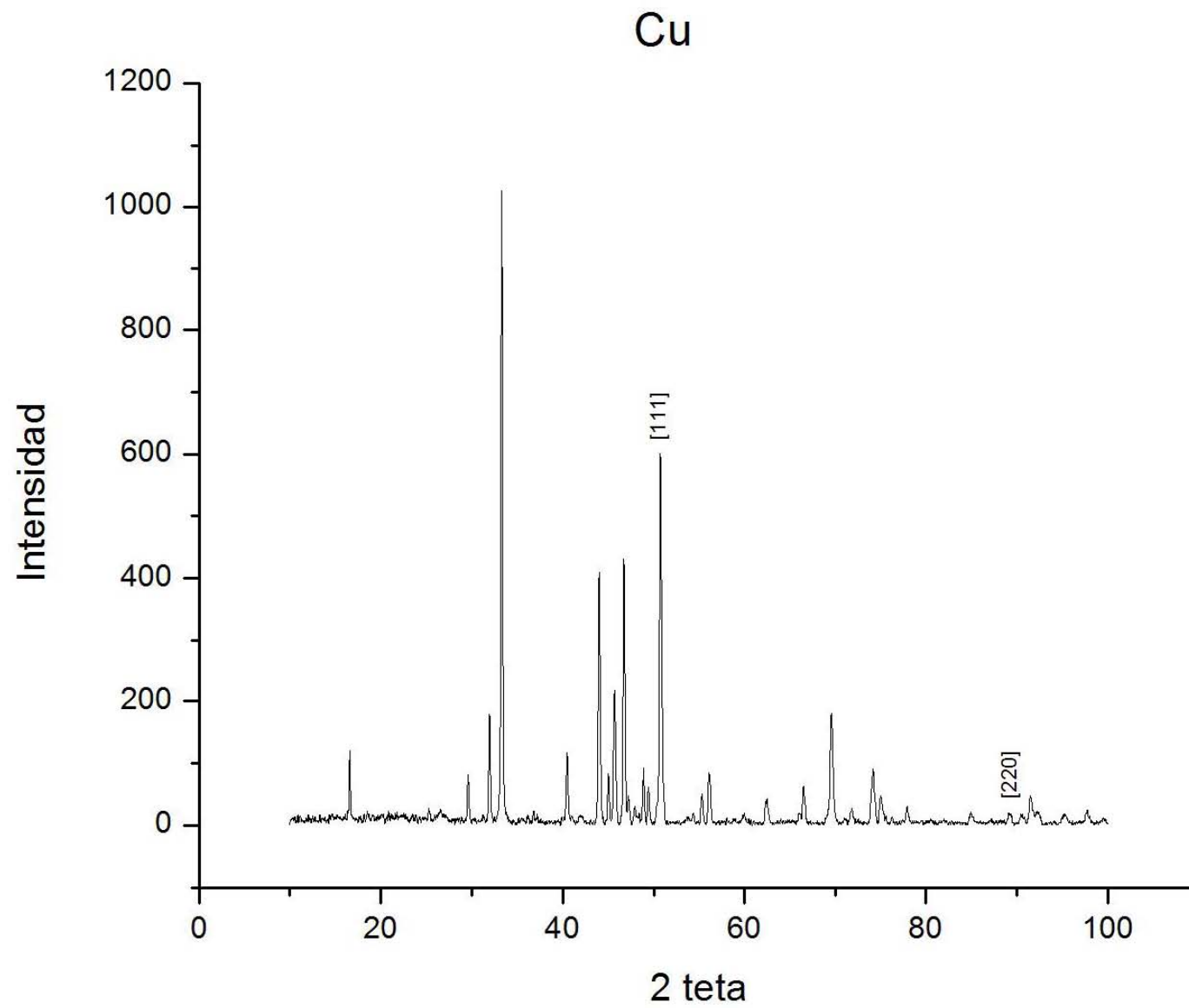


Figura 51. Índices de Miller para la fase Cu.

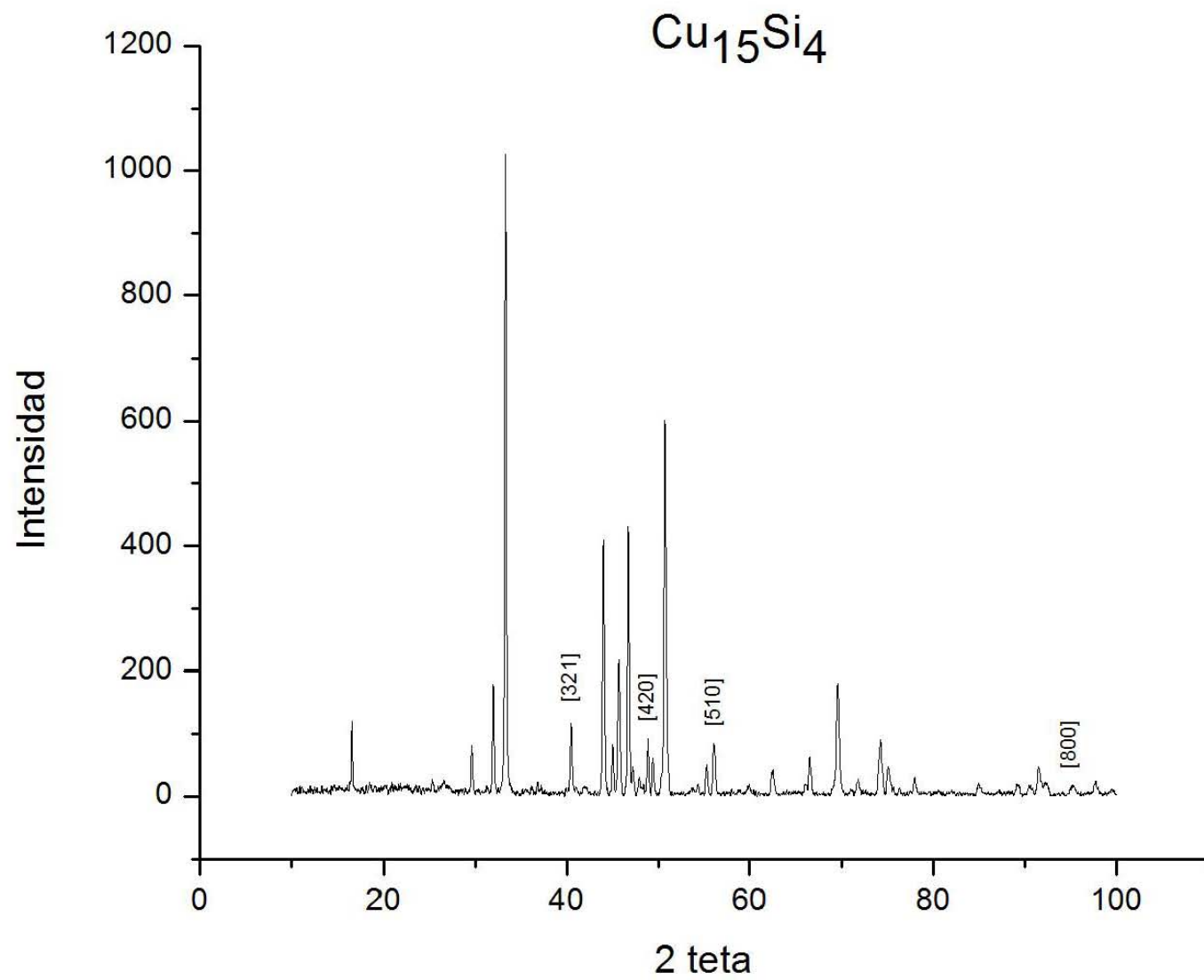


Figura 52. Índices de Miller para la fase $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$.

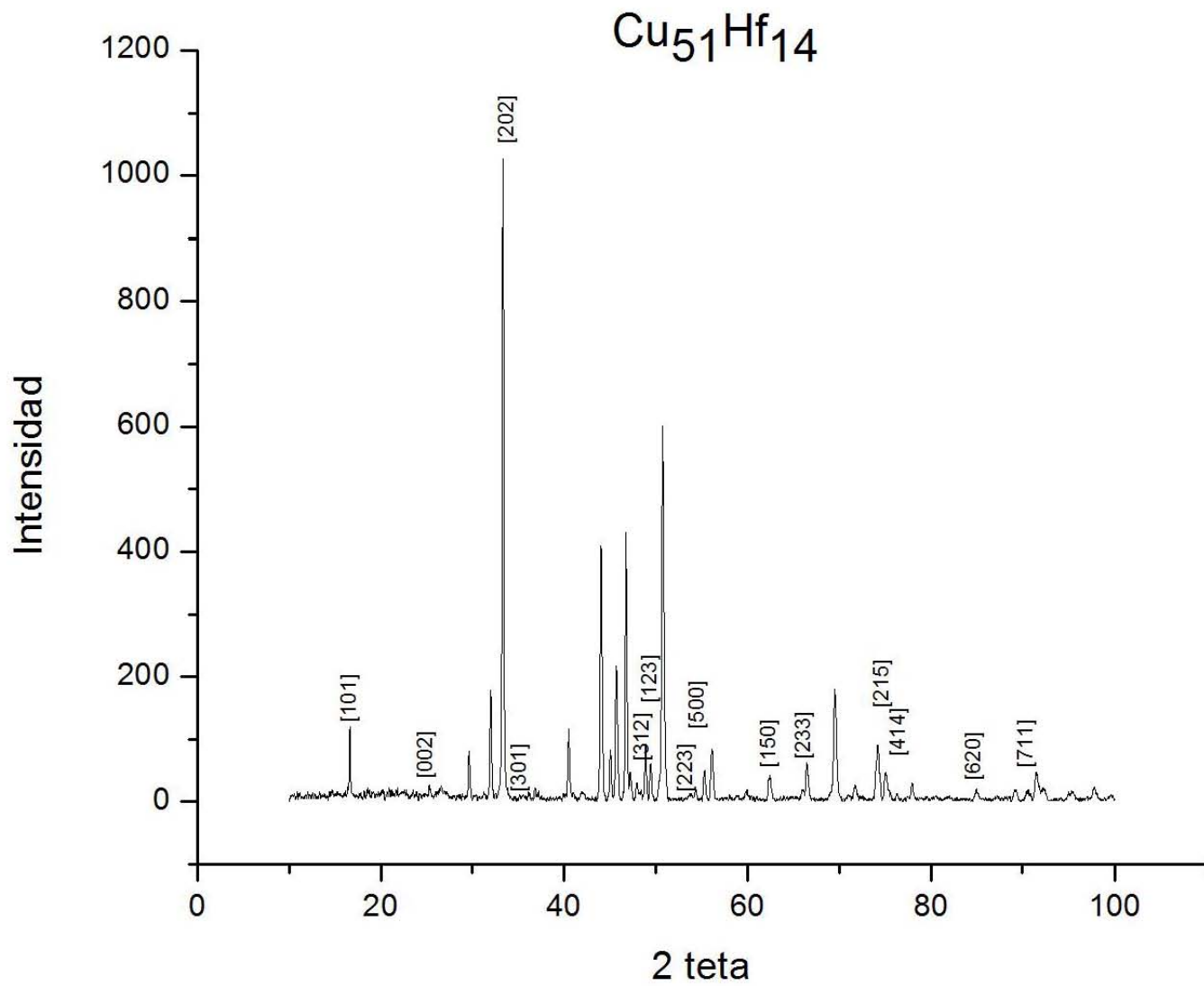


Figura 53. Índices de Miller para la fase $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$.

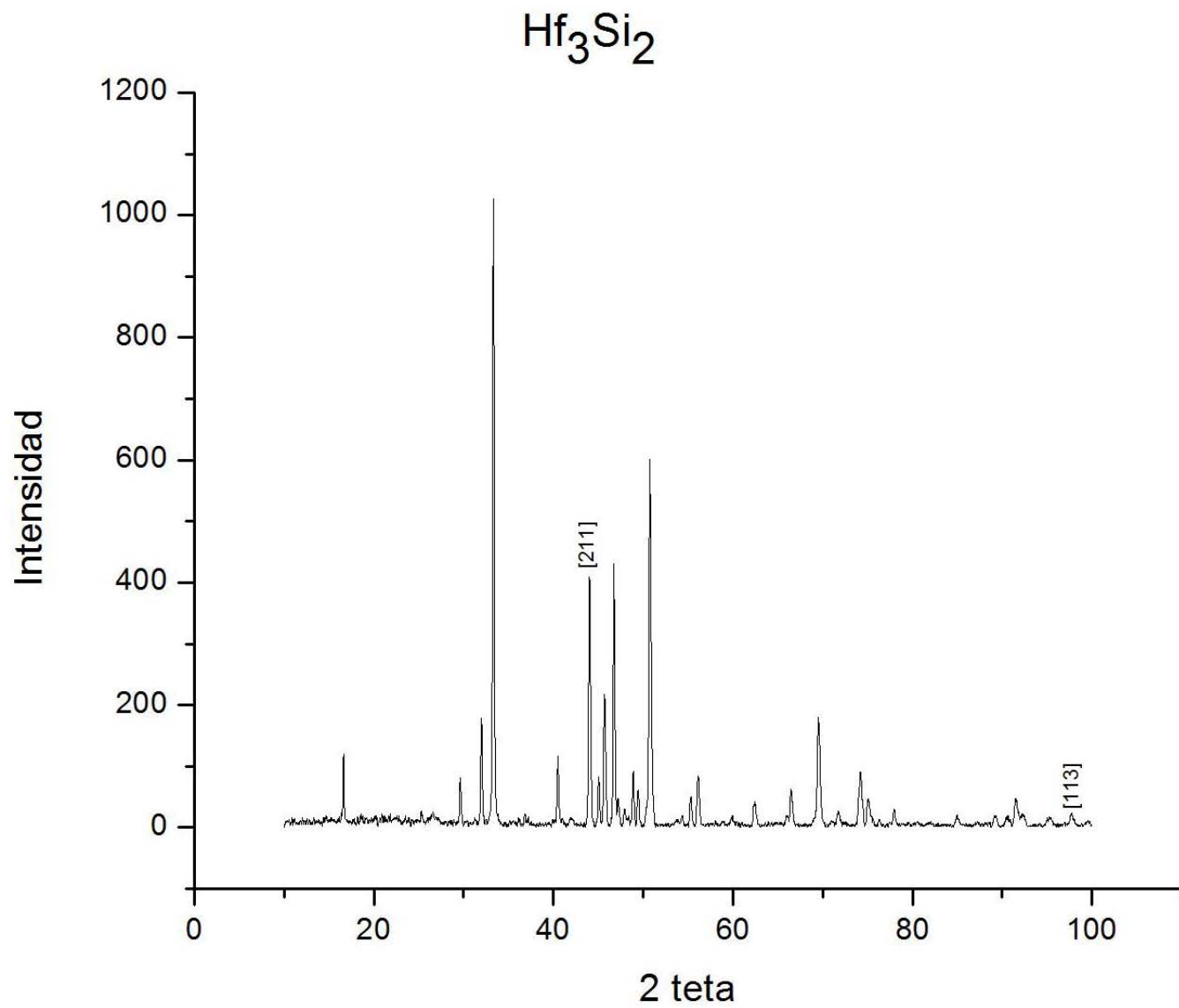


Figura 54. Índices de Miller para la fase Hf_3Si_2 .

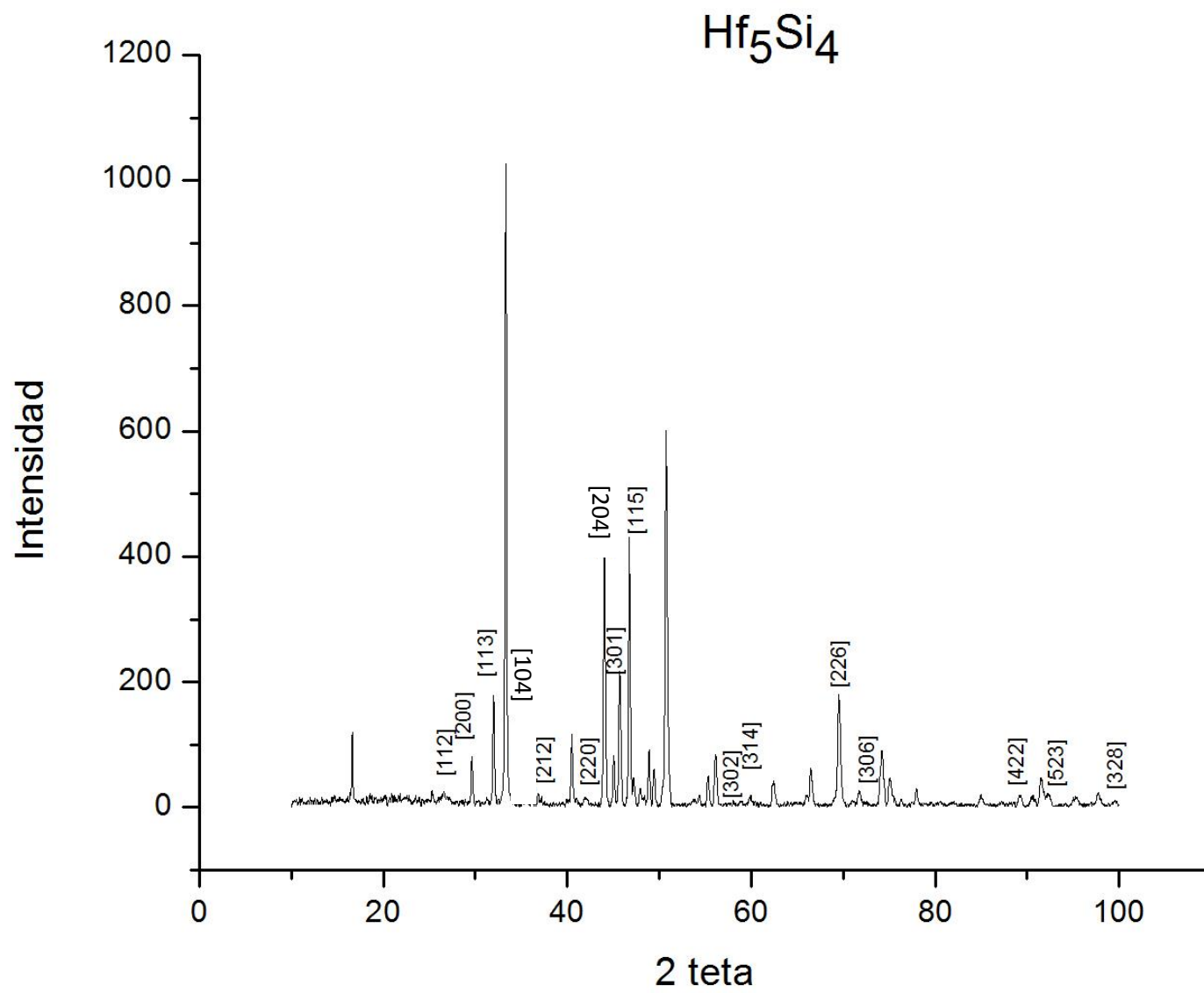


Figura 55. Índices de Miller para la fase Hf_5Si_4 .

7.3 Microscopía electrónica de transmisión.

Con el objetivo de comprobar si las fases propuestas mediante difracción de rayos-X son correctas, se procedió a hacer el estudio de la muestra cristalizada mediante microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 56 se presenta el patrón de difracción obtenido con la muestra tratada térmicamente en atmósfera inerte y mantenida durante una hora a temperatura constante. Como se observa, el patrón de difracción muestra anillos concéntricos al punto del haz transmitido, esto indica que se trata de un material policristalino, lo cual confirma que existen distintas fases presentes.

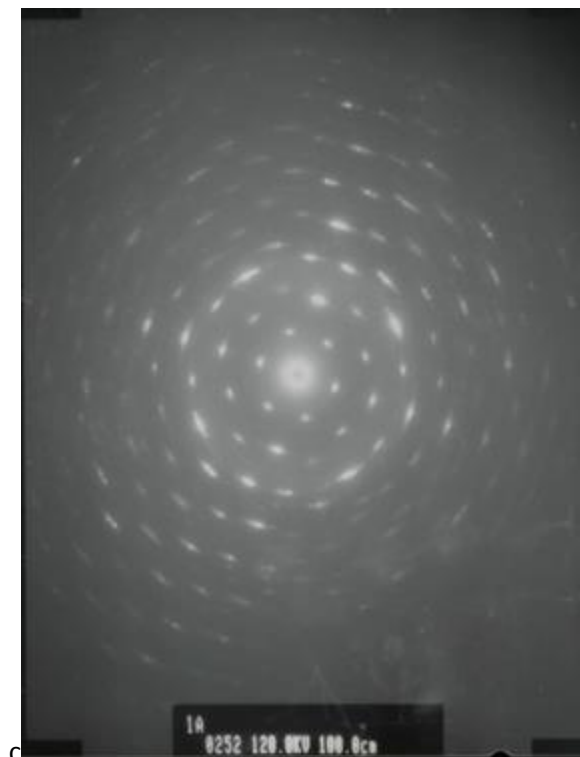


Figura 56. Patrón de difracción de la aleación cristalizada.

En la Figura 56, también se observa que el patrón de difracción no se encuentra totalmente definido, que los puntos se ven como "rasgados" y "anchos". Haciendo un zoom a una parte del patrón, Figura 57, se ve de manera más notoria este efecto. Una explicación posible a lo anterior, y tomando como base los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X, es que las distancias entre las distintas fases presentes es muy cercana, ocasionando que no sea fácil distinguir entre ellas (el mismo fenómeno se presentó en el difractograma) y por lo mismo es difícil afirmar si ese alargamiento del punto en el patrón de difracción es un defecto o error al momento de tomarlo o es por que coexisten distintas fases en ese punto.

Un estudio en un punto en específico y tomando el patrón de difracción en ese lugar se plantea como investigación que continuar en este trabajo a futuro, para poder determinar con mayor exactitud las fases presentes.

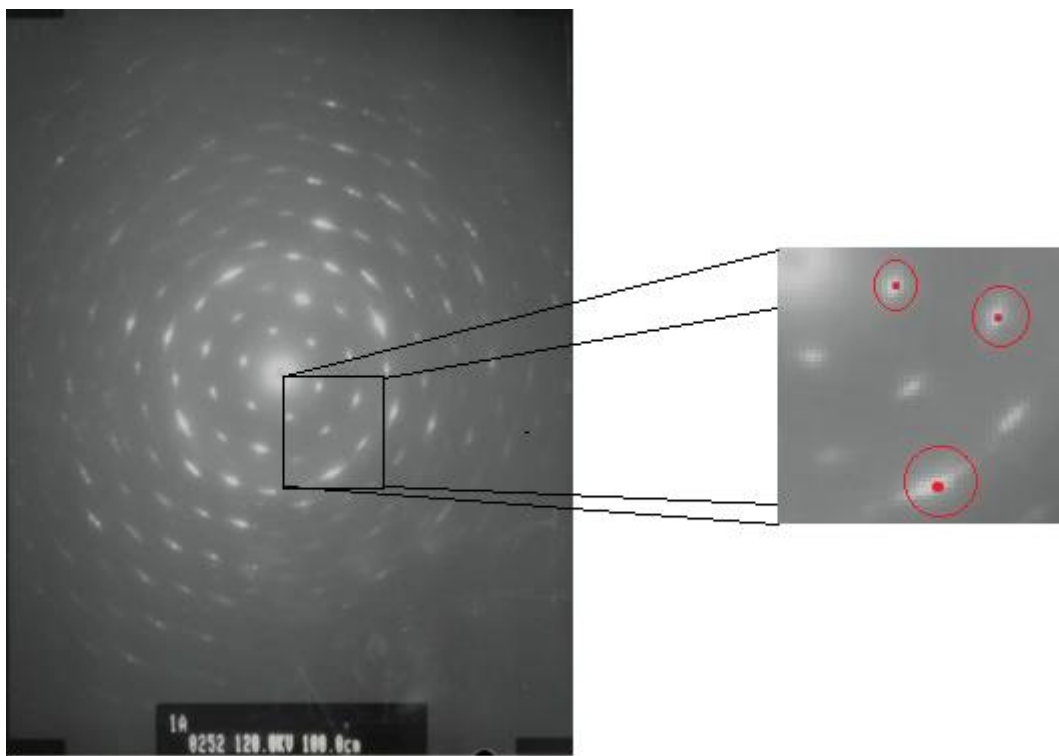


Figura 57. Zoom a una parte del patrón de difracción.

En la Figura 58 se muestra el patrón de difracción con las diferentes líneas y círculos concéntricos utilizados para realizar el proceso de indexación donde se observa como puntos que aparentemente formaban un sólo anillo, en realidad tenían diferentes valores de radio, ocasionando que los anillos presentes fueran más de los observados a simple vista.

El criterio para realizar los círculos concéntricos fue trazar líneas entre puntos simétricos y partir de donde se cruzan para marcar el centro del círculo, posteriormente los círculos se trazaron desde el centro hasta los diferentes puntos de la red, teniendo cuidado de tomar el centro de la difracción (punto rojo mostrado en la Figura 57) para tratar de evitar errores en lo posible y para poder diferenciar que puntos formaban cada anillo del patrón.

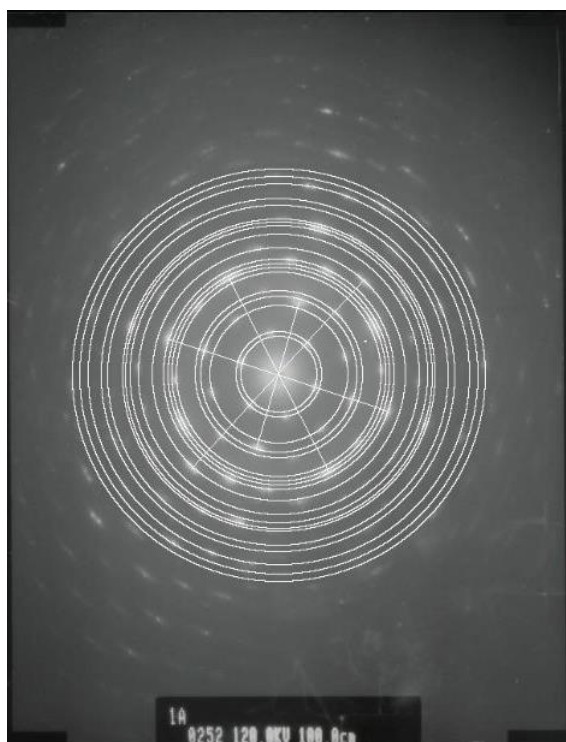


Figura 58. Patrón de difracción trabajado mediante el Software ImageJ para realizar la indexación.

Las distancias entre el centro del haz transmitido y cada una de las circunferencias fueron medidas considerando que el negativo tiene el tamaño original por lo tanto tienen unidades en mm, para poder indexar e identificar las posibles fases presentes, es necesario transformar estas distancias a Å considerando la longitud de cámara (100 cm) y la longitud de onda de 0.0335 Å y la siguiente relación:

$$D * d = \lambda * L$$

Donde D = distancia del centro al perímetro del anillo estudiado en mm
d = distancia del centro al perímetro en del anillo estudiado en Å
λ = longitud de onda en Å
L = longitud de cámara en mm

Un vez que se despeja el término d, se hacen los cálculos correspondientes, arrojando los valores que se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores calculados de d (Å).

D(mm)	λ (Å)	L(mm)	d (Å)
5.33853482	3.35E-02	1000	6.27513
6.02503607	3.35E-02	1000	5.56013269
9.55972149	3.35E-02	1000	3.50428619
10.9065232	3.35E-02	1000	3.07155631
11.6700723	3.35E-02	1000	2.87059062
14.2465975	3.35E-02	1000	2.35143865
14.8691241	3.35E-02	1000	2.25299082
15.3383574	3.35E-02	1000	2.18406699
15.9935293	3.35E-02	1000	2.0945971
17.5587607	3.35E-02	1000	1.90787952
19.4472016	3.35E-02	1000	1.72261288
20.6131181	3.35E-02	1000	1.62517868
21.2885335	3.35E-02	1000	1.57361708
21.6657494	3.35E-02	1000	1.5462193
23.551717	3.35E-02	1000	1.4224016
24.4330368	3.35E-02	1000	1.37109441
26.3204564	3.35E-02	1000	1.27277428
27.4299142	3.35E-02	1000	1.22129438
28.4906859	3.35E-02	1000	1.17582287

Finalmente, se relacionó cada una de las distancias obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión, con las fichas cristalográficas utilizadas en difracción de rayos-X, con el fin de identificar y comprobar si correspondían con las fases propuestas anteriormente.

En la Tabla 13, se presenta las reflexiones que coinciden con algunas de las fases propuestas. En este caso con la fase $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ coinciden cinco reflexiones, con la fase Cu coincide una y con la fase Hf_5Si_4 coinciden cuatro reflexiones. Esto comprueba que las fases $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, Hf_5Si_4 y Cu, propuestas anteriormente mediante difracción de rayos-X tienen una alta posibilidad de que si estén presentes después de la cristalización en la aleación estudiada.

Tabla 13. Reflexiones que coinciden con las fases propuestas.

Reflexión (Å)	$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$		Hf_5Si_4		Cu	
	Distancia (Å)	Índices de Miller	Distancia (Å)	Índices de Miller	Distancia (Å)	Índices de Miller
6.28	6.28	1 0 1	3.52	2 0 0	2.09	111
5.56	3.14	2 0 2	2.92	1 0 4		
3.50	2.25	3 1 2	2.37	2 0 4		
3.07	2.20	1 2 3	1.62	2 2 6		
2.87	1.73	2 3 3				
2.35						
2.25						
2.18						
2.09						
1.91						
1.72						
1.63						

6. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados obtenidos, en el intervalo de 0.1 a 4.3 MPa, la presión no tiene efecto sobre la temperatura de transición vítrea, así como tampoco tiene efecto sobre la temperatura de cristalización durante el análisis de calorimetría diferencial de barrido.
- Mediante el análisis de la cinética de cristalización, se determinó que a presión atmosférica, los valores de energía de activación son: para el método de Kissinger 375 kJ/mol, para el método de Ozawa 388.67 kJ/mol y para el método de Boswell 381.87 kJ/mol. Por otro lado, también se determinó que el valor para T_g fue de 767 K, el valor de T_x de 814 K y el valor de ΔT_x de 47 K. Estos valores concuerdan con los valores reportados en la literatura. El proceso de cristalización ocurre en un intervalo de 1.7 minutos aproximadamente.
- Con los resultados obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión se determinó que las fases que cristalizan en la aleación binaria vítrea son $Cu_{51}Hf_{14}$, Hf_5Si_4 y Cu.
- Las fases con altos contenidos de Si se produjeron debido a la contaminación de este elemento por el crisol (SiO_2). Esto es debido, intrínsecamente a la técnica de melt-spinning, ya que el crisol de cuarzo utilizado cambia su estructura a cristobalita, por la temperatura de trabajo, ocasionando que exista una reacción entre el Si con el Hf y Cu.

7. *PERSPECTIVAS*

Para desarrollar más ampliamente este trabajo de investigación a futuro durante el trabajo de doctorado, se propone modificar los porcentajes de Cu y de Hf ligeramente, para conocer cómo se modificarían los parámetros obtenidos en función de los elementos aleantes. También se propone agregar pequeñas cantidades de Ti con el mismo fin.

Por otro lado, un estudio estructural más detallado mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos-X es necesario para identificar con mayor exactitud las fases presentes después de la cristalización.

Se propone ampliar el análisis cinético utilizando otros métodos no isotérmicos, como el modelo de Miedema y el de Kissinger modificado que toman en cuenta análisis más puntuales y detallados de la cinética de cristalización.

8. REFERENCIAS.

1. 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.
2. A. Inoue, W.Z., *Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr and Cu-Hf Binary Glassy Alloy*. Materials Transactions, 2004. **45**: p. 584.
3. F.X. Qin, K.W., X.J. Yang, X.M. Wang, M. Yoshimura, K. Asami, A. Inoue, *Bioactivity of a Ni-Free Ti-Based Metallic Glass*. Materials Transactions, 2010. **51**(3): p. 529-534.
4. j. Schoers, G.K., T.M. Hodges, S. Chan, T.R. Kyriakides, *Bulk metallic glasses for biomedical applications*. JOM, 2009. **61**(9): p. 21-29.
5. C. Sutyarnarayana, A.I., *Bulk Metallic Glasses*, ed. C. Press2011, U.S.A. 565.
6. I.A. Figueroa, H.A.D., I. Todd, *Hight Glass Formability for Cu-Hf-Ti alloys with small additions of Y and Si*. Philosophical Magazine, 2009. **89**(27): p. 2355-2368.
7. J. Cornejo, S.O., I. Iturriza, *Evolución microestructural de composites SiC/aleaciones CuSi obtenidos a través de infiltración reactiva*. Revista de metalurgia, 2010. **46**: p. 240-248.
8. Moya, A., *Vidrios Metálicos y Aleaciones Nanocristalinas: Nuevos Materiales de Estructura Avanzada*. Cuadernos de la Facultad, 2009. **4**: p. 9-21.
9. L. Marta, G.L., C. Berejnoi, C. Bernal, J. Moya., *Vidrios Metálicos Masivos*. Cuadernos de la Facultad, 2010. **5**: p. 107-123.
10. A. Inoue, T.Z., T Matsumoto., *Glass-forming ability of alloys*. Non-Crystalline Solids, 1986. **158**(8): p. 473-480.
11. Mattern, N.J., *Non-Crystalline Solids*, 2007. **353**: p. 1723.
12. Liebermann, H.H., *Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications*, ed. M.D. Inc.1993, New York.
13. Anantharaman, T.R., *Metallic Glasses, Production, Properties and Applications*, ed. T.T. Publications1984.
14. W. Klement, R.H.W., P. Duwez, *Nature*, 1960. **187**: p. 869.
15. Turnbull, D., *The liquid state and the liquid-solid transition*. Transactions TMS- AIME, 1961. **221**: p. 422-439.
16. Turnbull, D., *Under what conditions can a glass be formed*. Contemporary Physics, 1969. **10**: p. 473-488.
17. Chen, H.T., D., *Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses*. Acta Metall., 1969. **17**: p. 1021-1031.
18. S. Kavesch, J.J.G., H.L. Leamy., *Metallic Glasses*. ASM International, Metals Park, 1978.
19. T. Masumoto, R.M., *The mechanical properties of palladium 20 a/o silicon alloy quenched from the liquid state*. Acta. Met., 1971. **19**: p. 725.
20. M.C. Lee, J.M.K., and W.L. Johnson, *Spheres of the metallic glass Au₅₅Pb_{22.5}Sb_{22.5}*. Appl. Phys. Lett., 1982. **40**: p. 382.
21. H.J. Fetch, J.H.P., M.C. Lee, W.L. Johnson, *Thermodynamic properties and crystallization kinetics of glass-forming undercooled liquid Au-Pb-Sb alloys*. Appl. Phys. Lett., 1990. **68**: p. 4490.
22. A. Inoue, N.N., T. Matsuda., *Preparation of bulk glassy Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ alloy of 40 mm in diameter by water quenching*. Materials Transactions, 1996. **37**(2): p. 181-184.

23. Y.B. Wang, Y.F.Z., S.C. Wei, M. Li, *In vitro study on Zr-based bulk metallic glasses as potential biomaterials*. Journal of Biomedical Materials Research, 2010. **96B**(1): p. 34-46.
24. P.R. Subramanian, D.E.L., *The Cu-Hf (Copper-Hafnium) System*. Bull. Alloy Phase Diagrams, 1988. **9**(1): p. 51-56.
25. Okamoto, H., *Reevaluation of Thermodynamic Models for Phase Diagram Evaluation*. Phase Equilibria, 1991. **12**(6): p. 623-643.
26. P.R. Subramanian, D.E.L., *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*. ASM International, Materials Park 1994. 200-204.
27. D. Liang, Y.L., *Reevaluation of the Cu-Hf Binary System*. Alloys Compd, 2006. **426**: p. 101-105.
28. R.H. Woodman, B.R.K., L.J. Kecskes, *Observation of Incongruent Melting in $Cu_{10}Hf_7$* . Phase Equilibria Diffusion, 2007. **27**(5): p. 477-481.
29. G. Duan, D.X., W.L. Johnson, *High Copper Content Bulk Glass Formation in Bimetallic Cu-Hf System*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36A**: p. 455-458.
30. L. Xia, D.D., S.T. Shan, Y.D. Dong, *The glass forming ability of Cu-rich Cu-Hf binary alloys*. Phys. Condens. Matter, 2006. **18**: p. 3543-3548.
31. S.T. Shan, L.X., D. Ding, Y.D. Dong, *Thermal Stability and Kinetics of Binary $Cu_{65}Hf_{35}$ Bulk Metallic Glasses*. Chin. Phys. Lett., 2006. **23**(11): p. 3101-3104.
32. I.A. Figueroa, P.A.C., H.A. Davies, H. Jones, I. Todd, *Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting*. Solidification Processing 2007. **5th Decennial International Conferente on Solidification Processing**.
33. P. Jia, J.X., *Comparison of bulk metallic glass formation between Cu-Hf binary and Cu-Hf-Al ternary alloys*. Mater. Res., 2008. **24**(1): p. 96-106.
34. I.A. Figueroa, J.D.P., G.A. Lara-Rodríguez, O. Novelo-Peralta, I. Todd., *Metallic glass formation in the binary Cu-Hf system*. Journal of Materials Science, 2012.
35. I.A. Figueroa, S.B.-P., J.D. Plummer, O. Novelo-Peralta, H.A. Davies, I. Todd., *A detailed study of metallic glass formation in copper-hafnium-titanium alloys*. Acta Metall., 2012. **25**(6): p. 409-419.
36. López, J.J., *Modelización de la transición vítrea con relajación entálpica a partir de datos térmicos*, in *Departamento de Enxeñería Industrial II2011*, Universidade da Coruña: Ferrol. p. 148.
37. C.B. Carter, M.G.N., *Ceramic Materials Science and Engineering*, ed. S.-V.N.Y. Inc. 2007, New York. 740.
38. Johnson, W.L., *Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials*. Prog. Mater. Sci., 1986. **30**: p. 81-134.
39. L. Leuzzi, T.M.N., *Thermodynamics of Glassy State*. CRC Press 2008.
40. Turnbull, D., *Phase changes*. Solid State Phys., 1956. **3**: p. 225-306.
41. Gaskell, D.R., *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. 5th edn ed, ed. L. Taylor and Francis Group 2008, New York.
42. G. Adam, J.H.G., *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*. Chem. Phys., 1965. **43**: p. 139-146.
43. W.H. Wang, C.D., C.H. Shek, Mater. Sci. and Eng. R, 2004. **44**: p. 45-89.
44. R. Busch, E.B., W.L. Johnson, *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 mater., 1998. **46**(13): p. 4725-4732.
45. Davies, H.A., *Rapid Quenching Techniques and Formation of Metallic Glasses*. The Metals Society, 1979. **1**: p. 1-22.
46. Duwez, P., *Metallic Glasses-historical background*. Glassy metals, 1981. **46**: p. 19-23.

47. P. Duwez, R.H.W., Trans Metal Soc. AIME, 1963. **227**.
48. H.H. Liebermann, C.D.G.J., *Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions*. IEEE Trans. on Magnetics., 1976. **12**(6): p. 921-923.
49. R.C. Budhani, T.C.G., K.L. Chopra, *Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses*. Bull. Mater. Sci., 1981. **4**(5): p. 549-561.
50. H.E. Cline, T.R.A., General Electric Corporation, 1978. **R and D Lab Report No. 78 CDR 118**.
51. Gabbot, T., *Principles and Applications of Thermal Analysis* 2008: Blackwell Publishing Ltd.
52. S. Suriñach, M.D.B., S. Bordas, N. Clavaguera, M.T. Clavaguera-Mora, *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 1992. **31**(1): p. 11-17.
53. M.T. Clavaguera-Mora, S.S., M.D. Baró, N. Clavaguera., *Thermodynamic and thermokinetic characteristics of the glass transition in a GeSe₂-GeTe-Sb₂Te₃ Alloy*. Non-Crystalline Solids, 1986. **86**: p. 311-321.
54. Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Anal. Chem., 1957. **29**: p. 1702-1706.
55. Henderson, D.W., *Thermal Analysis of Non-Isothermal Crystallization Kinetics in Glass Forming Liquids*. Non-Crystalline Solids, 1979. **30**: p. 301-315.
56. J. Vázquez, P.L.L.-A., P. Villares, R. Jiménez-Garay, *Generalización de la ecuación de transformación de fases al análisis de la cinética de cristalización no-isoterma. Aplicación a la aleación vítrea Cu_{0.10}As_{0.40}Se_{0.50}*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 2000. **39**(4): p. 493-497.
57. Ozawa, T., *Estimation of activation energy by isoconversion methods*. Thermochim Acta, 1992. **203**: p. 65.
58. Boswell, P.G., *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger Method*. Thermal Analysis, 1979. **18**: p. 353-358.
59. L. Heireche, M.B., *The methods Matusita, Kissinger and Ozawa in the study of the crystallization of glasses. The case of Ge-Sb-Te alloys*. Chalcogenide Letters, 2007. **4**(2): p. 23-33.
60. <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.
61. Kissinger, H.E., *Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956. **52**(4): p. 217-221.
62. J. Xiangyang, C.Z., Z. Dousan, *Efect of Pressure on Crystallization Characteristics and Crystallized Microestructure of Amorphous Al₈₅Ni₁₀Y₅ Alloy*. Transactions of NFsoc., 1996. **6**(1): p. 80-84.
63. C. Yang, W.P.C., R.P. Liu, Z.J.Zhan, M.Z. Ma, W.K. Wang, X.D. Wang, Q.P. Cao, J.Z. Jiang, C. Lathe, H. Franz, *Pressure effect on crystallization of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass prepared by shock-wave quenching*. Phys. Condens.Matter, 2008. **20**: p. 1-5.
64. Jiang, J.Z., *Pressure effect on crystallization temperatura in Zr₇₀Pd₃₀ metallic glass*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(9): p. 4651-4654.
65. W.H. Wang, Y.X.Z., M.X. Pan, Y.S. Yao, *Glass transition behavior, crystallization kinetics, and microestructure change of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass under high pressure*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(7): p. 3914-3918.
66. Skoog., D.A., *Principles of instrumental analysis*. Fifth edition ed2001: Hardcourt Publishers.
67. V. Swamy, S.K.S., *A thermodynamic assessment of silica phase diagram*. Geophys. Res., 1994. **99**: p. 11787-11794.
68. A. Takeuchi, A.I., *Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element*. Materials Transactions, 2005. **46**(12): p. 2817-2829.

69. J.C. Zhao, B.P.B., M.R. Jackson, Q. Chen, *Hf-Si Binary Phase Diagram Determination and Thermodynamic Modeling*. *Journal of Phase Equilibria*, 1999. **21**(1): p. 40-45.
70. Okamoto, H., *Cu-Si (Copper-Silicon)*. *Journal of Phase Equilibria*, 2002. **23**(3): p. 281-282.