



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

**“CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES VÍTREAS BASE Cu”**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**  
M. en C. OCTAVIO LOZADA FLORES

**TUTOR:**  
Dr. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**COMITÉ TUTOR:**  
Dr. GABRIEL TORRES VILLASEÑOR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
Dr. ARTURO BARBA PINGARRÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO

AGOSTO 2017



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 el presente trabajo de tesis doctoral:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi amada casa de estudios.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, por todo el apoyo recibido durante mi trabajo de investigación.
- Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado, número de becario “261846”.

En forma muy especial, agradezco todo el apoyo otorgado por el Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas: su guía, consejos y observaciones a lo largo de estos cuatro años fueron invaluable para realizar el presente trabajo de investigación. ¡Muchas gracias por todo!

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un algún orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, O. Novelo, A. Tejeda, A. López, C. Ramos, R. Reyes, F. García, J. Romero, F. Silvar, J.M. García por su apoyo y colaboración técnica.

Agradezco enormemente a Carlos Flores por cuatro años más de apoyo, instrucción y convivencia.

Agradezco a Rosario Santibáñez por mil y un detalles que tuvo hacia mí.

Agradezco enormemente al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT “IN101016” por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto.

# DEDICATORIAS

“Mirando hacia el futuro...  
teniendo presente el pasado”

*Padre: por recuerdos hermosos que perduran con el paso del tiempo.*

*Hermano: por cada sonrisa y abrazo que me has dado.*

*Claudia: por cada instante de cariño y amor en nuestra actual historia.*

*Tío Carlos: una vez más ¡Gracias! por todo el apoyo que me has brindado por cuatro años más.*

*Familia: por estar ahí.*

*Amigos: por ser parte de la vida.*

**Madre:**

***¡TE AMO!***

*Me has dado la vida, me has enseñado a vivirla,  
me has dado consejos llenos de amor.*

*Esta tesis tiene tu nombre grabado en cada página,  
así como tus enseñanzas están grabadas permanentemente en mí.*

*Y finalmente a ti, Octavio, porque a pesar de todo, aquí estás...*

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
DEDICATORIAS.....	ii
ÍNDICE.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	ix
RESUMEN.....	1
ABSTRACT .....	3
INTRODUCCIÓN.....	5
OBJETIVOS.....	8
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO .....	9
I.1 Vidrios metálicos .....	9
I.1 Breve historia de los vidrios metálicos .....	13
I.3 Formación vítrea .....	16
I.4 Fundamentos termodinámicos, cinéticos y estructurales de la formación vítrea .....	23
I.5 Efectos de los elementos aleantes .....	31
CAPÍTULO II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	35
II.1 “Melt-spinning” .....	35
II.2 Succión en molde de cobre.....	38
II.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	40
II.4 Difracción de rayos-X .....	43
CAPÍTULO III: CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA ALEACIÓN VÍTREA Cu <sub>55</sub> Hf <sub>45</sub> .....	46
III.1 Introducción .....	46
III.2 Procedimiento experimental.....	47
III.3 Resultados y discusión .....	53
III.4 Conclusiones .....	70
CAPÍTULO IV: INFLUENCIA DE MICROADICIONES DE Si EN LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN VÍTREA Cu <sub>55</sub> Hf <sub>45</sub> .....	71
IV.1 Introducción .....	71
IV.2 Procedimiento experimental .....	72
IV.3 Resultados y discusión.....	73
IV.4 Conclusiones .....	91

CAPÍTULO V: EFECTO DEL Ti EN LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES VÍTREAS BASE Cu .....	92
V.1 Introducción .....	92
V.2 Procedimiento experimental.....	93
V.3 Resultados y discusión .....	94
V.4 Conclusiones .....	105
CAPÍTULO VI: FORMACIÓN VÍTREA DE ALGUNAS ALEACIONES BASE Cu USANDO EL MÉTODO DE LA “MATRIZ NULA”.....	106
VI.1 Introducción .....	106
VI.2 Procedimiento experimental .....	108
VI.3 Resultados y discusión .....	109
VI.4 Conclusiones .....	119
CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES GENERALES .....	120
TRABAJO FUTURO .....	122
REFERENCIAS .....	123
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	129
ARTÍCULOS PUBLICADOS .....	129
ARTÍCULOS ENVIADOS .....	135
CONGRESOS INTERNACIONALES.....	187

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Micro herramientas fabricadas a partir de vidrios metálicos .....	9
Figura 2. Variación del volumen específico en función de la temperatura para materiales cristalinos y vítreos .....	11
Figura 3. Patrón de rayos X de una aleación $Fe_{78}Zr_{7}B_{15}$ a) vítrea, b) cristalina.....	12
Figura 4. Variación de a) el calor específico, b) la viscosidad en función de la temperatura .....	18
Figura 5. Esquema de un diagrama T-T-T para una aleación hipotética.....	20
Figura 6. Comparación de distintos valores de viscosidad de varios líquidos formadores de vidrios .....	26
Figura 7. Representación esquemática en dos dimensiones de una estructura en forma de clusters en el plano (100).....	31
Figura 8. Variación de la posición de las curvas T-T-T con la adición de un gran número de elementos aleantes .....	32
Figura 9. Gráficas esquemáticas de los cambios en los termogramas después de ser microaleados donde se observan las tres diferentes formas en que se puede incrementar la estabilidad térmica [60] .....	34
Figura 10. Esquema del proceso de "melt spinning" .....	35
Figura 11. Ejemplos de cintas metálicas vítreas obtenidas mediante "melt spinning" .....	36
Figura 12. Ejemplo de un equipo "melt spinning" .....	38
Figura 13. Esquema de un diagrama de fundición por arco eléctrico y succión en molde de cobre .....	39
Figura 14. Ejemplos BMG obtenidos mediante succión en molde de cobre.....	40
Figura 15. Esquema típico de un termograma obtenido a partir de un BMG mediante calentamiento continuo a 40 K/min.....	41
Figura 16. Esquema básico de un sistema de CDB .....	43
Figura 17. Ejemplo de un diagrama de difracción de rayos X para una aleación cristalina.....	44
Figura 18. Ley de Bragg para la difracción de rayos X.....	45
Figura 19. Balanza digital utilizada.....	47
Figura 20. Elementos químicos utilizados.....	48
Figura 21. Horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1 de Edmund Bühler .....	49
Figura 22. Platina de cobre del horno de arco eléctrico .....	49
Figura 23. Melt Spinner SC de Edmund Bühler.....	50
Figura 24. Crisol de $SiO_2$ utilizado.....	50
Figura 26. Diffractometer D 5000 de SIEMENS con lámpara de Cobalto .....	51
Figura 28. STQ Q600 de TA Instrumets .....	53
Figura 29. Cintas metálicas vítreas obtenidas mediante la técnica de "melt-spinning" .....	54
Figura 30. Difractograma de la aleación $Cu_{55}Hf_{45}$ vítrea .....	55
Figura 31. Termogramas obtenidos mediante calentamiento continuo a diferentes velocidades de calentamiento de la aleación vítrea $Cu_{55}Hf_{45}$ .....	57
Figura 32. Relación entre la fracción cristalizada y la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento .....	58



Figura 33. Gráficos de Kissinger de una aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ a partir del cual se obtuvieron los valores de $E_a$ .....	59
Figura 34. Termograma del tratamiento isotérmico a 768 K de una aleación vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ .....	61
Figura 35. Termogramas de una aleación vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ a diferentes temperaturas de recocido .....	62
Figura 36. Relación entre el porcentaje de área bajo la curva y el flujo de calor en función del tiempo para la cristalización de una aleación vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ a 768 K .....	63
Figura 37. Relación entre la fracción cristalizada ( $\alpha$ ) y el tiempo de recocido a diferentes temperaturas.....	64
Figura 38. Gráficas JMA para la aleación vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ .....	65
Figura 39. Determinación de la energía de activación como función de la fracción cristalizada de una aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ .....	68
Figura 40. Energía de activación como función de la fracción cristalizada de una aleación vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ .....	69
Figura 41. Cintas metálicas vítreas obtenidas .....	73
Figura 42. Patrón de difracción de rayos X de las aleaciones vítreas estudiadas.....	74
Figura 43. Termogramas obtenidos a 20 K/min de las aleaciones estudiadas .....	75
Figura 44. Comparación entre los parámetros $T_g$ , $T_x$ , $T_m$ , $T_l$ y $\Delta T_x$ como función del porcentaje de Si .....	77
Figura 45. Termogramas a distintas velocidades de calentamiento para las aleaciones vítreas a) $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ , b) $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ , c) $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$ and d) $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ .....	78
Figura 46. Gráficas JMA para las aleaciones vítreas $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ , $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ , $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$ and $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ .....	80
Figura 47. Valores obtenidos de $E_g$ , $E_x$ y $E_p$ en función del % de Si .....	81
Figura 48. Termogramas de los vidrios metálicos estudiados mediante tratamiento isotérmico .....	83
Figura 49. Relación entre la fracción cristalizada ( $\alpha$ ) y el tiempo de recocido a diferentes temperaturas de la vidrios metálicos estudiados.....	84
Figura 50. Curvas JMA de los vidrios metálicos estudiados.....	86
Figura 51. Determinación de la energía de activación como función de la fracción cristalizada de las aleaciones vítreas estudiadas.....	89
Figura 52. Energía de activación local como función del volumen cristalizado de las composiciones estudiadas.....	90
Figura 53. Cintas metálicas vítreas obtenidas .....	94
Figura 54. Patrones de difracción de rayos X de las cintas obtenidas.....	95
Figura 55. Termogramas de las tres aleaciones estudiadas .....	97
Figura 56. Gráficos de Kissinger de las aleaciones estudiadas .....	99
Figura 57. Gráficos de Ozawa de las aleaciones estudiadas.....	100
Figura 58. Gráficos de Boswell de las aleaciones estudiadas .....	101
Figura 59. Patrón de difracción de neutrones de las aleaciones propuestas con un $d_c \geq 2\text{mm}$ .....	110
Figura 60. Patrones de difracción de rayos X para los $d_c$ obtenidos .....	111
Figura 61. Termogramas de las aleaciones estudiadas a 0.33 K/min.....	114
Figura 62. Cambios en los parámetros $\Delta T_x$ , $T_{rg}$ , $\gamma$ , $\gamma_m$ , $\beta$ y el $d_c$ en función del porcentaje de Ti.....	115

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de viscosidad para distintas sustancias y para la $T_g$ .....	11
Tabla 2. Valores representativos de $R_c$ para diferentes aleaciones .....	22
Tabla 3. Valores de $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ y $\Delta T_x$ de la aleación vítrea $Cu_{55}Hf_{45}$ .....	56
Tabla 4. Valores obtenidos de $E_g$ , $E_x$ y $E_p$ .....	60
Tabla 5. Parámetros cinéticos de la aleación vítrea $Cu_{55}Hf_{45}$ .....	66
Tabla 6. Valores de $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ , $T_m$ , $T_l$ y $T_x$ de la aleación $Cu_{55}Hf_{45}$ .....	75
Tabla 7. Valores de $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ y $\Delta T_x$ de las aleaciones vítreas estudiadas en función de la velocidad de calentamiento .....	79
Tabla 8. Valores de energía de activación, $\Delta T_x$ y $d_c$ de las aleaciones vítreas estudiadas ...	82
Tabla 9. Parámetros obtenidos mediante las curvas JMA de las aleaciones vítreas estudiadas .....	87
Tabla 10. Valores de $T_x$ , $T_x$ , $T_p$ y $\Delta T_x$ de las aleaciones vítreas estudiadas .....	96
Tabla 11. Energía de activación mediante el método de Kissinger.....	102
Tabla 12. Energía de activación mediante el método de Ozawa .....	103
Tabla 13. Energía de activación mediante el método de Boswell .....	103
Tabla 14. Composición de las aleaciones estudiadas .....	108
Tabla 15. Entalpías de mezcla de las composiciones propuestas .....	112
Tabla 16. Valores de $d_c$ y parámetros térmicos de las aleaciones propuestas .....	113
Tabla 17. Radios atómicos del Cu, Ti, Zr y Hf .....	116
Tabla 18. Número de átomos por celda unidad y porcentaje de empaquetamiento efectivo .....	118

# ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

BMG	Vidrios metálicos en bulto
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
$C_p$	Calor específico
DRX	Difracción de rayos-X
G	Energía libre de Gibbs
GFA	Habilidad para formar vidrios
H	Entalpía
I	Velocidad de nucleación homogénea
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
N	Número de coordinación
$N^{\text{th}}$	Número de coordinación teórico
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_l$	Temperatura de <i>liquidus</i>
$T_m$	Temperatura de <i>solidus</i>
$T_p$	Temperatura del pico de cristalización
$T_{rg}$	Temperatura de transición reducida
T-T-T	Tiempo-temperatura-transformación
$T_x$	Temperatura de cristalización
$R_c$	Velocidad crítica de enfriamiento
S	Entropía
$\Delta H^{\text{mix}}$	Entalpía de mezcla
$\Delta S_f$	Entropía de fusión
$\eta$	Viscosidad
$\tau$	Tiempo de incubación

# RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la cinética de cristalización y la formación vítrea de aleaciones metálicas base cobre (Cu). El trabajo fue planteado de acuerdo a la siguiente metodología:

1. El estudio de la cinética de cristalización de una aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  (% atómico) mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, CDB, con las condiciones de calentamiento continuo y modo isotérmico. La energía de activación se determinó mediante el modelo de Kissinger para calentamiento continuo y el modelo de Johnson-Mehl-Avrami en el caso del modo isotérmico.
2. El estudio del efecto de las microadiciones de Si en la cinética de cristalización de un sistema vítreo  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (donde  $x = 0.5, 1$  y  $2\%$  atómico) mediante calorimetría diferencial de barrido, CDB, tanto mediante calentamiento continuo como isotérmico. La energía de activación se determinó mediante el modelo de Kissinger para calentamiento continuo y el modelo de Johnson-Mehl-Avrami en el caso del modo isotérmico.
3. El estudio del efecto del Titanio en la cinética de cristalización de las aleaciones vítreas  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  (% atómico) mediante calorimetría diferencial de barrido, CDB, mediante calentamiento continuo. La energía de activación fue determinada mediante los modelos de Kissinger, Ozawa y Boswell.
4. El estudio de la formación vítrea de las aleaciones  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$ ,  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  y  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$  planteadas mediante la consideración de la “matriz nula”. El valor del diámetro crítico,  $d_c$ , se obtuvo mediante difracción de neutrones y las distintos

parámetros térmicos usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido, CDB. También se calculó la entalpía de mezcla y el factor de empaquetamiento efectivo de las aleaciones propuestas.

En todos los casos las cintas metálicas vítreas fueron producidas mediante la técnica llamada “melt-spinning” y la fase vítrea fue determinada mediante difracción de rayos-X, DRX. Para fabricar los conos metálicos vítreos se utilizó el método de succión en molde de cobre, a partir de los cuales se determinó el valor del  $d_c$  de las aleaciones vítreas  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$ ,  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  y  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$ .

En este estudio se determinó que la habilidad para formar vidrios, GFA, puede explicarse en términos de la energía de activación y del cálculo del porcentaje de empaquetamiento efectivo. Esto es debido a que se encontró una buena correlación entre los valores reportados u obtenidos de  $d_c$  y los parámetros anteriores.

# ABSTRACT

In the present work, the crystallization kinetics and glass formation of Cu-based alloys were studied and discussed. This work was presented according to the following methodology:

1. The study of the crystallization kinetics of a  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  at. % glassy alloy by means of differential scanning calorimetry, DSC, by continuous heating and isothermal mode. The activation energy was determined by the Kissinger's model for continuous heating and, in case of isothermal mode, the Johnson-Mehl-Avrami model was applied.
2. The study of the effect of microadditions of Si on the crystallization kinetics of a  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (where  $x = 0.5, 1$  and  $2$  at. %) glassy system by differential scanning calorimetry, DSC, both by continuous and isothermal heating. The activation energy was determined by Kissinger's model for continuous heating and the Johnson-Mehl-Avrami model for isothermal mode.
3. The study of the Ti effect on the crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  (at. %) glassy alloys by means of differential scanning calorimetry, DSC, under continuous heating. The activation energies were determined using the Kissinger, Ozawa and Boswell models.
4. The study of glass formation of the  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$ ,  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  and  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$  compositions. These alloys were determined by the "null-matrix" criteria. The critical glassy diameter,  $d_c$ , was obtained by neutron diffraction. Thermal parameters were determined using differential scanning calorimetry, DSC. The mixing enthalpy and effective packing factor of the proposed alloys were also calculated.

In all cases, the glassy ribbons were produced by the “melt-spinning” technique and the glassy phase were determined by X-ray diffraction, XRD. Cu-based bulk metallic glasses were produced by copper mold suction casting, from which, the critical glassy diameter,  $d_c$ , of the  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$ ,  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  and  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$  glassy alloys was determined.

In this study it was concluded that the glass forming ability, GFA, can be explained in terms of the activation energy and the effective packing factor. This was attributed to the fact that a good correlation between the  $d_c$  values and the aforementioned parameters was observed

# INTRODUCCIÓN

Los vidrios metálicos son, relativamente, un nuevo tipo de materiales que poseen un gran atractivo para su estudio en la comunidad científica, esto es debido a sus propiedades únicas que presentan, siendo un campo de investigación con mucha actividad en el presente.

Desde el primer reporte de un vidrio metálico, realizado en el Instituto de Tecnología de California (CalTech) [1], hasta nuestros días, diversos estudios han sido realizados para intentar explicar el porqué de la formación vítrea con el objetivo de predecir en que composiciones específicas los vidrios metálicos pueden fabricarse. A partir de la década de los 70's, la investigación acerca de los vidrios metálicos tuvo una mayor importancia debido al descubrimiento de los procesos de manufactura comercial de éstos en cintas, alambres y hojas [2]. Adicionalmente, las similitudes entre los vidrios metálicos y otros vidrios como los silicatos, vidrios cerámicos y polímeros, así como la determinación de la habilidad para formar vidrios, (GFA, por sus siglas en inglés) ya han sido analizadas [3, 4].

Posteriormente la GFA, fue estudiada para aleaciones ternarias de materiales de tierras raras con aluminio y metales ferrosos, por ejemplo los sistemas La-Al-Ni y La-Al-Cu [5]. Además, el método de succión en molde de cobre ha resultado apropiado para producir barras totalmente vítreas con espesores del orden de milímetros. Lo anterior resultó muy interesante, debido a que inicialmente la geometría de las piezas dificultaba la aplicación de estos materiales en la industria.

Recientemente, en el caso de las aleaciones vítreas base Cu, los vidrios metálicos han sido estudiados en profundidad para determinar la formación, propiedades mecánicas, y estabilidad térmica de las aleaciones  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ ,  $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$  y  $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40}$  [6]. Para la aleación  $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$  se estudió la dureza Vickers, el módulo de Young, la resistencia a la fractura y análisis térmico [7]. También se realizó el análisis cinético de una aleación vítrea  $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$  [8], en el caso de la aleación vítrea  $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$  se estudió la habilidad para formar vidrios metálicos y la cinética de cristalización mediante calentamiento continuo [9, 10] y se



obtuvieron los valores de energía de activación de la composición  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  [11] entre otros muchos estudios.

El presente trabajo de investigación se encuentra estructurado de la siguiente forma:

- Presentación de objetivos: se determinan los objetivos generales del presente trabajo de investigación.
- CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO: se explica que es un vidrio metálico, se proporcionan antecedentes históricos y actuales del estado del arte, así como los fundamentos termodinámicos y cinéticos de la formación vítrea.
- CAPÍTULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES: se explican los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales usadas.
- CAPÍTULO III. CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA ALEACIÓN VÍTREA  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ . Se determinaron los distintos parámetros térmicos y cinéticos de esta aleación, así como los valores de energía de activación.
- CAPÍTULO IV. INFLUENCIA DE MICROADICIONES DE Si EN LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN VÍTREA  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ : Se estudiaron los efectos de microadiciones de Si, en cantidades de 0.5, 1.0 y 2.0 % atómico en la energía de activación de este conjunto de aleaciones. Por otro lado se intenta encontrar una correlación entre los valores de diámetro crítico y la energía de activación.
- CAPÍTULO V. EFECTO DEL Ti EN LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES VÍTREAS BASE Cu: Se estudió el conjunto de aleaciones  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  (donde  $x = 10, 15$  y  $20$  % atómico) con el objeto de encontrar una relación entre la habilidad para formar vidrios, GFA, y la energía de activación.

- CAPÍTULO VI. FORMACIÓN VÍTREA DE ALGUNAS ALEACIONES BASE Cu USANDO EL MÉTODO DE LA “MATRIZ NULA”: Se plantearon cuatro nuevas aleaciones formadoras de vidrios metálicos en bulto y mediante los parámetros térmicos, entalpía de mezcla y el porcentaje de empaquetamiento efectivo se buscó una posible explicación para los valores de diámetro crítico obtenidos.
- CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES GENERALES: Se establecieron las conclusiones de todo el trabajo de investigación.
- Trabajo futuro: Se plantea los estudios que se pueden realizar para complementar todo el trabajo experimental realizado.
- Referencias.

# OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo de investigación:

- Determinar la cinética de cristalización de una aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  (% atómico).
- Determinar el efecto de las microadiciones de Si en la cinética de cristalización de un sistema vítreo  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (donde  $x = 0.5, 1$  y 2% atómico).
- Determinar el efecto del Ti en la cinética de cristalización de las aleaciones vítreas  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  (% atómico).
- Correlacionar los valores entre la GFA con los valores de la energía de activación de las aleaciones vítreas propuestas.
- Determinar si mediante la consideración de la “matriz nula” es posible el planteamiento de nuevas composiciones formadoras de vidrios metálicos en bulto, BMG.

# CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

## I.1 Vidrios metálicos

Los vidrios metálicos son materiales metálicos con características sobresalientes, ya que a diferencia de sus contrapartes cristalinas, exhiben propiedades únicas como la ausencia de periodicidad traslacional [12] y una falta de arreglo cristalino de largo alcance [13]. En la Figura 1 se presentan imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, MEB, de distintas micro herramientas fabricadas a partir de distintas aleaciones vítreas [14].

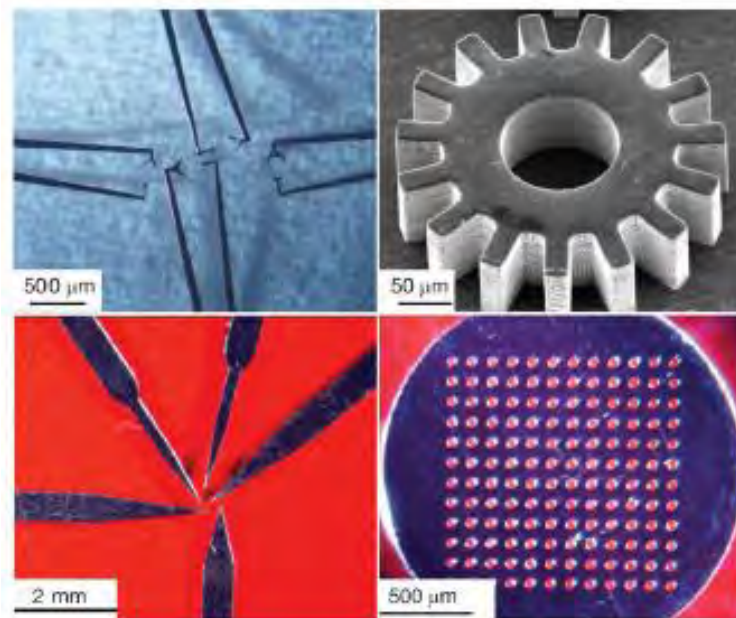


Figura 1. Micro herramientas fabricadas a partir de vidrios metálicos [14]

Aunque generalmente los términos amorfo, no cristalino y vítreo se refieren a un arreglo atómico aleatorio en materiales sólidos, y por lo tanto son utilizados en forma indiscriminada, existen algunas consideraciones que se pueden tomar para buscar una diferencia entre estos términos [15]:

- Vidrio: sólido no cristalino obtenido mediante enfriamiento continuo desde el estado líquido.
- Sólido amorfo: cualquier material no cristalino obtenido por cualquier método, excepto enfriamiento continuo desde el estado líquido.

Por otro lado, los vidrios metálicos presentan una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , que es una propiedad física de los silicatos y algunos polímeros, con la diferencia de que el valor de  $T_g$  se encuentra más cerca de la temperatura a la cual se presenta el fenómeno de cristalización (normalmente un intervalo de menos de 100 K) en lugar de los cientos de grados, para el caso de los silicatos [16]. Sin embargo, en ocasiones la presencia de  $T_g$  no siempre se puede apreciar de forma clara, esto se puede deber a que los valores de  $T_g$  y la temperatura de cristalización,  $T_x$ , se encuentren demasiado cerca una de la otra, ocasionando que la presencia de  $T_g$  sea enmascarada totalmente por el fuerte pico exotérmico representativo de  $T_x$ .

Considerando que un vidrio metálico es formado por enfriamiento continuo desde el estado líquido, en la Figura 2 se muestra la variación del volumen específico (definido como el volumen por unidad de masa) en función de la temperatura. Cuando se empieza a enfriar el metal líquido, su volumen disminuirá hasta la temperatura de congelación/fusión,  $T_m$ . En este punto, se produce una caída abrupta en el volumen específico del metal hasta que alcanza el valor característico de un sólido cristalino. Más allá de este punto, al disminuir la temperatura, el volumen disminuirá de forma lenta, dependiendo del coeficiente de expansión térmica del material [15] (ruta 1).

En el caso de la obtención de un vidrio metálico (ruta 2), el líquido puede sub-enfriarse en forma significativa debido a la imposición de una velocidad de enfriamiento muy alta o a la remoción de sitios de nucleación heterogéneos. El volumen empieza a disminuir en la región del líquido sub-enfriado (en una razón menor a lo que sucede en la ruta 1) y su viscosidad continúa aumentando. A continuación, normalmente en una temperatura menor a  $T_m$ , la viscosidad se vuelve tan alta que el líquido queda “congelado” y este “líquido congelado” será llamado vidrio (siendo un sólido para propósitos prácticos). La temperatura en la cual la viscosidad del líquido sub-enfriado tiene un valor de  $10^2$  Pa s es llamada

temperatura de transición vítrea ( $1 \text{ P} = 0.1 \text{ Pa s}$ ). Es importante mencionar que la viscosidad indica la resistencia a fluir de un sistema y es una medida de su fricción interna. En la Tabla 1 se presentan distintos valores de viscosidad para distintas sustancias. Como se observa la viscosidad a la cual se determina  $T_g$  es extremadamente alta.

Tabla 1. Valores de viscosidad para distintas sustancias y para la  $T_g$

Material	Viscosidad en Pa s
Agua a 20 °C	$1.002 \times 10^{-3}$
Mercurio a 20 °C	$1.554 \times 10^{-3}$
Mantequilla de maní 20 °C	250

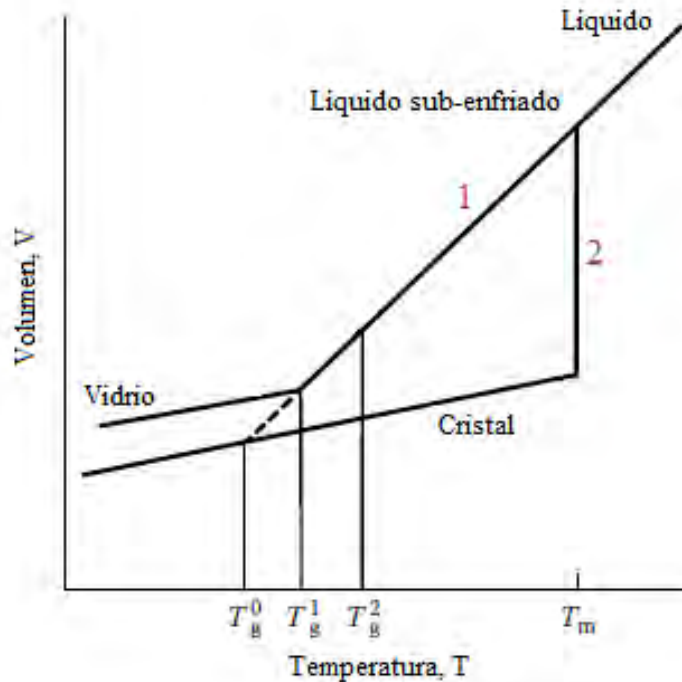


Figura 2. Variación del volumen específico en función de la temperatura para materiales cristalinos y vítreos [15]

La estructura vítrea de estas aleaciones puede ser determinada mediante difracción de rayos-X, DRX (entre otras técnicas). Los patrones obtenidos mediante DRX de los vidrios metálicos se caracterizan por no presentar pico alguno de difracción en el intervalo de  $2\theta$ , debido a que los átomos se encuentran aleatoriamente distribuidos en una estructura compacta llamada “cluster”, por lo tanto existe cierto orden atómico de corto alcance. Esta configuración es parecida a la del estado líquido. En la Figura 3 se presentan los patrones obtenidos, mediante DRX, de una aleación  $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{7}\text{B}_{15}$  en dos situaciones diferentes [17], es decir:

- Aleación vítrea: no se observa pico alguno de difracción en  $2\theta$ , únicamente se presenta una colina difusa en el intervalo aproximado de  $37$  a  $53^\circ$ . Este comportamiento es típico de los vidrios metálicos, sólidos no cristalinos y amorfos.
- Aleación cristalina: se observa la presencia de picos de difracción definidos en determinados valores de  $2\theta$ , los cuales identifican las fases y los elementos presentes en la aleación.

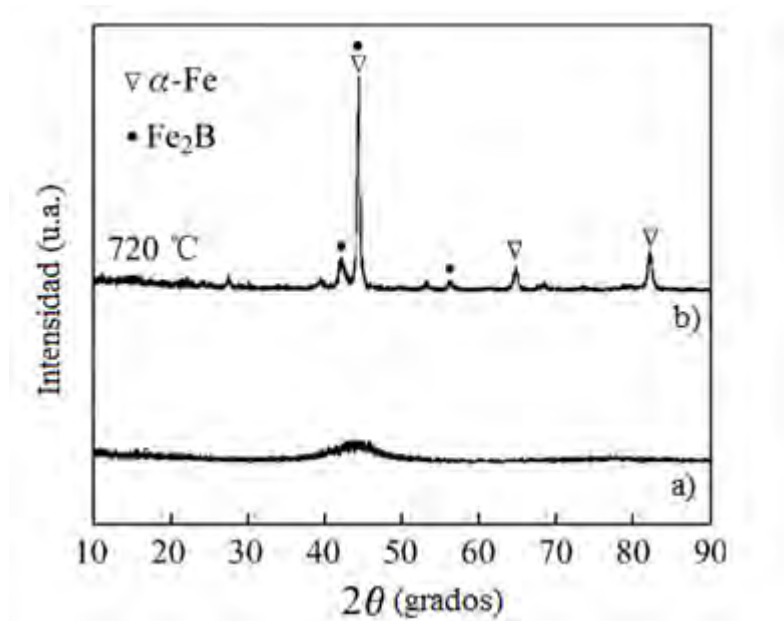


Figura 3. Patrón de rayos-X de una aleación  $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{7}\text{B}_{15}$  a) vítrea, b) cristalina [17]

## I.1 Breve historia de los vidrios metálicos

Desde la primera vez que fueron obtenidos e identificados, los vidrios metálicos han sido estudiados con el fin de explicar el “cómo, por qué y el para qué” de estos materiales.

A continuación se presentan algunos de estudios realizados en orden cronológico:

- En 1960 se reportó la primera elaboración de un vidrio metálico, cuando el equipo de investigación dirigido por Duwez se encontraba investigando sobre la retención de fases en aleaciones Au-Si mediante enfriamiento rápido a razón de  $10^5 - 10^6$  K/s. Este método consistía en eyectar la aleación fundida sobre una superficie fría, ocasionando que una capa muy fina del material sea solidificada en forma extremadamente rápida. El equipo observó que el proceso de nucleación y crecimiento de grano podía ser omitido, de tal forma que las aleaciones metálicas tuvieran una configuración atómica de un líquido congelado, llamando a esta configuración “vidrio metálico” [1].
- En 1961 se demostró la similitud que existe entre los vidrios metálicos y otros vidrios no metálicos, tales como silicatos, vidrios cerámicos y polímeros [3] .
- En 1969 se establece la relación entre la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de *solidus*,  $T_m$ . Esta relación recibió el nombre de temperatura de transición vítrea reducida,  $T_{rg}$ , usada como un criterio para determinar la habilidad para formar vidrios, GFA [4], adicionalmente se logró producir una esfera de 0.5 mm de diámetro con la composición  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  [18].
- En 1971 se reportaron diferentes propiedades mecánicas de los vidrios metálicos y se determinó que presentan una excepcional resistencia mecánica y ductilidad limitada en pruebas de tensión [19].



- En 1982 se reportó la formación de esferas vítreas metálicas de 1.5 mm de diámetro en la aleación  $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$  que presentó buena estabilidad térmica [20].
- En 1984 se calculó el nivel de esfuerzo atómico en una solución sólida (considerando que los átomos del soluto ocupan únicamente los sitios sustitucionales en la red cristalina) y la fase vítrea [21].
- En 1994 se propuso un criterio generalmente aceptado para la formación de vidrios metálicos en bulto (BMG, por sus siglas en inglés), basado en los aspectos termodinámicos, cinéticos y topológicos [22].
- En 1995 se derivó una ecuación para determinar el valor de la velocidad crítica de enfriamiento ( $R_c$ ) en función de las dimensiones de la muestra metálica vítrea que se quiere obtener [23].
- En 1996 se encontró una manera adecuada de seleccionar los elementos aleantes para formar vidrios metálicos mediante velocidades de enfriamiento accesibles para realizarse en producciones de escala industrial, permitiendo la fabricación de piezas con mayores dimensiones [24].
- En 1999 se determinó que la adición de Be (el cual tiene un tamaño menor que el átomo de Zr) en los vidrios metálicos base Zr incrementa la GFA en forma significativa [25].
- En 2004 se propuso un modelo estructural que intenta predecir, mediante el porcentaje de empaquetamiento efectivo y el número de coordinación la mejor composición para fabricar vidrios metálicos [26].
- En el 2005 se realizaron experimentos a alta presión en titanio (Ti) puro y se reportó la formación de Ti vítreo a presiones y temperaturas cercanas al punto triple  $\alpha$ - $\beta$ - $\omega$  del diagrama de fases presión-temperatura para el Ti puro [27].

- En 2006 la GFA de aleaciones binarias Cu-Hf fue estudiada y se encontró que es posible fabricar vidrios metálicos en bulto, BMG, en la composición  $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$  con un  $d_c = 2$  mm [10]. También se obtuvieron distintos parámetros térmicos, como la  $T_g$  y la cinética de cristalización [9].
- En 2007 se estudió el sistema Cu-Hf-Ti obteniendo valores de diámetro crítico,  $d_c = 1$  mm para la composición  $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$  y de hasta 5 mm para la aleación ternaria  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{26}\text{Ti}_{19}$ , demostrando que, en determinado intervalo, al sustituir el Hf por el Ti se incrementa la GFA y la estabilidad térmica [28].
- En 2008 se demostró el efecto que desempeña el Al, en el sistema Cu-Hf-Al, como estabilizador de la fase vítrea aumentando grandemente la GFA [29]. También se estudió el efecto del Zr en la GFA y cinética de cristalización del vidrio metálico  $\text{Y}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$  concluyendo que la adición de un 10 % atómico de Zr incrementa la GFA y la estabilidad térmica [30].
- En 2012 se estudió la GFA y las propiedades térmicas en el sistema binario  $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$  (donde  $x = 25-50$  % atómico) obteniendo cintas metálicas de 170  $\mu\text{m}$  de espesor para la composición  $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40}$ . Los valores de  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) fueron prácticamente constantes en las composiciones estudiadas, demostrando que este parámetro no siempre se puede utilizar como parámetro para determinar la GFA de los vidrios metálicos [31]. También se estudió el sistema  $\text{Cu}_x\text{Hf}_y\text{Ti}_z$  (donde  $x = 40-70$ ,  $y = 5-30$  y  $z = 10-36$ , todos en % atómico) determinando los valores de  $d_c$  de este sistema y la GFA en función de la composición [32].
- En 2015 la cinética de cristalización y el mecanismo de transformación de fases de la aleación vítrea  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), DRX y calorimetría diferencial de barrido (CDB) bajo condiciones isotérmicas y de calentamiento continuo [33].

- En 2016 la composición, propiedades elásticas y porcentaje de empaquetamiento efectivo fueron estudiados en detalle, en aproximadamente sesenta composiciones diferentes, demostrando que las aleaciones cuaternarias presentan una gran GFA que es consistente con el modelo topológico de Miracle [34].
- En 2017 la cinética de cristalización de una aleación  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  fue estudiada mediante calentamiento continuo y modelo isotérmico. Mediante este estudio se determinó la energía de activación y el número de Avrami [11].

Los anteriores son sólo algunos de los numerosos estudios que se han realizado para intentar entender la formación vítrea, sin embargo, aún quedan muchas incógnitas por explicar, ya que hasta la fecha no se tiene una explicación que satisfaga completamente la formación, propiedades y comportamiento de este tipo de aleaciones.

### **I.3 Formación vítrea**

El fenómeno de formación vítrea se refiere a la vitrificación de un metal. Por otro lado, la formación de las fases cristalinas que se obtienen al calentar el material hasta altas temperaturas, recibe el nombre de cristalización (para los materiales metálicos), en el caso de los materiales no metálicos recibe el nombre de desvitrificación.

Para formar un vidrio metálico se debe cumplir lo siguiente [35]:

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

También es sabido que la GFA tiende a incrementarse con la adición de elementos aleantes. Este es llamado el “principio de la confusión”. Basado en lo anterior y considerando una gran cantidad de datos generados en la fabricación de BGM, se propuso un conjunto de reglas empíricas [22]:

1. La aleación debe tener al menos tres componentes. La formación de vidrios metálicos se vuelve más fácil incrementando el número de componentes en el sistema.
2. Debe existir una diferencia significativa entre los elementos constituyentes de la aleación. Normalmente esta diferencia debe ser mayor al 12%.
3. Debe de haber energías de mezcla negativas entre los principales elementos constituyentes.

En la Figura 4 se presenta la variación del calor específico,  $C_p$ , y la viscosidad,  $\eta$ , en función de la temperatura. Como se observa, el valor del  $C_p$  del líquido sub-enfriado aumenta conforme disminuye la temperatura hasta  $T_g$ , a partir de ese valor, se presenta una caída abrupta en el calor del  $C_p$ . Una vez que el vidrio se ha formado, existe una pequeña diferencia entre los valores de  $C_p$  entre el estado vítreo y el cristalino [15].

Por otro lado, la viscosidad de un metal líquido se incrementa lentamente con la disminución de la temperatura, durante el enfriamiento desde el estado líquido, pero a la temperatura de solidificación, la viscosidad se incrementa grandemente y en forma repentina. En el caso de un líquido formador de vidrios el comportamiento es diferente ya que la viscosidad se incrementa gradualmente en el estado líquido conforme disminuye la temperatura, este comportamiento continúa más allá del punto de congelación, aunque sucede que la viscosidad aumenta aún más rápido conforme disminuye la temperatura en el líquido super-enfriado.

Finalmente, la viscosidad en  $T_g$  es tan alta que prácticamente no existe flujo alguno del líquido y por lo tanto, se considera que este estado líquido, con un valor de viscosidad tan alto, es un material sólido para efectos prácticos.

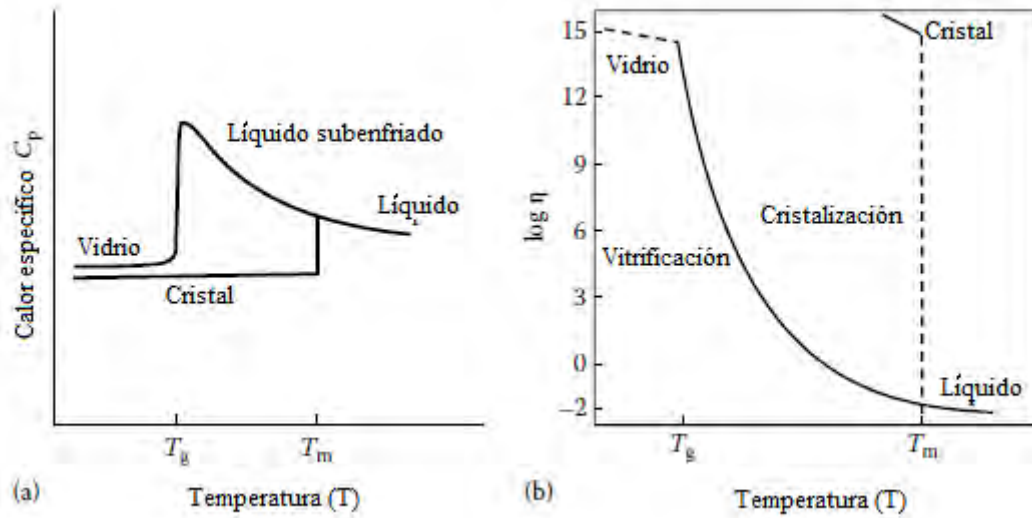


Figura 4. Variación de a) el calor específico, b) la viscosidad en función de la temperatura [15]

La formación vítrea sólo puede darse si el fenómeno de nucleación puede suprimirse completamente, y generalmente es aceptado que la fracción del volumen de los cristales debe ser cerca de  $10^6$ . Adicionalmente a esto, la formación vítrea ocurre únicamente si la aleación líquida es sub-enfriada en forma significativa a temperaturas por debajo de  $T_g$ . Una forma de lograr lo anterior es solidificar rápidamente la aleación a altas velocidades de enfriamiento.

Si una aleación líquida es solidificada desde una temperatura mayor a la temperatura de *liquidus*,  $T_l$ , hasta una temperatura menor a  $T_g$ , la fracción volumétrica de la fase sólida cristalina, X, mediante calentamiento continuo estará dada por la ecuación [36, 37]:

$$X(T) = \frac{4\pi}{3R^2} \int_{T_l}^{T_g} I(T') \left[ \int_{T'}^{T_g} U(T'') dT'' \right]^3 dT' \quad (1)$$

Donde:

- I = frecuencia de nucleación en estado estable
- U = razón de crecimiento de grano

Si la fracción volumétrica de la fase cristalina formada es muy pequeña, en el orden de  $X = 10^{-6}$ , el valor de la velocidad de crítica de enfriamiento,  $R_c$ , puede derivarse de la Ecuación 1 de la siguiente manera:

$$R_c^4 = \frac{4\pi}{3 \times 10^{-6}} \int_{T_l}^{T_g} I(T') \left[ \int_{T''}^{T_g} U(T'') dT'' \right]^3 dT' \quad (2)$$

La ecuación anterior, para los parámetros I y U contiene términos como la viscosidad del líquido super-enfriado, la entropía de fusión,  $\Delta S_f$ . El valor de  $R_c$  disminuye con el incremento de  $\eta$  y  $\Delta S_f$ , por lo tanto, la mejor forma experimental de determinar  $R_c$  es a partir de los diagramas tiempo-temperatura-transformación (T-T-T).

Un diagrama T-T-T es un gráfico que indica las transformaciones que sufre un material en función de la temperatura (en el eje Y) y del tiempo (en el eje X). Un esquema de este tipo de diagramas, para una composición hipotética, se presenta en la Figura 5. En esta figura se observa que existen dos rutas diferentes mediante las cuales se puede solidificar el material:

1. Ruta 1: en este camino la solidificación ocurre a una temperatura  $T_1$  y un tiempo  $t_1$ , lo que implica que la fase resultante será cristalina, dado que la curva de enfriamiento atraviesa la “nariz” de cristalización.
2. Ruta 2: al enfriar el metal líquido, siguiendo este camino, se observa que la ruta de solidificación representa una tangente con respecto a la nariz de cristalización, indicando que el proceso de solidificación se realiza de forma más rápida y, por lo tanto, la cristalización no tomará lugar.

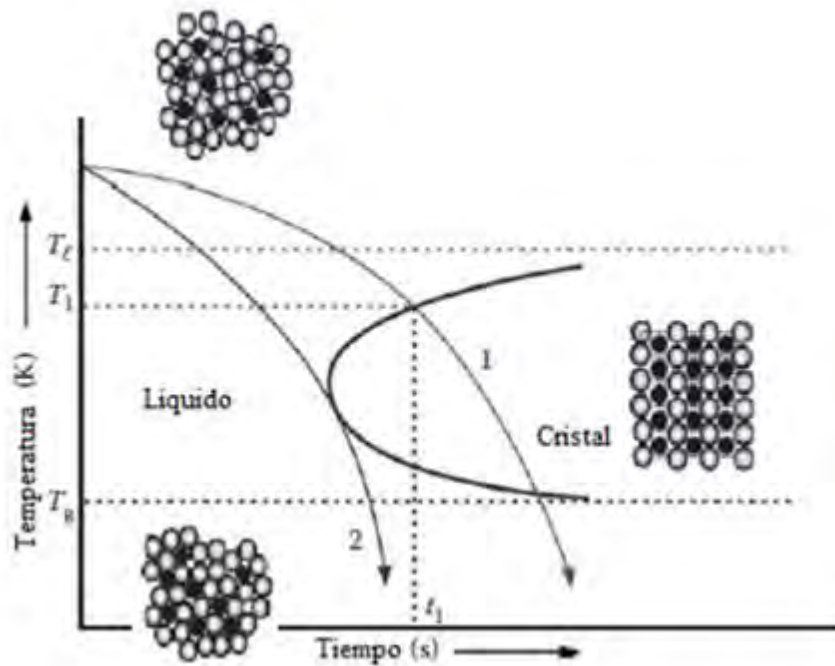


Figura 5. Esquema de un diagrama T-T-T para una aleación hipotética [38]

La velocidad de enfriamiento representada en la curva 2 de la Figura 5 es llamada velocidad crítica de enfriamiento,  $R_c$ . La importancia de este término es debido a que si un material es enfriado por encima de este valor, la formación de una estructura cristalina será evitada [38].

Debido a que los diagramas T-T-T están determinados por la competencia entre el incremento de la fuerza motriz de nucleación y la disminución de la movilidad atómica, es posible calcular teóricamente los valores de  $R_c$  para diferentes sistemas de aleación de la forma siguiente:

$$R_c \cong \frac{T_l - T_n}{t_n} \quad (3)$$

Donde:

- $T_l$  = temperatura de *liquidus*
- $T_n$  = temperatura en la nariz de la curva T-T-T
- $t_n$  = tiempo en la nariz de la curva T-T-T

La expresión anterior sobreestima el valor de  $R_c$ , debido a que asume que la razón de nucleación corresponde a la nariz de la curva T-T-T durante el intervalo de  $T_l$  a  $T_n$  y por lo tanto resulta en valores numéricos ligeramente mayores a los determinados experimentalmente [15].

La Ecuación 3 es válida para procesos isotérmicos, por lo tanto, puede ser modificada para transformaciones mediante enfriamiento continuo [39]. La ecuación derivada para  $R_c$ , para la formación vítrea es la siguiente:

$$\ln R = A - \frac{B}{(T_l - T_{xc})^2} \quad (4)$$

Donde:

- $R$  = velocidad de enfriamiento
- $A, B$  = constantes
- $T_l$  = temperatura de *liquidus*
- $T_{xc}$  = inicio de la temperatura de solidificación a una velocidad de enfriamiento  $R$

Los valores de  $R_c$  son diferentes para diferentes sistemas de aleaciones y también son diferentes para diferentes composiciones en el mismo sistema. En la Tabla 2 se presentan algunos valores representativos de  $R_c$  para diferentes vidrios metálicos.



Tabla 2. Valores representativos de  $R_c$  para diferentes aleaciones

Composición	$R_c$ (K/s)	Referencia
<b>Ca<sub>60</sub>Mg<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub></b>	24	[40]
<b>Ca<sub>65</sub>Mg<sub>15</sub>Zn<sub>20</sub></b>	<20	[41]
<b>Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub></b>	250	[42]
<b>La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Cu<sub>20</sub></b>	58	[43]
<b>Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Gd<sub>1</sub></b>	1	[44]
<b>Zr<sub>57</sub>Cu<sub>15.4</sub>Ni<sub>12.6</sub>Al<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub></b>	10	[45]

Además de lo anterior, la habilidad para formar vidrios mediante el enfriamiento abrupto de un metal líquido en equilibrio es equivalente a suprimir la cristalización dentro del líquido sub-enfriado. Si se asume la nucleación en estado estable, la velocidad de dicha nucleación,  $I$ , está determinada por el producto de un factor termodinámico ( $\Delta G^*$ ) y uno cinético ( $D$ ) de la siguiente manera [46]:

$$I = AD \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (5)$$

Donde:

- $A$  = constante
- $k$  = constante de Boltzmann
- $T$  = temperatura absoluta
- $D$  = difusividad efectiva
- $\Delta G^*$  = energía de activación

A partir de la teoría de nucleación clásica, el término  $\Delta G^*$  puede expresarse de la siguiente manera:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_{l-s})^2} \quad (6)$$

Donde:

- $\sigma$  = energía interfacial entre el núcleo cristalino y la fase líquida
- $\Delta G_{l-s}$  = diferencia de la energía libre de Gibbs entre el estado líquido ( $G_l$ ) y el estado cristalino ( $G_s$ )

Con base en lo anterior, la fuerza motriz (factor termodinámico), la difusividad o viscosidad (factor cinético) y la configuración atómica (factor estructural), son parámetros cruciales en el proceso de la formación vítrea. Por lo tanto, para la formación de aleaciones vítreas es conveniente tener una fuerza motriz y una difusividad bajas que promuevan una baja velocidad de nucleación [46].

#### **I.4 Fundamentos termodinámicos, cinéticos y estructurales de la formación vítrea**

La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , es la temperatura en la cual el líquido superenfriado se convierte en un vidrio, sin embargo, es importante mencionar que esta “transición” no es realmente una transición termodinámica de fase, dado que el valor de  $T_g$  depende de la velocidad de enfriamiento, por lo tanto tienen un origen estrictamente cinético. Sin embargo, el estado vítreo, por debajo de la  $T_g$ , aparentemente se encuentra en un estado termodinámico definido, debido a que las propiedades del vidrio metálico, por debajo de este valor, no muestran una dependencia del tiempo en periodos de observación de segundos e incluso de muchos años.

Por otro lado, desde el punto de vista físico, los vidrios se encuentran en un estado excitado (energéticamente hablando) y en un tiempo dado, a determinada temperatura, presentarán una relajación estructural y eventualmente regresarán a un estado base cristalino.

La estabilidad termodinámica de un sistema a temperatura y presión constantes es determinada mediante la energía libre de Gibbs, definida como:

$$G = H - TS \quad (7)$$

Donde:

- H = entalpía
- T = temperatura absoluta
- S = entropía

Termodinamicamente para que un sistema se encuentre en equilibrio estable, es decir, que no se transforme en ninguna otra fase bajo condiciones de temperatura y presión dadas, éste debe poseer un valor mínimo de energía libre de Gibbs, por lo cual la ecuación anterior predice que un sistema, a cualquier valor de temperatura y presión, 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 son sólidos muy estables a bajas temperatura. Por otro lado, la frecuencia de vibración atómica aumenta al incrementar la temperatura y por lo mismo se presenta un incremento en la entropía a mayores temperaturas. Lo anterior queda expresado mediante la siguiente ecuación [46]:

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (8)$$

Donde:

- $\Delta H_f$  = entalpía de fusión
- $\Delta S_f$  = entropía de fusión
- $T_0$  = temperatura en la cual el cristal y el líquido se encuentran en equilibrio
- $C_p$  = calor específico

Una forma de incrementar la entropía total del sistema es con la adición de múltiples elementos de aleación y por lo tanto la estabilidad termodinámica de aleaciones multicomponentes es mucho mayor que las aleaciones con pocos elementos aleantes. Es por lo anterior que es más fácil sintetizar fases vítreas en sistemas ternarios y de mayor orden que en sistemas binarios, sin olvidar que los sistemas binarios también contradicen las reglas empíricas establecidas para las aleaciones vítreas [22].

La transición vítrea desde el estado líquido a un estado vítreo no puede ser descrita como una transición de fase termodinámica a pesar de la discontinuidad en el calor específico observado durante la transición vítrea, ya que esta temperatura de transición depende del enfriamiento experimental o de la velocidad de calentamiento durante las mediciones. Desde el punto de vista cinético, parámetros como la viscosidad tienen una influencia significativa en la GFA.

La viscosidad,  $\eta$ , puede describirse en forma adecuada mediante la relación de Vogel-Fulcher-Tammann [47]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (9)$$

Donde:

- $T_0$  = Temperatura de Vogel-Fulcher
- $D$  = parámetro de fragilidad
- $\eta$  = viscosidad
- $T$  = temperatura
- $\eta_0$  = viscosidad en el límite mayor de temperatura

El cambio en la viscosidad de un líquido como función del sub enfriamiento puede usarse para caracterizar y clasificar diferentes líquidos, debido a que es un reflejo del cambio en la movilidad atómica durante el super-enfriamiento. En la Figura 6 se muestran distintos valores de viscosidad de varios líquidos formadores de vidrios. Se observa que el  $\text{SiO}_2$  es el

formador de vidrios más fuerte con valor de fragilidad,  $D$ , aproximadamente de 100; por otro lado, el O-terphenyl posee baja viscosidad en estado líquido tiene un valor aproximado de 5 [48].

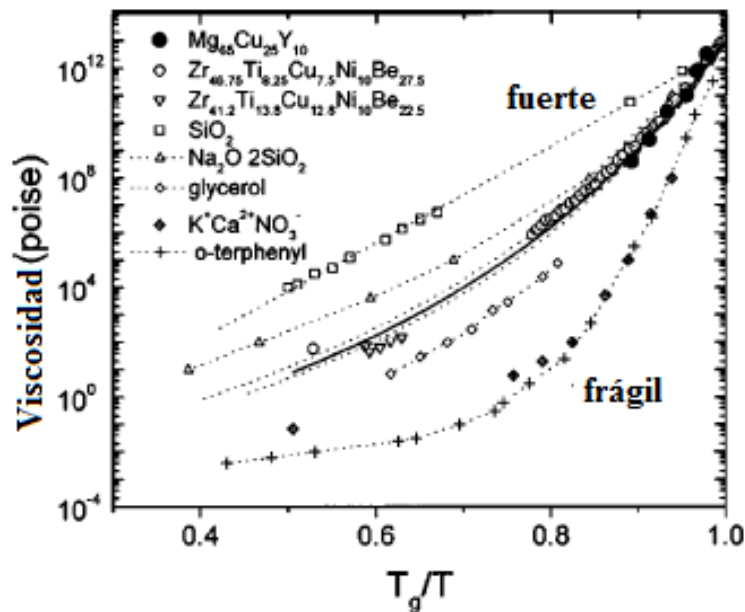


Figura 6. Comparación de distintos valores de viscosidad de varios líquidos formadores de vidrios

Los vidrios metálicos producidos mediante procesos de solidificación rápida han sido clasificados tradicionalmente en dos grupos: metal-metaloide y metal-metal. Los modelos estructurales de los vidrios metálicos del tipo metal-metaloide han identificado que la mejor composición para formar un vidrio es cuando se tiene una proporción del 75-85 % del componente metálico y un 15-25 % del componente metaloide. Esto es debido a que el átomo del elemento metaloide, debido a su tamaño, pueden ocupar el interior de un tetraedro de cuatro átomos metálicos y por lo tanto estabilizan la estructura contra el fenómeno de cristalización. Consecuentemente la composición típica en que un vidrio metálico puede obtenerse es aproximadamente  $A_4B$  [15, 49]. Sin embargo, se ha demostrado que el tamaño efectivo del átomo del metaloide depende de la naturaleza del metal en el cual éste será disuelto [50]. Por lo tanto, la razón real del requerimiento de aproximadamente el 20 % atómico del átomo metaloide todavía no es muy clara.

Una forma en la cual es posible formar vidrios metálicos es introduciendo el concepto de deformación de red. La tensión de red introduce disturbios en la red cristalina y una vez que se sobrepasa una deformación crítica, el cristal se desestabiliza y se vuelve vítreo. Usando la teoría de elasticidad, en escala atómica, se observa que una mínima cantidad de concentración de soluto es necesario en los sistemas binarios vítreos para obtener una fase vítrea estable mediante procesos de solidificación rápida. Esta cantidad mínima se puede encontrar a partir de la relación [21]:

$$\left| \frac{V_A - V_B}{V_A} \right| C_B^{min} = 0.1 \quad (10)$$

Donde:

- $V_A$  = volumen atómico del solvente
- $V_B$  = volumen atómico del soluto
- $C_B^{min}$  = concentración mínima de soluto

La relación anterior sugiere que la concentración de soluto mínima disminuye conforme la diferencia en el tamaño atómico del soluto y el solvente aumenta.

Por otro lado, se conoce que cuando átomos de igual tamaño son empacados juntos, el número de coordinación,  $N$ , es 6 en dos dimensiones y 12 en tres dimensiones, pero cuando los átomos de diferentes tamaños son empacados juntos, el número de coordinación se verá modificado. Este número puede calcularse a partir de la relación de un átomo A con un radio  $R_A$  embebido en un vidrio B con radio  $R_B$  [51]:

$$N_C^A(R) = \frac{4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{\left[1 - \frac{\sqrt{R(R+2)}}{R+1}\right]} \quad (11)$$

Donde:

- $R = R_A/R_B$

Este número de coordinación aumenta con el incremento del valor de R, y para  $R = 1$ ,  $N_c = 4\pi$ .

Tomando como base que la formación vítrea involucra aspectos cinéticos y energéticos, con las consideraciones anteriores, se ha identificado que la formación de BMG resulta favorecida cuando [52]:

- La relación del tamaño atómico de los elementos constituyentes aumenta.
- El número de elementos involucrados es grande.
- La interacción entre los átomos grandes y pequeños es favorecida.
- Las interacciones repulsivas son introducidas entre átomos pequeños.

Las consideraciones anteriores toman en cuenta que los átomos del soluto ocupan únicamente las posiciones sustitucionales, sin embargo, considerando únicamente la geometría de esferas compactas de diferentes diámetros, se propuso que la deformación en la red se produce cuando los átomos ocupan tanto los espacios de red sustitucionales como los intersticiales [53, 54]. Basándose en el hecho de que los estados energéticos deciden la posición del átomo del soluto en los sitios intersticiales o sustitucionales es posible calcular la fracción de los átomos de soluto que ocuparan esos sitios mediante las ecuaciones:

$$X_s = \frac{n_s}{CN_A} = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (12)$$

$$X_i = \frac{n_i}{CN_A} = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (13)$$

Donde:

- $X_s$  = fracción de átomos de soluto en posiciones sustitucionales
- $X_i$  = fracción de átomos de soluto en posiciones intersticiales
- $C$  = concentración de los átomos de soluto
- $N_a$  = número de Avogadro
- $k$  = constante de Boltzmann
- $T$  = temperatura
- $\Delta E = E_s - E_i$ , es la diferencia de los estados de energía de los sitios sustitucionales e intersticiales

Es importante mencionar que  $X_s + X_i = 1$ . Por otro lado se asume que los efectos químicos entre los átomos del soluto y el solvente no afectan la localización de los átomos de soluto, por lo tanto,  $\Delta E$  es igual a la diferencia de energía elástica entre los sitios sustitucionales e intersticiales.

Para un sistema de esferas rígidas en tres dimensiones, el número de coordinación teórico,  $N^{th}$ , está dado por [55]:

$$N^{th} = \frac{4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{\left(1 - \frac{\sqrt{R(R+2)}}{(R+1)}\right)} \quad (14)$$

Posteriormente, dado que la Ecuación 14 subestima los valores de números de coordinación, fue modificada a la siguiente expresión [56]:

$$N^{th} = \frac{4\pi}{\pi(2-n) + (2n) \arccos \left[ \sin \left( \frac{\pi}{n} \right) \frac{\sqrt{R(R+2)}}{(R+1)} \right]} \quad (15)$$



Donde  $n = 5$  para  $R \geq 0.902$  y  $n = 4$  para  $0.414 \leq R \leq 0.902$ . La ecuación anterior predice correctamente que un icosaedro ( $N = 12$ ) se forma con  $R = 0.902$  y que un octaedro ( $N = 6$ ) se forma con  $R = 0.414$ .

El valor mínimo de concentración de soluto requerido para desestabilizar la red cristalina normalmente es pequeña, pero en el caso de los BMG, se observa que el total del contenido de soluto normalmente se encuentra arriba del 20 % al 40 % atómico. Esto se explica en términos de que la concentración óptima de un elemento individual de aleación en un BMG es menor que la mínima concentración de soluto de un elemento con el mismo tamaño atómico en una aleación binaria.

Dado que la diferencia en la densidad entre los BMG y su contraparte cristalina es  $< 0.5\%$ , se puede considerar que los BMG presentan unidades densamente empaçadas, por lo tanto se propuso un modelo estructural para vidrios metálicos basado en el porcentaje de empaquetamiento efectivo de una estructura tipo “cluster” [26], considerando estos clusters (o cúmulos) centrados en el soluto elementos estructurales representativos. Además, se considera estos clusters como esferas rígidas.

En la Figura 7 se presenta un esquema en dos dimensiones de una estructura en forma de clusters en el plano (100). En esta figura se observa que los clusters consisten en un soluto primario,  $\alpha$ , rodeado por los átomos del solvente,  $\Omega$ . Adicionalmente, otros dos distintos solutos se presentan en el cluster, éstos son los átomos de soluto secundario,  $\beta$ , que ocupan los espacios intersticiales octaédricos y los solutos terciarios,  $\gamma$ , que ocupan los intersticios tetraédricos, por lo tanto, este modelo estructural consiste sólo de cuatro distintos constituyentes atómicos topológicos  $\Omega$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

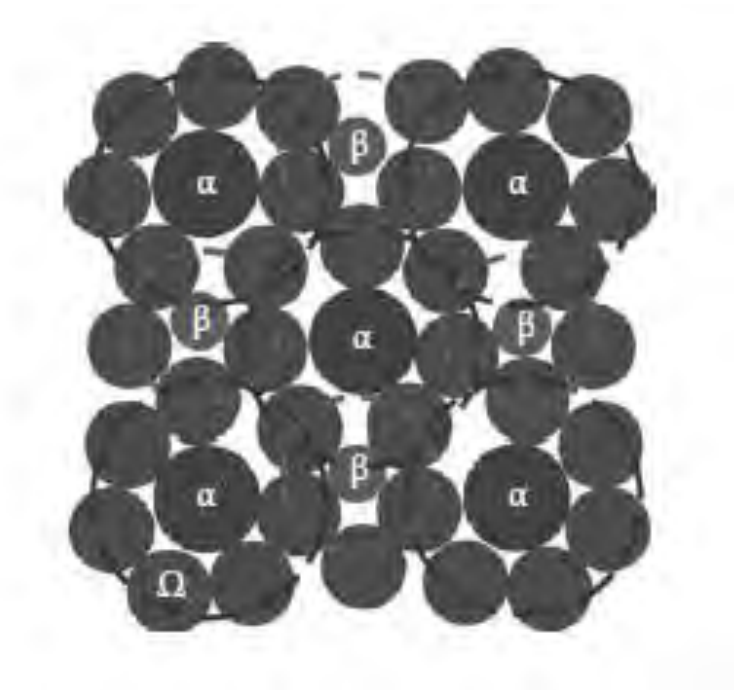


Figura 7. Representación esquemática en dos dimensiones de una estructura en forma de clusters en el plano (100) [57]

## I.5 Efectos de los elementos aleantes

Es conocido que en la metalurgia clásica la adición de elementos aleantes tiene efectos significativos en la posición de las curvas T-T-T. En el caso específico del acero, la mayoría de sus elementos aleantes desplazan la curva a la derecha implicando que el líquido puede ser retenido en la condición super-enfriada por más tiempo a cualquier temperatura y por lo tanto el valor de  $R_c$  para formar vidrios metálicos será menor ocasionando que la formación de la fase vítrea sea más fácil al contener distintos elementos de aleación [25].

En la Figura 8 se presenta la variación de las curvas T-T-T con la adición de un gran número de elementos aleantes. Se observa que las curvas se desplazan a la derecha al incrementar el número de elementos aleantes, y por lo tanto, la fase vítrea es más fácil de sintetizar.

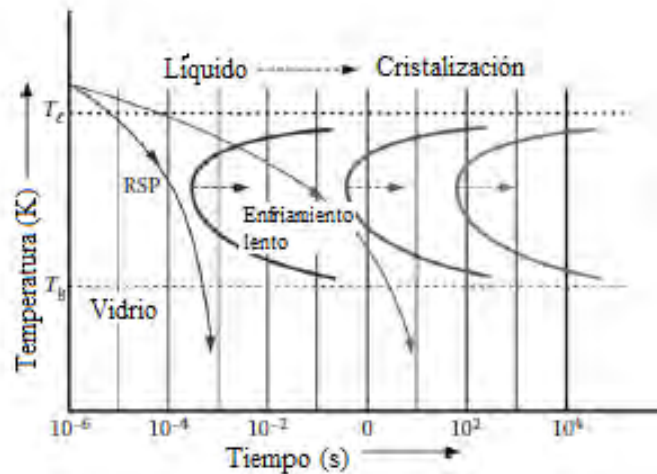


Figura 8. Variación de la posición de las curvas T-T-T con la adición de un gran número de elementos aleantes

Por otro lado, se ha observado que la adición de determinados elementos de aleación incrementa la habilidad para formar vidrios metálicos (GFA, por sus siglas en inglés), mejorando la estabilidad térmica y mejorando las propiedades magnéticas y mecánicas de algunos BMG. Esta adición, en pequeñas cantidades, se puede clasificar de tres formas diferentes: 1) la adición de elementos metaloides pequeños, como el C, B y Si, 2) metales de transición intermedios, como el Fe, Ni, Co y Cu, 3) elementos grandes, como el Zr, Sn y Sc [58].

Los metaloides como, el C, B y Si, tienen un tamaño atómico pequeño y presentan una fuerte tendencia a formar compuestos con la mayoría de los elementos metálicos [59]. Estos átomos pueden ocupar fácilmente los espacios intersticiales libres “apretando” la estructura compacta del líquido sub enfriado, lo cual disminuye la energía libre y estabilizando la fase líquida. Sin embargo, un exceso de átomos pequeños puede causar una disminución de la GFA. Una posible explicación a lo anterior es debido a que este exceso estimula la formación de nuevas fases cristalinas, además de modificar el enlace atómico.

Al agregar átomos de tamaños intermedios, como el Fe, Ni, Mo, Zn, Nb, Ta y Ti tiene efectos menos notorios en la GFA debido a que la diferencia entre el tamaño de los átomos es pequeña y, por otro lado, estos elementos tienen una alta tendencia a formar soluciones sólidas.

El agregar átomos de tamaño grande, como el Zr, Sn, Sc, Y y Pb, en aleaciones fuera del punto eutéctico, ocasiona que se suprima la formación de fases cristalinas en competencia, debido a su baja solubilidad en dichas fases. Además, estos elementos generalmente tienen una tendencia a formar compuestos con el constituyente principal de la aleación [59], lo cual incrementa el ordenamiento de corto alcance, favoreciendo la formación de clusters en el líquido sub enfriado, incrementando la estabilidad de la fase líquida y por lo tanto, retrasando el proceso de cristalización.

El agregar pequeñas cantidades de elementos aleantes en un vidrio metálico, en ocasiones provoca que la estabilidad térmica se vea incrementada de tres formas diferentes [58], como se esquematiza en la Figura 9:

- Caso 1: incrementando la dificultad en el reordenamiento atómico (un sólo estado de cristalización). La adición de elementos aleantes no cambia el modo de cristalización, pero puede inducir la formación de nuevas fases en el producto final cristalizado.
- Caso 2: eliminando la formación de fases metaestables durante la cristalización. Algunos vidrios metálicos cristalizan en múltiples escenarios, en este caso, la microadición de elementos aleantes suprime la formación de algunas fases, modificando el modo de cristalización.
- Caso 3: disminuyendo la concentración de impurezas de oxígeno. Se ha encontrado que las impurezas de oxígeno en los BMG ocasionan cambios en los modos de cristalización disminuyendo la estabilidad térmica de estas aleaciones, por lo tanto al eliminar estas impurezas, la estabilidad térmica se verá incrementada.

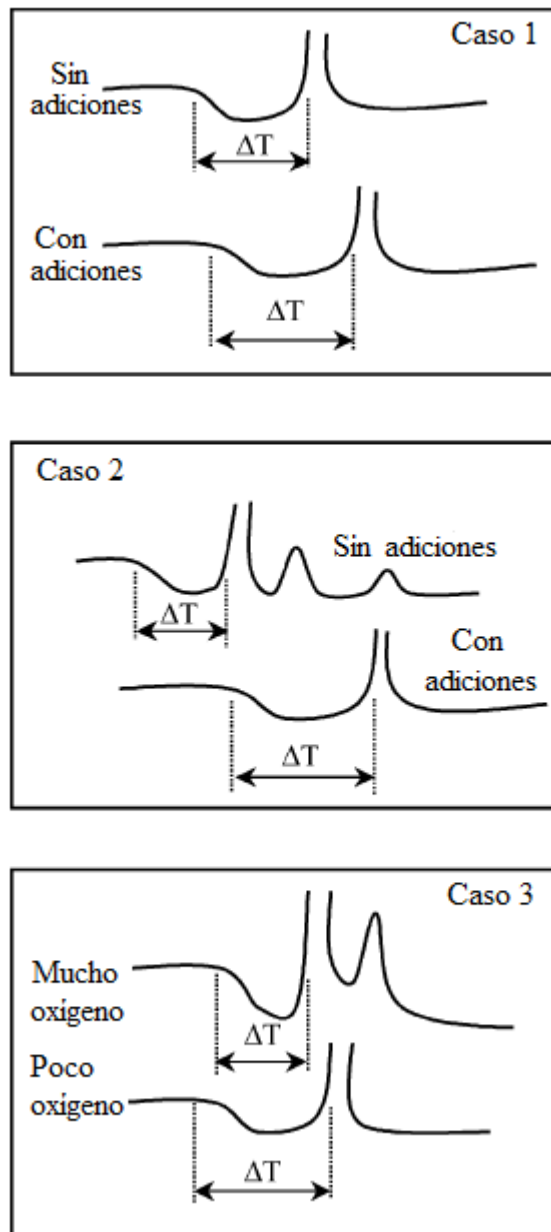


Figura 9. Gráficas esquemáticas de los cambios en los termogramas después de ser microaleados donde se observan las tres diferentes formas en que se puede incrementar la estabilidad térmica [60]

# CAPÍTULO II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

## II.1 “Melt-spinning”

En la técnica de “melt-spinning”, un material fundido es eyectado a través de un orificio directamente hacia una superficie fría, que se encuentra girando. Al entrar en contacto con esta superficie, el metal líquido cambiara de forma y solidificará. Está técnica fue originalmente patentada por Strange y Pim [61] y posteriormente mejorada por Pond [62]. En la Figura 10 se esquematiza el proceso de la técnica “melt-spinning”

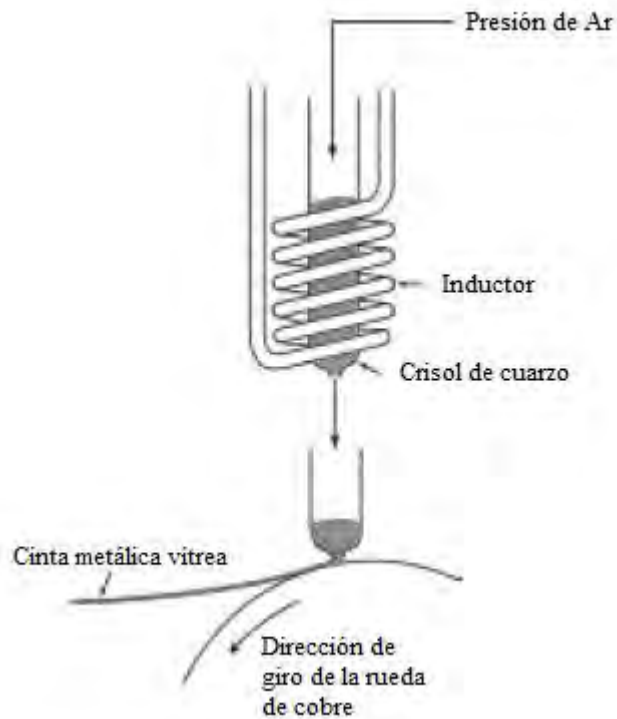


Figura 10. Esquema del proceso de "melt-spinning" [15]

El material del crisol es elegido con base en la compatibilidad química de éste con la aleación que se va a fundir. Los materiales elegidos son generalmente el cuarzo y la alúmina. Estos crisoles tienen un orificio en un extremo de forma circular que, para las aleaciones vítreas base Cu, tiene un diámetro de aproximadamente 8 mm. La presión de eyección se encuentra normalmente en el intervalo de 5-70 kPa y normalmente se utiliza un gas inerte, como Ar o He [15].

Las ruedas del "melt-spinning" se pueden fabricar a partir de distintos materiales, como el cobre, acero inoxidable, cromo y molibdeno, sin embargo el material más comúnmente usado es el cobre. El propósito de la rueda es extraer el calor de las cintas tan rápido como sea posible y normalmente se encuentra pulida para remover cualquier irregularidad de la superficie, de tal manera que la superficie de la cinta, que se encuentra en contacto con la rueda tenga el mismo acabado superficial de ésta. La velocidad de la rueda es otro parámetro muy importante, ya que a mayor velocidad de giro, la cinta producida será más delgada, como se observa en la Figura 11.



Figura 11. Ejemplos de cintas metálicas vítreas obtenidas mediante "melt-spinning" [63]

La velocidad de enfriamiento, en esta técnica, es normalmente del orden de  $10^5$  a  $10^6$   $\text{K s}^{-1}$  y las dimensiones de la cinta obtenidas son generalmente de 2 a 5 mm de ancho y de 20 a 50  $\mu\text{m}$  de espesor.

Con la finalidad de obtener cintas metálicas de buena calidad el proceso debe ser optimizado, para cada tipo de aleación en particular, con el objetivo de evitar la porosidad en la cinta que se puede presentar en dos formas diferentes:

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

El proceso de solidificación de las cintas puede ser sensible a pequeñas variaciones de alguno de los numerosos parámetros existentes durante el proceso [64]. Factores como la velocidad de giro de la rueda, temperatura del metal fundido al momento de la eyección, el ancho de la abertura de la boquilla o la presión de inyección afectarán a la viscosidad del fluido y al acabo de las cintas metálicas vítreas. Otros parámetros que también modifican el acabado de las cintas metálicas son el material de la rueda, la temperatura de ésta y la separación entre el orificio de eyección y la rueda.

En la Figura 12 se muestra un ejemplo de un “melt-spinning” utilizado en la fabricación de cintas metálicas vítreas.





Figura 12. Ejemplo de un equipo "melt spinning"

## II.2 Succión en molde de cobre

El principio que rige esta técnica, utilizada para sintetizar BMG, es succionar la aleación fundida en un molde por medio de la diferencia de presión entre la cámara de fusión y la cámara de colada. Más detalles de esta técnica pueden encontrarse en la literatura [28].

Este sistema consiste en dos cámaras, una superior donde la aleación será fundida y una inferior en la cual se llevará a cabo el proceso de fundición en un molde fabricado a partir del cobre. Ambas cámaras están conectadas a través de un orificio de aproximadamente 2 mm de diámetro, en determinados casos este orificio puede llegar a tener un diámetro de 16 mm [65]. En la Figura 13 se presenta un esquema de esta técnica.

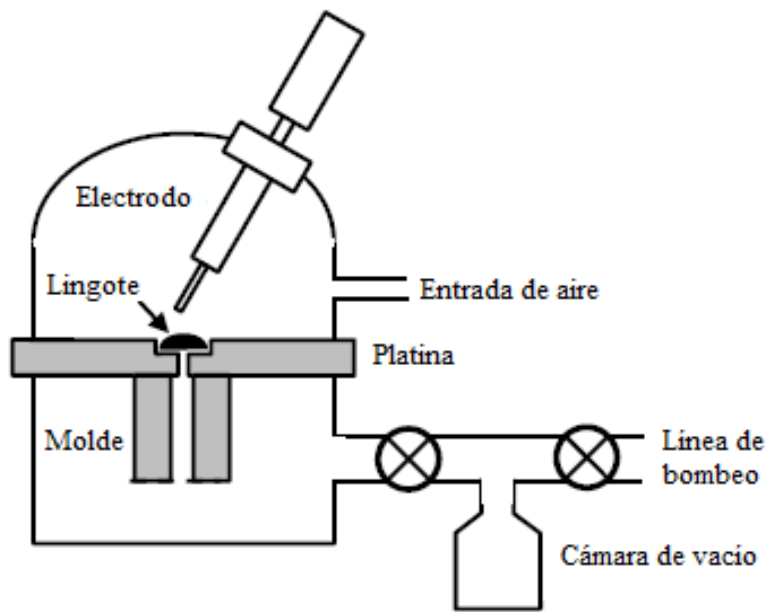


Figura 13. Diagrama de fundición por arco eléctrico y succión en molde de cobre [46]

En este método se usa normalmente una platina de cobre enfriada mediante una circulación de agua. El plato de cobre funciona como ánodo para la corriente que forma el arco eléctrico con el electrodo, que funciona como cátodo en una atmósfera controlada de Ar.

Los moldes fabricados pueden tener un diámetro constante o pueden presentar forma cónica, todo depende del objetivo que se persigue, si se quiere determinar el valor del  $d_c$  de la muestra, preferentemente se utiliza un molde de cobre de forma cónica. Por el contrario, si el valor del  $d_c$  ya es conocido, preferentemente se utilizan moldes con diámetro constante. En la Figura 14 se muestran unos ejemplos de BMG obtenidos mediante la técnica de succión en molde de cobre.



Figura 14. Ejemplos BMG obtenidos mediante succión en molde de cobre [66]

### II.3 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido, CDB, es una técnica experimental que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando ésta es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. Entre las diversas utilidades de esta técnica se pueden destacar las siguientes [67]:

- 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, isomeración, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Conjuntamente con la CDB, deben utilizarse otras técnicas de caracterización experimentales complementarias que permitan ratificar la validez de los resultados obtenidos mediante CDB. En la Figura 15 se presenta un termograma típico obtenido mediante calentamiento continuo. En este termograma se observan las temperaturas características de los vidrios metálicos como la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , la temperatura del pico de cristalización,  $T_p$ , la temperatura del inicio de cristalización,  $T_x$  y la temperatura de *sólidus*,  $T_m$ .

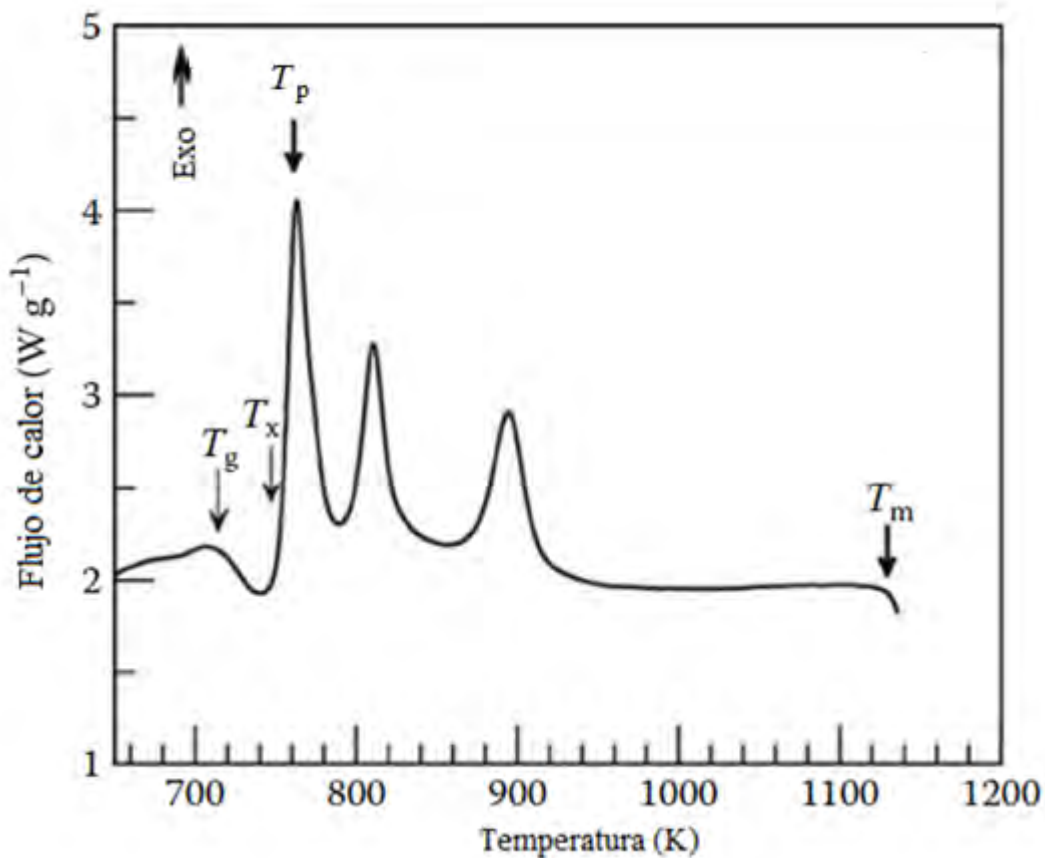


Figura 15. Esquema típico de un termograma obtenido a partir de un BMG mediante calentamiento continuo a 40 K/min [67]

En esta técnica, la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en el flujo de calor para mantener la misma temperatura en ambas. Algunas de las recomendaciones para la operación de un equipo de CDB son las siguientes [68]:

- La mayoría de los equipos para realizar las pruebas de CDB utilizan portamuestras de aluminio (Al) que permiten el análisis de 10-20  $\mu\text{L}$  de muestra. También son utilizados frecuentemente portamuestras de platino (Pt) y de alúmina.
- Para obtener un pico definido y con alta resolución se recomienda que la superficie de contacto entre el recipiente y la muestra sea la máxima, lo cual se logra si la muestra se prepara en forma de discos delgados, láminas o polvo.
- La calibración del instrumento se lleva a cabo utilizando un metal de alta pureza, con su entalpía y punto de fusión conocidos.
- La determinación de la entalpía del proceso requiere la medición del área exotérmica o endotérmica, para esto es importante considerar la resta de la línea base al termograma para linealizar la señal obtenida.

Existen dos tipos de arreglos en los equipos de CDB:

- Energía compensada: en este arreglo las temperaturas de la muestra y el material de referencia se mantienen iguales y se registra la energía necesaria para que esto se lleve a cabo. Este tipo de arreglo proporciona menos sensibilidad que el arreglo de flujo de calor, pero su tiempo de respuesta es más rápido. Esto hace que este arreglo sea el más adecuado para estudios cinéticos. Adicionalmente este arreglo también posee mayor capacidad de resolución que el arreglo de flujo de calor.
- Flujo de calor: en este arreglo 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 en una misma unidad calefactora. El calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoelectrico constantemente calentado en

forma eléctrica. El flujo de calor de la muestra y la referencia es medido utilizando unos termopares.

En la Figura 16 se presenta un esquema básico de la técnica de caracterización calorimetría diferencial de barrido.

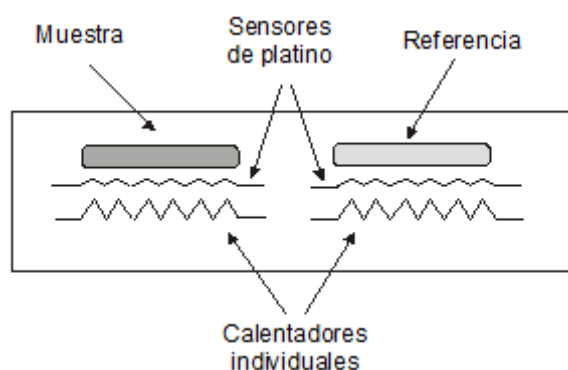


Figura 16. Esquema básico de un sistema de CDB

Tradicionalmente la velocidad de calentamiento más utilizada es 0.333 K/s o 20 K/min. Al variar este parámetro se modifica la resolución del equipo, la sensibilidad, el tiempo de análisis y la cinética de transición de las aleaciones a estudiar.

## II.4 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X, DRX, es una técnica experimental no destructiva utilizada para el estudio y análisis de una amplia gama de materiales, incluidos fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, productos farmacéuticos, etc. Una de las principales aplicaciones de esta técnica es el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en

especial la asignación de distancias para determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de red, como se observa en la Figura 17.

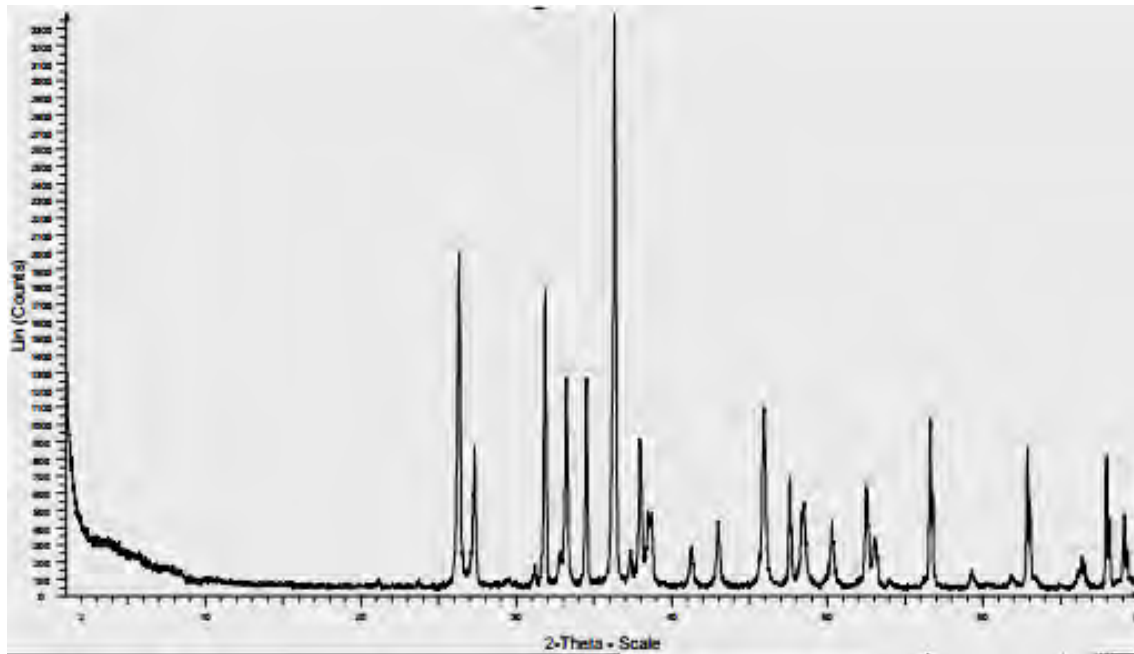


Figura 17. Ejemplo de un diagrama de difracción de rayos X para una aleación cristalina

La interacción de los rayos-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos [69]:

- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía y constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente, originando el fenómeno de difracción.
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura del material o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Cuando los átomos ocupan una posición definida mediante una red cristalina, la difracción de rayos-X obedece a la ley de Bragg de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (16)$$

Donde:

- $n$  = un número entero
- $\lambda$  = longitud de onda
- $d$  = distancia interplanar de la muestra

En la Figura 18 se esquematiza la ley de Bragg mencionada anteriormente.

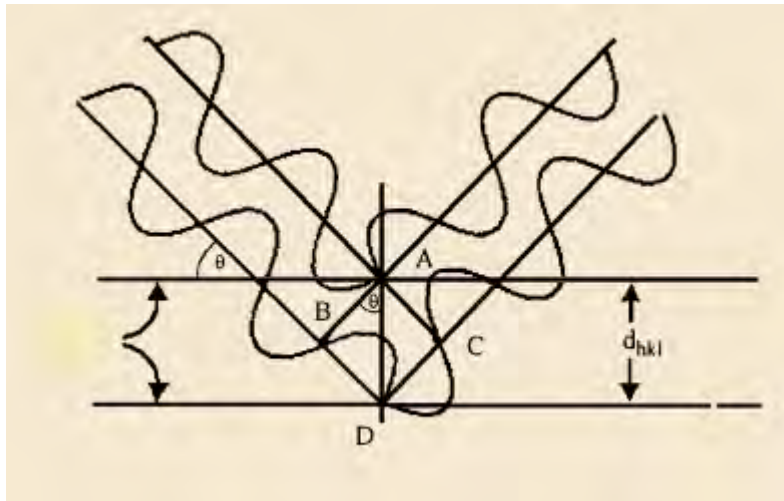


Figura 18. Ley de Bragg para la difracción de rayos-X [69]

La condición de la Ley de Bragg impone que la interferencia entre los haces reflejados, por un conjunto de planos con una separación  $d$ , debe ser constructiva. De esta forma, al producirse la difracción de un 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 Ley de Bragg. A partir de las distancias interplanares observadas y de la intensidad relativa de los picos obtenidos, se pueden identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. En el caso de los materiales vítreos no existen picos definidos de acuerdo a la Ley de Bragg, si no que únicamente se presentará una colina difusa a lo largo de  $2\theta$ .



# CAPÍTULO III: CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA ALEACIÓN VÍTREA $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$

## III.1 Introducción

Los vidrios metálicos son materiales que no poseen orden de largo alcance en su estructura atómica. Desde su primer reporte [1], los vidrios metálicos han atraído un considerable interés de la comunidad científica debido a su combinación única de propiedades estructurales y funcionales [2, 19, 70, 71]. En particular, las aleaciones binarias no siguen las reglas empíricas generalmente aceptadas para la formación vítrea [22] y han sido catalogadas como formadoras moderadas de vidrios metálicos. Lo anterior es debido a que el grado de reacomodamiento atómico requerido para la cristalización es menor a las aleaciones con tres o más elementos aleantes. Por lo tanto, las aleaciones binarias requieren mayores velocidades de enfriamiento para suprimir la cristalización.

Distintas composiciones binarias han sido reportadas como formadoras de vidrios metálicos [7, 72, 73] y en particular para las aleaciones binarias vítreas base Cu han sido realizados estudios con el objeto de determinar: la formación, propiedades mecánicas, y estabilidad térmica de las aleaciones  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ ,  $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$  y  $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40}$  [6]. La dureza Vickers, el módulo de Young, la resistencia a la fractura y análisis térmico de una aleación  $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$  [7] fueron reportadas. El estudio cinético de una aleación vítrea  $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$  [8] y la habilidad para formar vidrios metálicos y la cinética de cristalización mediante calentamiento continuo de una aleación  $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$  vítrea [9, 10] fueron analizadas a profundidad. Recientemente la formación vítrea, estructura y las propiedades térmicas de un sistema de aleaciones binarias vítreas  $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$  (donde  $x = 25-50$  % at.) [31], la comparación de la formación de vidrios metálicos en bulto entre aleaciones Cu-Hf y Cu-Hf-Al [29] y las propiedades elásticas de las aleaciones vítreas  $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$  y  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$  [34] fueron reportadas. Sin embargo, muy pocos estudios han sido realizados haciendo énfasis en los parámetros cinéticos de cristalización

mediante calentamiento continuo, y especialmente mediante análisis isotérmicos de aleaciones binarias vítreas base Cu [33, 74].

Con el objetivo de proveer más información de estas aleaciones binarias vítreas base Cu, en el presente capítulo, la cinética de cristalización de una aleación binaria vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  fue investigada mediante calentamiento continuo y análisis isotérmico mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) para conocer los parámetros cinéticos. Las energías de activación fueron obtenidas mediante la ecuación de Kissinger [75]. Finalmente, utilizando el modelo de Johnson-Mehl-Avrami [76], se obtuvo la estabilidad térmica, la nucleación y el tipo crecimiento de grano de la aleación estudiada.

### III.2 Procedimiento experimental

Para fabricar las cintas metálicas vítreas se pesaron lingotes de 5 gramos en una balanza digital con resolución de 0.001 de gramo (Figura 19). La pureza de los elementos fue de 99.99 % para el Cu y 99.8 % para el Hf (Figura 20). La cantidad de cada elemento se determinó considerando una aleación  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  en porcentaje atómico.



Figura 19. Balanza digital utilizada



Figura 20. Elementos químicos utilizados

La fundición fue realizada en un horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1 de Edmund Bühler (Figura 21) en una atmósfera controlada de Ar de ultra alta pureza. Los elementos se colocaron en el plato de cobre refrigerado con agua (Figura 22). La composición de la aleación representa los valores nominales debido a que la pérdida de peso en la fundición fue despreciable ( $< 0.1\%$ ). Cada lingote fue refundido mínimo cinco veces para asegurar una buena homogeneidad química de las aleaciones.



Figura 21. Horno de arco eléctrico Compact Arc Melter MAM-1 de Edmund Bühler



Figura 22. Platina de cobre del horno de arco eléctrico

Las cintas vítreas fueron producidas mediante la técnica de “melt-spinning” utilizando un equipo Melt Spinner SC de Edmund Bühler (Figura 23) con los siguientes parámetros de operación:

- Atmósfera controlada de He.
- Velocidad tangencial de la rueda de cobre de 25 m/s.
- Presión de inyección de 0.4 bar.
- Diámetro del orificio de inyección de 0.8 mm.
- Crisol de  $\text{SiO}_2$ .
- Distancia entre el crisol ya la rueda de cobre de 5 mm aproximadamente.



Figura 23. "Melt-Spinner" SC de Edmund Bühler



Figura 24. Crisol de  $\text{SiO}_2$  utilizado

Una vez obtenidas las cintas metálicas fueron sometidas a caracterización estructural mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX) para determinar si el material es vítreo. Las cintas se cortaron en pequeñas tiras de aproximadamente 1 cm de longitud y se colocaron en un portamuestras de vidrio utilizando cinta doble cara (Figura 25).

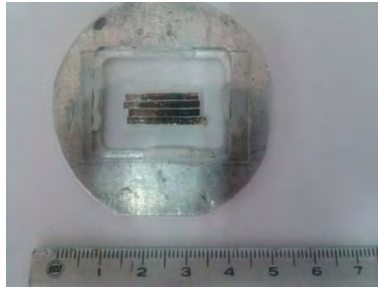


Figura 25. Cintas metálicas preparadas para ser analizadas mediante difracción de rayos-X

A continuación este portamuestras fue colocado en una base metálica e introducido en el equipo de difracción de rayos X Diffractometer D 5000 de SIEMENS (Figura 26) utilizando una lámpara de Cobalto ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ). El software utilizado para programar la rutina de análisis fue el XRD Commander y para analizar la estructura cristalina se utilizó el software Match! Phase Identification from Powder Diffraction V. 1.10.



Figura 26. Equipo Diffractometer D 5000 de SIEMENS con lámpara de Cobalto

Para el estudio de los parámetros cinéticos las cintas metálicas vítreas fueron seccionadas en pequeños cuadros para ser colocadas en un portamuestras de alúmina marca TA Instruments (Figura 27).

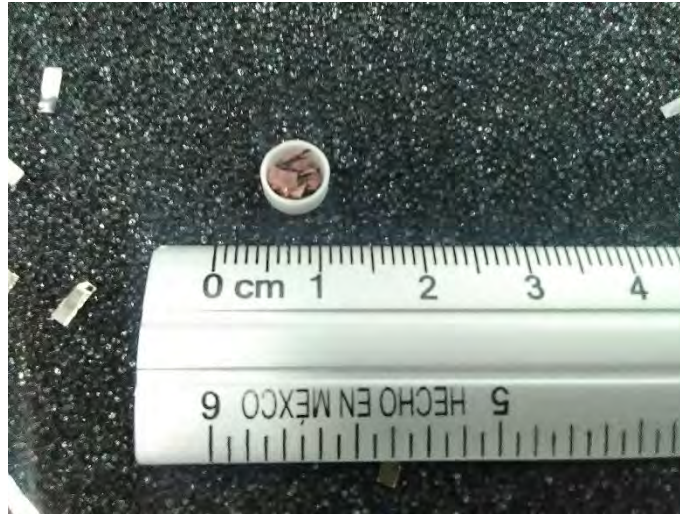


Figura 27. Portamuestras de alúmina utilizados

Posteriormente el porta muestras fue introducido en el equipo SDT Q600 de TA instruments (Figura 28) en una atmósfera de Ar. El análisis se realizó de dos formas:

1. Calentamiento continuo: se utilizaron velocidades de calentamiento de 5, 10, 20, 30 y 40 K/min partiendo de temperatura ambiente hasta 973 K. Posteriormente las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente.
2. Análisis isotérmico: este análisis se realizó calentando la muestra a una velocidad de 20 K/min hasta una temperatura previamente establecida dentro de la región del líquido súper-enfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) y después manteniendo la temperatura constante por un periodo de tiempo hasta que la cristalización se alcance completamente. Posteriormente las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente.



Figura 28. STQ Q600 de TA Instrumets

Finalmente, para determinar la cinética de cristalización, la energía de activación y los modelos de nucleación se utilizaron la ecuación de Kissinger [75] y el modelo de Avrami [76].

Cada experimento fue realizado tres veces para obtener el error experimental. Se utilizó una distribución de t (estudiantil) con un 95 % de confiabilidad en los resultados.

### III.3 Resultados y discusión

En la Figura 29 se presentan las cintas metálicas obtenidas mediante la técnica de “melt-spinning”, observándose que una de las caras tienen un aspecto brillante y la otra una tonalidad más opaca. Esto se debe a que la cara que se encuentra en contacto con la rueda de cobre adopta el mismo acabado superficial que ésta (cara más brillante), por otro lado, la parte ligeramente más opaca se encuentra en contacto con el aire, por lo cual no tiene el mismo acabado superficial. Por otro lado, las cintas obtenidas pueden doblarse hasta  $180^\circ$  sin presentar fractura (característica de los vidrios metálicos en cinta). Esto es debido a que mientras que en los metales que poseen una estructura cristalina se presentan mecanismos de



deformación como dislocaciones, deslizamiento intergranular, fallas de apilamiento, etc, en los vidrios metálicos la deformación está generada por bandas de cizalla. Estas bandas aparecen cuando la tensión mecánica aplicada es mayor que el límite elástico, generando una gran cantidad de volumen libre (dilatación del material vítreo) provocando un deslizamiento por cizalla.

El espesor de las cintas producidas fue de  $25\ \mu\text{m}$ , correspondiente a la velocidad tangencial de la rueda de cobre del “melt-spinner” de  $25\ \text{m/s}$ .



Figura 29. Cintas metálicas vítreas obtenidas mediante la técnica de “melt-spinning”

El patrón obtenido mediante difracción de rayos-X (Figura 30) consiste en un único pico difuso en el intervalo de  $36$  a  $57^\circ$  en  $2\Theta$ , lo cual indica la formación de una estructura vítreo.

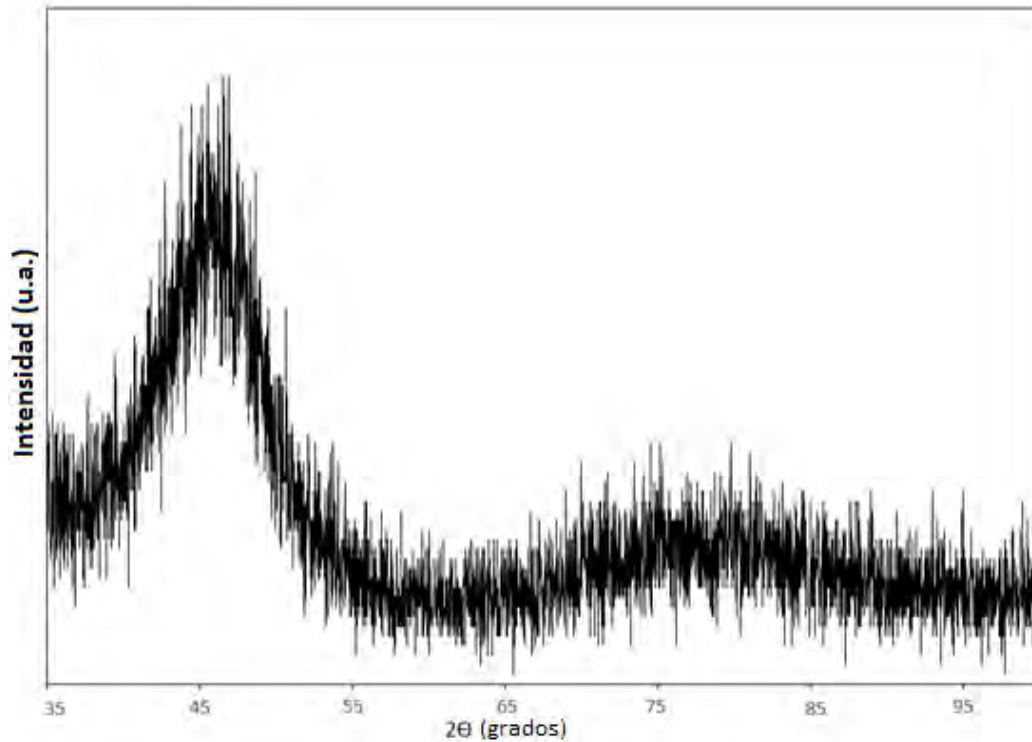


Figura 30. Difractograma de la aleación  $Cu_{55}Hf_{45}$  vítrea

En el análisis mediante calentamiento continuo se realizó en el equipo SDT Q600 de TA Instruments. Los termogramas obtenidos mediante este análisis, a diferentes velocidades de calentamiento, se presentan en la Figura 31. Como se mencionó anteriormente, las velocidades de calentamiento utilizadas fueron: 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min y 40 K/min. Todas las curvas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) presentaron una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , claramente visible (esta transición está asociada a una reacción endotérmica). A continuación se presenta la zona del líquido superenfriado,  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), seguida de un único pico exotérmico. De este pico se obtienen dos valores  $T_x$  y  $T_p$ , asociados al fenómeno de cristalización.

En la

Tabla 3 se presentan los valores obtenidos de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  y  $\Delta T_x$  en función de la velocidad de calentamiento.

Tabla 3. Valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  y  $\Delta T_x$  de la aleación vítrea  $Cu_{55}Hf_{45}$

<b>Velocidad de calentamiento (K/min)</b>	<b><math>T_g</math> (K)</b>	<b><math>T_x</math> (K)</b>	<b><math>T_p</math> (K)</b>	<b><math>\Delta T_x</math> (K)</b>
<b>5</b>	760 ± 4	793 ± 3	795 ± 2	33 ± 7
<b>10</b>	764 ± 3	801 ± 2	803 ± 2	37 ± 5
<b>20</b>	768 ± 4	808 ± 2	812 ± 3	40 ± 6
<b>30</b>	772 ± 3	813 ± 2	815 ± 1	41 ± 5
<b>40</b>	774 ± 5	816 ± 2	820 ± 2	42 ± 7

Como se observa en la Figura 31 los valores de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$ , temperaturas características de los vidrios metálicos, tienden a desplazarse a la derecha a altas velocidades de calentamiento, esto indica que estos valores de temperatura presentan una fuerte dependencia con respecto a la velocidad de calentamiento durante un proceso de calentamiento continuo [77, 78]. Esto es causado por el hecho de que la nucleación es un proceso térmicamente activado, por otro lado, el comportamiento cinético de la transición vítrea se debe a un proceso de relajación estructural en esta región. [79]. Adicionalmente, al incrementarse la velocidad de calentamiento, se aumenta la sensibilidad del equipo, ocasionando que efectos o reacciones menores sean amplificadas, mientras que al disminuir la velocidad de calentamiento se logra una mejor resolución del equipo, separando los distintos fenómenos y transiciones de una manera más clara [80].

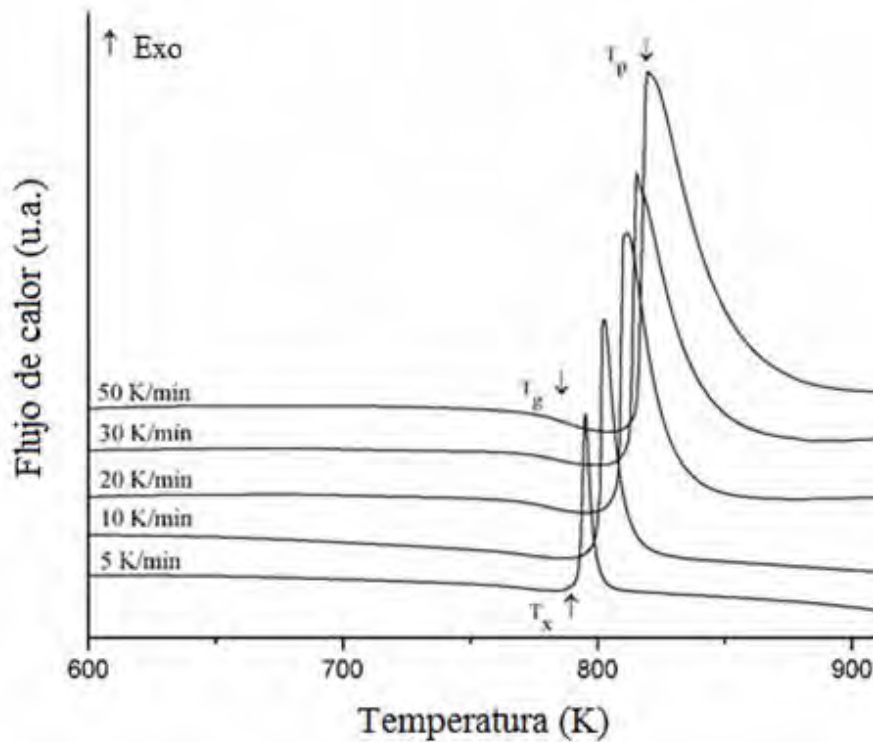


Figura 31. Termogramas obtenidos mediante calentamiento continuo a diferentes velocidades de calentamiento de la aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$

En la Figura 32 se presenta la relación entre la fracción cristalizada en función de la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento de la aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ . Todas las curvas presentan una dependencia en forma de “S” o sigmoideal, con respecto a la temperatura. Este comportamiento es típico de los vidrios metálicos e indica una progresión temporal desde unos niveles de cristalización relativamente bajos al inicio, posteriormente se da una fuerte aceleración intermedia donde se lleva a cabo la mayor parte de la nucleación y el crecimiento de grano y finalmente se produce una desaceleración del proceso de crecimiento de grano al llegar a los valores más altos de temperatura. Por otro lado, también se observa que las curvas sigmoideales más amplias corresponden a velocidades de calentamiento mayores, lo cual corresponde con las relaciones mostradas en la Figura 31.

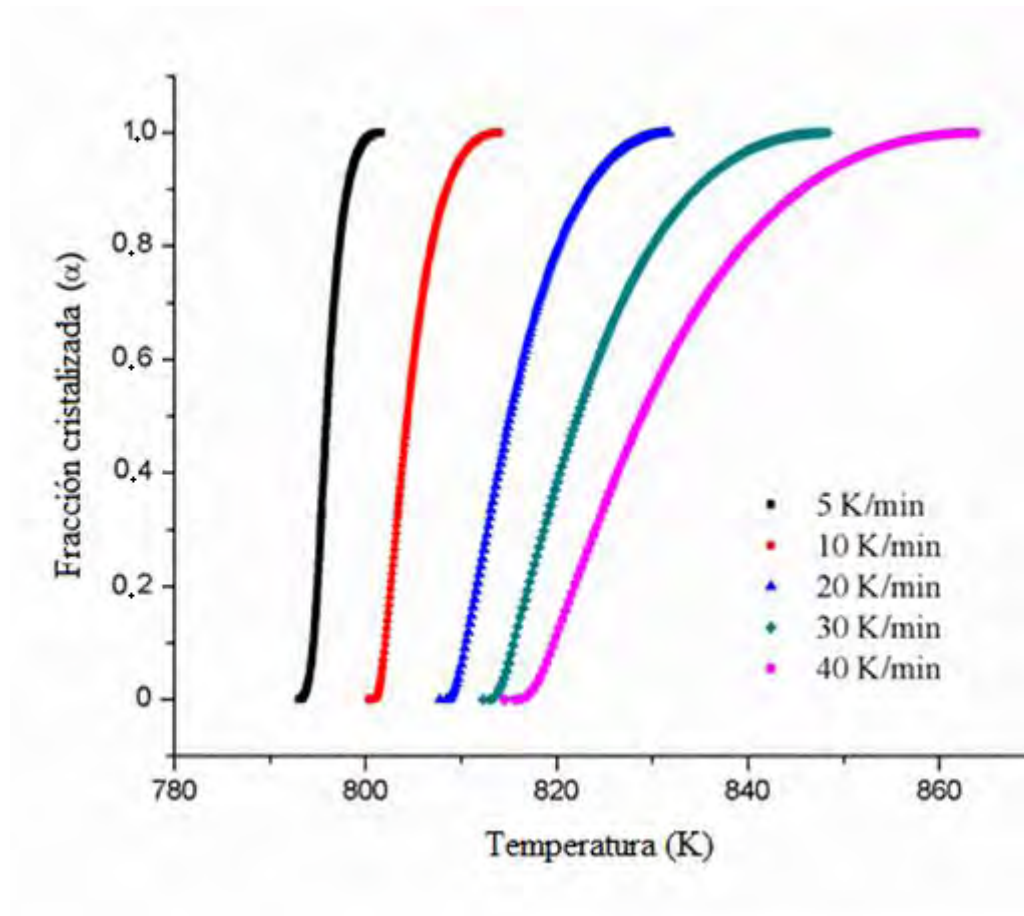


Figura 32. Relación entre la fracción cristalizada y la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento

Con los datos anteriores, se calcularon las energías de activación correspondientes a la transición vítrea ( $T_g$ ) y la cristalización ( $T_x$  y  $T_p$ ). El modelo elegido para realizar estos cálculos fue el método de Kissinger [75], de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (17)$$

Donde:

- $\beta$  = velocidad de calentamiento
- $R$  = constante de los gases ideales
- $T$  = temperatura específica elegida ( $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$ )

- $E_a$  = energía de activación para la transición vítrea y el fenómeno de cristalización
- $C$  = constante

Para obtener los valores de  $E_a$ , se considera un arreglo tipo Arrhenius graficando  $\ln(T^2/\beta)$  vs  $1000/T$  del cual se obtiene una línea recta de donde se establece el valor de  $E_a$  a partir del valor de la pendiente (Figura 33).

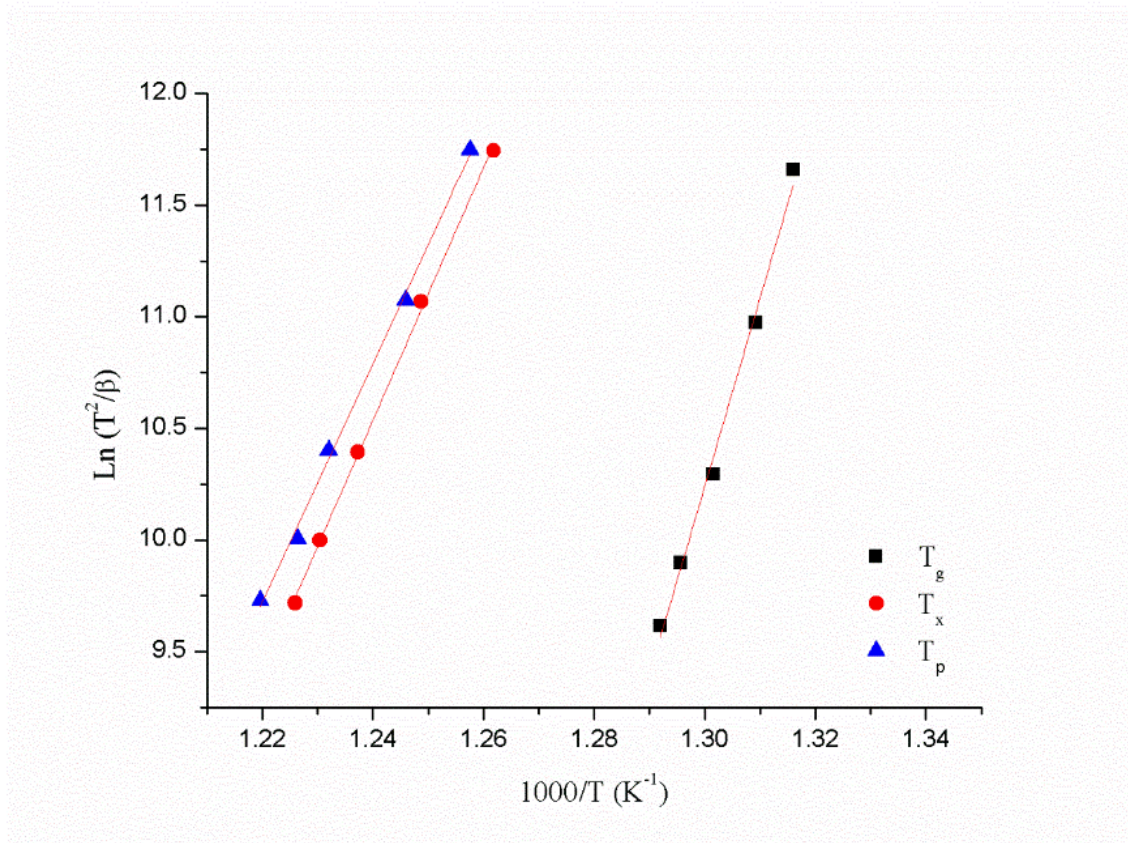


Figura 33. Gráficos de Kissinger de una aleación  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  a partir del cual se obtuvieron los valores de  $E_a$

Los valores obtenidos a partir del modelo anterior se muestran en la Tabla 4. El valor de energía de activación para la transición vítrea,  $E_g$ , es mayor que los obtenidos para  $E_x$  y  $E_p$ , esto se debe a que la energía requerida para la transición vítrea (proceso endotérmico) es mayor que la energía requerida para el proceso de cristalización de la aleación vítrea (proceso exotérmico). Esto indica que el proceso de difusión atómica requiere mayores cantidades de

energía durante la transición vítrea (en el cual los valores de temperatura son menores) que en la cristalización. En general, los valores de  $E_x$  están asociados con el fenómeno de nucleación y los valores de  $E_p$  con el crecimiento de grano [81], por lo tanto, el proceso de nucleación requiere una mayor cantidad de energía para llevarse a cabo que el proceso de crecimiento de grano.

Tabla 4. Valores obtenidos de  $E_g$ ,  $E_x$  y  $E_p$

Composición	$E_g$ (kJ/mol)	$E_x$ (kJ/mol)	$E_p$ (kJ/mol)
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$	700.8	469.4	444.73

El análisis mediante calentamiento isotérmico de la aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  fue realizado a diferentes temperaturas de recocido: 768, 773, 778, 783, 788 y 793 K. Estas temperaturas fueron seleccionadas dentro de la región del líquido super-enfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ). Los valores de  $T_x = 808 \pm 2$  K y  $T_g = 768 \pm 4$  K fueron tomados a partir de un calentamiento continuo a 20 K/min. La metodología seguida en el equipo (tomando como ejemplo el análisis isotérmico a 768 K) fue la siguiente:

TA Instruments Thermal Analysis -- DSC-TGA Standard

Method Log:

- 1: Ramp 20.00°C/min to 495.00°C
- 2: Data storage: On
- 3: Isothermal for 40.44 min
- 4: End of method

En la Figura 34 se presenta el termograma del tratamiento isotérmico realizado a 768 K a una muestra de la aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ . Como se observa, la primera parte de la curva corresponde al proceso de calentamiento continuo, a 20 K/min, hasta la temperatura elegida (zona azul), posteriormente se encuentra la zona en la cual el tratamiento isotérmico se lleva a cabo (zona roja) y finalmente se encuentra el intervalo de tiempo en el cual el fenómeno de cristalización se realiza. Por otro lado, se observa en la Figura 34 que el termograma presenta un tiempo de incubación,  $\tau$ , definido como el intervalo de tiempo entre el momento en que

se alcanza la temperatura de recocido y el tiempo de inicio del fenómeno de cristalización. Posteriormente se presenta un sólo pico exotérmico asociado a la cristalización. Este comportamiento es similar para todas las temperaturas de recocido elegidas. Sin embargo, a mayor temperatura de recocido, el pico de cristalización tiende a desplazarse a la izquierda, indicando que se requiere un menor tiempo de incubación para que la cristalización se lleve a cabo. Esto implica que la ruta de este fenómeno es vía “nucleación y crecimiento de grano” [82].

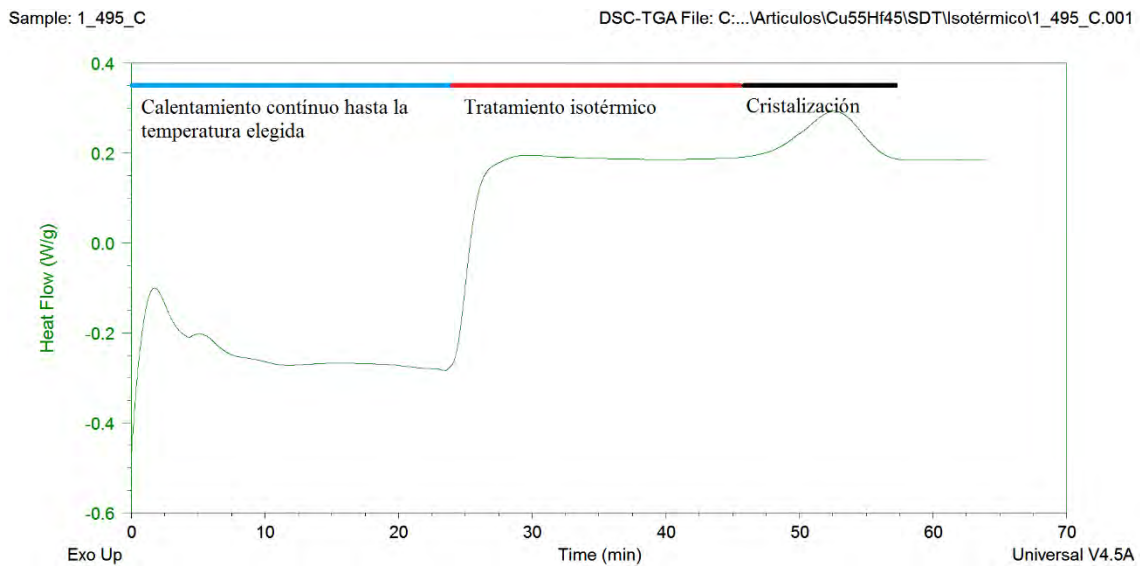


Figura 34. Termograma del tratamiento isotérmico a 768 K de una aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ . Imagen obtenida directamente del software TA Thermal Analysis

Para ejemplificar mejor lo anterior, en la Figura 35 se muestra únicamente una parte de los termogramas obtenidos a distintas temperaturas de recocido. El eje X está acomodado de tal manera que sólo se presenta el tiempo de incubación y el fenómeno de cristalización. Como se observa, a mayor temperatura de recocido el tiempo de incubación fue menor, además, a mayor temperatura de recocido, menor es el tiempo que toma el fenómeno de cristalización en realizarse.



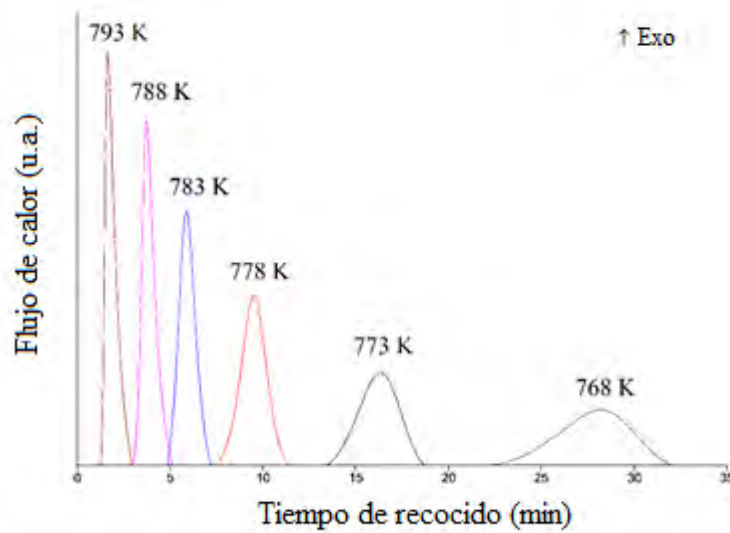


Figura 35. Termogramas de una aleación vítrea  $Cu_{55}Hf_{45}$  a diferentes temperaturas de recocido

El volumen de la fracción cristalizada es proporcional a la fracción del área del pico exotérmico obtenido en los termogramas y puede expresarse en función del tiempo de recocido de acuerdo a la siguiente ecuación [83]:

$$\alpha(t) = \frac{A(t)}{A_{\infty}} \quad (18)$$

Donde:

- $A_{\infty}$  = El área total del pico exotérmico
- $A(t)$  = el área parcial del pico exotérmico entre el inicio de la cristalización y un tiempo elegido

En la Figura 36 se observa la relación entre el porcentaje de área bajo la curva y el flujo de calor en función del tiempo para una muestra vítrea de  $Cu_{55}Hf_{45}$  a 768 K. Esta relación se obtuvo mediante un análisis integral utilizando el software TA Universal Analysis. El mismo procedimiento se realizó a cada uno de los termogramas obtenidos a distintas temperaturas de recocido.

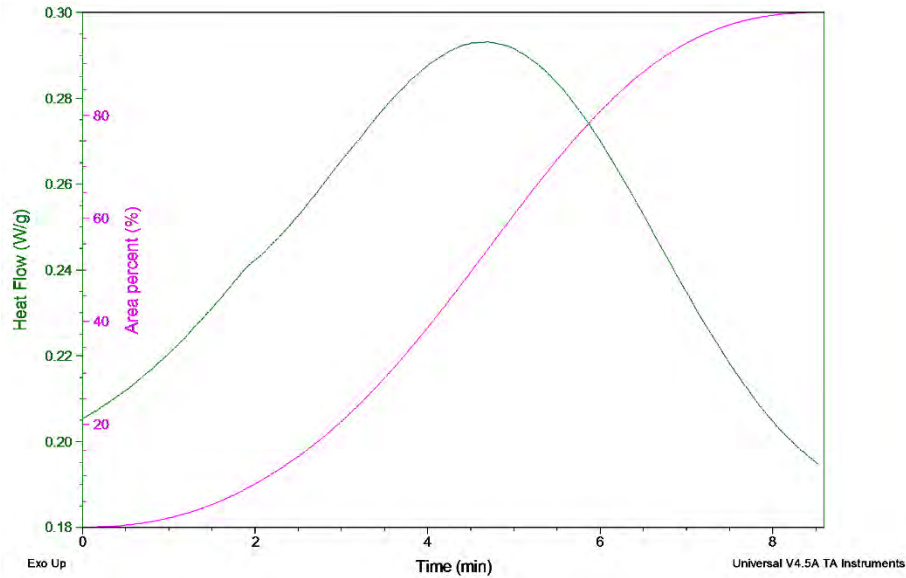


Figura 36. Relación entre el porcentaje de área bajo la curva y el flujo de calor en función del tiempo para la cristalización de una aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  a 768 K. Imagen obtenida directamente del software TA Thermal Analysis

En la Figura 37 se presentan las curvas obtenidas al graficar la fracción cristalizada ( $\alpha$ ) en función del tiempo de recocido. Se observa que el proceso de cristalización es mucho más rápido cuando se incrementa la temperatura de recocido. Esto se puede deber a que a mayores temperaturas de recocido, las cuales se encuentran a temperaturas más cercanas a la temperatura de cristalización,  $T_x$  y más alejadas de la transición vítrea,  $T_g$ , la movilidad atómica es mayor y por lo tanto, la cristalización ocurre casi espontáneamente.

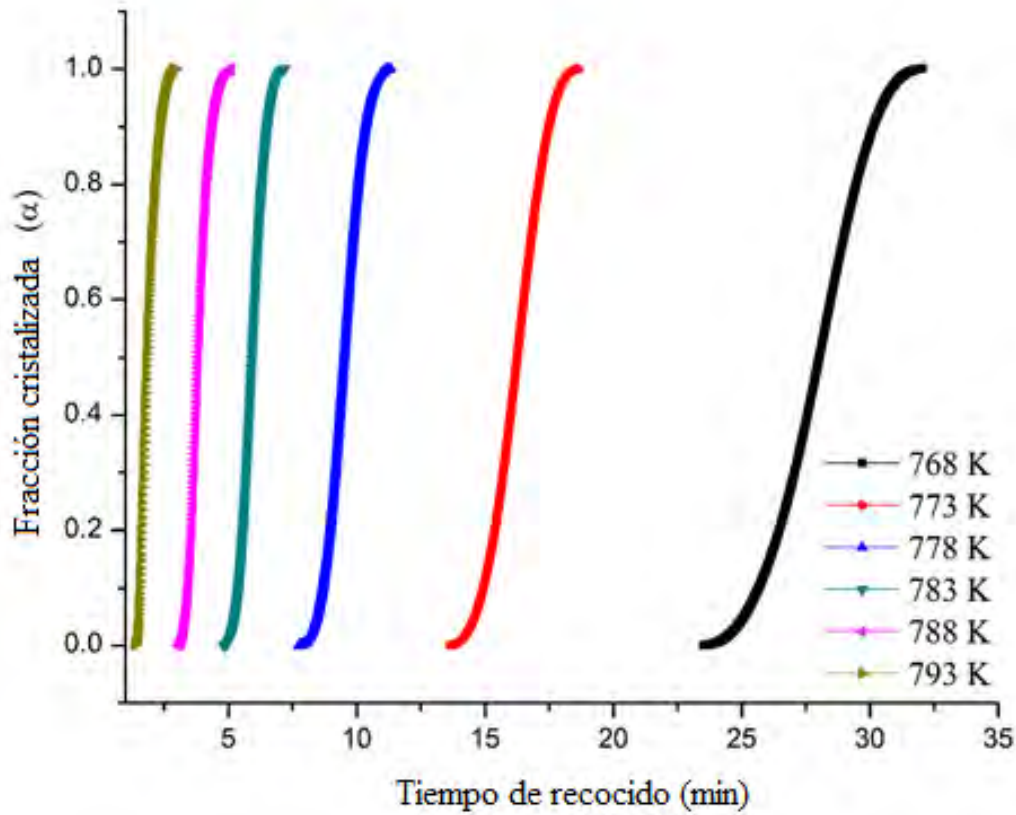


Figura 37. Relación entre la fracción cristalizada ( $\alpha$ ) y el tiempo de recocido a diferentes temperaturas

Para realizar el análisis de la cinética de cristalización durante calentamiento isotérmico, se utilizó la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami, JMA, [76, 84]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{-[K(t - \tau)^n]\} \quad (19)$$

Donde:

- $n$  = exponente de Avrami, relacionado con las características de nucleación y crecimiento de grano durante la cristalización
- $K$  = constante de razón de reacción relacionada con la energía de activación del proceso
- $\tau$  = tiempo de incubación

Para resolver la ecuación anterior se toma el doble logaritmo de ésta y se obtiene la siguiente expresión [85]:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = n \ln K + n \ln(t - \tau) \quad (20)$$

En la Figura 38 se muestran las gráficas JMA para las temperaturas de recocido elegidas para los valores de fracción cristalizada  $0.10 \leq \alpha \leq 0.90$ . Los valores del exponente de Avrami y de la constante de razón de reacción,  $K$ , se pueden obtener a partir de la pendiente y la ordenada al origen de estas curvas, respectivamente.

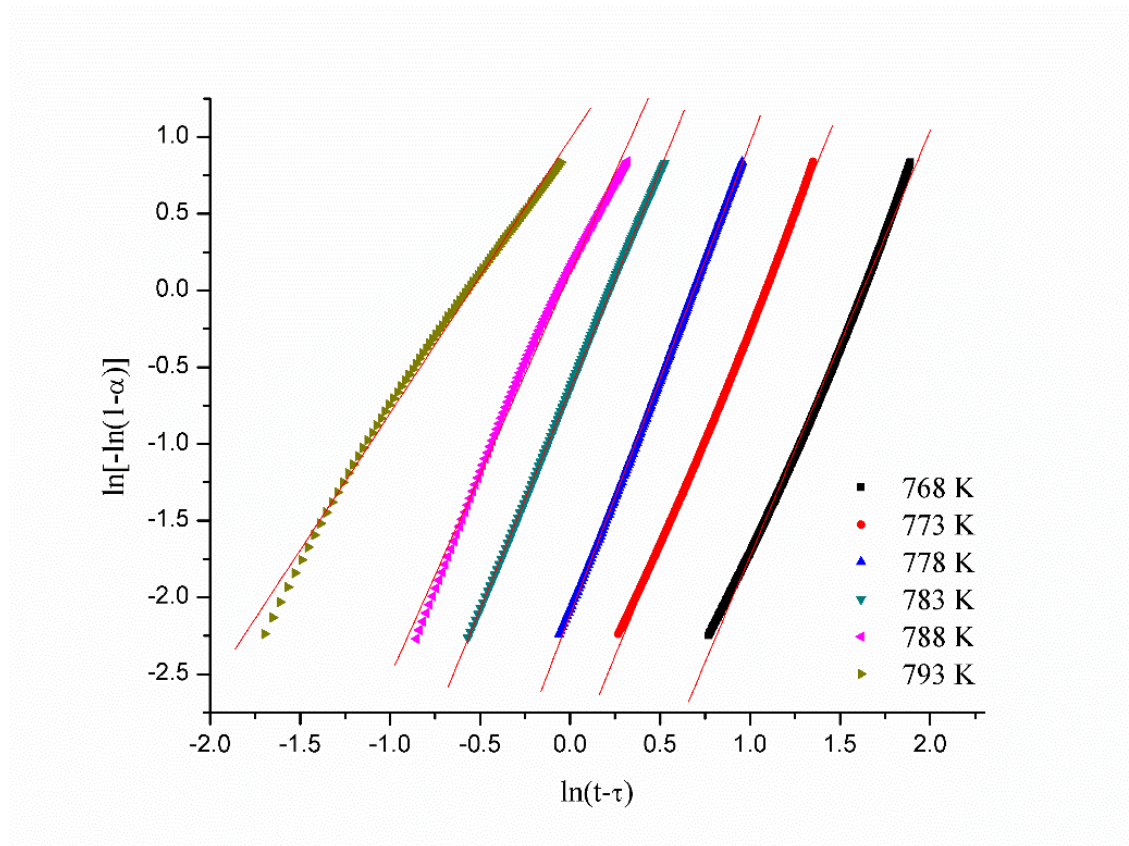


Figura 38. Gráficas JMA para la aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$

Los resultados obtenidos a partir de la Figura 38 se presentan en la Tabla 5. Analizando la tabla se observa que los valores de  $n$  (en el análisis isotérmico) aumentan de 2.78 hasta 3.07 para las temperaturas de recocido de 768 K y 778 K, respectivamente. A continuación estos valores tienden a decrecer hasta un valor de 1.35 para la temperatura de

recocido de 793 K. Lo anterior se puede atribuir al hecho de que a bajas temperaturas de recocido (768 y 773 K, temperaturas más cercanas de T<sub>g</sub> que a T<sub>x</sub>) la difusión atómica es retardada, ocasionando efectos sobre la nucleación y el crecimiento de grano, y por lo tanto, resultando en una caída de la razón de nucleación. Por otro lado, a una temperatura de recocido de 778 K, la movilidad de los átomos en la zona de líquido super-enfriado, ΔT<sub>x</sub> es relativamente más fácil, promoviendo el incremento de la razón de nucleación.

Es sabido que los valores del número de Avrami se encuentran relacionados a diferentes mecanismos de transformación [86]: un valor de n ≈ 3 (en este caso asociado a temperaturas cercanas a la transición vítrea) implica nucleación volumétrica y crecimiento de grano en dos dimensiones. En el caso de un valor de n ≈ 1, el fenómeno está relacionado a nucleación superficial y crecimiento de grano unidimensional de la superficie hacia adentro [87].

Tabla 5. Parámetros cinéticos de la aleación vítrea Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>

Temperatura de recocido (K)	Tiempo de incubación, τ (min)	Exponente de Avrami, n	Constante de razón de reacción, K
768	23.52	2.78	0.20
773	13.64	2.87	0.34
778	7.75	3.07	0.50
783	4.82	2.86	0.80
788	3.03	2.65	1.04
793	1.35	1.79	1.74

La energía de activación para el proceso de cristalización en el modelo isotérmico se puede obtener mediante la ecuación de Arrhenius [76]:

$$t(\alpha) = t_0 \exp \left[ \frac{E_c(x)}{RT} \right] \quad (21)$$

Donde:

- $t(\alpha)$  = tiempo requerido para obtener una fracción cristalizada determinada
- $E_c$  = energía de activación
- $T$  = temperatura
- $R$  = constante universal de los gases

Para obtener el valor de la energía de activación es necesario graficar el  $\ln[t(\alpha)]$  vs  $1000/T$ . En la Figura 39 se muestran las rectas aproximadas que se obtienen al ajustar los valores experimentales, mediante la ecuación de Arrhenius, como función de la fracción cristalizada (para valores de  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  y  $0.9$ ). De acuerdo a la ecuación anterior, la energía de activación se puede obtener a partir de la pendiente de las líneas rectas generadas. El valor promedio de energía de activación, mediante calentamiento isotérmico fue de  $447.92$  kJ/mol. Este valor se encuentra muy cerca al determinado mediante calentamiento continuo utilizando el modelo de Kissinger ( $444.73$  kJ/mol). Esto implica que el fenómeno de cristalización sigue un mecanismo de transformación de fases muy similar. Este comportamiento es parecido al que presentan otro tipo de aleaciones vítreas al ser cristalizadas mediante ambos métodos [88].

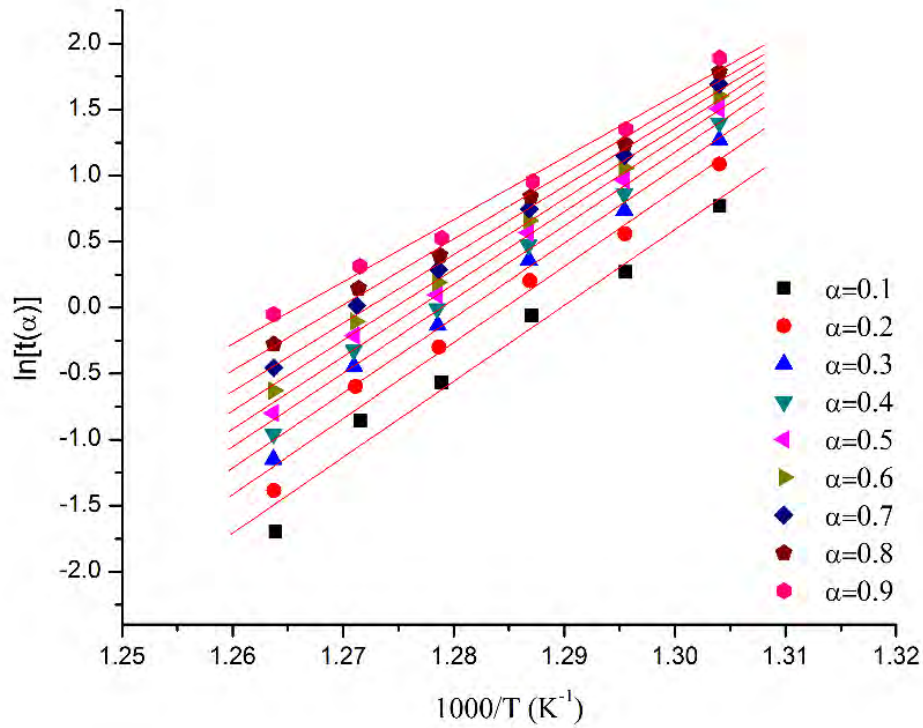


Figura 39. Determinación de la energía de activación como función de la fracción cristalizada de una aleación  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$

En la Figura 40 se presenta la energía de activación local como función de la fracción cristalizada,  $\alpha$ . Esto es importante porque durante el análisis isotérmico, la energía de activación puede determinar cuán fácil se llevará a cabo el fenómeno de cristalización. Se observa que la energía de activación disminuye conforme aumenta la fracción cristalizada. Este comportamiento puede explicarse en términos de que la energía de activación consiste en dos principales fenómenos: nucleación y crecimiento de grano. Con base en lo anterior, conforme el fenómeno de cristalización tiene lugar, la energía requerida para la nucleación disminuye, por lo tanto, el valor total de energía de activación es menor. Por otro lado, en un estado inicial, la magnitud de la energía de activación sugiere la presencia de una barrera de alta energía que se debe superar para que la cristalización se lleve a cabo. Conforme la cristalización progresa, la energía de activación decae rápidamente (de 480 kJ/mol hasta 391 kJ/mol, indicando que el fenómeno que requiere mayor energía es la nucleación).

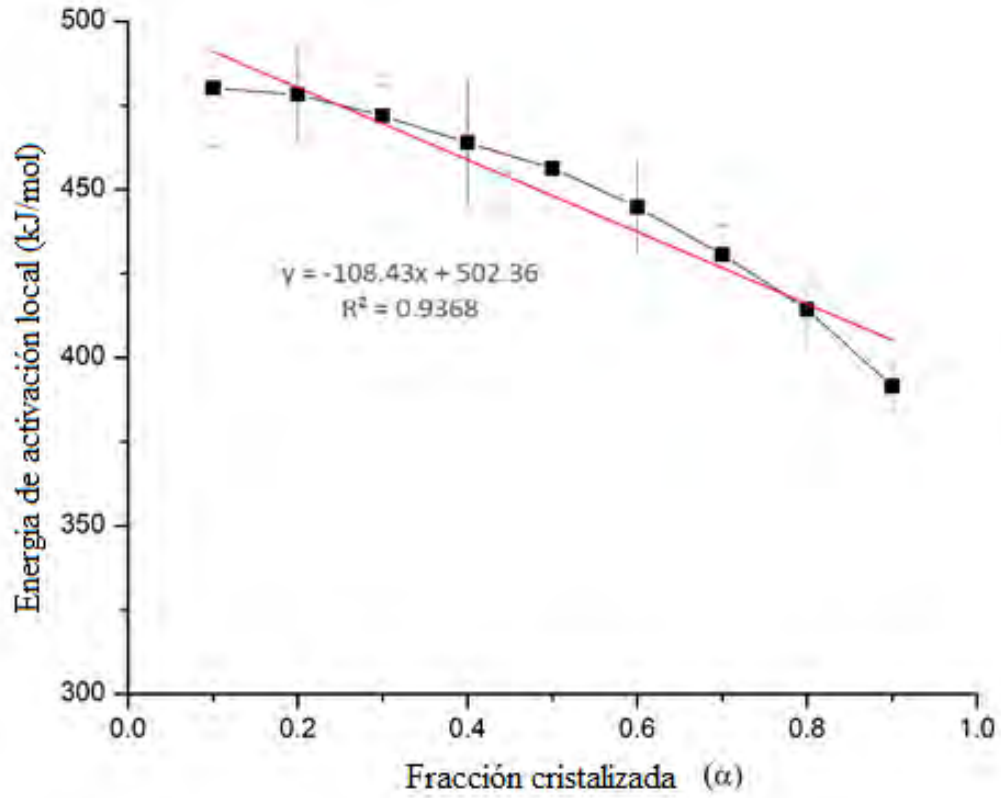


Figura 40. Energía de activación como función de la fracción cristalizada de una aleación vítrea  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$



### III.4 Conclusiones

- Por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, la cinética de cristalización fue estudiada mediante calentamiento continuo y tratamiento isotérmico. Ambos métodos demostraron ser eficientes para calcular los valores de los parámetros deseados.
- Mediante calentamiento continuo la energía de activación fue obtenida utilizando la ecuación de Kissinger. Los valores obtenidos de  $E_g$ ,  $E_x$  y  $E_p$  fueron 700.8 kJ/mol, 469 kJ/mol y 444.73 kJ/mol, respectivamente. Esto indica que, para esta aleación, la energía requerida por el material para superar la barrera de la transición vítrea es mayor que la necesaria para que se lleve a cabo el fenómeno de cristalización.
- El valor de energía de activación mediante el tratamiento isotérmico fue de 447.92 kJ/mol. Este valor es muy parecido al valor obtenido mediante calentamiento continuo, indicando que ambos modelos pueden ser utilizados en el presente estudio.
- En condiciones isotérmicas, el valor promedio del número de Avrami fue  $n = 2.7$ , indicando que el mecanismo de cristalización implica una nucleación volumétrica y crecimiento de grano en dos dimensiones.
- La energía local de activación disminuye en función del aumento del fenómeno de cristalización. Esto indica que el fenómeno de nucleación requiere mayor energía que el fenómeno de crecimiento de grano.

# CAPÍTULO IV: INFLUENCIA DE MICROADICIONES DE Si EN LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN VÍTREA Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>

## IV.1 Introducción

Los vidrios metálicos son materiales que presentan propiedades únicas en comparación con sus contrapartes cristalinas, esto es debido a su falta de orden de largo alcance en su estructura atómica. En específico, las aleaciones binarias vítreas base Cu se caracterizan por no seguir las reglas empíricas establecidas para la formación vítrea [22] debido a que únicamente están compuestas de dos elementos constituyentes, por lo tanto, el factor de empaquetamiento compacto de los átomos será menor que el que se puede lograr para las aleaciones con tres o más elementos.

Sin embargo, distintas composiciones binarias y ternarias han sido estudiadas y caracterizadas con el objetivo de intentar entender la formación vítrea [7, 10, 31], la cinética de cristalización [8, 9, 11, 33, 74, 89] y las propiedades mecánicas [6, 34] de estas aleaciones. Por otro lado, se ha observado que agregar microadiciones de distintos elementos, usualmente en cantidades menores al 2 % atómico, ocasiona efectos sustanciales en la formación vítrea de dichas aleaciones incrementando la GFA de éstas [58, 90, 91]. En particular, las microadiciones de Si en la aleación ternaria Cu<sub>55</sub>Hf<sub>25</sub>Ti<sub>20</sub> incrementa la GFA, en cantidades máximas de hasta Si = 0.5 % atómico, pero en cantidades mayores (Si = 0.7, 1.0 y 2.0 % atómico) se demostró que el diámetro crítico disminuyó, por lo tanto, se presentó un decremento en la GFA. Sin embargo, al buscar una correlación entre la GFA y distintos parámetros térmicos (como  $\Delta T_x$  y  $T_{rg}$ ) no se pudo encontrar [92]. Además, con la adición del 1% de Si, la región del líquido super-enfriado se incrementó de 30 K hasta 60 K mientras que se mantuvo el mismo valor de diámetro crítico  $d_c = 4$  mm.

Con el objetivo de encontrar una correlación entre el efecto de las microadiciones de Si y la energía de activación (es decir, entre la GFA y la energía de activación) para una aleación binaria Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>, en el presente capítulo se estudió la cinética de cristalización de un sistema vítreo Cu<sub>55-x</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>x</sub> (donde x = 0.5, 1 y 2% atómico) bajo las condiciones de calentamiento continuo y tratamiento isotérmico mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) para medir los parámetros cinéticos. Las energías de activación fueron calculadas utilizando el modelo de Kissinger [75] para calentamiento continuo. En el caso del tratamiento isotérmico fue utilizado el modelo de Johnson-Mehl-Avrami [76] para entender la estabilidad térmica y los fenómenos de nucleación y crecimiento de grano como función de las microadiciones de Si.

## **IV.2 Procedimiento experimental**

Los lingotes con las composiciones Cu<sub>55-x</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>x</sub> (donde x = 0, 0.5, 1 y 2 % atómico) fueron preparados mediante fundición por horno de arco eléctrico utilizando un Compact Arc Melter MAM-1 de Emund Bühler (Figura 21) en una atmósfera de Ar. La pureza de los elementos utilizados fue de 99.99 % para el Cu, 99.8 % para el Hf y 99.9998 % para el Si. La composiciones de las aleaciones representa los valores nominales debido a que la pérdida de peso durante el proceso de fundición fue < 0.1%. Cada lingote fue fundido mínimo 5 veces para asegurar una buena homogeneidad química.

Una vez obtenidos los lingotes, las cintas metálicas vítreas fueron producidas mediante la técnica de “melt-spinning” utilizando un equipo Melt Spinner SC de Edmund Bühler (Figura 23). A continuación las cintas vítreas fueron sometidas a un análisis mediante difracción de rayos-X utilizando un equipo Diffractometer D5000 de SIEMENS (Figura 26). El análisis se realizó utilizando una lámpara de cobalto ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ). El estudio de los parámetros cinéticos de las cintas metálicas vítreas fue realizado utilizando el equipo SDT Q600 de TA instruments (Figura 28) en una atmósfera de Ar.

Finalmente, para determinar la cinética de cristalización, la energía de activación y los modelos de nucleación se utilizaron la ecuación de Kissinger [75] y el modelo de Avrami [76].

Los análisis anteriores fueron realizados utilizando los parámetros previamente mencionados en el Capítulo III del presente trabajo de investigación.

### **IV.3 Resultados y discusión**

Las cintas metálicas vítreas obtenidas (Figura 41) mostraron un alto brillo metálico y presentaron un espesor de aproximadamente 29  $\mu\text{m}$ , correspondiente a una velocidad tangencial de la rueda de cobre de 25 m/s. Por otro lado, las cintas pueden doblarse hasta 180° sin romperse (característica de los vidrios metálicos base Cu en cinta).



Figura 41. Cintas metálicas vítreas obtenidas

En la Figura 42 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de las cuatro muestras vítreas. Como se observa, los cuatro patrones presentan una “colina difusa” en el intervalo de  $36^\circ$  a  $58^\circ$  en  $2\theta$  con ausencia de picos de cristalinidad, indicando una fase totalmente vítrea, en todas las aleaciones.

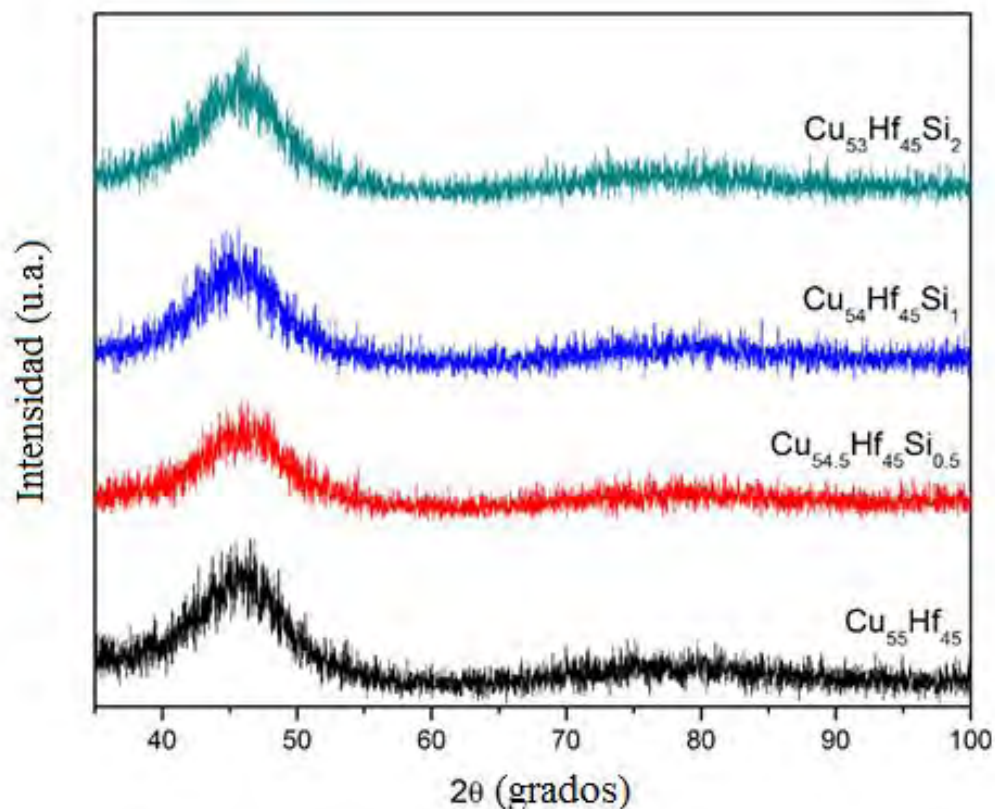


Figura 42. Patrón de difracción de rayos-X de las aleaciones vítreas estudiadas

En la Figura 43 se presentan los picos de cristalización y las distintas temperaturas de transición que se obtienen de las curvas de calorimetría diferencial de barrido para las muestras vítreas a una velocidad de calentamiento de 20 K/min. Se observa que todas las curvas presentan claramente una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), seguida de la región del líquido super-enfriado. A continuación se observa la temperatura en la cual inicia el fenómeno de cristalización ( $T_x$ ), este fenómeno se encuentra representado por un único pico exotérmico ( $T_p$ ), el cual indica que las fases en las cuales está cristalizando la aleación vítrea

se presentan en forma simultánea. Adicionalmente la temperatura de *solidus* ( $T_m$ ) y la temperatura de *liquidus* ( $T_l$ ), que son las temperaturas que indican el inicio y el final de fenómeno de fusión de la aleación, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

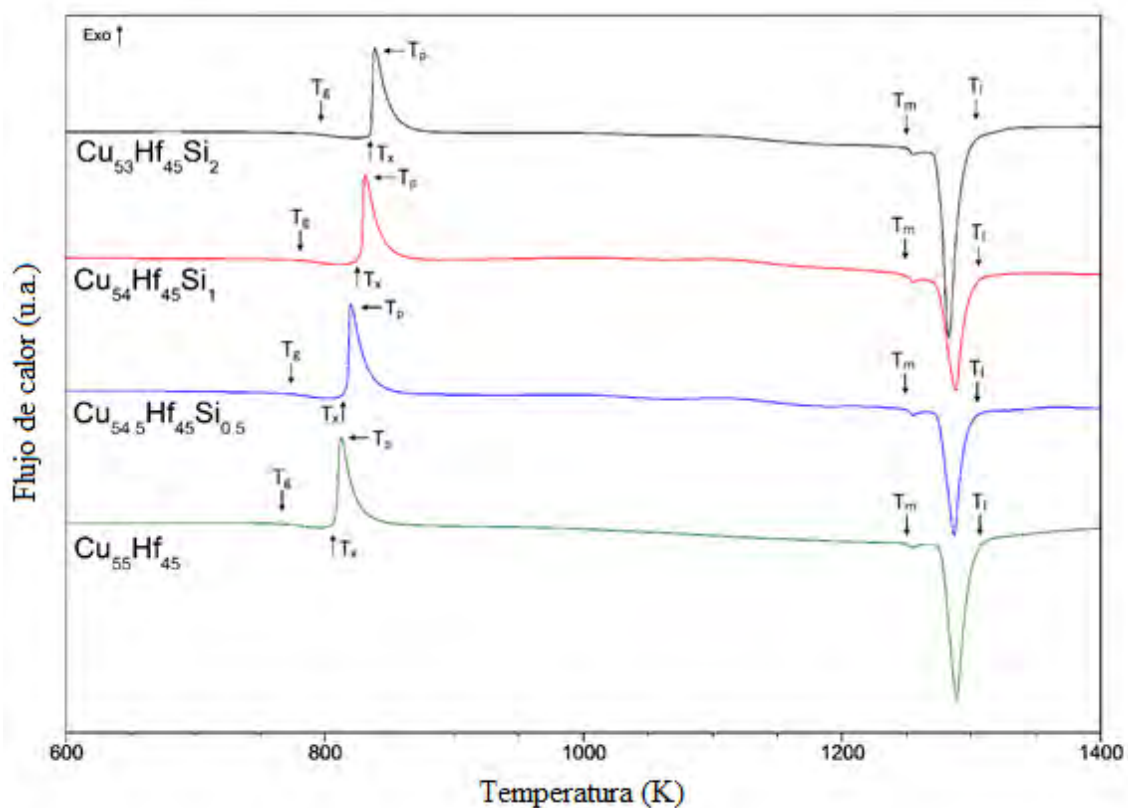


Figura 43. Termogramas obtenidos a 20 K/min de las aleaciones estudiadas

Tabla 6. Valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ,  $T_m$ ,  $T_l$  y  $\Delta T_x$  de la aleación  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$

	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_p$ (K)	$T_m$ (K)	$T_l$ (K)	$\Delta T_x$ (K)
$x = 0$	769	808	812	1250	1301	39
$x = 0.5$	772	816	821	1251	1299	44
$x = 1.0$	779	828	832	1250	1300	49
$x = 2.0$	783	835	848	1250	1300	52

En la Figura 44 se presenta una comparación entre los parámetros  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ ,  $T_1$  y  $\Delta T_x$  en función del % de Si. Como se observa, el agregar microadiciones de Si no modifica el modo en el que la aleación binaria cristaliza, dado que el fenómeno se sigue dando en una sola etapa (un pico exotérmico en el termograma, sin embargo, es posible que las microadiciones induzcan la formación de nuevas fases extras en el producto final de cristalización [58]).

Por otro lado, al agregar pequeñas cantidades de Si, la zona del líquido super-enfriado,  $\Delta T_x$  (que es una medida de la estabilidad térmica del vidrio que es definida como la resistencia que presentan los vidrios metálicos a la desvitricación en valores arriba de la temperatura de transición vítrea) aumenta de 39 hasta 58 K, para un % de Si de 0.0 a 2.0 %, respectivamente. Este comportamiento es similar al presentado en reportes previos para el sistema vítreo Cu-Hf-Ti donde para porcentajes de Si de 0.0, 0.5, 1.0 y 2.0 % los valores de  $\Delta T_x$  fueron 25, 34, 53 y 75 K, respectivamente [66, 92].

El comportamiento anterior se puede deber a que, con las microadiciones de Si, el estado vítreo se estabiliza y la difusión de los átomos de Si aumentan la dificultad del reordenamiento atómico debido a que, en la aleación, ya se encuentran tres tipos diferentes de átomos en lugar de dos [58]. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que el parámetro  $\Delta T_x$  no tiene correlación con la GFA, dado que los valores del diámetro crítico reportados previamente son 4 mm, 7 mm, 4 mm y 1 mm, para los porcentajes de Si de 0.0 %, 0.5%, 1.0 % y 2.0 %, respectivamente [66, 92].

Los parámetros  $T_g$  y  $T_x$  tienden a incrementarse a en función de la cantidad de Si: de 769 hasta 783 K para  $T_g$  y de 808 a 835 K para  $T_x$ , para las aleaciones Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> y Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>2</sub>, respectivamente. Por lo tanto, las microadiciones de Si desplazan los eventos de transición vítrea y cristalización a valores mayores de temperatura, ocasionando que la región del líquido super-enfriado sea mayor, debido a que las variaciones en los valores de  $T_x$  son mayores que las variaciones en el parámetro  $T_g$ . Los cambios en los valores del parámetro  $T_p$  se pueden explicar en términos de la formación de nuevas fases con la presencia de Si (manteniendo el mismo modo de cristalización) o también al hecho de que el Si se disuelve dentro de la fase cristalina y por lo tanto la precipitación se lleva a cabo a mayores

temperaturas ocasionando una dificultad en el reordenamiento de la estructura cristalina de la aleación. Finalmente, se puede observar que los valores  $T_m$  y  $T_l$  son prácticamente constantes, lo cual implica que las microadiciones de Si no afectan a estos parámetros.

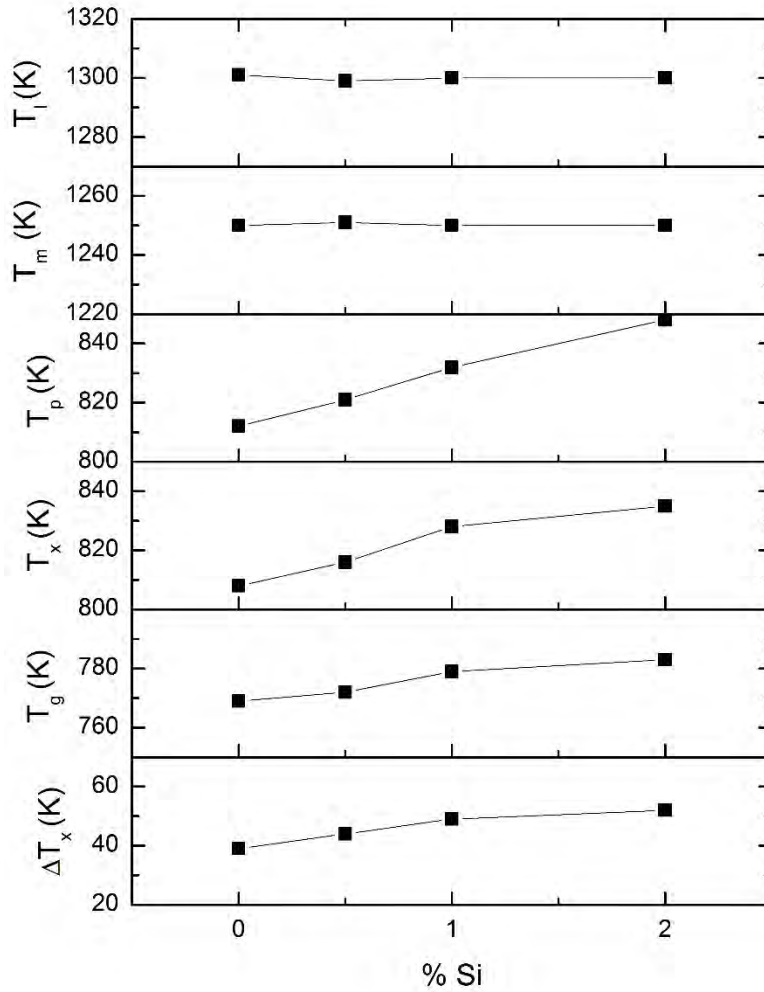


Figura 44. Comparación entre los parámetros  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ ,  $T_l$  y  $\Delta T_x$  como función del porcentaje de Si

En la Figura 45 se presentan los termogramas a las velocidades de calentamiento de 5, 10, 20, 30 y 40 K/min para las aleaciones vítreas para a)  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ , b)  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ , c)  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  y d)  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ . Se observa que todas las temperaturas características de los vidrios metálicos son desplazadas a valores más altos al incrementar la velocidad de calentamiento. Esto implica que los valores de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$  son dependientes de la velocidad



de calentamiento (demostrando su comportamiento cinético) [77, 78]. Por otro lado, los valores de  $T_x$  se desplazan a mayores temperaturas más fácilmente que los valores de  $T_g$ , esto es debido a que la cristalización involucra procesos de difusión en un intervalo más largo que la transición vítrea. Los valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  y  $\Delta T_x$  en función de la velocidad de calentamiento se presentan en la Tabla 7.

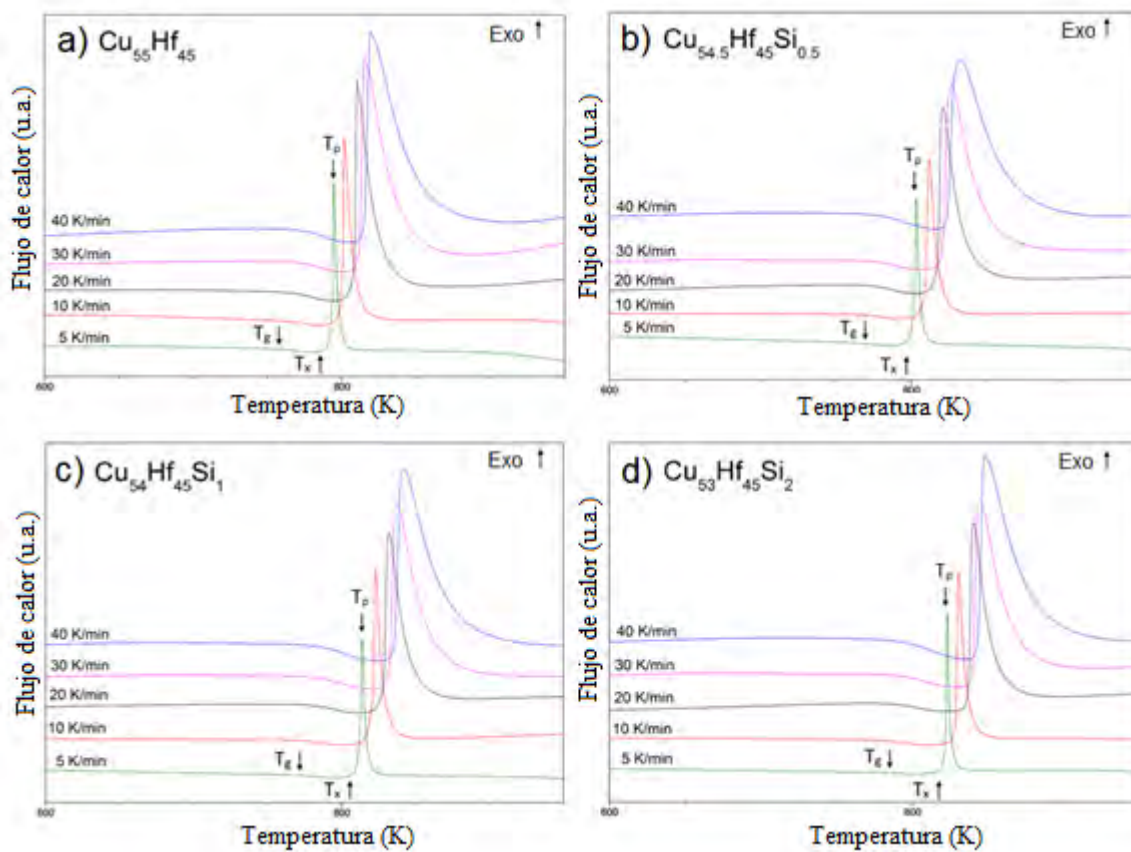


Figura 45. Termogramas a distintas velocidades de calentamiento para las aleaciones vítreas a)  $Cu_{55}Hf_{45}$ , b)  $Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$ , c)  $Cu_{54}Hf_{45}Si_1$  and d)  $Cu_{53}Hf_{45}Si_2$

Tabla 7. Valores de T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub>, T<sub>p</sub> y ΔT<sub>x</sub> de las aleaciones vítreas estudiadas en función de la velocidad de calentamiento

<b>Composición</b>	<b>Velocidad de calentamiento (K/min)</b>	<b>T<sub>g</sub> (K)</b>	<b>T<sub>x</sub> (K)</b>	<b>T<sub>p</sub> (K)</b>	<b>ΔT<sub>x</sub> (K)</b>
<b>Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub></b>	5	761	793	795	32
	10	765	800	803	35
	20	769	808	812	39
	30	773	813	817	40
	40	775	817	820	42
<b>Cu<sub>54.5</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>0.5</sub></b>	5	765	801	806	36
	10	768	808	814	40
	20	772	816	821	44
	30	775	820	826	45
	40	776	823	829	47
<b>Cu<sub>54</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>1</sub></b>	5	771	812	817	41
	10	774	821	825	47
	20	779	828	832	49
	30	781	832	837	51
	40	783	836	842	53
<b>Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>2</sub></b>	5	774	824	823	47
	10	779	828	831	49
	20	783	835	838	52
	30	785	841	844	56
	40	787	845	849	58

Para determinar los valores de las energías de activación correspondientes a los parámetros T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> y T<sub>p</sub> se utilizó el modelo de Kissinger [75]:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (17)$$

Donde:

- $\beta$  = velocidad de calentamiento
- R = constante de los gases ideales
- T = temperatura específica elegida ( $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$ )
- $E_a$  = energía de activación para la transición vítrea y el fenómeno de cristalización

Para obtener los valores de  $E_a$ , se considera un arreglo tipo Arrhenius graficando  $\ln(T^2/\beta)$  vs  $1000/T$  del cual obtenemos una línea recta de donde se obtiene el valor de  $E_a$  a partir del valor de la pendiente (Figura 46).

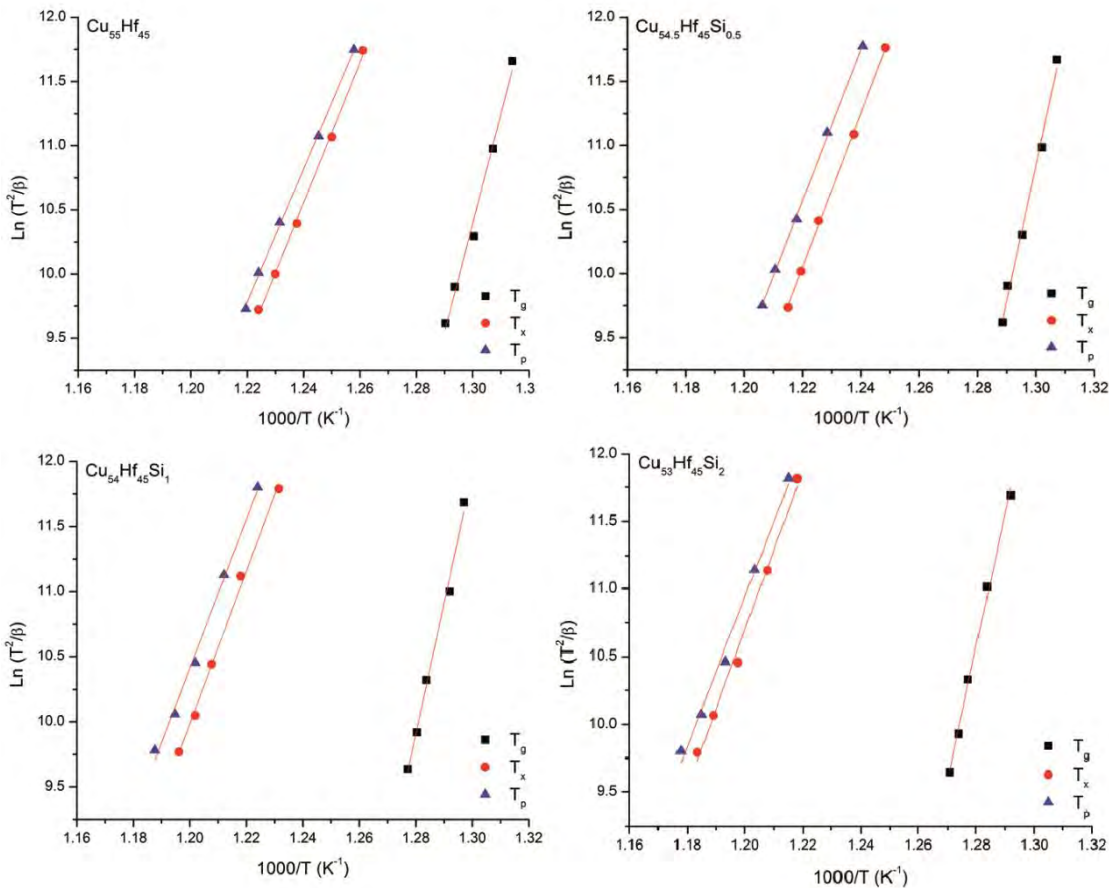


Figura 46. Gráficas JMA para las aleaciones vítreas  $Cu_{55}Hf_{45}$ ,  $Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$ ,  $Cu_{54}Hf_{45}Si_1$  and  $Cu_{53}Hf_{45}Si_2$

Los valores obtenidos de  $E_g$ ,  $E_x$  y  $E_p$  en función del porcentaje de Si se muestran en la Figura 47 y en la Tabla 8. En el caso de la aleación vítrea  $Cu_{55}Hf_{45}$ , los resultados de  $E_g$ ,

$E_x$  y  $E_p$  fueron 707.18 kJ/mol, 453 kJ/mol y 430.44 kJ/mol, respectivamente. Estos valores son muy similares a los estudiados en el capítulo anterior y que han sido reportados previamente [11]. El valor de  $E_g$  es mayor que los valores de  $E_x$  y  $E_p$ . Este comportamiento es el mismo en las cuatro composiciones estudiadas, indicando que la energía requerida para el proceso de cristalización es menor que el requerido para la transición vítrea, esto implica que el fenómeno de difusión atómica requiere mayores cantidades de energía en la transición vítrea. Por otro lado, la nucleación y el crecimiento de grano están relacionados con  $E_x$  y  $E_p$ , respectivamente [81], por lo tanto, romper la barrera energética para que se lleve a cabo el fenómeno de nucleación requiere mayores cantidades de energía que el crecimiento de grano.

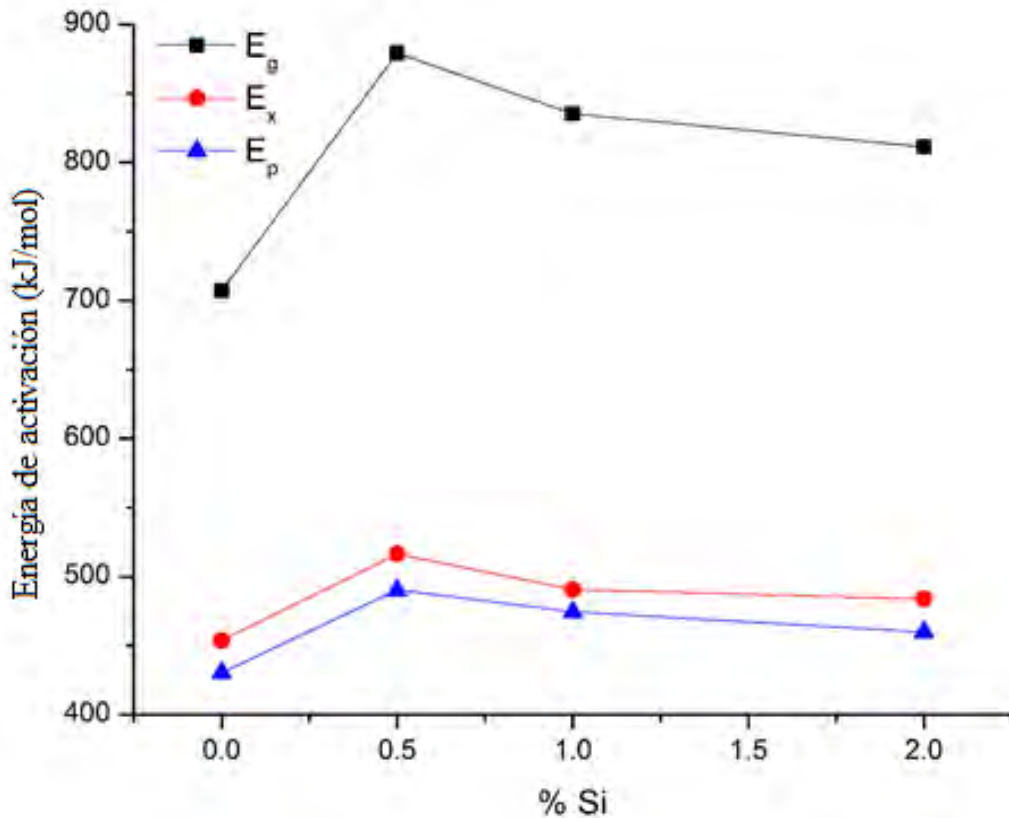


Figura 47. Valores obtenidos de  $E_g$ ,  $E_x$  y  $E_p$  en función del porcentaje de Si

Los valores de  $E_g$  en función del % de Si fueron 707.18, 879.2, 835.39 y 811.45 kJ/mol para 0.0 %, 0.5 %, 1.0 % y 2.0 % de Si, respectivamente. Se observa que el valor

máximo se encuentra al agregar un 0.5 % de Si y a continuación tiende a disminuir hasta una adición del 2 % de Si. El mismo comportamiento se presenta para E<sub>x</sub> y E<sub>p</sub>.

Dado que no se observa una correlación entre  $\Delta T_x$  y las energías de activación, el parámetro T<sub>rg</sub> (T<sub>rg</sub> = T<sub>g</sub>/T<sub>l</sub>) fue calculado. Al analizar la Tabla 8 se observa que tampoco se presenta una correlación entre este parámetro semi-empírico y la energía de activación. En estudios previos [66, 92] se intentó encontrar la explicación del aumento en los valores de  $d_c$  al agregar pequeñas cantidades de Si para una aleación vítrea Cu<sub>55</sub>Hf<sub>25</sub>Ti<sub>20</sub>, los resultados mostraron que se obtuvieron valores de  $d_c$  de 4 mm, 7 mm, 4 mm y 1 mm para las composiciones Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>Ti<sub>20</sub>, Cu<sub>54.5</sub>Hf<sub>45</sub>Ti<sub>20</sub>Si<sub>0.5</sub>, Cu<sub>54</sub>Hf<sub>45</sub>Ti<sub>20</sub>Si<sub>1</sub> and Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Ti<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>, respectivamente. Sin embargo, los valores de  $d_c$  obtenidos no tienen correlación con los parámetros “*post-mortem*” obtenidos del análisis térmico (como  $\Delta T_x$  and T<sub>rg</sub>), por lo tanto, estos parámetros no pueden tomarse como indicadores de la GFA de estos vidrios metálicos.

Comparando los efectos de las microadiciones de Si en la GFA de la aleación ternaria vítrea Cu<sub>55</sub>Hf<sub>25</sub>Ti<sub>20</sub> y las energías de activación para la aleación binaria vítrea Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> (para los porcentajes de Si de 0.0, 0.5, 1.0 y 2.0 %), se observa una buena correlación entre los valores de  $d_c$  y E<sub>g</sub>, E<sub>x</sub> y E<sub>p</sub> debido al hecho de que coinciden los valores máximos de  $d_c$  y las energías de activación con la adición de un 0.5 % de Si. Posteriormente estos valores tienden a decrecer hasta un 2.0 % de Si. Por lo tanto, las energías de activación posiblemente puedan ser usadas como un parámetro indicativo de la GFA para las aleaciones vítreas binarias Cu-Hf y ternarias Cu-Hf-Ti.

Tabla 8. Valores de energía de activación,  $\Delta T_x$  y  $d_c$  de las aleaciones vítreas estudiadas

% Si	E <sub>g</sub> (kJ/mol)	E <sub>x</sub> (kJ/mol)	E <sub>p</sub> (kJ/mol)	$\Delta_x$ (K)	T <sub>rg</sub>
0	707.18	453.70	430.44	39	0.591
0.5	879.20	516.41	490.22	44	0.594
1.0	835.39	490.50	474.65	49	0.599
2.0	811.45	483.90	459.88	52	0.602

En análisis isotérmico de la aleación  $Cu_{55}Hf_{45}$  con microadiciones de Si fue llevado a cabo en la zona del líquido super-enfriado ( $\Delta T_x$ ) a diferentes temperaturas de recocido. Todos los termogramas presentan un único pico exotérmico de cristalización a determinado tiempo de incubación,  $\tau$  (definido como el tiempo que transcurre entre el momento en que la muestra alcanza la temperatura de recocido seleccionada y el inicio de la cristalización). También se observa que la cristalización se da vía nucleación y crecimiento de grano, debido a que a mayores temperaturas de recocido, el tiempo de este proceso será menor [82], como se observa en la Figura 48.

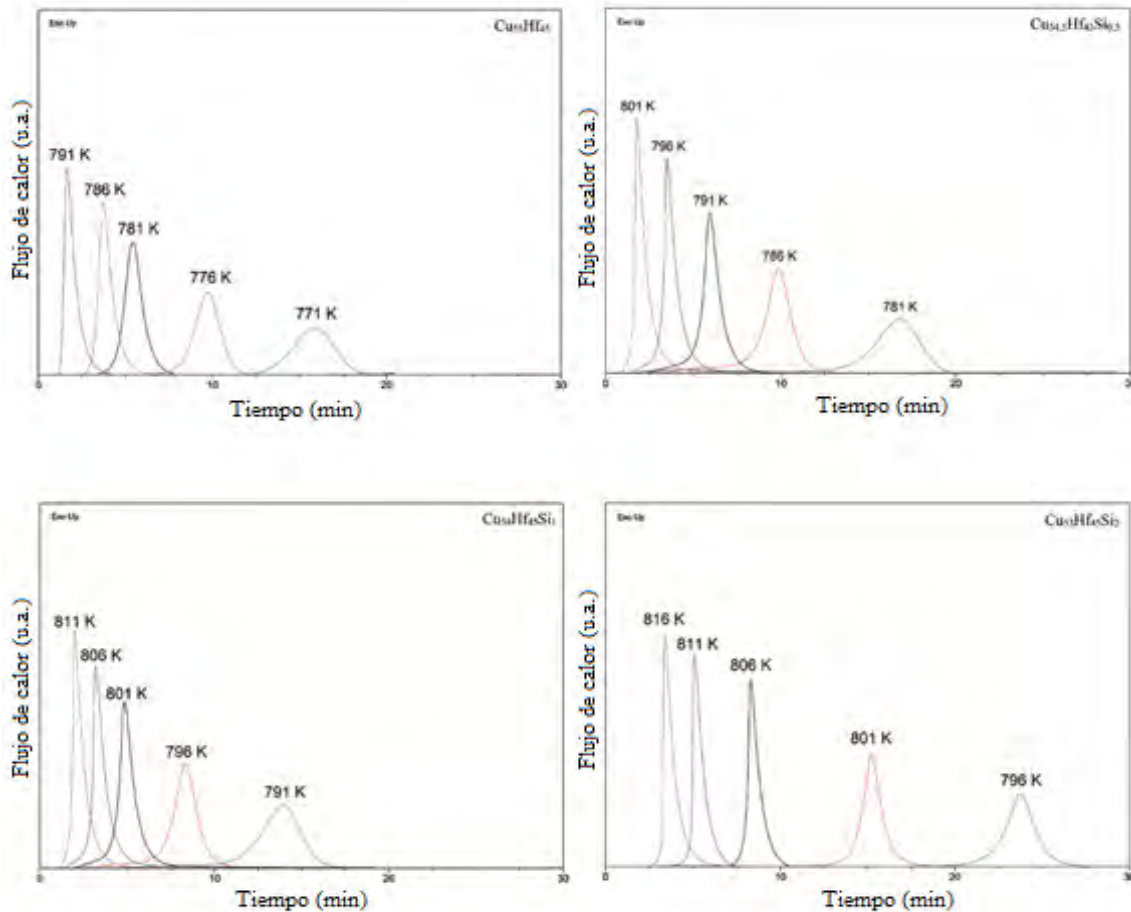


Figura 48. Termogramas de los vidrios metálicos estudiados mediante tratamiento isotérmico

Para obtener la fracción cristalizada en función del tiempo de recocido se utilizó la siguiente ecuación [83]:

$$\alpha(t) = \frac{A(t)}{A_{\infty}} \quad (18)$$

Donde:

- $A_{\infty}$  = El área total del pico exotérmico
- $A(t)$  = el área parcial del pico exotérmico entre el inicio de la cristalización y un tiempo elegido

Se observa en la Figura 49 que al incrementar la temperatura de recocido (entre  $T_g$  y  $T_x$ ) el proceso de cristalización es más rápido, esto se debe a que la movilidad atómica es mayor a elevadas temperaturas. Este comportamiento es el mismo en las cuatro composiciones estudiadas.

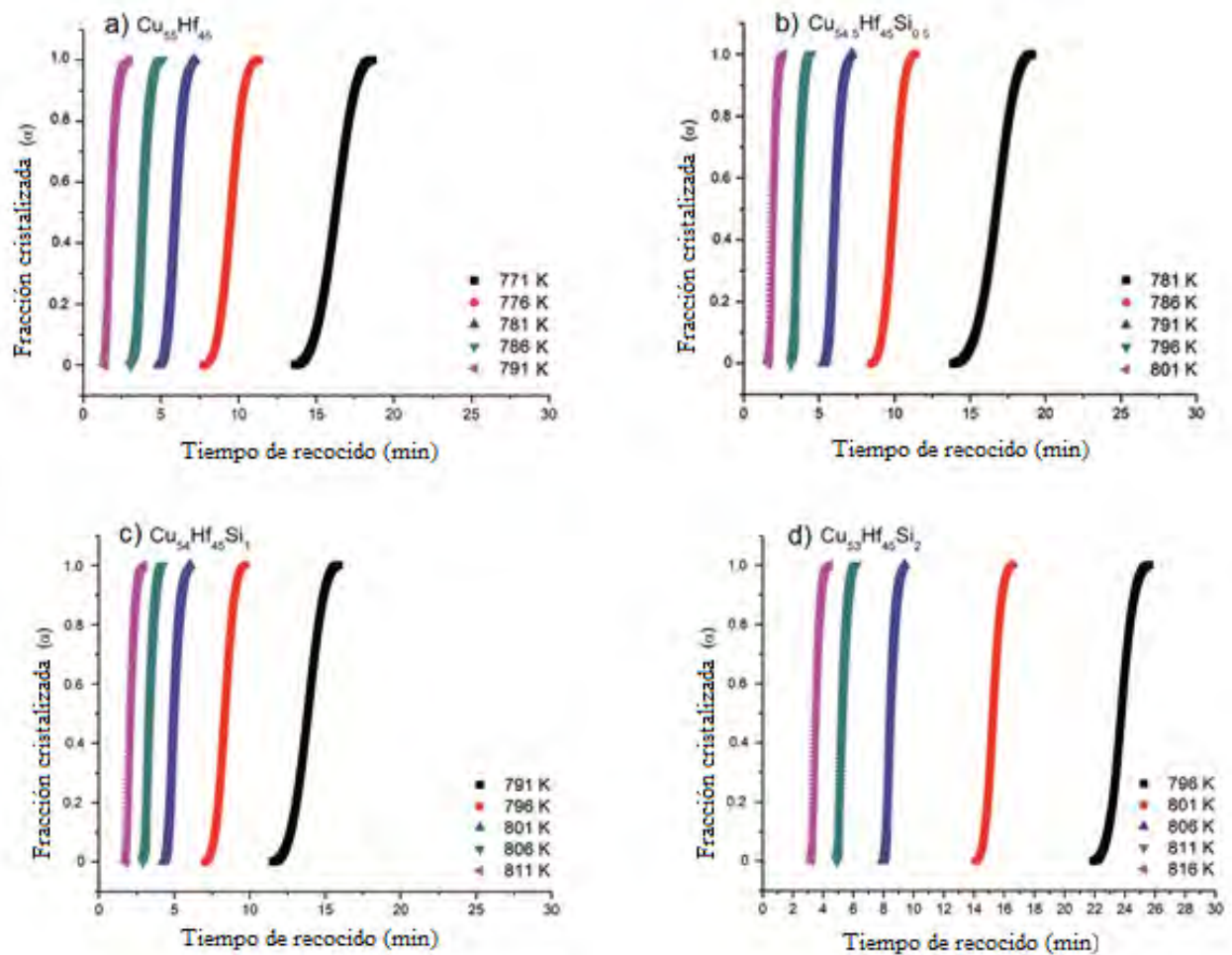


Figura 49. Relación entre la fracción cristalizada ( $\alpha$ ) y el tiempo de recocido a diferentes temperaturas de la vidrios metálicos estudiados.

Con el objetivo de estudiar la cinética de cristalización (bajo el modelo isotérmico) de la aleación  $Cu_{55-x}Hf_{45}Si_x$  (donde  $x = 0, 0.5, 1$  y  $2$ ), fue seleccionado el modelo de Johnson-Melh-Avrami [76]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{-[K(t - \tau)^n]\} \quad (19)$$

Donde:

- $n$  = exponente de Avrami, relacionado con las características de nucleación y crecimiento de grano durante la cristalización
- $K$  = constante de razón de reacción relacionada con la energía de activación del proceso
- $\tau$  = tiempo de incubación

Los valores de  $K$  y  $n$  pueden determinarse a partir de la relación [85]:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = n \ln K + n \ln(t - \tau) \quad (20)$$

Graficando  $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$  vs  $\ln(t - \tau)$  a diferentes temperaturas de recocido las curvas JMA pueden generarse y por lo tanto el valor del exponente  $n$  y la constante  $K$  pueden obtenerse de la pendiente y la ordenada al origen de las curvas, respectivamente. En la Figura 50 se presentan las fracciones cristalizadas en función del tiempo para valores de  $\alpha$  entre 0.1 y 0.9 a las temperaturas de recocido elegidas.



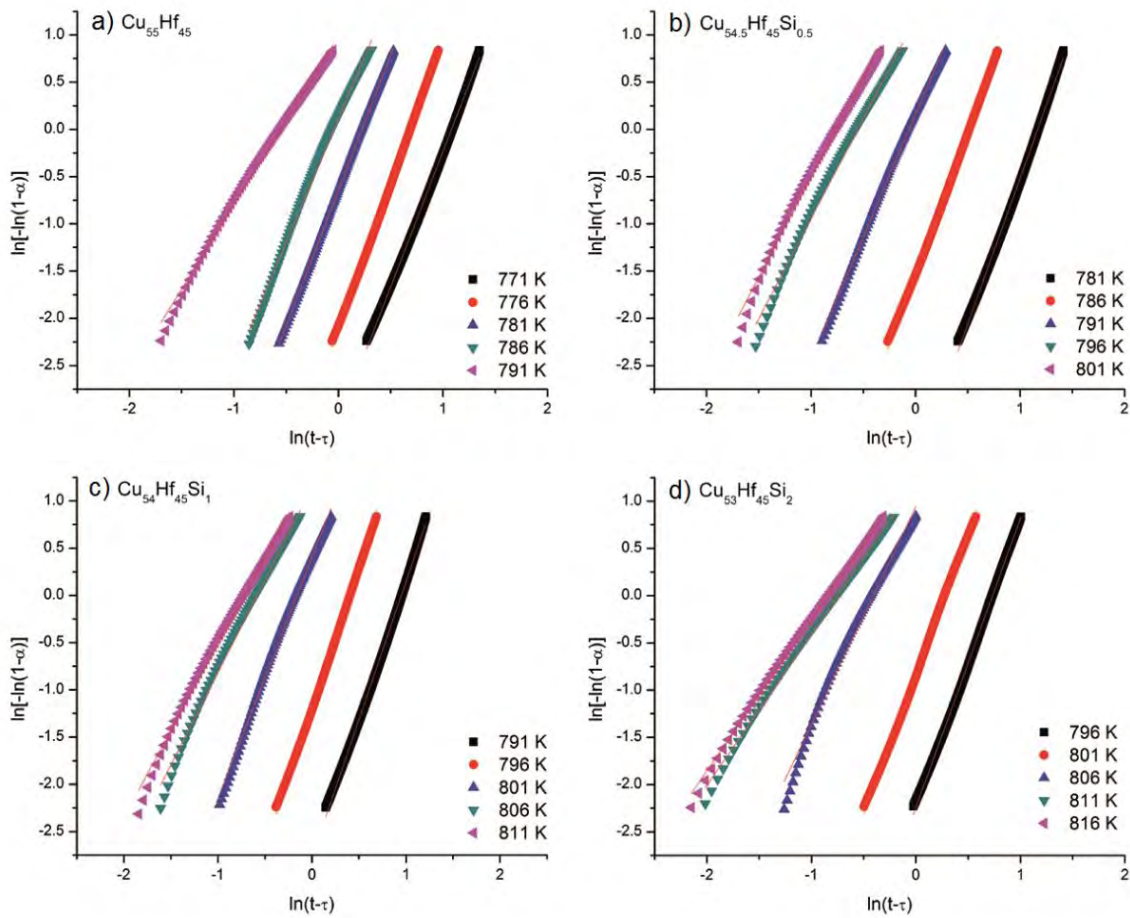


Figura 50. Curvas JMA de los vidrios metálicos estudiados

Los valores promedio de  $n$  fueron  $n=2.60$  para  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ ,  $n=2.58$  para  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ ,  $n=2.44$  para  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  y  $n=2.3$  para  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ . Se observa que al incrementarse el contenido de Si, el valor promedio de  $n$  tiende a disminuir. Estos resultados se presentan en la Tabla 9. Por otro lado, en las temperaturas más cercanas a  $T_g$ , los valores de  $n$  tienden a disminuir, esto se puede deber a que cerca de  $T_g$ , la difusión atómica es retardada, y por lo tanto, existe un impacto en la nucleación y crecimiento de grano (resultando en una caída de la razón de nucleación). Además, en las temperaturas cercanas a  $T_x$ , la movilidad atómica es más fácil, promoviendo un incremento en la razón de nucleación.

Tabla 9. Parámetros obtenidos mediante las curvas JMA de las aleaciones vítreas estudiadas

<b>Composición</b>	<b>Temperatura de recocido (K)</b>	<b>Tiempo de incubación, <math>\tau</math> (min)</b>	<b>Número de Avrami <math>n</math></b>	<b>Constante de reacción <math>K</math></b>
<b><math>Cu_{55}Hf_{45}</math></b>	771	13.77	2.84	0.33
	776	7.87	3.01	0.49
	781	4.92	2.82	0.79
	786	3.14	2.59	1.04
	791	1.42	1.72	1.77
<b><math>Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}</math></b>	781	13.88	3.07	0.31
	786	8.44	2.98	0.60
	791	5.24	2.6	1.06
	796	3.13	2.12	1.74
	801	1.6	2.09	2.14
<b><math>Cu_{54}Hf_{45}Si_1</math></b>	791	11.54	2.92	0.39
	796	7.02	2.94	0.666
	801	4.24	2.56	1.17
	806	2.9	1.96	1.79
	811	1.75	1.83	2.04
<b><math>Cu_{53}Hf_{45}Si_2</math></b>	796	21.91	3.06	0.48
	801	14.1	2.96	0.76
	806	7.91	2.31	1.51
	811	4.91	1.61	2.10
	816	3.22	1.59	2.32

Es conocido que los valores del número de Avrami,  $n$ , se encuentran relacionados a diferentes mecanismos de cristalización [86, 87]: un valor de  $n \approx 3$  ( $x = 0$  y  $0.5$ ) implica nucleación volumétrica y crecimiento de grano en dos dimensiones, con  $n \approx 2$  ( $x = 1.0$  y  $2.0$ ) existe nucleación en bulto y crecimiento de grano en una dimensión. Por lo tanto, las microadiciones de Si mayores al 0.5 %, en la aleación binaria  $Cu_{55}Hf_{45}$ , modifican el mecanismo de cristalización. Una posible explicación puede ser que al agregar Si a la

aleación, éste puede formar la fase HfSi<sub>2</sub>, debido a que el calor de mezcla entre el Hf y el Si es de -77 kJ/mol, mientras que el calor de mezcla entre el Cu y el Si es de -19 kJ/mol y por lo tanto es más fácil la formación de fases entre el Hf y el Si que entre el Cu y el Si.

La energía de activación local puede obtenerse mediante la ecuación de Arrhenius, para la cristalización isotérmica, usando la relación entre el tiempo requerido,  $t(\alpha)$ , para una fracción cristalizada dada,  $\alpha$ , y la temperatura de recocido [76]:

$$t(\alpha) = t_0 \exp \left[ \frac{E_c(x)}{RT} \right] \quad (21)$$

Donde:

- $t(\alpha)$  = tiempo requerido para obtener una fracción cristalizada determinada
- $E_c$  = energía de activación
- $T$  = temperatura
- $R$  = constante universal de los gases

Para obtener el valor de la energía de activación es necesario graficar el  $\ln[t(\alpha)]$  vs  $1000/T$ . En la Figura 51 se muestran las rectas aproximadas que se obtienen al ajustar los valores experimentales, mediante la ecuación de Arrhenius, como función de la fracción cristalizada (para valores de  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  y  $0.9$ ). Las energías de activación se obtienen de las pendientes de dichas curvas. Los valores promedio obtenidos de las energías de activación fueron 433 kJ/mol, 535 kJ/mol, 495 kJ/mol y 479 kJ/mol para las aleaciones vítreas Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>, Cu<sub>54.5</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>0.5</sub>, Cu<sub>54</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>1</sub> y Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>2</sub>, respectivamente. Estos valores son muy parecidos a los obtenidos mediante calentamiento continuo, implicando que la cristalización sigue un mecanismo de transformación de fases muy similar mediante ambos análisis [88].

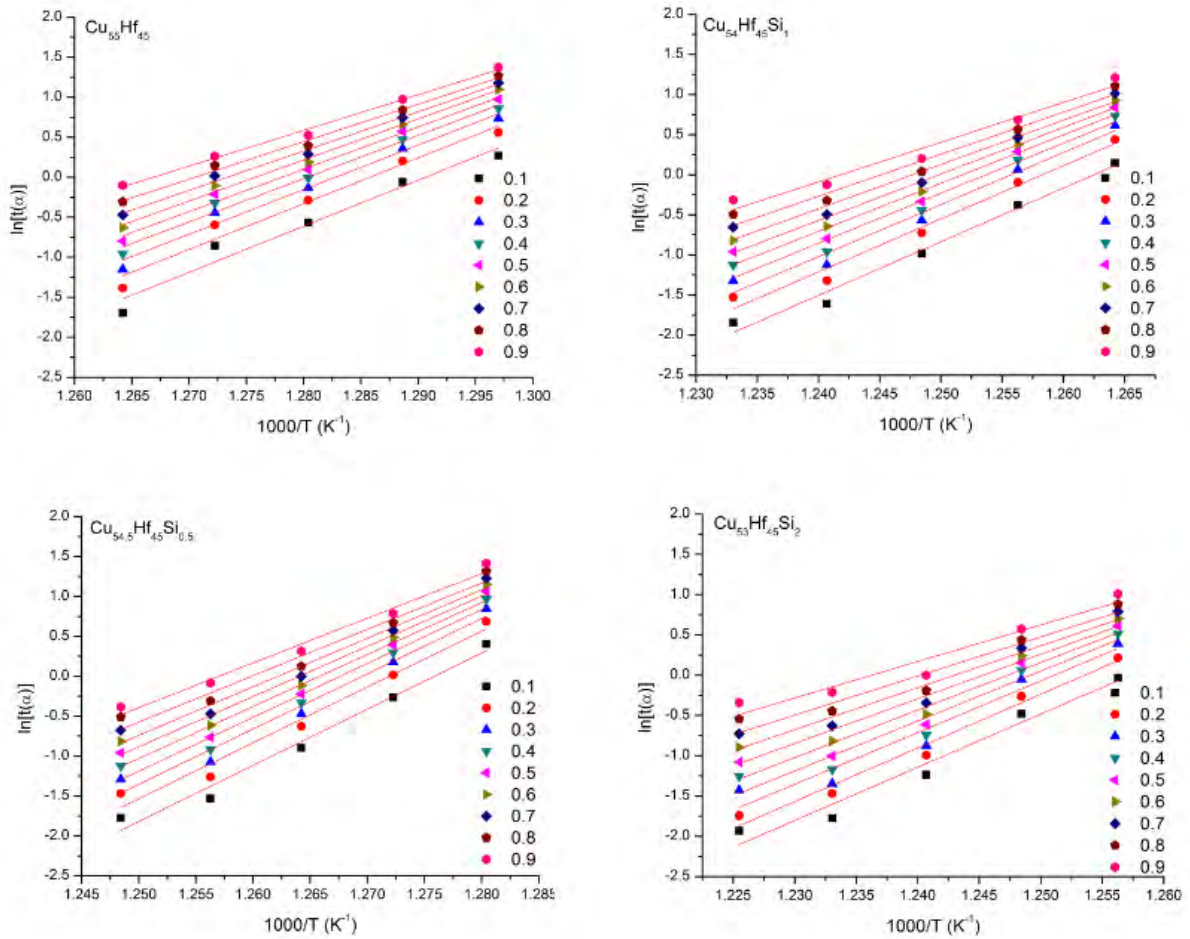


Figura 51. Determinación de la energía de activación como función de la fracción cristalizada de las aleaciones vítreas estudiadas

La energía de activación como función de la fracción cristalizada se presenta en la Figura 52. Para todas las composiciones estudiadas, la energía de activación local disminuye al aumentar la fracción cristalizada. Lo anterior se debe a que la energía de activación consiste de dos componentes principales: nucleación (relacionado con  $T_x$ ) y crecimiento de grano (relacionado con  $T_p$ ). Inicialmente, los valores de la energía de activación indican la presencia de una alta barrera energética. Conforme la cristalización progresa, la energía necesaria para la nucleación disminuye y por lo tanto el valor global de energía requerida es menor. Analizando la Figura 52 se observa que con un 0.5 % de Si, los valores son los más altos y tienden a disminuir hasta un 2.0 % de microadiciones de Si. Al considerar lo anterior, se

puede decir que el cálculo de la energía de activación puede ser un método para predecir la GFA de los vidrios metálicos base Cu.

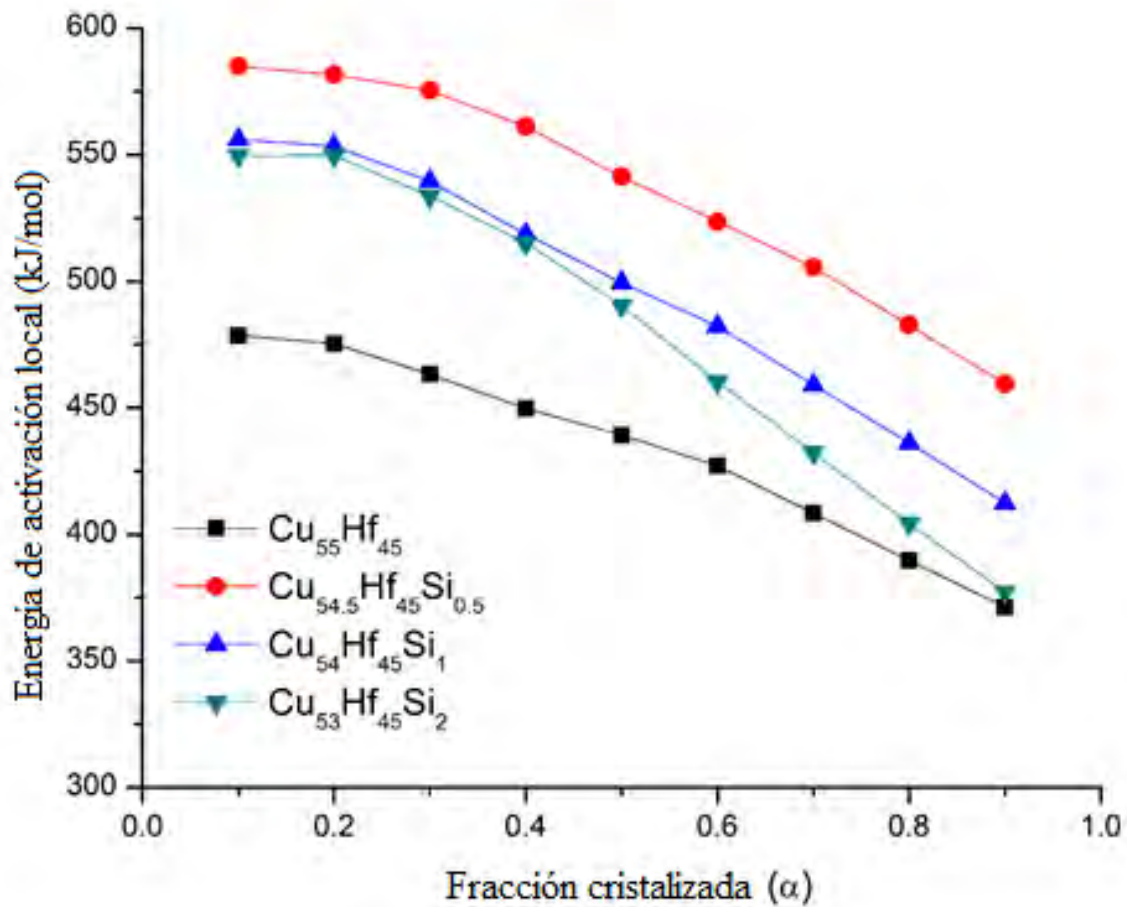


Figura 52. Energía de activación local como función del volumen cristalizado de las composiciones estudiadas

#### IV.4 Conclusiones

- En la aleación Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> los valores de energía de activación fueron  $E_g = 707.18$  kJ/mol,  $E_x = 453.70$  kJ/mol y  $E_p = 430.44$  kJ/mol. Estos valores son muy similares a los reportados en el Capítulo III, por lo tanto es posible asumir que el análisis se realizó en forma adecuada.
- En la aleación Cu<sub>54.5</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>0.5</sub> los valores de energía de activación fueron  $E_g = 897.20$  kJ/mol,  $E_x = 516.41$  kJ/mol y  $E_p = 490.22$  kJ/mol. Para la aleación Cu<sub>54</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>1</sub> los valores de energía de activación fueron  $E_g = 835.39$  kJ/mol,  $E_x = 490.50$  kJ/mol y  $E_p = 474.65$  kJ/mol. Para la aleación Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>2</sub> los valores de energía de activación fueron  $E_g = 811$  kJ/mol,  $E_x = 483$  kJ/mol y  $E_p = 459$  kJ/mol. Por lo tanto se puede concluir con las microadiciones de Si, los valores de la energía de activación tienden a disminuir.
- En condiciones isotérmicas, el valor promedio del número de Avrami fue de  $n = 2.60$ ,  $n = 2.58$ ,  $n = 2.44$  y  $n = 2.3$  para las composiciones Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>, Cu<sub>54.5</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>0.5</sub>, Cu<sub>54</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>1</sub> y Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>2</sub>, respectivamente. Esto indica que el mecanismo de cristalización se ve modificado al agregar cantidades mayores al 0.5 % at. de Si.
- La energía local de activación disminuye en función del aumento del fenómeno de cristalización. El cálculo de la energía de activación puede ser utilizado como un método para predecir la GFA de los vidrios metálicos base Cu, debido a que se presenta una correlación entre los valores del  $d_c$  (indicador de la GFA) y la energía de activación.

# CAPÍTULO V: EFECTO DEL Ti EN LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES VÍTREAS BASE Cu

## V.1 Introducción

En el caso particular de las aleaciones base Cu, han sido estudiadas distintas composiciones, tanto binarias como con tres o más elementos aleantes, para obtener la cinética de cristalización [9, 93-95], propiedades estructurales y térmicas [96], propiedades mecánicas [97-100] y la formación vítreas [7, 31, 101, 102] en busca de una posible explicación de la GFA de estas aleaciones [10]. Un estudio en particular, en relación con el efecto del Ti sobre la formación vítrea en el sistema  $\text{Cu}_x\text{Hf}_y\text{Ti}_z$ , donde  $x = (40-70)$ ,  $y = (5-30)$ ,  $z = (10-36)$  en % atómico [32], fue realizado considerando más de 60 composiciones diferentes. Los resultados mostraron valores de diámetro crítico,  $d_c = 0.1$  mm hasta 6 mm en el intervalo de composiciones de 54 - 57 % atómico de Cu, 24-27 % atómico de Hf y de 17 - 20 % atómico de Ti. En específico las composiciones  $\text{Cu}_{56}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{19}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{26}\text{Ti}_{19}$  presentaron valores de  $d_c$  mayores o iguales a 5 mm. Sin embargo, los valores de  $T_{rg} = T_g/T_l$  [4], la región del líquido super-enfriado,  $\Delta T_x = T_x - T_g$  [103] y el parámetro  $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$  [104] mostraron una pobre relación con la GFA en este sistema.

En el presente capítulo se seleccionaron tres composiciones reportadas previamente y cuyo diámetro crítico se conoce con el objetivo de analizar su cinética de cristalización. Las aleaciones elegidas y sus respectivos diámetros críticos fueron:  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  ( $d_c = 1, 2$  y  $3$  mm, respectivamente) [32]. El análisis térmico fue realizado mediante calorimetría diferencial de barrido, CDB, mediante calentamiento continuo para medir los distintos parámetros cinéticos. Los valores de energía de activación fueron obtenidos utilizando el modelo de Kissinger [75], Ozawa [105] y Boswell [106].

## V.2 Procedimiento experimental

Los lingotes para elaborar las aleaciones con las composiciones  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  (donde  $x = 10, 15$  y  $20$  % atómico) fueron obtenidos utilizando el proceso de fundición mediante el método de fundición por horno de arco eléctrico utilizando un Compact Arc Melter MAM-1 de Emund Bühler (Figura 21) dentro de una atmósfera controlada de Ar. La pureza de los elementos utilizados fue de 99.99 % para el Cu, 99.8 % para el Hf y 99.6 % para el Ti. Cada lingote fue fundido mínimo 5 veces para asegurar una buena homogeneidad química. La composiciones de las aleaciones representa los valores nominales debido a que la pérdida de peso durante el proceso de fundición fue  $< 0.1\%$ .

Una vez obtenidos los lingotes metálicos, se produjeron cintas metálicas vítreas por “melt-spinning” utilizando un equipo Melt Spinnner SC de Edmund Bühler (Figura 23) mediante los siguientes parámetros de operación utilizados en los Capítulos III y IV:

- Velocidad tangencial de la rueda de cobre de 25 m/s.
- Presión de inyección de 0.4 bar.
- Diámetro del orificio de inyección de 0.8 mm.
- Crisol de  $\text{SiO}_2$ .
- Distancia entre el crisol ya la rueda de cobre de 5 mm aproximadamente.

A continuación las cintas se cortaron en pequeñas tiras de aproximadamente 1 cm y se colocaron en un porta muestras de vidrio utilizando cinta doble cara (Figura 25). El análisis mediante difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo Diffractometer D5000 de SIEMENS (Figura 26). El análisis se realizó utilizando una lámpara de cobalto ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ).

El estudio de los parámetros cinéticos se realizó en un SDT Q600 de TA Instruments (Figura 28) en una atmósfera de Ar. El análisis se realizó de la siguiente forma:



- Calentamiento continuo: se utilizaron velocidades de calentamiento de 5, 10, 20, 30 y 40 K/min partiendo de temperatura ambiente hasta 973 K. Posteriormente las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente.

Finalmente, para determinar la cinética de cristalización y la energía de activación se utilizaron los modelos de Kissinger [75], Ozawa [105] y Boswell [106] con el objetivo de buscar una correlación entre la energía de activación y la GFA de las aleaciones propuestas.

### V.3 Resultados y discusión

Se observa en las cintas metálicas obtenidas mediante la técnica de “melt-spinning” (Figura 53) que presentan una cara brillante y una cara ligeramente más opaca, esto se debe a que la cara que está en contacto directo con el disco de cobre toma el acabado superficial de éste, mientras que la más opaca se encuentra en contacto con el aire. Adicionalmente se observó que las cintas obtenidas pueden doblarse hasta 180° sin presentar fractura, el cual es un comportamiento típico de los vidrios metálicos base Cu. Finalmente el espesor de las cintas producidas fue de aproximadamente 32  $\mu\text{m}$ .



Figura 53. Cintas metálicas vítreas obtenidas mediante la técnica de “melt-spinning”

En la Figura 54 se presentan los patrones de difracción de rayos-X obtenidos en las tres muestras vítreas. Como se observa, los tres patrones presentan una “colina difusa” en el intervalo de  $36^\circ$  a  $58^\circ$  en  $2\theta$  con ausencia de picos de cristalinidad, indicando una fase totalmente vítrea.

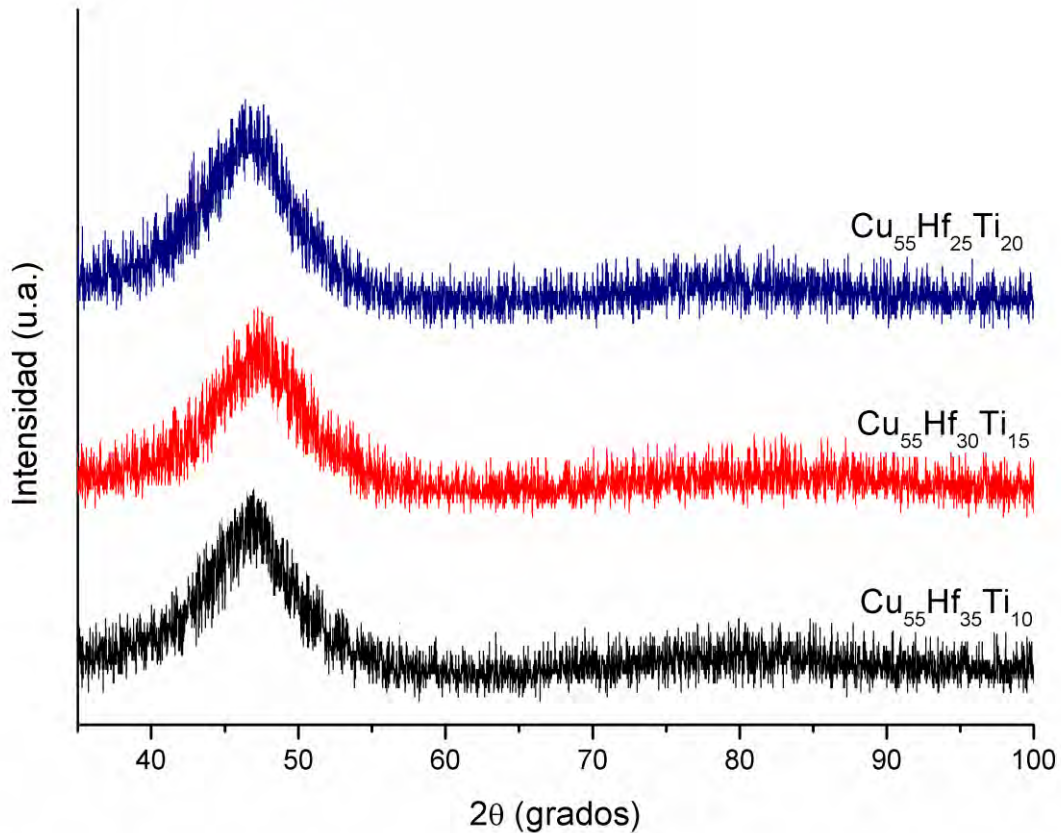


Figura 54. Patrones de difracción de rayos-X de las cintas obtenidas

En la Figura 55 se presentan los termogramas de las aleaciones  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  estudiadas mediante calentamiento continuo. Las velocidades de calentamiento elegidas fueron 5, 10, 20, 30 y 50 K/min. Como se observa, los valores de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$  se ven modificados hacia la derecha en función de la velocidad de calentamiento, demostrando su comportamiento cinético [78]. Adicionalmente los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10. Analizando los datos, y considerando los valores de  $d_c = 1, 2$  y  $4$  para las composiciones  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ , respectivamente [32], se observa que mediante el parámetro  $\Delta T_x$  no es posible explicar la GFA de las

aleaciones estudiadas, ya que cuando el valor de  $d_c$  es máximo,  $d_c = 4$  mm, el valor de  $\Delta T_x$  tiene un valor de 29 K, el cual es un valor intermedio entre 50 K y 27 K (para los valores de  $d_c = 1$  y 2 mm, respectivamente), mientras que la composición que presenta el mínimo valor de  $d_c$  (1 mm) le corresponde un valor de  $\Delta T_x = 50$  K.

Adicionalmente se observa en Figura 55 que al pasar de un 10 a un 15 % y un 20 % atómico de Ti, el mecanismo de cristalización pasa de realizarse en tres etapas a cuatro etapas, lo cual se observa en que después de la transición vítrea,  $T_g$ , se presentan 3 picos exotérmicos para la composición  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ , mientras que para las composiciones  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  se observan cuatro picos exotérmicos. Esto se debe posiblemente a que, con adiciones mayores al 15% de Ti, se presenta la formación de nuevas fases entre los elementos aleantes [32].

Tabla 10. Valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  y  $\Delta T_x$  de las aleaciones vítreas  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$

Composición	Velocidad de calentamiento (K/min)	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_p$ (K)	$\Delta T_x$ (K)
<b><math>\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}</math></b>	5	728	773	780	45
	10	735	783	791	48
	20	742	792	802	50
	30	746	800	808	54
	50	749	805	816	56
<b><math>\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}</math></b>	5	724	746	756	22
	10	730	756	766	26
	20	736	763	775	27
	30	742	771	781	29
	50	744	776	788	32
<b><math>\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}</math></b>	5	709	735	743	26
	10	715	743	752	28
	20	722	751	761	29
	30	725	757	767	32
	50	728	762	772	34

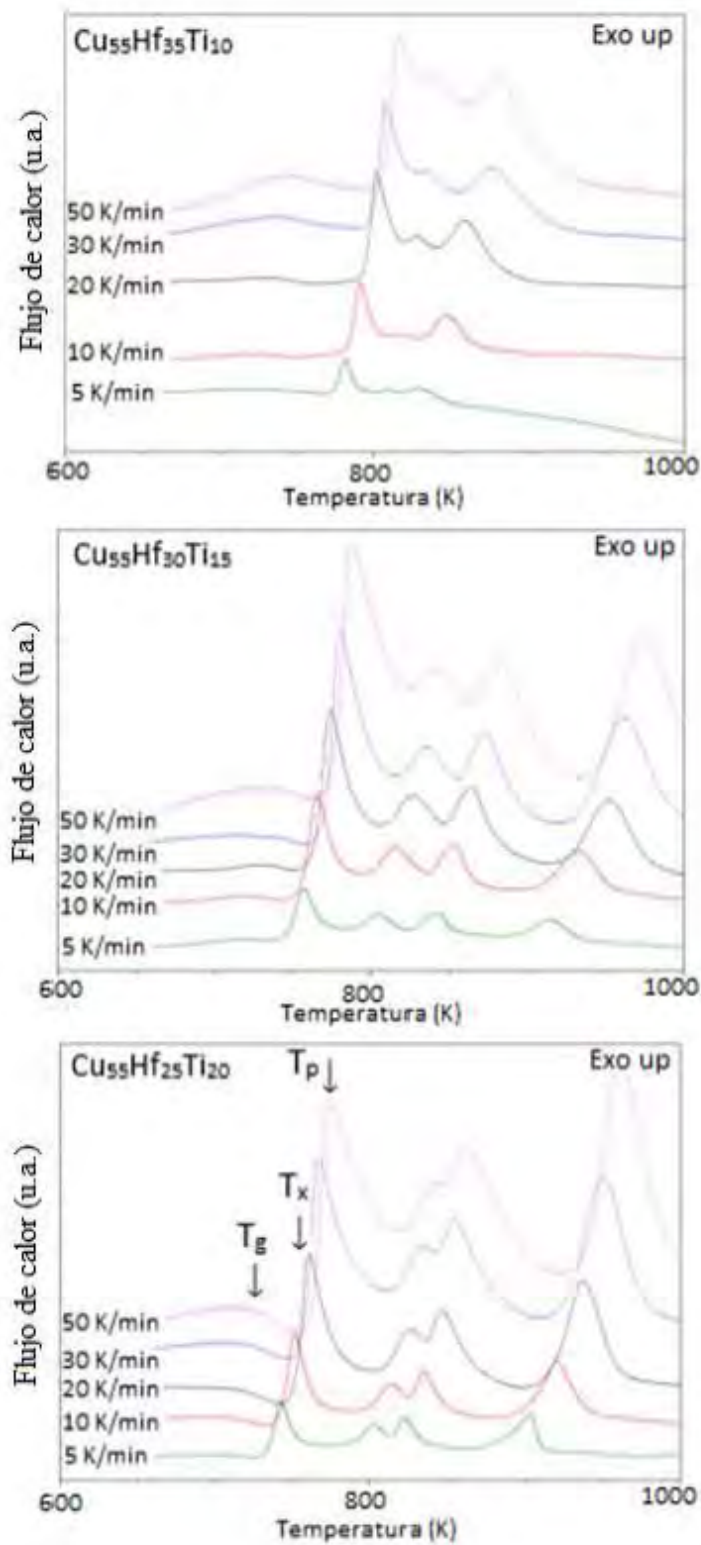


Figura 55. Termogramas de las tres aleaciones estudiadas

Para determinar los valores de las energías de activación correspondientes a los parámetros  $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$ , mediante calentamiento continuo, se utilizó el modelo de Kissinger, Ecuación 17 [75]:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (17)$$

Donde:

- $\beta$  = velocidad de calentamiento
- $R$  = constante de los gases ideales
- $T$  = temperatura específica elegida ( $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$ )
- $E_a$  = energía de activación para la transición vítrea y el fenómeno de cristalización

También fue utilizado el modelo de Ozawa, Ecuación 22 [105]:

$$\ln\left(\frac{1}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (22)$$

Y el modelo de Boswell, Ecuación 23 [106]:

$$\ln\left(\frac{T}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (23)$$

Para obtener los valores de  $E_a$ , en los tres modelos, se elaboran gráficas considerando un arreglo tipo Arrhenius, en el caso del modelo de Kissinger se debe graficar  $\ln(T^2/\beta)$  vs  $1000/T$  (Figura 56), para el modelo de Ozawa  $\ln(1/\beta)$  vs  $1000/T$  (Figura 57) y para el modelo de Boswell  $\ln(T/\beta)$  vs  $1000/T$  (Figura 58). A partir de los valores de pendiente, la energía de activación, bajo cada uno de los tres modelos, fue calculada.

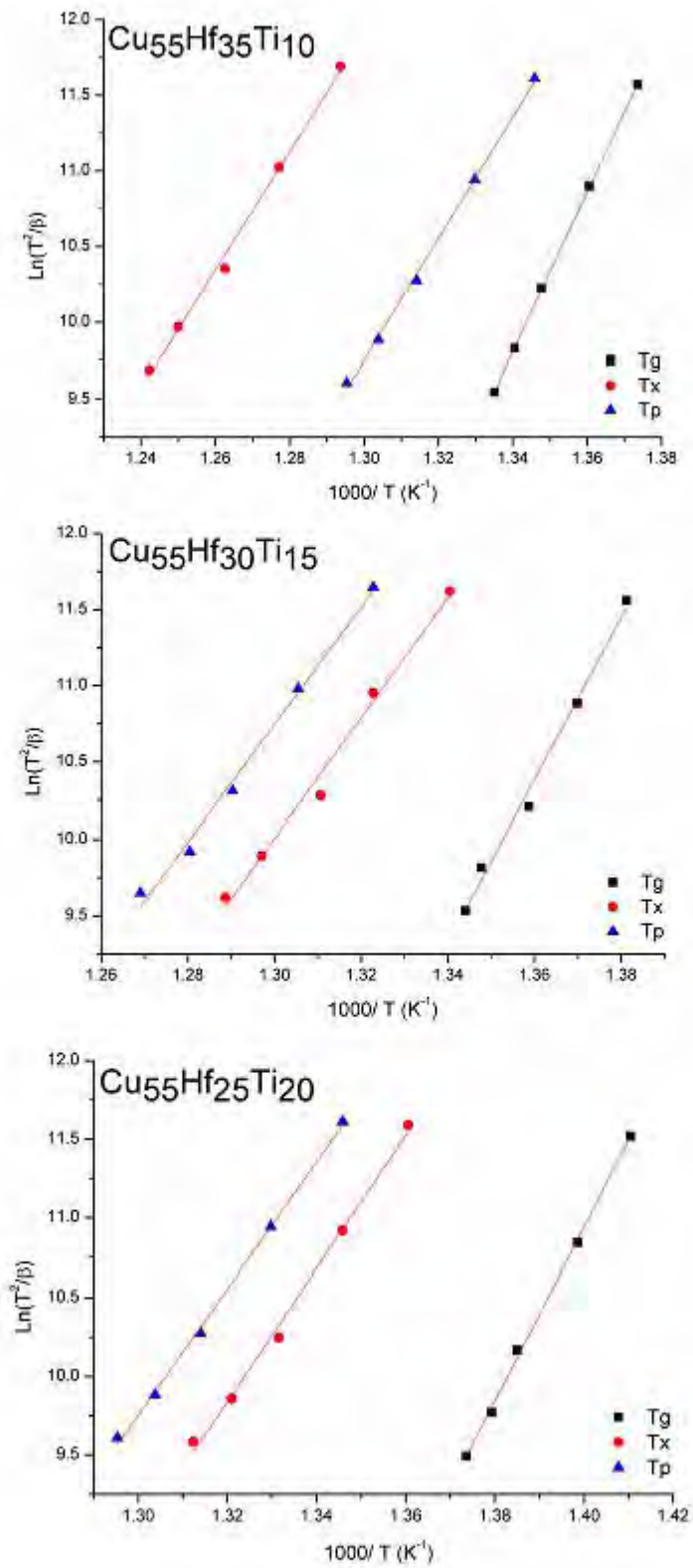


Figura 56. Gráficos de Kissinger de las aleaciones estudiadas

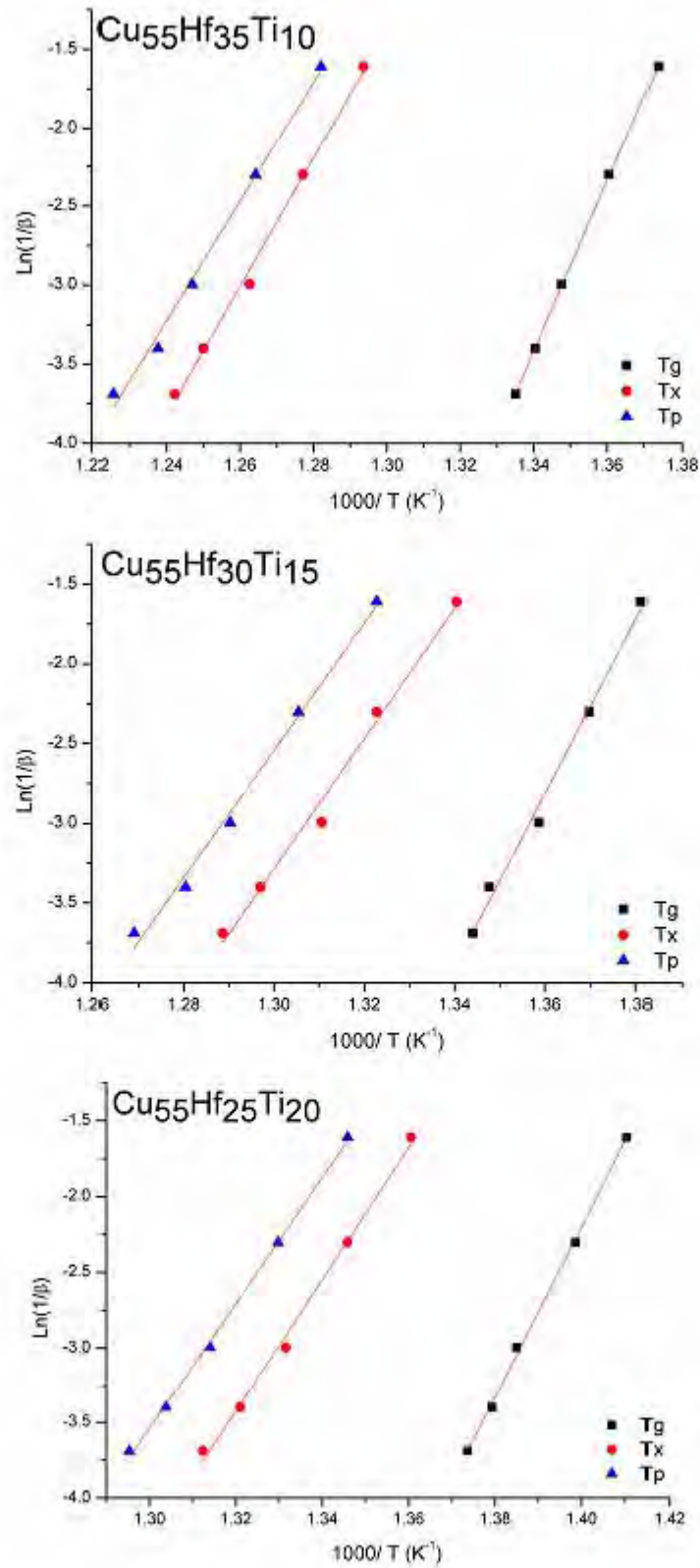


Figura 57. Gráficos de Ozawa de las aleaciones estudiadas

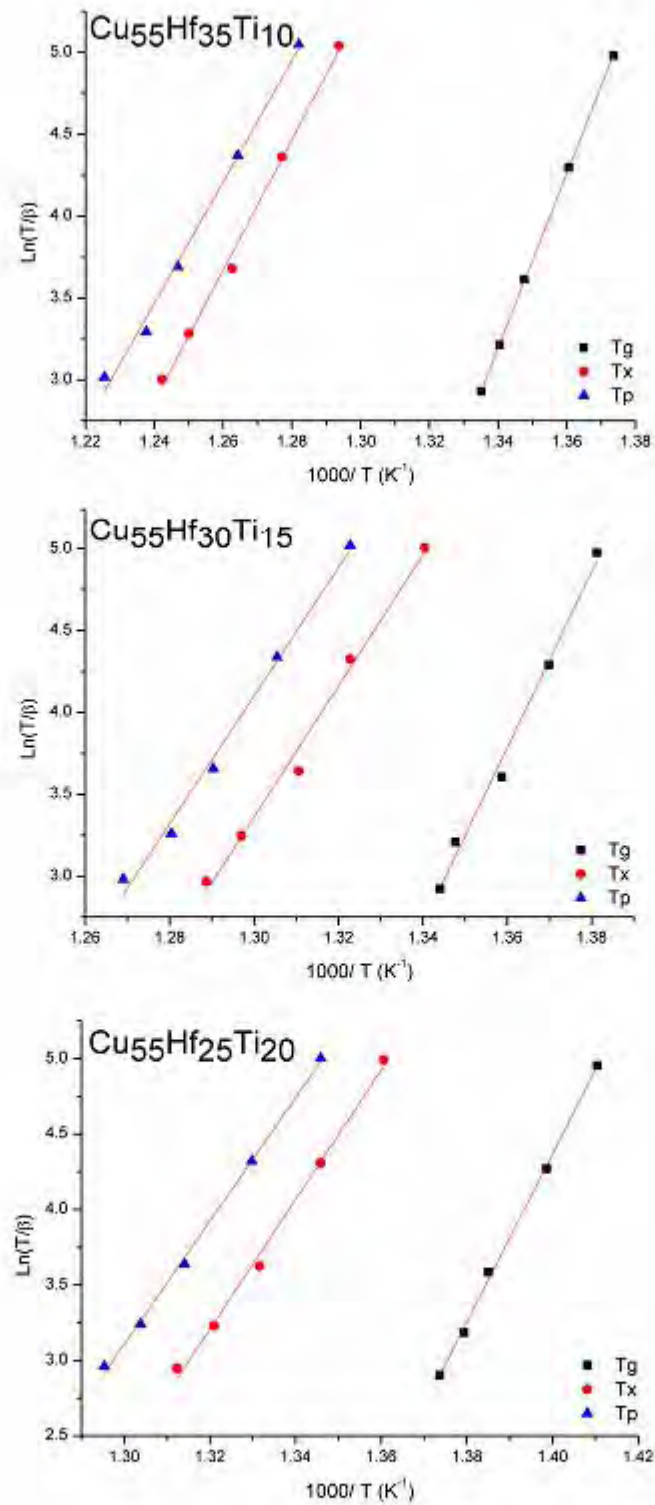


Figura 58. Gráficos de Boswell de las aleaciones estudiadas



En las Tabla 11 a 13 se presentan los valores obtenidos de energía de activación en función del porcentaje de Ti mediante los tres métodos utilizados. Como se observa, al incrementar el porcentaje de Ti los valores de energía de activación tienden a aumentar, lo cual se encuentra relacionado con el aumento en los valores del  $d_c$ .

Por otro lado, el que los valores de energía de activación aumenten al incrementarse el % de Ti, sugiere un incremento de la estabilidad térmica de las aleaciones, por lo tanto, la composición que tiene un 10 % de Ti, tendrá menor estabilidad térmica que la que tiene un 20 % de Ti, ya que la energía de activación, mediante el modelo de Kissinger, aumentó de un  $E_x = 325.14$  kJ/mol hasta un valor de  $E_x = 350.64$  kJ/mol (aplicable para los tres modelos establecidos). Lo anterior podría explicar la tendencia de la GFA en las aleaciones seleccionadas indicando una correlación entre la energía necesaria para que el fenómeno de cristalización se lleve a cabo y el  $d_c$ .

Tabla 11. Energía de activación mediante el método de Kissinger

<b>Kissinger</b>	<b>% atómico de Ti</b>	<b>Energía de activación (kJ/mol)</b>
<b>E<sub>g</sub></b>	10	437.42
	15	441.08
	20	456.79
<b>E<sub>x</sub></b>	10	325.14
	15	330.59
	20	350.64
<b>E<sub>p</sub></b>	10	301.11
	15	319.06
	20	333.15

Tabla 12. Energía de activación mediante el método de Ozawa

Ozawa	% atómico de Ti	Energía de activación (kJ/mol)
$E_g$	10	449.70
	15	453.29
	20	468.73
$E_x$	10	338.24
	15	343.24
	20	363.08
$E_p$	10	314.36
	15	331.89
	20	345.74

Tabla 13. Energía de activación mediante el método de Boswell

Boswell	% atómico de Ti	Energía de activación (kJ/mol)
$E_g$	10	443.56
	15	447.18
	20	462.76
$E_x$	10	331.68
	15	336.91
	20	356.86
$E_p$	10	307.73
	15	325.48
	20	339.38

Considerando que la cristalización de un sólido vítreo es un proceso complejo que involucra simultáneamente la nucleación y crecimiento de grano, generalmente se asume que los valores de  $E_x$  están asociados a la cristalización y los valores de  $E_p$  se encuentran

asociados a el fenómeno de crecimiento de grano [81]. En los resultados obtenidos los valores de  $E_x$  son mayores a los valores de  $E_p$ , con base en esto, se puede concluir que el proceso de nucleación es más difícil de realizarse que el proceso de crecimiento de grano. El comportamiento anterior también se presenta en el sistema binario Cu-Hf en la composición  $Cu_{55}Hf_{45}$  [11], sin embargo no en todos los casos se presenta, ya que en ocasiones el valor obtenido de  $E_x$  puede ser menor al de  $E_p$ , indicando que en este caso es más fácil de llevarse a cabo el proceso de nucleación que el fenómeno de crecimiento de grano [30].

## V.4 Conclusiones

- Los valores de  $\Delta T_x$  obtenidos no se pueden utilizar para dar una explicación del porqué de la GFA de las aleaciones  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  debido a que no se presenta una correlación entre  $\Delta T_x$  y el  $d_c$ . Por lo tanto, es necesario plantear nuevas metodologías o parámetros que describan la GFA de los vidrios metálicos.
- La adición de Ti en cantidades de 15 % y 20 % atómico modificó el mecanismo de cristalización de tres a cuatro etapas, reflejado en los termogramas obtenidos. Sin embargo, es necesario un análisis posterior para identificar las fases que se forman.
- Los valores obtenidos de la cinética de cristalización mediante los modelos de Kissinger, Ozawa y Boswell se indican un incremento en función del porcentaje de Ti de las aleaciones estudiadas. Indicando que la estabilidad de la aleación aumenta en función del porcentaje de Ti.
- El cálculo de la energía de activación puede ser usado como un parámetro para predecir y explicar la GFA de las aleaciones vítreas base Cu. Esto se debe a que mientras más energía se requiere para cristalizar una aleación, mayor valor de  $d_c$  presenta.

# CAPÍTULO VI: FORMACIÓN VÍTREA DE ALGUNAS ALEACIONES BASE Cu USANDO EL MÉTODO DE LA “MATRIZ NULA”

## VI.1 Introducción

En años recientes, las investigaciones en la formación vítrea se han centrado en determinar la GFA de vidrios metálicos base Cu y base Zr, debido a que éstos presentan altos valores de diámetro crítico,  $d_c$ . La habilidad para formar vidrios metálicos de las series binarias  $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$  (donde  $x = 50, 45, 40, 35, 34$  y  $24$  % at.) ha sido investigada y el valor máximo real obtenido de  $d_c$  fue de 1 mm para la composición  $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$  [31]. Además, en el caso del sistema vítreo ternario Cu-Hf-Ti, un exhaustivo estudio fue llevado a cabo y los resultados mostraron que el más alto valor de  $d_c$  obtenido fue de 5 mm para las composiciones  $\text{Cu}_{56}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{19}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{26}\text{Ti}_{19}$  [32]. Adicionalmente, la formación vítrea y las propiedades mecánicas en los sistemas Cu-Zr-Hf-Ti y Cu-Hf-Ti (para ciertas composiciones) han sido estudiadas y reportadas [107, 108]. Por otro lado, el sistema Cu-Zr fue analizado en el intervalo de composiciones  $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$  (donde  $x = 34, 36, 38$  y  $40$ ) y se concluyó que la GFA es fuertemente dependiente de la composición que se utilice en la aleación a vitrificar [101]. Ciertamente existe un intervalo de composiciones, en el sistema Cu-Hf-Ti, en el cual los vidrios metálicos en bulto (BMG) pueden ser producidos, y por lo tanto, es muy importante proponer un método para predecir la formación de los BMG para facilitar el estudio de estos materiales.

Distintos parámetros térmicos han sido propuestos para determinar el origen de la GFA como la temperatura de transición vítrea reducida,  $T_{rg} = T_g/T_l$  [4], la región del líquido super-enfriado,  $\Delta T_x = T_x - T_g$  [103] y los parámetros  $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$  [104],  $\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_l$  [109] y  $\beta = (T_x * T_g)/(T_l - T_x)^2$  [110]. Sin embargo, a pesar de que estos parámetros funcionan relativamente bien para predecir la GFA en algunas aleaciones, presentan importantes limitaciones que hacen imposible su aplicación en cualquier sistema en el que se quiera

obtener una aleación vítrea. Adicionalmente algunos parámetros estructurales y criterios topológicos han sido utilizados para explicar la alta GFA de algunas aleaciones formadoras de vidrios metálicos. Egami y Waseda propusieron el criterio de la deformación atómica para predecir la GFA en sistemas binarios [21] y Miracle propuso otro criterio topológico que considera únicamente la geometría de un sistema de esferas compactas de diferentes diámetros para predecir la mejor composición en un sistema para formar vidrios metálicos [26, 57].

La técnica de difracción de neutrones es un método muy preciso para analizar la estructura de diferentes materiales, esto es debido a que el neutrón es una partícula que no tiene carga y por lo tanto puede penetrar profundamente en los materiales sólidos. Los neutrones no interactúan con las fuerzas electrostáticas de los átomos y sus electrones, además, la absorción de los neutrones por la materia es muy pequeña, permitiendo que un gran volumen de muestras sean estudiadas [111]. En algunos casos la longitud de dispersión coherente de las aleaciones se puede minimizar usando dos elementos que tengan longitudes de dispersión coherentes de signos opuestos. Estas aleaciones reciben el nombre de aleaciones de matriz nula [112]. Las longitudes de dispersión del Ti y del Zr son -3.44 fm y 7.16 fm, respectivamente [113], por lo tanto, la aleación de matriz nula puede encontrarse en la composición  $Ti_{2.08}Zr_1$ .

En el presente capítulo el método de la matriz nula fue utilizado para proponer nuevas aleaciones vítreas ternarias y cuaternarias utilizando la razón  $Ti/Zr = 2.08$ . Para caracterizar las aleaciones se utilizaron las técnicas de difracción de rayos-X y difracción de neutrones para demostrar la estructura vítrea y obtener el diámetro crítico,  $d_c$ , de las composiciones calculadas. Los parámetros térmicos fueron obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido y el porcentaje de empaquetamiento efectivo fue determinado mediante un modelo topológico modificado [26] con el objetivo de explicar la GFA de las aleaciones propuestas.

## VI.2 Procedimiento experimental

Las composiciones de las aleaciones propuestas fueron calculadas manteniendo la razón de Ti/Zr = 2.08, como se observa en la Tabla 14:

Tabla 14. Composición de las aleaciones estudiadas

Muestra	Composición	Cu (% at.)	Hf (% at.)	Zr (% at.)	Ti (% at.)	Razón de Ti / Zr
M1	$Cu_{55}Zr_{14.6}Ti_{30.4}$	55	0	14.6	30.4	30.4/14.6
M2	$Cu_{61.48}Hf_{18.52}Zr_{6.48}Ti_{13.52}$	61.48	18.52	6.48	13.52	13.52/6.48
M3	$Cu_{58.1}Hf_{16.9}Zr_{8.1}Ti_{16.9}$	58.1	16.9	8.1	16.9	16.9/8.1
M4	$Cu_{52.46}Hf_{14.2}Zr_{10.8}Ti_{22.54}$	52.46	14.2	10.8	22.54	22.54/10.8

Los lingotes fueron preparados utilizando un Compact Arc Melter MAM-1 de Emund Bühler (Figura 21) en una atmósfera de Ar. La pureza de los elementos utilizados fue de 99.99 % para el Cu, 99.8 % para el Hf y 99.6 % para el Ti y 99.2 % para el Zr. La composición de las aleaciones representa los valores nominales debido a que la pérdida de peso durante el proceso de fundición fue < 0.1 %. Cada lingote fue fundido mínimo 5 veces para asegurar una buena homogeneidad química.

Los conos metálicos fueron fabricados mediante succión en molde de cobre, en atmósfera de Ar, variando el diámetro de 1 a 8 mm. Una vez obtenidos los lingotes, las cintas metálicas vítreas fueron producidas mediante la técnica de “melt-spinning” utilizando un equipo Melt Spinner SC de Edmund Bühler (Figura 23) utilizando los siguientes parámetros de operación:

- Velocidad tangencial de la rueda de cobre de 25 m/s.
- Presión de inyección de 0.4 bar.
- Diámetro del orificio de inyección de 0.8 mm.
- Crisol de SiO<sub>2</sub>.

- Distancia entre el crisol y la rueda de cobre de 5 mm aproximadamente.

El  $d_c$  de las aleaciones fue determinado mediante difracción de neutrones a 298 K utilizando el equipo D4C ubicado en Grenoble, Francia, utilizando una longitud de onda  $\approx 0.7$  Å. Adicionalmente se realizaron pruebas de difracción de rayos-X en un equipo Diffractometer D5000 de SIEMENS utilizando una lámpara de cobalto ( $\lambda = 1.78897$  Å) (Figura 26). Los valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ,  $T_m$  y  $T_l$  fueron determinados mediante calorimetría diferencial de barrido utilizando el equipo SDT Q600 de TA instruments (Figura 28) en una atmósfera de Ar a 20 K/min utilizando crisoles de alúmina.

### VI.3 Resultados y discusión

La composición de la aleación ternaria Cu-Zr-Ti propuesta tiene aproximadamente la misma composición de la aleación ternaria Cu-Hf-Ti reportada en la literatura [32]. Esto es debido a que los parámetros de red del Hf y el Zr son aproximadamente los mismos:  $a_0 = 3.1946$  Å,  $b_0 = 5.0511$  Å and  $c_0 = 1.5811$  Å para el Hf y  $a_0 = 3.2312$  Å,  $b_0 = 5.1477$  Å y  $c_0 = 1.5931$  Å en el caso del Zr [114]. Lo anterior resulta en un reemplazo casi totalmente isomorfo entre el Hf y el Zr.

Como se mencionó en la sección experimental, las aleaciones ternarias y cuaternarias fueron seleccionadas siguiendo el criterio de la matriz nula, considerando que resulta  $\langle b \rangle = 0$  o “zero scattering” en la composición  $Ti_{2.08}Zr_1$ . Con base en lo anterior, y de acuerdo a aleaciones previamente reportadas que presentan una buena GFA [31], la composición ternaria calculada (considerando un 55 % at. de Cu) fue  $Cu_{55}Zr_{14.6}Ti_{30.4}$ . El mismo procedimiento fue utilizado para las tres composiciones cuaternarias elegidas. En la Figura 59 se presentan los patrones de difracción de neutrones (hasta un diámetro de 3 mm) de las aleaciones  $Cu_{55}Zr_{14.6}Ti_{30.4}$ ,  $Cu_{61.48}Hf_{18.52}Zr_{6.48}Ti_{13.52}$ ,  $Cu_{58.1}Hf_{16.9}Zr_{8.1}Ti_{16.9}$  y  $Cu_{52.46}Hf_{14.2}Zr_{10.8}Ti_{22.54}$ . Las cuatro aleaciones muestran las características comúnmente observadas en la mayoría de los vidrios metálicos: un primer pico más alto que los demás, seguido de un segundo pico que tiene una especie de “hombro” a un lado y finalmente la



presencia de oscilaciones muy notorias hacia el valor de  $Q_{\max}$ . Con esto se puede concluir que las cuatro aleaciones propuestas y analizadas mediante difracción de neutrones tienen un valor de  $d_c \geq 2$  mm.

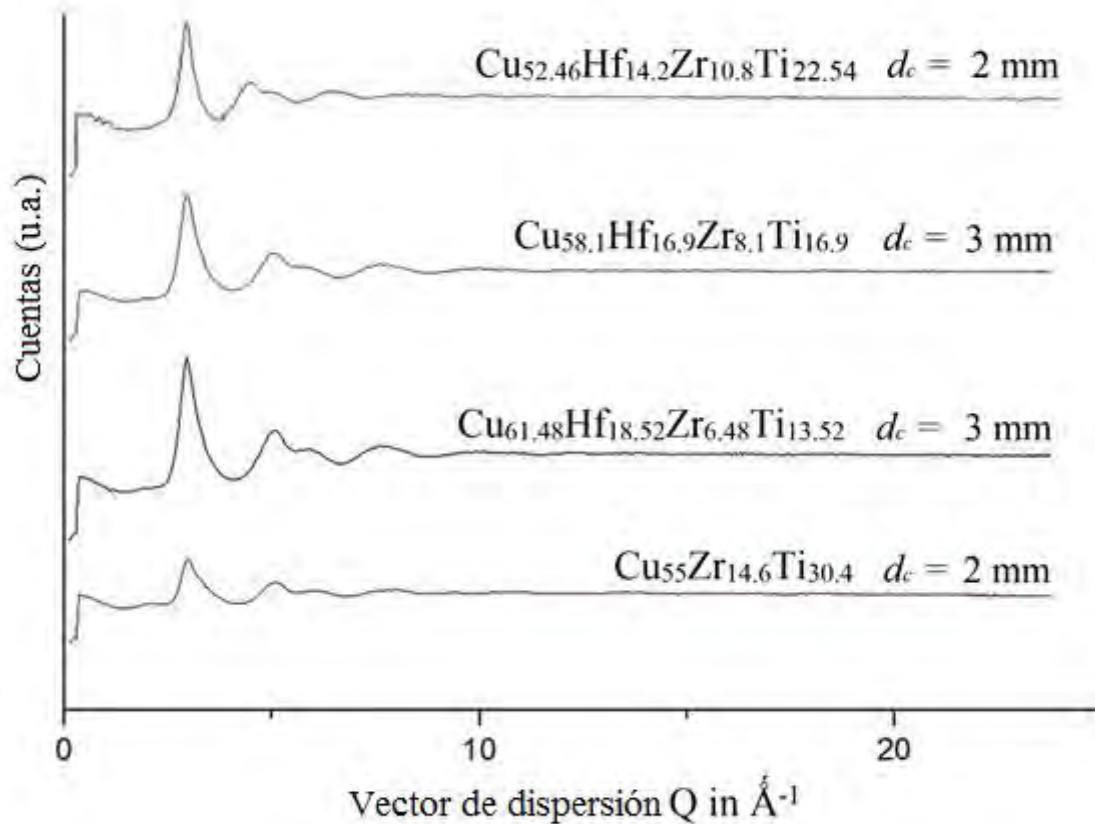


Figura 59. Patrón de difracción de neutrones de las aleaciones propuestas con un  $d_c \geq 2$  mm

Debido a limitaciones técnicas, únicamente se pudieron analizar las composiciones propuestas hasta un máximo de 3 mm mediante la técnica de caracterización de difracción de neutrones, se planteó la posibilidad de que los valores del  $d_c$  reales fueran mayores a 3 mm para las muestras  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$ . Para comprobar lo anterior, las muestras fueron analizadas mediante DRX hasta un diámetro máximo de 8 mm.

La composición ternaria propuesta  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$  es muy similar a la composición  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{15}\text{Ti}_{30}$  [32] previamente reportada. Como se observa al comparar estas composiciones,

la variación en las cantidades de Zr y Ti es extremadamente pequeña. Ambas aleaciones tienen un  $d_c = 2$  mm. Por otro lado, la composición  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  presentó un  $d_c = 5$  mm y finalmente la composición  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  tuvo un  $d_c = 6$  mm. Por lo tanto, al incrementar la cantidad de Ti (manteniendo la relación de matriz nula  $\text{Ti}/\text{Zr}_1 = 2.08$ ) se observa que los valores de  $d_c$  tienden a disminuir. En la Figura 60 se presentan los patrones de DRX obtenidos.

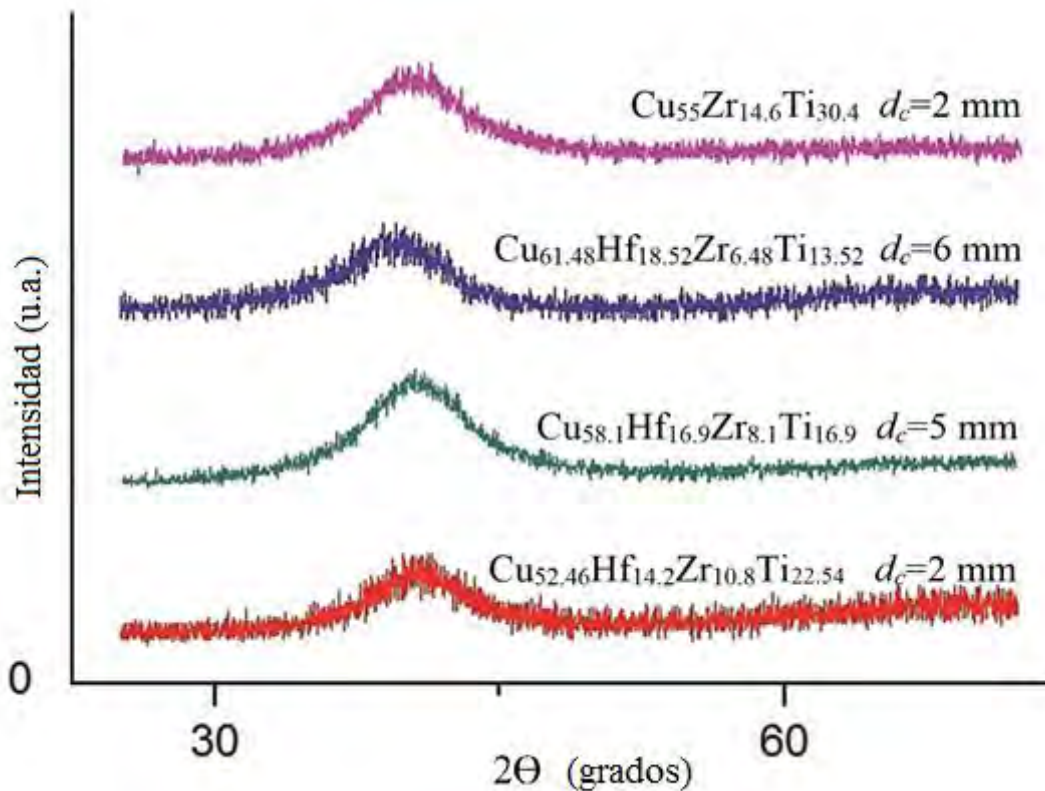


Figura 60. Patrones de difracción de rayos-X para los  $d_c$  obtenidos

Con el objetivo de encontrar una posible explicación al comportamiento anterior, la entalpía de mezcla fue calculada a partir del modelo de solución regular extendido usando los valores reportados en [115]:

$$\Delta H^{mix} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^3 \Omega_{ij} c_i c_j \quad (24)$$

Donde:

- = parámetro de interacción para una solución regular entre el elemento  $i$  y el elemento  $j$ . En este caso se asume como constante.
- = composición del elemento  $i$
- = composición del elemento  $j$

De acuerdo al modelo macroscópico de Miedema para aleaciones binarias líquidas [59]  $\Delta H^{\text{mix}} = 4(\Delta H^{\text{mix}})$ . El coeficiente “4” se debe a la definición de una composición equiatómica para un sistema binario A-B. En la Tabla 15 se muestran los valores calculados de  $\Delta H^{\text{mix}}$ . Es importante notar que los resultados obtenidos no siguen una tendencia entre  $\Delta H^{\text{mix}}$  y el  $d_c$ , esto es debido a que la aleación que presenta el valor mayor de diámetro crítico ( $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ) no tiene el menor valor de  $\Delta H^{\text{mix}}$ , el cual corresponde a la composición  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  que tiene un  $d_c = 5$  mm.

Tabla 15. Entalpías de mezcla de las composiciones propuestas

Composición	$d_c$ (mm)	$\Delta H^{\text{mix}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$	2	-13.41
$\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$	6	-14.40
$\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$	5	-14.54
$\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$	2	-14.53

Debido a que con el análisis anterior no se puede encontrar una correlación entre los valores de  $\Delta H^{\text{mix}}$  y el  $d_c$ , y con el objetivo de encontrar una posible explicación para entender la GFA de las aleaciones propuestas, se realizó un análisis mediante CDB para obtener distintos parámetros térmicos de las aleaciones propuestas. Los valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$  y  $T_l$ , así como algunos indicadores de la GFA como  $T_{rg}$  [4],  $\Delta T_x$  [103] y los parámetros  $\gamma$  [104],  $\gamma_m$  [109] y  $\beta$  [110] fueron calculados y se presentan en la Tabla 16.

Los termogramas obtenidos se presentan en la Figura 61. Como se observa, al incrementar el % de Ti, en las aleaciones cuaternarias, los valores de  $T_g$  y  $T_x$  tienden a disminuir, por otro lado, se observa el mismo comportamiento en los valores de  $T_m$  y  $T_l$ . Además también se observa el mecanismo de cristalización se ve modificado al incrementar el porcentaje de Ti (y consecuentemente también el porcentaje de Zr, debido a la matriz nula), esto se puede ver en el hecho de que las curvas de cristalización, asociadas a una reacción exotérmica, se desplazan a la derecha hasta que, para la composición  $Cu_{52.46}Hf_{14.2}Zr_{10.8}Ti_{22.54}$ , se observa que los últimos picos prácticamente desaparecen. Además, las curvas de cristalización se llevan a cabo en intervalo de temperatura mayor, implicando un cambio en las fases que se forman al llevar a cabo el fenómeno de cristalización.

Tabla 16. Valores de  $d_c$  y parámetros térmicos de las aleaciones propuestas

<b>Muestra</b>	<b><math>d_c</math></b>	<b><math>T_g</math></b>	<b><math>T_x</math></b>	<b><math>T_m</math></b>	<b><math>T_l</math></b>	<b><math>\Delta T_x</math></b>	<b><math>T_{rg}</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>	<b><math>\gamma_m</math></b>	<b><math>K_{gl}</math></b>	<b><math>\beta</math></b>
M1	2	692	721	1103	1148	29	0.603	0.392	0.653	0.076	2.736
M2	6	747	772	1152	1230	25	0.607	0.390	0.648	0.066	2.749
M3	5	722	757	1141	1183	35	0.610	0.397	0.669	0.091	3.012
M4	2	693	735	1120	1163	42	0.596	0.396	0.668	0.109	2.781

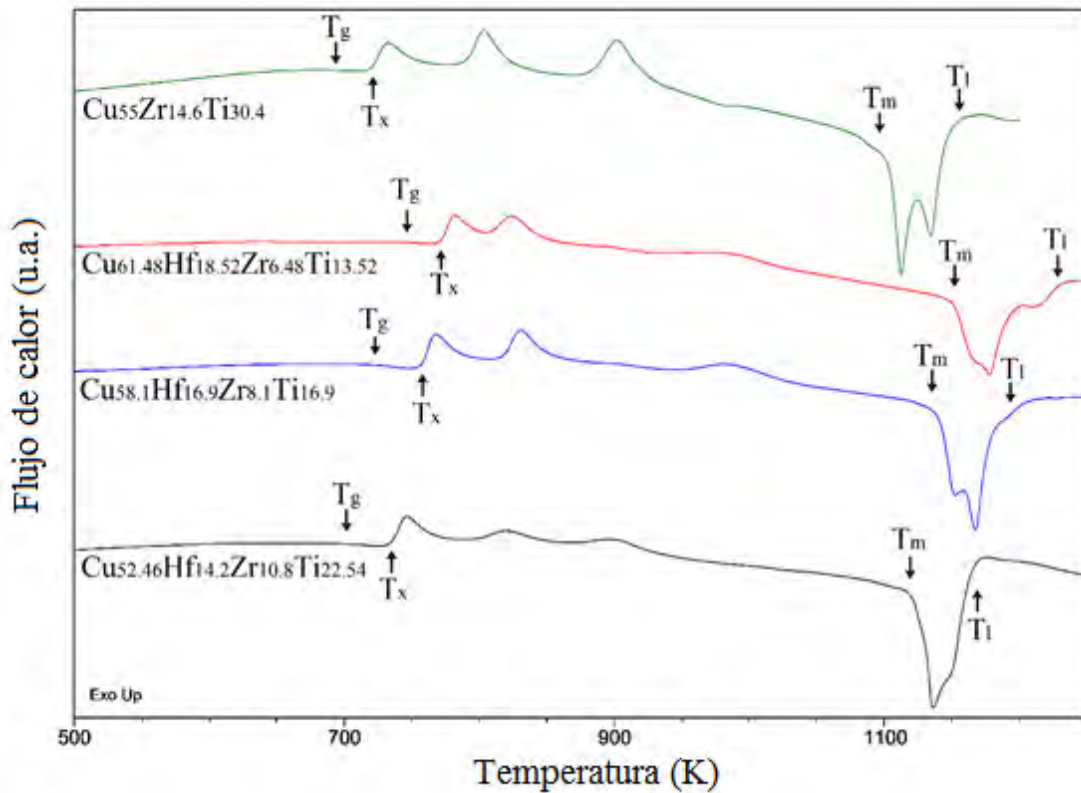


Figura 61. Termogramas de las aleaciones estudiadas a 0.33 K/min

Para buscar una correlación entre la formación vítrea, asociada al  $d_c$ , en la Figura 62 se presentan los cambios en los valores de  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_m$ ,  $\beta$  y el  $d_c$  en función del porcentaje de Ti para las aleaciones  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  y  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$ . Generalmente el parámetro  $\Delta T_x$  se encuentra relacionado con la GFA de los vidrios metálicos [109] y puede expresarse de la siguiente manera:  $\text{GFA} \sim \Delta T_x$ , sin embargo, de este conjunto de aleaciones cuaternarias propuestas, la que tiene el valor de  $d_c = 6$  mm (el mayor valor obtenido) presenta el menor valor de  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = 25$  K). Posteriormente los valores de  $d_c$  (al aumentar el contenido de Ti) fueron de 5 mm y 2 mm, mientras que los de  $\Delta T_x$  fueron 35 K y 42 K. Por lo anterior, se puede decir que la GFA no se ve representada en términos de  $\Delta T_x$  en el caso de este conjunto de aleaciones vítreas.

Por otro lado, los valores mínimos de los parámetros  $\gamma$ ,  $\gamma_m$  y  $\beta$  corresponden al mayor  $d_c$  obtenido, mientras que valores máximos de los parámetros antes mencionados se presentan

cuando el  $d_c = 5$  mm. Sin embargo, analizando la Figura 62, se observa que no existe una adecuada correlación con la GFA. Por lo tanto estos parámetros no pueden ser utilizados como método de predicción en la formación de vidrios metálicos en este sistema. Finalmente el parámetro  $T_{rg}$  tiene una mejor correlación con la GFA, debido a que, a diferencia de los parámetros analizados previamente, el valor mínimo de  $T_{rg} = 0.596$  se presenta en el menor  $d_c$  obtenido (2 mm) y para los  $d_c = 5$  mm y  $d_c = 6$  mm los valores de  $T_{rg}$  fueron de 0.610 y 0.607, respectivamente. Sin embargo, la GFA no se encuentra correctamente explicada en términos de los parámetros térmicos propuestos.

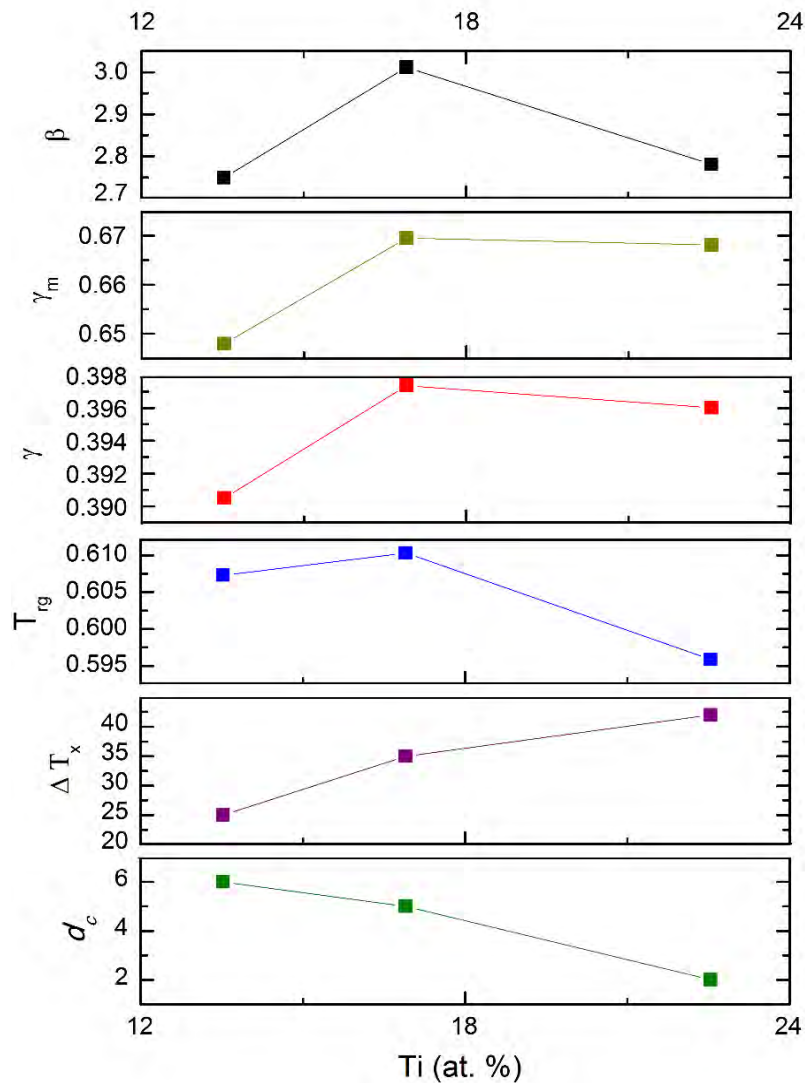


Figura 62. Cambios en los parámetros  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_m$ ,  $\beta$  y el  $d_c$  en función del porcentaje de Ti

Dado que las aleaciones propuestas  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$ ,  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  y  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$  demostraron ser buenas formadoras de vidrios metálicos en bulto, y con el objetivo de encontrar una posible explicación de la GFA de estas composiciones, se procedió a realizar el cálculo de empaquetamiento atómico.

Utilizando el modelo topológico [26] los valores preferentes de  $R^*$  fueron calculados a partir de la relación ( $R$ ) de los radios atómicos del soluto ( $x$ ) con respecto a los radios atómicos del solvente ( $y$ ),  $R = x/y$ . En la Tabla 17 se presentan los valores de los radios atómicos de los elementos utilizados. Consecuentemente, los valores obtenidos fueron:

$$R_{\text{Zr}/\text{Cu}} = 1.24$$

$$R_{\text{Ti}/\text{Cu}} = 1.15$$

$$R_{\text{Hf}/\text{Cu}} = 1.31$$

Tabla 17. Radios atómicos del Cu, Ti, Zr y Hf

Elemento	Radio atómico (nm)
<b>Cu</b>	0.127
<b>Ti</b>	0.146
<b>Zr</b>	0.158
<b>Hf</b>	0.167

Con los valores anteriores, las dimensiones de los parámetros de red de la celda unidad fueron calculadas utilizando las siguientes ecuaciones [26]:

$$d_{\langle 100 \rangle} = 2r_{\Omega} \left[ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (26)$$

$$d_{\langle 110 \rangle} = 2r_{\Omega} \left[ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (27)$$

$$d_{\langle 111 \rangle} = 2r_{\Omega} \left[ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_{\gamma} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (28)$$

Donde:

- $r_{\Omega}$  = radio atómico del Cu
- $R_{\alpha} = R_{Hf/Cu}$
- $R_{\beta} = R_{Zr/Cu}$
- $R_{\gamma} = R_{Ti/Cu}$

Una vez resueltas las ecuaciones anteriores, se procedió a calcular el número de átomos por celda unidad en cada cluster y el factor de empaquetamiento efectivo. Es importante mencionar que el modelo topológico intenta predecir, en un sistema dado, cuál será la composición determinada que presentará el mayor factor de empaquetamiento y a partir de esto, este modelo puntualiza que en esa composición química se podrían formar vidrios metálicos. En el caso del sistema Cu-Hf-Zr-Ti, el modelo topológico indica que la composición  $Cu_{70.99}Zr_{14.51}Hf_{7.25}Ti_{7.25}$  presentará una buena GFA y por lo tanto se podrán fabricar vidrios metálicos [34].

En el caso de las aleaciones propuestas  $Cu_{55}Zr_{14.6}Ti_{30.4}$ ,  $Cu_{61.48}Hf_{18.52}Zr_{6.48}Ti_{13.52}$ ,  $Cu_{58.1}Hf_{16.9}Zr_{8.1}Ti_{16.9}$  y  $Cu_{52.46}Hf_{14.2}Zr_{10.8}Ti_{22.54}$  la composición química ya estaba definida tomando en cuenta el método de la matriz nula, así que considerando al Zr como el elemento base de cálculo se obtuvo el factor de empaquetamiento de cada composición. El hecho de considerar al Zr como base de cálculo es debido a que es el elemento que se encuentra en menor proporción y por lo tanto se busca que la composición de todos los elementos en la aleación se encuentren en un valor mayor a la unidad. En la Tabla 18 se presentan los valores obtenidos de número de átomos por celda unidad, el porcentaje de empaquetamiento efectivo



de las aleaciones propuestas y de la composición determinada mediante el modelo topológico.

Tabla 18. Número de átomos por celda unidad y porcentaje de empaquetamiento efectivo

Composición	Número de átomos por celda unidad por cluster	% de empaquetamiento efectivo	$d_c$ (mm)
Cu <sub>61.48</sub> Hf <sub>18.52</sub> Zr <sub>6.48</sub> Ti <sub>13.52</sub>	15.44	53.57	6
*Cu <sub>70.99</sub> Zr <sub>14.51</sub> Hf <sub>7.25</sub> Ti <sub>7.25</sub>	13.79	43.59	-
Cu <sub>58.1</sub> Hf <sub>16.9</sub> Zr <sub>8.1</sub> Ti <sub>16.9</sub>	12.35	43.23	5
Cu <sub>52.46</sub> Hf <sub>14.2</sub> Zr <sub>10.8</sub> Ti <sub>22.54</sub>	9.26	32.86	2

\*De acuerdo al modelo topológico [34]

Estos resultados posiblemente puedan explicar el porqué de los valores de  $d_c$  obtenidos (y, por lo tanto, la GFA de las aleaciones propuestas), debido a que los valores más altos del porcentaje de empaquetamiento efectivo corresponden a los valores más altos de  $d_c$ , ya que a pesar de que la viscosidad de las aleaciones, justo arriba de la temperatura de *liquidus* ( $T_l$ ), no fue obtenida, se considera que la aleación que presentó el mayor % de empaquetamiento eficiente podría tener el valor de viscosidad más alto. Y si la magnitud de viscosidad fuera lo suficientemente alta como para dificultar el movimiento, reacomodo y nucleación de los átomos, la GFA de cualquier aleación sería incrementada considerablemente.

## VI.4 Conclusiones

- La aleación  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  presentó el mayor valor de diámetro crítico,  $d_c = 6$  mm indicando que a menor cantidad de titanio en la composición los valores de  $d_c$  serán mayores.
- La GFA de las aleaciones propuestas no pudo ser explicada en términos de los parámetros térmicos propuestos ni por la entalpía de mezcla debido a que no se encontró correlación alguna entre éstos y los valores de  $d_c$ .
- La aleación  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  presentó el mayor valor de porcentaje de empaquetamiento efectivo. Por lo anterior se demuestra que existe una correlación entre el porcentaje de empaquetamiento efectivo y el  $d_c$ , lo cual posiblemente explica el porqué de la GFA.
- Mediante el método de la matriz nula es posible predecir la formación de BMG en sistemas que contengan Cu-Ti-(Zr-Hf).

## CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES GENERALES

La calorimetría diferencial de barrido demostró ser una técnica adecuada para caracterizar los parámetros térmicos y cinéticos de las aleaciones estudiadas ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  y  $T_l$ ). Es importante mencionar que este tipo de análisis se pueden realizar de dos maneras: calentamiento continuo y tratamiento isotérmico. Ambos análisis fueron realizados en el presente trabajo de investigación encontrándose una buena correlación entre ellos.

En el caso de la aleación  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ , se obtuvieron los parámetros cinéticos y la energía de activación, así como el número de Avrami y la energía local de activación. Este análisis fue el punto de partida del presente trabajo de tesis, debido a que a partir de esta composición, se plantearon todas las aleaciones estudiadas en los distintos capítulos. Por lo tanto, era importante caracterizarla para conocer sus distintas propiedades.

Al agregar microadiciones de silicio a la composición  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (donde  $x = 0, 0.5, 1.0$  y  $2.0$ , en porcentaje atómico) se observó que los valores de energía de activación tienden a aumentar hasta un porcentaje máximo de  $\text{Si} = 0.5 \%$ , posteriormente estos valores disminuyen. Esto tiene correlación con los valores de  $d_c$  reportados. Por otro lado, se observó que mediante el parámetro  $\Delta T_x$  no fue posible encontrar una posible explicación a la GFA del grupo de aleaciones estudiadas. Por lo anterior se hace necesaria la búsqueda de nuevos modelos que ayuden a explicar el porqué de la GFA de los vidrios metálicos.

En el caso del sistema  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  (donde  $x = 10, 15$  y  $20$ , en porcentaje atómico) se observó que mediante el parámetro  $\Delta T_x$  no fue posible explicar la GFA de las aleaciones estudiadas. Debido a esto se planteó analizar, con base en lo observado en el caso de las microadiciones de Si, la energía de activación como parámetro posible para explicar la GFA, encontrándose una correlación entre los valores de ésta y los de  $d_c$  para aleaciones vítreas base cobre.

El método de la “matriz nula” demostró ser efectivo para predecir la formación de vidrios metálicos en bulto, con  $d_c > 1$  mm, para sistemas base cobre. Esto es muy importante debido a la dificultad que implica el plantear nuevas composiciones formadoras de BMG. Este método debe ser analizado en mayor profundidad, en otro tipo de sistemas, para comprobar si puede ser aplicado únicamente a sistemas base cobre o si tiene aplicaciones generales.

# TRABAJO FUTURO

A partir de los estudios realizados en el presente trabajo de investigación, y con el objetivo de desarrollar en una forma más amplia los estudios realizados, se proponen lo siguiente:

- Identificación de las fases después de la cristalización para la aleación  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ .
- Identificar las fases que se forman después de la cristalización del sistema vítreo  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (donde  $x = 0.5, 1$  y  $2\%$  atómico).
- Identificar las fases que se forman después de la cristalización de las aleaciones:  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  y  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ .
- Determinar los valores de  $d_c$  del sistema  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (donde  $x = 0.5, 1$  y  $2\%$  atómico).
- Determinar la energía de activación de las aleaciones  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$ ,  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  y  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$  para buscar una correlación entre los valores de la energía de activación y los  $d_c$  obtenidos.

## REFERENCIAS

1. W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, *Non-crystalline structure in solidified gold silicon alloys*. Nature, 1960. **187**: p. 869-870.
2. S. Kavesh, J.J. Gillman, H.L. Leamy., *Metallic Glasses*. ASM International, Metals Park, 1978.
3. D. Turnbull, *The liquid state and the liquid-solid transition*. Transactions TMS-AIME, 1961. **221**: p. 422-439.
4. D. Turnbull, *Under what conditions can a glass be formed*. Contemporary Physics, 1969. **10**: p. 473-488.
5. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region*. Materials Transactions, 1989. **30**(12): p. 965-972.
6. A. Inoue, W.Zhang, *Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr and Cu-Hf Binary Glassy Alloy Rods*. Materials Transactions, 2004. **45**(2): p. 584-587.
7. G. Duan, D. Xu, W.L. Johnson, *High Copper Content Bulk Glass Formation in Bimetallic Cu-Hf System*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36**: p. 455-458.
8. A. Pratap, K.N. Lad, T.L.S. Rao, P. Majmudar, N.S. Saxena, *Kinetics of crystallization of amorphous Cu<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345&346**: p. 178-181.
9. S.T. Shan, L.Xia, D. Ding, Y.D. Dong, *Thermal Stability and Kinetics of Binary Cu<sub>65</sub>Hf<sub>35</sub> Bulk Metallic Glass*. Chin. Phys. Lett., 2006. **23**(11): p. 3101-3104.
10. L. Xia, D. Ding, S.T. Shan, Y.D. Dong, *The glass forming ability of Cu-rich Cu-Hf binary alloys*. Journal of Phys. Condens. Matter, 2006. **18**: p. 3543-3548.
11. O. Lozada-Flores, I.A. Figueroa, G.A. Lara, G. Gonzalez, C. Borja-Soto, J.A. Verduzco, *Cryztallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> glassy alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **460**: p. 1-5.
12. H.S. Chen, *Metallic Glasses*. Chinese Journal of Physics, 1990. **28**(5): p. 407-425.
13. H.A. Davies, *The formation of metallic glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1976. **17**: p. 159-173.
14. G. Kumar, H.X. Tang, J. Schroers, *Nanomoulding with amorphous metals*. Nature, 2008. **457**: p. 868-872.
15. C. Suryanarayana, A.Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, ed. C. Press. 2011, U.S.A. 565.
16. P. Duwez, *Metallic glasses - a new class of materials: their scientific and industrial importance\**. Proc. Indian Acad. Sci., 1979. **C 2**(1): p. 117-132.
17. B.G. Zhao, L.H. Kong, T.T. Song, Q.J. Zhai, Y.L. Gao, *Phase precipitation and isothermal crystallization kinetics of FeZrB amorphous alloy*. Advances in Manufacturing, 2013. **1**(3): p. 251-257.
18. H.S. Chen, D.Turnbull, *Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses*. Acta Metall., 1969. **17**: p. 1021-1031.
19. T. Masumoto, R.Maddin, *The mechanical properties of palladium 20 a/o silicon alloy quenched from the liquid state*. Acta Metallurgica, 1971. **19**(7): p. 725-741.

20. M.C. Lee, J.M. Kendall, and W.L. Johnson, *Spheres of the metallic glass Au<sub>55</sub>Pb<sub>22.5</sub>Sb<sub>22.5</sub>*. Appl. Phys. Lett., 1982. **40**: p. 382.
21. T.Egami, Y. Waseda, *Atomic size effect on the formability of metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **64**: p. 113-134.
22. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto., *Glass-forming ability of alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **156-158(2)**: p. 473-480.
23. X.H. Lin, W.L. Johnson, *Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**: p. 6514-6519.
24. A. Inoue, N. Nishiyama, T. Matsuda., *Preparation of bulk glassy Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> alloy of 40 mm in diameter by water quenching*. Materials Transactions, 1996. **37(2)**: p. 181-184.
25. W.L. Johnson, *Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology*. MRS Bulletin, 1999. **24(10)**: p. 42-56.
26. D.B. Miracle, *A structural model for metallic glasses*. Nat Mater, 2004. **3**: p. 697-702.
27. Y. Wang, Y.Z. Fang, T. Kikegawa, C. Lathe, K. Saksl, H. Franz, J.R. Schneider et al, *Amorphouslike diffraction pattern in solid metallic titanium*. Phys. Rev. Lett, 2005. **95**: p. 155501-1-155501-4.
28. I.A. Figueroa, P.A. Carrol, H.A. Davies, H. Jones, I. Todd, *Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting*. Solidificatioin Processing 2007. **5th Decennial International Conferente on Solidification Processing**.
29. P. Jia, J. Xu, *Comparison of bulk metallic glass formation between Cu-Hf binary and Cu-Hf-Al ternary alloys*. Journal of Materials Research, 2008. **24(1)**: p. 96-106.
30. S. He, Y. Liu, B. Huang, Z. Li, H. Wu, *Effect of Zr on glass-forming ability and crystallization kinetics of Y<sub>56</sub>Al<sub>24</sub>Co<sub>20</sub>*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **24**: p. 179-183.
31. I. A. Figueroa, J.D. Plummer, G. A. Lara-Rodriguez, O. Novelo-Peralta, I. Todd, *Metallic glass formation in the binary Cu–Hf system*. J Mater Sci, 2013. **48**: p. 1819-1825.
32. I. A. Figueroa, S. Baez-Pimiento, 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.
33. I. Kalay, M.J. Kramer, R.E. Napolitano, *Crystallization Kinetics and Phase Transformation Mechanisms in Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub> Glassy Alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015. **46 A**: p. 3356-3364.
34. C.E. Borja-Soto, I.A. Figueroa, J.R. Fonseca, G.A. Lara-Rodriguez, J.A. Verduzco, *Composition, Elastic Property and Packing Efficiency Predictions for Bulk Metallic Glasses in Binary, Ternary and Quaternary Systems*. Material Research, 2016. **19(2)**: p. 285-294.
35. A. Moya, *Vidrios Metálicos y aleaciones Nanocristalinas: Nuevos Materiales de Estructura Avanzada*. Cuadernos de la Facultad, 2009. **4**: p. 9-21.
36. M.C. Weinberg, D.R. Uhlmann, E.D. Zanotto, *"Nose Method" of calculating critical cooling rates for glass formation*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**: p. 2054-2058.
37. M.C. Weinberg, *Glass-formation and crystallization kinetics*. Thermochemica Acta, 1996. **280-281**: p. 63-71.
38. H.H. Liebermann, *Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications*, ed. M.D. Inc. 1993, New York.

39. P.I.K. Onorato, D.R.Uhlmann, *Nucleation heterogeneities and glass formation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1976. **22**: p. 367-378.
40. E.S. Park, D.H. Kim, *Effect of atomic configuration and liquid stability on the glass-forming ability of Ca-based metallic glasses*. Appl. Phys. Lett., 2005. **86**: p. 201912-1-201912-3.
41. E.S. Park, D.H. Kim, *Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(685-688).
42. W.H. Wang, L. Lewandowski, A.L. Greer, *Understanding the glass-forming ability of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> alloys in terms of metastable eutectic*. Journal of Materials Research, 2005. **20**: p. 2307-2313.
43. A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang, T. Masumoto, *Bulky La-Al-TM (TM = transition metal) amorphous alloys with high tensile strength produced by high-pressure die casting method*. Materials Transactions JIM, 1993. **34**: p. 351-358.
44. H. Men, D.H. Kim, *Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere*. Journal of Materials Research, 2003. **18**: p. 1502-1504.
45. S. Mukherjee, J. Schroers, Z. Zhou, W.L. Johnson, W.-K. Rhim, *Viscosity and specific volume of bulk metallic glass-forming alloys and their correlation with glass forming ability*. Acta Materialia, 2004. **52**: p. 3689-3695.
46. W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek, *Bulk metallic glasses*. Mater. Sci. and Eng. R, 2004. **44**: p. 45-89.
47. C.A. Angell, *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers*. Science, 1995. **267**(5206): p. 1924-1935.
48. H. Tanaka, *Relation between thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids*. Phys. Rev. Lett, 2003. **90**(5): p. 055701.
49. C. Suryanarayana, *Liquid-quenched metal-metal glasses*. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1980. **A 28**: p. 143-154.
50. D. Turnbull, *On the gram-atomic volumes of metal-metalloid glass forming alloys*. Scr. Metall., 1977. **11**: p. 1131-1136.
51. T. Egami, S. Aur, *Local atomic structure of amorphous and crystalline alloys: Computer simulation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **89**: p. 60-74.
52. T. Egami, *Nano-glass mechanism of bulk metallic glass formation*. Materials Transactions, 2002. **43**: p. 510-517.
53. D.B. Miracle, O.N. Senkov, *Topological criterion for metallic glass formation*. Mater. Sci. Eng. A, 2003. **347**: p. 50-58.
54. O.N. Senkov, D.B. Miracle, *A topological model for metallic glass formation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **317**: p. 34-39.
55. T. Egami, *Universal criterion for metallic glass formation*. Mater. Sci. Eng. A, 1997. **226-228**(261-267).
56. D.B. Miracle, W.S. Sanders, O.N. Senkov, *The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses*. Philos. Mag., 2003. **83**: p. 2409-2428.
57. D.B. Miracle, *The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses*. Acta Materialia, 2006. **54**: p. 4317-4336.
58. Z.P. Lu, C.T. Liu, *Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review*. Journal of Materials Science, 2004. **39**: p. 3965-3974.
59. F.R. Boer, D.G. Perrifor, *Cohesion in metals*. Elsevier Science B.V. Netherlands, 1988.



60. S. González, I.A. Figueroa, I. Todd., *Influence of minor alloying additions on the glass-forming ability of Mg-Ni-La bulk metallic glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **484**: p. 612-618.
61. E.H. Strange, C.A. Pim, *Process of manufacturing thin sheets foil, strip, or ribbons of zinc, lead, or other metal or alloy*. 1908.
62. R.B. Pond, *Metallic filaments and method of making same*. 1958.
63. National Aeronautics and Space Administration. NASA. Rapid solidification facility. [https://www.grc.nasa.gov/WWW/StructuresMaterials/AdvMet/facilities/rapid\\_solidification.html](https://www.grc.nasa.gov/WWW/StructuresMaterials/AdvMet/facilities/rapid_solidification.html).
64. R.C. Budhani, T.C. Goel, K.L. Chopra, *Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses*. Bull. Mater. Sci., 1981. **4**(5): p. 549-561.
65. A. Inoue, T. Zhang, *Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold*. Materials Transactions, 1995. **36**: p. 1184-1187.
66. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd, K. Yamada, *Formation and Thermal Stability of Cu-Hf-Ti-M Glassy Alloys*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(6): p. 496-499.
67. S. Suriñach, M.D. Baro, 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.
68. D.B. Lund, *Applications of differential scanning calorimetry in foods*. Physical properties of foods, 1983: p. 125-155.
69. B.D. Cullity, *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*. 1956, United States of América: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
70. H.J. Fetch, J.H. Perepezco, M.C. Lee, W.L. Johnson, *Thermodynamic properties and crystallization kinetics of glass-forming undercooled liquid Au-Pb-Sb alloys*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(9): p. 4494-4502.
71. F.X. Qin, K. Wada, 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.
72. F.Q. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet, *CaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(1): p. 37-39.
73. L. Xia, W.H. Li, S.S. Fang, B.C. Wei, Y.D. Dong, *Binary Ni-Nb bulk metallic glasses*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**: p. 026103.
74. Q. Gao, Z. Jian, J. Xu, M. Zhu, F. Chang, A. Han, *Crystallization kinetics of the Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> metallic glass under isothermal conditions*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **244**: p. 116-119.
75. H.E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Anal. Chem., 1957. **29**: p. 1702-1706.
76. M. Avrami, *Kinetics of Phase Change. I General Theory*. Journal of Chemical Physics, 1939. **7**: p. 1103-1112.
77. E. Matsubara, T. Ichitsubo, K. Itoh, T. Fukunaga, J. Saida, N. Nishiyama, H. Kato, A. Inoue, *Heating rate dependence of T<sub>g</sub> and T<sub>x</sub> in Zr-based BMGs with characteristic structures*. Journal of alloys and compounds, 2009. **483**: p. 8-13.
78. H.E. Kissinger, *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.

79. R. Busch, Y.J. Kim, W.L. Johnson, *Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  alloy* Journal of Applied Physics, 1994. **77**(8): p. 4039-4043.
80. D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. 6th Edition ed. 2006, CA, United States: Brooks Cole.
81. H.R. Wang, Y.L. Gao, G.H. Min, X.D. Hui, Y.F. Ye, *Primary crystallization in rapidly solidified  $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$  alloy from supercooled liquid region*. Physics Letters A, 2003. **314**: p. 81-87.
82. L.C. Chen, F. Spaepen, *Calorimetric evidence for the quasicrystalline structure of 'amorphous' Al/transition metal alloys*. Nature, 1988. **336**: p. 366-368.
83. C.S. Ray, W.H. Huang, D.E. Day, *Crystallization Kinetics of a Lithia-Silica Glass: Effect of Sample Characteristics and Thermal Analysis Measurement Techniques*. Journal of American Ceramic Society, 1991. **74**(1): p. 60-66.
84. W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng, 1939. **135**: p. 416-422.
85. J.Z. Jiang, Y.X. Zhuang, H. Rasmussen, *Formation of quasicrystals and amorphous-to-quasicrystalline phase transformation kinetics in  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  metallic glass under pressure*. Physical Review B, 2001. **64**.
86. S. Mahadevan, A. Giridhar, A.K. Singh, *Calorimetric measurements on as-cast glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **88**(1): p. 11-34.
87. J.W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*. 1965, Oxford: Pergamon Press.
88. Y.D. Sun, P. Shen, Z.Q. Li, J.S. Liu, M.Q. Cong, M. Jiang, *Kinetics of crystallization process of Mg-Cu-Gd based bulk metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**: p. 1120-1127.
89. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd., *Formation of Cu-Hf-Ti bulk metallic glasses*. Journal of alloys and compounds, 2007. **434-435**: p. 164-166.
90. Egami, T., *Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory*. Intermetallics, 2006. **14**: p. 882-887.
91. Z.P. Lu, C.T. Liu, W.D. Porter, *Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(13): p. 2581-2583.
92. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd., *High glass formability for Cu-Hf-Ti alloys with small additions of Y and Si*. Philosophical Magazine, 2009. **89**(27): p. 2355-2368.
93. J.C. Qiao, J.M. Pelletier, *Crystallization kinetics in  $Cu_{46}Zr_{45}Al_2Y_2$  bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**: p. 2590-2594.
94. X. Ou, G.Q. Zhang, X. Xu, L.N. Wang, J.F. Liu, J.Z. Jiang, *Crystallization kinetics in  $Cu_{35}Ag_{15}Zr_{45}Al_{15}$  metallic glass*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **441**: p. 181-184.
95. M. Zhu, J. Li, L. Yao, Z. Jian, F. Chang, G. Yang, *Non-isothermal crystallization kinetics and fragility of  $(Cu_{46}Zr_{47}Al_7)_{97}Ti_3$  bulk metallic glass investigated by differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 2013. **565**: p. 132-136.
96. L.C. Damonte, A.F. Pasquevich, L.A. Mendoza-Zélis, I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd, *Structural and thermal properties of Cu-Hf-Ti metallic glasses*. Physica B, 2007. **398**: p. 480-483.
97. P. Jia, H. Guo, Y. Li, J. Xu, E. Ma, *A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility*. Scripta Materialia, 2006. **54**: p. 2165-2168.

98. H. Choi-Yim, R.D. Conner, *Amorphous alloys in the Cu-Hf-Ti system*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**: p. 160-162.
99. Z. Bian, H. Kato, C.L. Qin, W. Zhang, A. Inoue, *Cu-Hf-Ti-Ag-Ta bulk metallic glass composites and their properties*. Acta Materialia, 2005. **53**: p. 2037-2048.
100. I.A. Figueroa, R. Rawal, P. Stewart, P.A. Carrol, H.A. Davies, H. Jones, I. Todd., *Bulk glass formation and mechanical properties for Cu-Hf-Ti-M (M = B, Y) alloys*. J of Non-crystalline Solids, 2007. **353**: p. 839-841.
101. D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland, *Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series - Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> (x = 34, 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass*. Acta mater., 2004. **52**: p. 2621-2624.
102. I.A. Figueroa, H. Zhao, S. González, H.A. Davies, I. Todd, *Bulk glass formability for Cu-Hf-Zr-Ag and Cu-Zr-Ag-Si alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 5181-5183.
103. A. Inoue, *High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates*. Materials Transactions. JIM, 1995. **36**: p. 866-875.
104. Z.P. Lu, C.T. Liu, *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*. Acta mater., 2002. **50**: p. 3501-3512.
105. T. Ozawa, *Estimation of activation energy by isoconversion methods*. Thermochim Acta, 1992. **203**: p. 65.
106. P.G. Boswell, *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger Method*. Thermal Analysis, 1979. **18**: p. 353-358.
107. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, *High-strength Cu-based Bulk Glassy Alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti Ternary Systems*. Acta Materialia, 2001. **49**: p. 2645-2652.
108. A. Inoue, W.Z., T. Zhang, K. Kurosaka, *Cu-Based Bulk Glassy Alloys with Good Mechanical Properties in Cu-Zr-Hf-Ti System*. Materials Transactions, 2001. **42(8)**: p. 1805-1812.
109. X.H. Du, J.C. Huang, C.T. Liu, Z.P. Lu, *New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**: p. 086108-1-086108-3.
110. Z. -Z. Yuan, S.-L. Bao, Y. Lu, D.-P Zhang, L. Yao, *A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**: p. 251-260.
111. G. Kostorz, *Neutron Scattering*. Treatise on Materials Science and Technology. Vol. 15. 1979. 522.
112. S.S. Sidhu, L. Heaton, D.D. Zaubers, F.P. Campos, *Neutron Diffraction Study of Titanium-Zirconium System*. J. of Applied Physics, 1956. **27(9)**: p. 1040-1042.
113. Sears, V.F., *Neutron scattering lengths and cross sections*. Neutron News, 1992. **3(3)**: p. 26-37.
114. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, ed. I.S.o.M.o.M.P.a.P. Metallurgy. Vol. 4. 1964: PERGAMON PRESS.
115. A. Takeuchi, A. Inoue, *Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys*. Materials Transactions, JIM, 2000. **41(11)**: p. 1372-1378.

# PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

## ARTÍCULOS PUBLICADOS

1. O. Lozada-Flores, I.A. Figueroa, G.A. Lara, G. Gonzalez, C. Borja-Soto, J.A. Verduzco, *Cryztallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> glassy alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **460**: p. 1-5.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol)



Crystallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> glassy alloy



O. Lozada-Flores<sup>a</sup>, I.A. Figueroa<sup>a,\*</sup>, G.A. Lara<sup>a</sup>, G. Gonzalez<sup>a</sup>, C. Borja-Soto<sup>b</sup>, J.A. Verduzco<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510

<sup>b</sup> Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Fco. J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Río, Morelia, Mich. 58030, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 November 2016

Received in revised form 10 January 2017

Accepted 12 January 2017

Available online xxx

Keywords:

Crystallization kinetics

Metallic glasses

Differential scanning calorimetry (DSC)

Activation energy

ABSTRACT

The crystallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> glassy alloy were investigated under non-isothermal and isothermal conditions by differential scanning calorimetry. Under non-isothermal analysis the activation energies of glass transition and crystallization, at the onset and the peak crystallization temperatures were determined based on the Kissinger's method, the experimental values obtained were 700.8 ± 20.3 kJ/mol, 469.4 kJ ± 12.7/mol and 444.73 ± 14.2 kJ/mol, respectively. Under isothermal conditions, the crystallization kinetics was calculated by means of Johnson-Mehl-Avrami equation and the activation energy was determined by using the Arrhenius equation. The average activation energy was 447.92 ± 16.1 kJ/mol and the average Avrami exponent value was n = 2.7, indicating that the crystallization mechanism implies a volume nucleation and two-dimensional growth. The local activation energy decreased as a function of the increment of crystallization volume, as when the crystallization progresses, the energy required for nucleation decreased and the value of activation energy drops.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metallic glasses are materials with lack of long-range order in its atomic structure. Since the first report [1], metallic glasses have attracted a considerable amount of interest because their unique combination of structural and functional properties [2–5]. In particular, binary alloys do not follow the empirical rules generally accepted for glass formation [6], and have been recognized as exhibiting only moderate glass formability because the degree of atomic rearrangement required for crystallization is smaller than that for ternary or higher order alloys. Thus, binary alloys generally require higher cooling rates to suppress crystallization. Several binary compositions have been reported as forming metallic glasses [7–9]. For Cu based binary glassy alloys, different studies have been conducted; formation, mechanical properties and thermal stability for Cu<sub>60</sub>Zr<sub>40</sub>, Cu<sub>45</sub>Zr<sub>55</sub>, Cu<sub>60</sub>Hf<sub>40</sub> and Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> [10], Vickers's hardness, Young's modulus, fracture strength and thermal analysis of Cu<sub>66</sub>Hf<sub>34</sub> [8], kinetic study of Cu<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> amorphous alloy [11], glass forming ability and kinetics by non-isothermal analysis of Cu<sub>65</sub>Hf<sub>35</sub> bulk metallic glass [12,13]. More recently, the glass formation, structure and thermal properties in binary Cu<sub>100-x</sub>Hf<sub>x</sub> alloy system (where x = 25–50 at.%) [14], the comparison of bulk was formation between Cu–Hf and Cu–Hf–Al alloys [15] and the elastic properties for Cu<sub>64.5</sub>Zr<sub>35.5</sub>, Cu<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> [16] were reported. However, very few studies have been carried out focusing in the determination of crystallization kinetics parameters by non-isothermal and, especially, by isothermal

analysis for binary Cu based glassy alloys [17,18]. In order to provide more information of this important Cu based binary glassy alloy, in the present work, the crystallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> binary glassy alloy were investigated by non-isothermal and isothermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC) to measure the kinetics parameters and the crystallization behavior through the Kissinger's method and others [19]. Finally a Johnson-Mehl-Avrami model [20] was applied at isothermal heating in order to understand the thermal stability and nucleation and growth behavior.

2. Experimental procedures

Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> alloy ingots were prepared by argon arc melting mixtures of Cu (99.99% pure) and Hf (99.8% pure). The alloy composition represents nominal values but weight losses in melting were negligible (<0.1%). Each alloy ingot was re-melted at least five times to ensure good chemical homogeneity. Ribbon glassy samples were produced by chill-block melt spinning in a sealed He atmosphere at a roll speed of 25 m/s with an injection pressure of 0.4 bar and a nozzle orifice diameter of 0.8 mm. The gap between the crucible and the copper wheel was approximately 5 mm. The crystallization kinetics of the glassy alloy was characterized by continuous heating and isothermal annealing in a TA SDT Q600 calorimeter. Alumina sample holders and a constant flow of high purity Ar was used. In the case of continuous heating, the heating rates used were 5, 10, 20, 30 and 40 K/min. The isothermal crystallization experiments were carried out in the super-cooled liquid region ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), the glassy samples were first heated at a rate of 20 K/min up to a fixed temperature (between 495 and 520 K), and

\* Corresponding author.

E-mail address: [iafigueroa@uniam.mx](mailto:iafigueroa@uniam.mx) (I.A. Figueroa).

then the samples were kept at the annealing temperature for a period of time until the crystallization is completed, after that, the samples were cooled down to room temperature. The DSC measurements were calibrated using a fresh zinc standard, giving an accuracy of  $\pm 0.2$  K and  $\pm 0.02$  mW. Structural characterization was examined by X-ray diffraction (XRD) using Co radiation ( $\lambda = 1.78897$  Å) in a diffractometer SIEMENS-D5000. Each test was repeated three times in order to calculate the experimental error, using the Student's *t* distribution with 95% of confidence.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural characterization of $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ metallic glass

The melt spun ribbons cast for the binary alloy showed high metallic lustre. The XRD pattern of the sample consist only of a broad diffused peak in the  $2\theta$  ranging from  $36^\circ$  to  $57^\circ$ , which indicates the formation of fully glassy phase (Fig. 1). Besides, confirming the XRD fully amorphous structure, the ribbons could easily be bent through  $180^\circ$  without fracture. The produced ribbon thickness was  $25 \mu\text{m}$ , corresponding to the roll speed of  $25 \text{ m/s}$ .

#### 3.2. Non-isothermal crystallization behavior

The crystallization peaks of DSC curves in  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy by means of continuous heating are shown in Fig. 2. As mentioned above, the heating rates chosen were 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min and 40 K/min. All DSC curves exhibited a clear glass transition ( $T_g$ ), followed by an extended super-cooled liquid region ( $\Delta T_x$ ) before the onset of crystallization ( $T_x$ ) and a single pronounced exothermic peak (peak temperature,  $T_p$ ), which is associated to the crystallization phenomena. The values of  $T_g$ ,  $T_x$ , and  $T_p$  at different heating rates are listed in Table 1. These values are similar to the previously reported [14]. It can be seen that all the characteristic temperatures of metallic glasses are shifted to higher temperatures with the increase of heating rate, indicating that both the glass transition and crystallization displays a strong dependence on the heating rate during the continuous heating [21, 22]. This is caused by the fact of nucleation is a thermally activated process, while the kinetics behavior of glass transition is due to the relaxation processes in the glass transition region [23].

In Fig. 3, the relationship between the crystallization fraction ( $\alpha$ ) of the  $\text{Cu}_{44}\text{Hf}_{45}$  glassy alloys as a function of different heating rates is shown. All curves exhibited a sigmoidal dependence with temperature. This behavior is typical in the amorphous materials by isothermal and continuous heating.

The activation energy of glass transition and crystallization for the investigated  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  metallic glass has been estimated by means of the Kissinger's method [19], according to the following equation:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT} + C \quad (1)$$

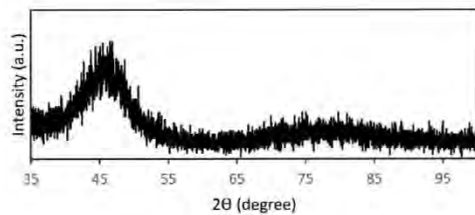


Fig. 1. XRD pattern of the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy ribbon.

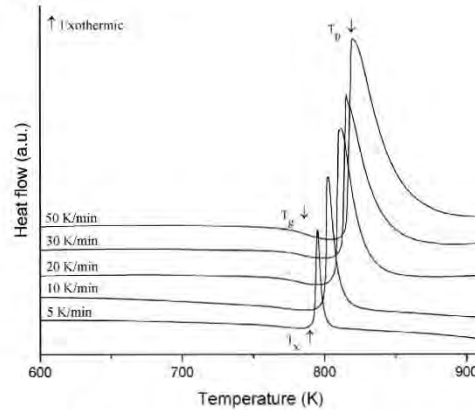


Fig. 2. DSC curves of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy at different heating rates.

where  $\beta$  is the heating rate,  $R$  the gas constant and  $T$  is the specific temperature ( $T_g$ ,  $T_x$  or  $T_p$ ).  $E_a$  is the effective activation energy for glass transition and crystallization temperatures ( $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_p$ ) and  $C$  is a constant. Fig. 4 shows the  $\ln(T^2/\beta)$  vs  $1000/T$  Kissinger's plot, an approximately straight line with the  $E/R$  slope can be obtained, with these values, the activation energy was calculated. The obtained values of  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  are  $700.8 \pm 20.3$  kJ/mol,  $469.4 \text{ kJ} \pm 12.7/\text{mol}$  and  $444.73 \pm 14.2$  kJ/mol, respectively. The value of  $E_g$  is higher than those for  $E_x$  and  $E_p$ , suggesting that the energy required for glass transition (endothermic process) is greater than the energy required for the crystallization of this glassy alloy (exothermic process). This indicates that the atomic diffusion requires higher amounts of energy through glass transition process (in which the temperature values are lower) than in the crystallization. The  $E_x$  values are associated with the nucleation and the  $E_p$  values are related to the grain growth [24], therefore, the nucleation process requires higher amount of energy than that for the grain growth process.

#### 3.3. Isothermal crystallization behavior

The isothermal analysis of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy was carried out at different annealing temperatures within the super-cooled liquid region ( $\Delta T_x = T_x - T_p$ ) the selected temperatures were 768, 773, 778, 783, 788 and 793 K. It was observed that each DSC curve presents an incubation time,  $\tau$ . This time is defined as the time scale between the time reaching the annealing temperature and the start time of crystallization process, followed by a single exothermic peak. The latter is associated to the time interval between the onset of crystallization and the ending crystallization times. Here, if a higher annealing temperature is needed, a lower annealing time will be required. This implies that the crystallization route is via "nucleation and growth" process [25], as can be observed in Fig. 5.

Table 1  
Values of  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  and  $\Delta T_x$  of  $\text{Cu}_{44}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy ribbon.

Heating rate (K/min)	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_p$ (K)	$\Delta T_x$ (K)
5	$760 \pm 4$	$793 \pm 3$	$795 \pm 2$	$33 \pm 7$
10	$764 \pm 3$	$801 \pm 2$	$803 \pm 2$	$37 \pm 5$
20	$768 \pm 4$	$808 \pm 2$	$812 \pm 3$	$40 \pm 6$
30	$772 \pm 3$	$813 \pm 2$	$815 \pm 1$	$41 \pm 5$
40	$774 \pm 5$	$816 \pm 2$	$820 \pm 2$	$42 \pm 7$

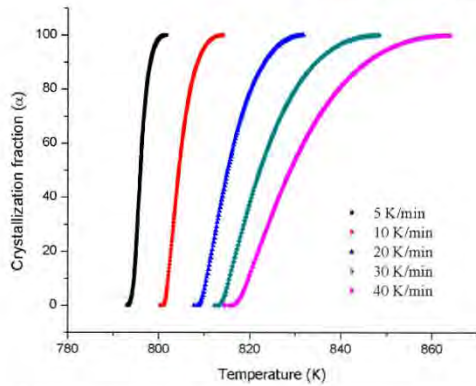


Fig. 3. Relationship between crystallization fraction ( $\alpha$ ) and temperature, at different heating rates.

The crystallized volume fraction is proportional to the fractional area of exothermic peak and can be expressed as a function of annealing time, according to the following equation [26]:

$$\alpha(t) = \frac{A(t)}{A_{\infty}} \quad (2)$$

where  $A_{\infty}$  is the total area of the exothermic peak and  $A(t)$  is the partial area of exothermic peak between the onset crystallization time and the chosen time. Fig. 6 shows the sigmoidal curves obtained by plotting the crystallization fraction ( $\alpha$ ) as a function of the annealing time. It can be noted that the crystallization process is much faster when increasing the annealing temperature. This could be related to the annealing temperatures, since at higher annealing temperatures, near to  $T_x$ , the atomic mobility is much greater and, therefore, the crystallization occurs almost spontaneously.

The isothermal crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{75}$  glassy alloy can be modeled by the Johnson-Mehl-Avrami equation (JMA) [20,27] as follows:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{-K(t-\tau)^n\} \quad (3)$$

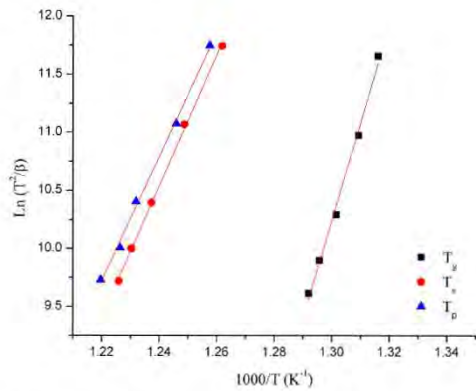


Fig. 4. Kissinger's plots for  $\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{75}$  glassy alloy, from which  $E_p$ ,  $E_x$  and  $E_g$  are calculated.

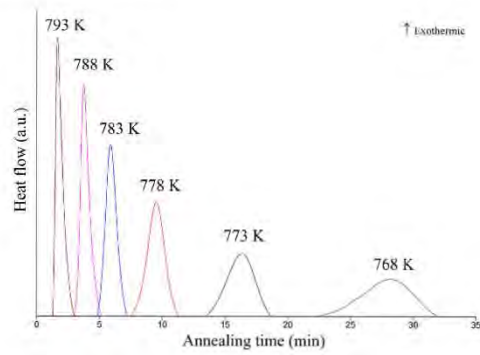


Fig. 5. DSC curves of  $\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{75}$  glassy alloy at different annealing temperatures.

where  $n$  is the Avrami exponent, which is related to the characteristics of nucleation and growth during crystallization.  $\tau$  is the incubation time and  $K$  is a reaction rate constant related to the activation energy for the process. Taking the double logarithm of Eq. (3) the following expression is obtained [28]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha(t))] = n \ln K - n \ln(t-\tau) \quad (4)$$

Fig. 7 shows the JMA plots at the chosen annealing temperatures for  $0.10 \leq \alpha \leq 0.90$ , the Avrami exponent  $n$  and the reaction rate constant  $K$  can be obtained from the slope and intercept of this curves. These results are given in Table 2. It can be noted that the values of  $n$  (in isothermal analysis), increased from 2.78 to 3.07 for annealing temperatures of 768 K and 778 K, respectively. Then, it decreased down to a value of 1.35 for an annealing temperature of 793 K. This can be attributed to the fact that at lower annealing temperatures (such as 768 K and 773 K) the atomic diffusion is retarded, impacting on the nucleation and growth, and therefore, resulting in a drop in nucleation rate. On the other hand, at 778 K, the mobility of the atoms in  $\Delta T_x$  is relatively easy, promoting the increment of the nucleation rate. It is known that the values of  $n$  are related to different crystallization transformation mechanism [29]: for  $n \approx 3$  (associated with temperatures near  $T_g$ ) implies a volume nucleation and two dimensional growth. With  $n \approx 1$  (at 793 K), the

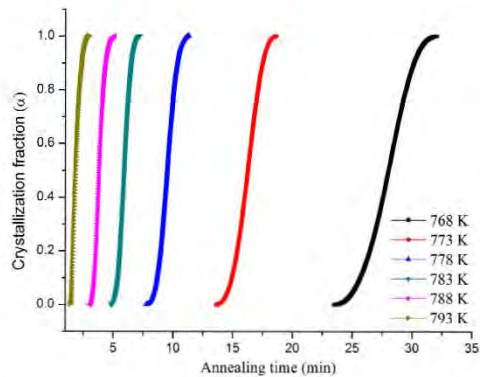


Fig. 6. Relationship between crystallization fraction ( $\alpha$ ) and annealing time at different annealing temperatures.

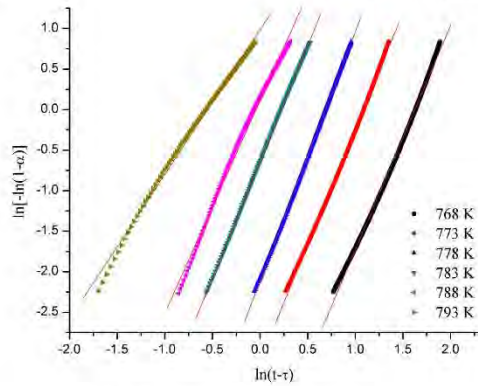


Fig. 7. JMA plots for the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy.

phenomena is related to surface nucleation, one dimensional growth from surface to inside [30].

The activation energy for the crystallization process in the isothermal model can also be deduced by the Arrhenius equation using the relation between the time required,  $t(\alpha)$ , for a given crystallized fraction,  $\alpha$ , and the annealing temperature [20]:

$$t(\alpha) = t_0 \exp \left[ \frac{E_c(x)}{RT} \right] \quad (5)$$

where  $t_0$  is a constant. Fig. 8 shows the approximate straight lines obtained by fitting the experimental values using Arrhenius equation as a function of crystalline volume fractions ( $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.9$ ). According to Eq. (5) the activation energy can be obtained from the slope of the fitted straight lines. The average value was  $447.92 \pm 16.1$  kJ/mol for isothermal heating condition. This value of the activation energy, by isothermal heating, is very close to that determined from the non-isothermal heating by Kissinger analysis ( $444.73 \pm 14.2$  kJ/mol), this implies that the crystallization phenomena on isothermal and non-isothermal heating follows a very similar phase transformation mechanism [31].

In Fig. 9 the activation energy as a function of crystallization volume fraction,  $\alpha$ , is presented. During isothermal analysis, the activation energy can determine how easy the crystallization proceeds. Here, it can be observed that the activation energy decreases as the magnitude of  $\alpha$  increases. This behavior could be explained in terms of the activation energy, since it consists of two main components: nucleation and grain growth; when the crystallization progress takes place, the energy required for nucleation decreases, therefore, the total value of the activation energy is lower. On the other hand, at an initial stage, the magnitude of the activation energy suggested the presence of a high-energy barrier for crystallization. As the crystallization progresses, the activation energy drops rather fast (from  $480 \pm 24$  kJ/mol to  $391 \pm 19.55$  kJ/mol) implying that the crystallization phenomena follows

Table 2  
Kinetic parameters for the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy.

Annealing temperature (K)	Incubation time, $\tau$ (min)	Avrami exponent, $n$	Reaction rate constant, $K$
768	$23.52 \pm 0.15$	2.78	$0.20 \pm 0.01$
773	$13.64 \pm 0.15$	2.87	$0.34 \pm 0.02$
778	$7.75 \pm 0.17$	3.07	$0.50 \pm 0.02$
783	$4.82 \pm 0.13$	2.86	$0.80 \pm 0.04$
788	$3.03 \pm 0.15$	2.65	$1.04 \pm 0.05$
793	$1.35 \pm 0.09$	1.79	$1.74 \pm 0.09$

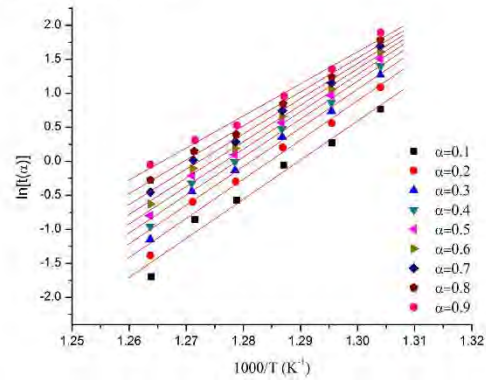


Fig. 8. Determination of the activation energy as a function of the different crystalline volume fractions,  $\alpha$ , for the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy.

semi-linear behavior ( $R^2 = 0.9368$ ) as a function of the crystallized fraction (between  $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$ )

#### 4. Conclusions

By means of differential scanning calorimetry, the crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  was investigated in non-isothermal and isothermal conditions. In non-isothermal condition, the activation energies were determinate according to Kissinger's equation. The obtained values of  $E_a$ ,  $E_n$  and  $E_p$  were  $700.8 \pm 20.3$  kJ/mol,  $469.4 \text{ kJ} \pm 12.7$ /mol and  $444.73 \pm 14.2$  kJ/mol, respectively, while under isothermal process the  $E_a$  value was  $447.92 \pm 16.1$  kJ/mol. A good agreement between these conditions was found. In isothermal conditions, the average value of calculated Avrami exponent was  $n = 2.7$ . These values assume that the crystallization mechanism implies a volume nucleation and two-dimensional growth. The local activation energy decreased as a function of the increment of the crystallization volume. This could be related to the crystallization progresses, as the energy required for nucleation drops when the crystallization fraction increases.

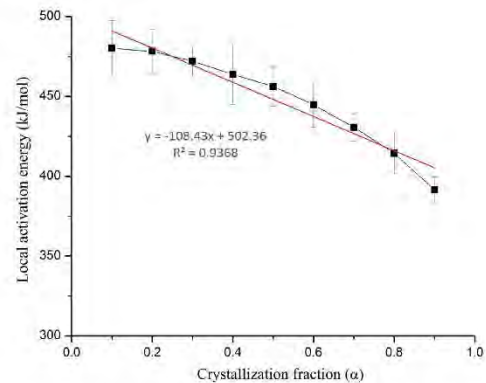


Fig. 9. Activation energy as a function of crystallization volume fraction,  $\alpha$ , for  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy.



**Acknowledgements**

The authors are grateful for the financial support of UNAM-DGAPA-PAPIIT through grant no. IN101016. A. Tejeda, O. Novelo, F. García, A. López-Vivas, C. Flores Morales and C. Ramos are also acknowledged for their valuable technical support. “Por mi raza hablará el espíritu”.

**References**

[1] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys, *Nature* 187 (1960) 869–870.

[2] S. Kavesh, J.J. Gillman, H.L. Leamy, *Metallic Glasses*, ASM International, Metals Park, 1978.

[3] T. Masumoto, R. Maddin, The mechanical properties of palladium 20 at/o silicon alloy quenched from the liquid state, *Acta Metall.* 19 (7) (1971) 725–741.

[4] H.J. Fetch, J.H. Perepezco, M.C. Lee, W.L. Johnson, Thermodynamic properties and crystallization kinetics of glass-forming undercooled liquid Au-Pb-Sb alloys, *J. Appl. Phys.* 68 (9) (1990) 4494–4502.

[5] F.X. Qin, K. Wada, X.J. Yang, X.M. Wang, M. Yoshimura, K. Asami, A. Inoue, Bioactivity of a Ni-free Ti-based metallic glass, *Mater. Trans.* 51 (3) (2010) 529–534.

[6] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, Glass-forming ability of alloys, *J. Non-Cryst. Solids* 156–158 (2) (1993) 473–480.

[7] F.Q. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet, CuAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability, *Appl. Phys. Lett.* 84 (1) (2004) 37–39.

[8] G. Duan, D. Xu, W.L. Johnson, High copper content bulk glass formation in bimetallic Cu-Hf system, *Metall. Mater. Trans. A* 36 (2005) 455–458.

[9] L. Xia, W.H. Li, S.S. Fang, B.C. Wei, Y.D. Dong, Binary Ni-Nb bulk metallic glasses, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 026103.

[10] A. Inoue, W. Zhang, Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr and Cu-Hf binary glassy alloy rods, *Mater. Trans.* 45 (2) (2004) 584–587.

[11] A. Prataap, K.N. Lad, T.J.S. Rao, P. Majmudar, N.S. Saxena, Kinetics of crystallization of amorphous Cu<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> alloy, *J. Non-Cryst. Solids* 3458/346 (2004) 178–181.

[12] S.T. Shan, L. Xia, D. Ding, Y.D. Dong, Thermal stability and kinetics of binary Cu<sub>65</sub>Hf<sub>35</sub> bulk metallic glass, *Chin. Phys. Lett.* 23 (11) (2006).

[13] L. Xia, D. Ding, S.T. Shan, Y.D. Dong, The glass forming ability of Cu-rich Cu-Hf binary alloys, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 3543–3548.

[14] I.A. Figueroa, J.D. Plummer, G.A. Lara-Rodriguez, O. Novelo-Peralta, I. Todd, Metallic glass formation in the binary Cu-Hf system, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 1819–1825.

[15] P. Jia, J. Xu, Comparison of bulk metallic glass formation between Cu-Hf binary and Cu-Hf-Al ternary alloys, *J. Mater. Res.* 24 (1) (2008) 96–106.

[16] C.E. Borja-Soto, I.A. Figueroa, J.R. Fonseca, G.A. Lara-Rodriguez, J.A. Verdusco, Composition, elastic property and packing efficiency predictions for bulk metallic glasses in binary, ternary and quaternary systems, *Mater. Res.* 19 (2) (2016) 285–294.

[17] I. Kalay, M.J. Kramer, R.E. Napolitano, Crystallization kinetics and phase transformation mechanisms in Cu<sub>36</sub>Zr<sub>64</sub> glassy alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 46 (A) (2015) 3356–3364.

[18] Q. Gao, Z. Jian, J. Xu, M. Zhu, F. Chang, A. Han, Crystallization kinetics of the Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> metallic glass under isothermal conditions, *J. Solid State Chem.* 244 (2016) 116–119.

[19] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706.

[20] M. Avrami, Kinetics of phase change I. General theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112.

[21] E. Matsubara, T. Ichitsubo, K. Itoh, T. Fukunaga, J. Saida, N. Nishiyama, H. Kato, A. Inoue, Heating rate dependence of T<sub>g</sub> and T<sub>x</sub> in Zr-based BMGs with characteristic structures, *J. Alloys Compd.* 483 (2005) 8–13.

[22] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 57 (4) (1956) 217–221.

[23] R. Busch, Y.J. Kim, W.L. Johnson, Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the Zr<sub>61.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>2.5</sub> alloy, *J. Appl. Phys.* 77 (8) (1994) 4039–4043.

[24] H.R. Wang, Y.L. Gao, G.H. Min, X.D. Hui, Y.F. Ye, Primary crystallization in rapidly solidified Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub> alloy from supercooled liquid region, *Phys. Lett. A* 314 (2003) 81–87.

[25] L.C. Chen, F. Spaepen, Calorimetric evidence for the quasicrystalline structure of ‘amorphous’ Al(transition metal alloys), *Nature* 336 (1988) 366–368.

[26] C.S. Ray, W.H. Huang, D.E. Day, Crystallization kinetics of a Lithia-silica glass: effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1) (1991) 60–66.

[27] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 135 (1939) 416–422.

[28] J.Z. Jiang, Y.X. Zhuang, H. Rasmussen, Formation of quasicrystals and amorphous-to-quasicrystalline phase transformation kinetics in Zr<sub>69</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>7.5</sub>Ag<sub>10</sub> metallic glass under pressure, *Phys. Rev. B* (2001) 64.

[29] S. Mahadevan, A. Giridhar, A.K. Singh, Calorimetric measurements on As-Sb-Se glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 88 (1) (1986) 11–34.

[30] J.W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, 1965.

[31] Y.D. Sun, P. Shen, Z.Q. Li, J.S. Liu, M.Q. Cong, M. Jiang, Kinetics of crystallization process of Mg-Cu-Gd based bulk metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 1120–1127.

## ARTÍCULOS ENVIADOS

1. O. Lozada-Flores, I.A. Figueroa, A.E. Salas-Reyes, C. Borja-Soto, J.A. Verduzco, I. Alfonso, *Metallic glass formation for Cu-Zr based alloys*. Journal of alloys and Compounds.
2. O. Lozada-Flores, I.A. Figueroa, G. González, A.E. Salas-Reyes, *Influence of minor additions of Si on the crystallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids.
3. O. Lozada-Flores, I.A. Figueroa, A.A. López, *Influence of Ti on the crystallization kinetics of Cu-Hf-Ti metallic glasses under non-isothermal heating*. Journal of Non-Crystalline Solids.
4. C.E. Borja, I.A. Figueroa, O. Lozada-Flores, M. Estrada, G.A. Lara-Rodríguez, J.A. Verduzco, *Glass Formation, Thermal and Mechanical Properties of some ZrCuAlNi metallic glasses*. Journal of Transactions of Nonferrous Metals Society of China.

**Metallic glass formation for Cu-Zr based alloys**

O. Lozada-Flores<sup>1</sup>, I. A. Figueroa<sup>1\*</sup>, A. E. Salas-Reyes<sup>2</sup>, C. Borja-Soto<sup>3</sup>, J.A. Verduzco<sup>3</sup> and I. Alfonso<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510

<sup>3</sup>Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Fco. J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Río, Morelia, Michoacán., México, 58030

<sup>4</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Unidad Morelia. Ant. Carretera a Pátzcuaro 8701. Col. Ex-Hacienda de Sn José de La Huerta, Morelia, Mich., México

\*Corresponding author: I. A. Figueroa (iafigueroa@unam.mx)

**Abstract**

In order to improve the glass forming ability, the most proven approach is the use complex multicomponent systems to obtain large critical glassy diameters,  $d_c$ . A number of alloy systems based on Cu with Ti, Zr and Hf (elements of the IVB group) can be used to form *BMG* over certain composition intervals. In the present work, four new Cu-based BMGs are proposed. Following the same Ti/Zr ratio, the  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$ ,  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$ ,  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  and  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$  compositions (at. %), were prepared by argon arc melting. Copper die suction casting was employed to produce conical shaped samples with profile having diameters decreasing from 8 mm to 1 mm in the argon arc furnace. X-ray diffraction and Neutron Diffraction were used to characterize the alloys to obtain the critical glassy diameters,  $d_c$ , of the alloys. The results showed that the composition with the largest  $d_c$  was the  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  alloy, with a  $d_c = 6$  mm. Thermal parameters were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) and the maximum values for glass transition temperature,  $T_g$ , (747 K), crystallization temperature,  $T_x$ , (772 K), *solidus* temperature,  $T_m$ , (1152 K) and *liquidus* temperature,  $T_l$ , (1230 K) corresponds with  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  at. % composition. The results showed that the parameters obtained from thermal analysis do not correlate well with the GFA obtained. However, a good correlation of GFA and  $d_c$  was found by means of the topological model, where the highest % packing efficiency (53.57 %) was found for the  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  alloy, which also showed the highest  $d_c$  value with 6 mm.

Keywords: metallic glasses, rapid-solidification, calorimetry, neutron diffraction, X-ray diffraction, topological model

## 1. Introduction

In recent years, the research in metallic glass formation has been focused on Cu-Hf and Cu-Zr based bulk metallic glasses (BMG, typically referred to a critical casting thickness larger than 1 mm) due to its critical glassy diameter,  $d_c$ , and the drop of the critical cooling rate,  $R_c$ , required for vitrification. The glass forming ability, GFA, of binary alloys  $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$  ( $x=50, 45, 40, 35, 30, 25$  at.%) has been investigated and the maximum reliable,  $d_c$  obtained was 1 mm for the  $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$  alloy [1]. The bulk glass formation in binary Cu-Zr system was studied for  $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$  ( $x=34, 36, 38.2, 40$  at.%) by the copper mold casting method and the conclusion was that the GFA had a strong compositional dependence [2]. Besides, in case of the ternary Cu-Hf-Ti alloys, an exhaustive study has been carried out and the results showed an improvement in the critical diameter,  $d_c$ . The highest  $d_c$  obtained was 5 mm for the  $\text{Cu}_{56}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{19}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{26}\text{Ti}_{19}$  alloy compositions [3]. In addition, the glass formation and mechanical properties in the Cu-Zr-Hf-Ti, Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti systems for certain compositions were studied in detail [4, 5]. On the other hand, the addition of small amounts of B, Y and Si modifies the GFA in these alloys, has been documented [6, 7]. A number of thermal parameters have been proposed to determine the origin of the GFA like the reduced glass transition temperature  $T_{rg} = T_g/T_1$  (where  $T_g$  and  $T_1$  are glass transition and *liquidus* temperatures, respectively) [8], the supercooled liquid region,  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (where  $T_x$  = crystallization temperature) [9], and the parameters  $\gamma = T_x/(T_g+T_1)$  [10],  $\gamma_m = (2T_x-T_g)/T_1$  [11] and new  $\beta = (T_x \cdot T_g)/(T_1 - T_x)^2$  [12]. These parameters work relatively well for the prediction of the GFA in some alloys; however, they present limitations that make it impossible to apply them in all systems. Additionally, some structural parameters and topological criteria have been used to explain the GFA of bulk glass-forming alloys. Egami and Waseda proposed the atomic strain criterion to predict the GFA for binary systems [13] and Miracle and coworkers proposed another topological criterion that considers only the geometry of the packing of spheres of different diameters [14, 15] to predict the best composition in a system to form bulk metallic glasses. In the present work, four new Cu-based BMG are proposed. X-ray diffraction and Neutron Diffraction techniques were used to characterize the alloys in order to obtain the  $d_c$ , of the alloys. Thermal parameters were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) and the % Pack. Eff. was calculated by means of a modified topological model [15], in order to explain the GFA of the proposed alloys.

## 2. Experimental procedures

The compositions of the alloys proposed were calculated maintaining the same Ti/Zr ratio. Table 1 shows the Cu based compositions studied. The alloy ingots were prepared by melting Hf (99.8%), Ti (99.6 %), Cu (99.99 %) and Zr (99.2 %) in an atmosphere controlled electric arc furnace. In order to reduce the oxidation of the elements, a Ti-gettered and high purity argon atmosphere were used. Each ingot was re-melted at least five times, with the aim of promoting a good chemical homogeneity. The alloy compositions represent the nominal values but the weight losses in melting were <0.1%. Copper die suction casting was employed to produce conical shaped samples with diameters decreasing from 8 mm to 1 mm. Ribbon glassy samples were produced by chill-block melt spinning in a sealed helium atmosphere at a roll speed of 25 m/s with an injection pressure of 0.4 bar and a nozzle orifice diameter of 0.8 mm. The gap between the crucible and the copper wheel was

approximately 5 mm. The critical glassy diameter,  $d_c$ , of the cast alloys samples was obtained by X-ray diffraction (XRD) using Co radiation ( $\lambda=1.78897 \text{ \AA}$ ) in a SIEMENS, D5000, diffractometer. Additionally, neutron diffraction scans were performed at 298 K up to 3 mm for the suction cast samples, using the D4C instrument at Grenoble, an incident neutron wavelength of  $\approx 0.7 \text{ \AA}$  was used. The neutron diffraction patterns were taken with the samples in an evacuated bell jar (to avoid air scattering); plus a pattern of the empty bell jar to give the background scattering, and a cylindrical vanadium rod of 6 mm of diameter for normalization purposes. The glass transition ( $T_g$ ), crystallization ( $T_x$ ), *solidus* ( $T_m$ ) and *liquidus* ( $T_l$ ) temperatures were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using a TA SDT Q600 calorimeter at a heating rate of 0.33 K/s in alumina crucibles. The DSC measurements were calibrated using a fresh zinc standard, giving an accuracy of  $\pm 0.2 \text{ K}$  and  $\pm 0.02 \text{ mW}$ .

Table 1. Alloys composition studied

Sample	Alloy	Cu (at. %)	Hf (at. %)	Zr (at. %)	Ti (at. %)	Ti / Zr ratio
M1	$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$	55	0	14.6	30.4	30.4/14.6
M2	$\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$	61.48	18.52	6.48	13.52	13.52/6.48
M3	$\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$	58.1	16.9	8.1	16.9	16.9/8.1
M4	$\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$	52.46	14.2	10.8	22.54	22.54/10.8

### 3. Results and discussion

The composition of the ternary Cu-Zr-Ti alloy here proposed has almost the same composition of the ternary Cu-Hf-Ti alloy reported in the literature. This is because the lattices parameter of Hf and Zr elements are roughly the same ( $a_0 = 3.1946 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5.0511 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 1.5811 \text{ \AA}$  for Hf;  $a_0 = 3.2312 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5.1477 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 1.5931 \text{ \AA}$  for Zr [16]), this should result in a closely isomorphous replacement. Based on the above, and according to the reported alloys having the best GFA [1], the resulting ternary composition with 55 at.% of Cu was the  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$  alloy. For quaternary alloys, the same procedure was used to propose three compositions that may show a fully glassy phase, above 1 mm in diameter. A comparison of the curves obtained by means of neutron diffraction for all alloys is shown in Figure 1. The four alloys showed the characteristic features commonly observed in most metallic glasses, namely a sharp first peak, a second peak with a shoulder on the high Q side and well developed oscillations out to  $Q_{\text{max}}$ . This proves that the proposed alloys are forming BMG with  $d_c \geq 2 \text{ mm}$ .

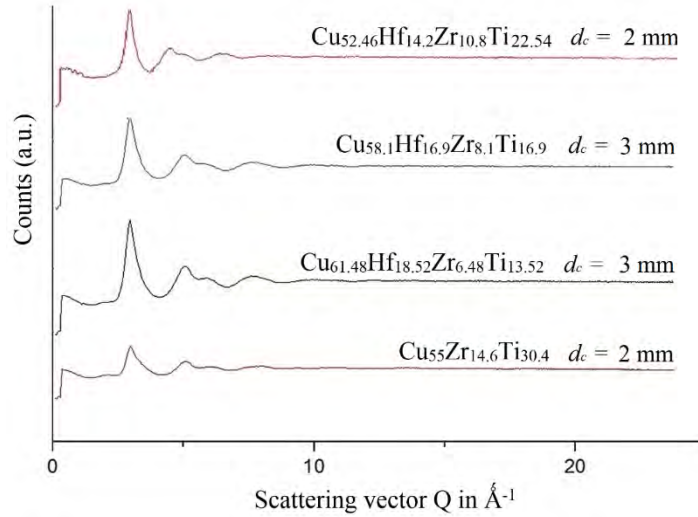


Figure 1. Neutron diffraction pattern for the alloys analyzed by neutron diffraction with  $d_c \geq 2$  mm

Since with neutrons, the sample analyzed were up to 3 mm, and it was suspected that  $d_c$  was larger, X-Ray analysis was performed for up to a diameter of 8 mm to obtain  $d_c$ . These results are shown in figure 2. The proposed ternary  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{14.6}\text{Ti}_{30.4}$  alloy composition is very similar to  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{15}\text{Ti}_{30}$  [3], both had a  $d_c = 2$  mm. In the case of quaternary alloys, the  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  alloy displayed a  $d_c = 6$  mm, which is the maximum value obtained for the investigated alloys. By increasing the amount of titanium, it is observed that  $d_c$  tends to decrease. This was observed for the  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  alloy with a  $d_c = 5$  mm and finally the  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$  alloy with  $d_c = 2$  mm (lowest  $d_c$  value obtained).

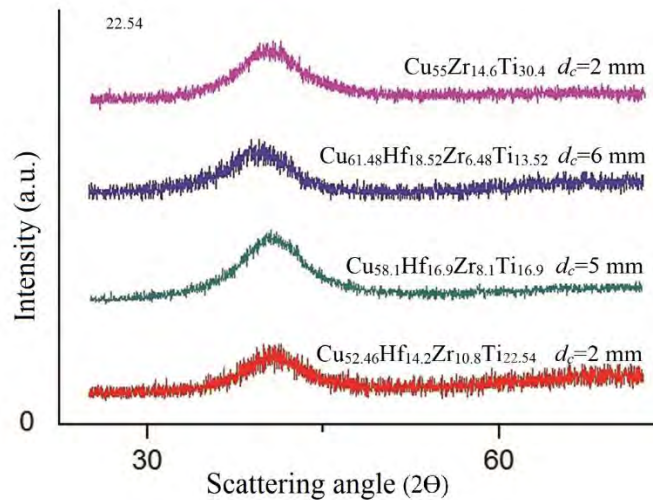


Figure 2. XRD diffraction pattern from the cross section with  $d_c$  of the proposed alloys

The chemical mixing enthalpy ( $\Delta H^{\text{mix}}$ ) was calculated based on the extended regular solution model using the reported values in reference [17]:

$$\Delta H^{mix} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^3 \Omega_{ij} c_i c_j \dots \dots \dots (2)$$

Where  $\Omega_{ij}$  is the regular solution interaction parameter between i-th and j-th elements, and is assumed to be constant in this case.  $c_{i,j}$  is the composition of i and j element. According to Miedema’s macroscopic model for binary liquid alloys [18] ,  $\Omega_{ij} = 4(\Delta H^{mix})$ . The coefficient “4” is due to the definition at the equiatomic composition in a binary A-B system. Table 2 shows the  $\Delta H^{mix}$  for the proposed alloys and their respective  $d_c$ . The values obtained do not follow a trend over  $d_c$ , since the alloy with highest  $d_c$  (6 mm), of the quaternary alloys, did not showed the most negative value of  $\Delta H^{mix}$ , which corresponds to  $d_c = 5$  mm for the  $Cu_{58.1}Hf_{16.9}Zr_{8.1}Ti_{16.9}$  allow with  $\Delta H^{mix} = -14.54$  kJ mol<sup>-1</sup>, however, it can be considered that the  $\Delta H^{mix}$  values are very similar between the three alloys proposals despite the wide variation in  $d_c$  values.

Table 2. Selected and proposed alloys with their values of  $d_c$  and  $\Delta H^{mix}$

Composition	$d_c$ (mm)	$\Delta H^{mix}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$Cu_{55}Zr_{14.6}Ti_{30.4}$	2	-13.41
$Cu_{61.48}Hf_{18.52}Zr_{6.48}Ti_{13.52}$	6	-14.40
$Cu_{58.1}Hf_{16.9}Zr_{8.1}Ti_{16.9}$	5	-14.54
$Cu_{52.46}Hf_{14.2}Zr_{10.8}Ti_{22.54}$	2	-14.53

Since no correlation was found between  $d_c$  and the chemical mixing enthalpy, and in order to attempt to understand the GFA of the studied alloys, several parameters were calculated from the values obtained by DSC. Figure 3 shows the DSC curves obtained for the alloys proposed, the  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$  and  $T_1$  parameters and some GFA indicators like  $\Delta T_x$  [9],  $T_{rg}$  [8],  $\gamma$  [10],  $\gamma_m$  [11] and  $\beta$  [12] are listened in Table 3.

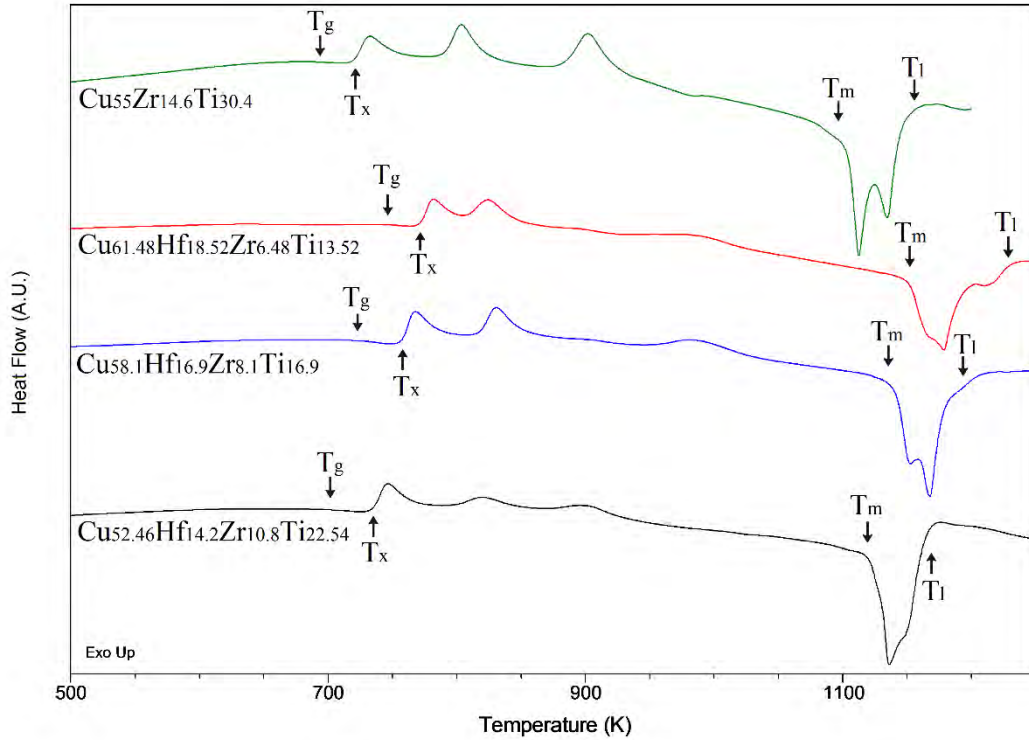


Figure 3. DSC curves of the studied alloys at a continuous heating rate of 0.33 K/min

Table 3. Critical diameters and thermal parameters of the studied alloys

	$d_c$	$T_g$	$T_{x1}$	$T_m$	$T_l$	$\Delta T_x$	$T_{rg}$	$\gamma$	$\gamma_m$	$K_{gl}$	New $\beta$
M1	2	692	721	1103	1148	29	0.603	0.392	0.653	0.076	2.736
M2	6	747	772	1152	1230	25	0.607	0.390	0.648	0.066	2.749
M3	5	722	757	1141	1183	35	0.610	0.397	0.669	0.091	3.012
M4	2	693	735	1120	1163	42	0.596	0.396	0.668	0.109	2.781

Figure 4 shows the changes in  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_m$ ,  $\beta$  parameters and  $d_c$  as a function of  $T_i$ . Generally, the  $\Delta T_x$  parameter is related to the GFA [11] and can be expressed as  $GFA \sim \Delta T_x$ , but for this alloys, at  $d_c = 6$  mm (the highest obtained value) the lowest value of  $\Delta T_x$  was found. It was also observed that as  $d_c$  values increased, the magnitude of  $\Delta T_x$  decreased. Thus, the GFA of the Cu-Hf-Zr-Ti proposed alloys is not reflected by the  $\Delta T_x$  parameter. On the other hand, the minimum values for the  $\gamma$ ,  $\gamma_m$ , new  $\beta$  parameters corresponds to a  $d_c = 6$  mm. The highest values of these parameters were obtained at  $d_c = 5$  mm and finally, these values decrease down to  $d_c = 2$  mm. Therefore, the  $\gamma$ ,  $\gamma_m$ ,  $\beta$  parameters did not show a significant correlation with GFA. The  $T_{rg}$  parameter showed the best correlation with the GFA, as the lowest value obtained is related to the lowest  $d_c$  value (2 mm) and at  $d_c = 5$  mm and  $d_c = 6$  mm the values obtained for  $T_{rg}$  are almost the same (0.610 and 0.607, respectively). However, the GFA of the proposed alloys is not well described by  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_m$ , new  $\beta$  parameters.



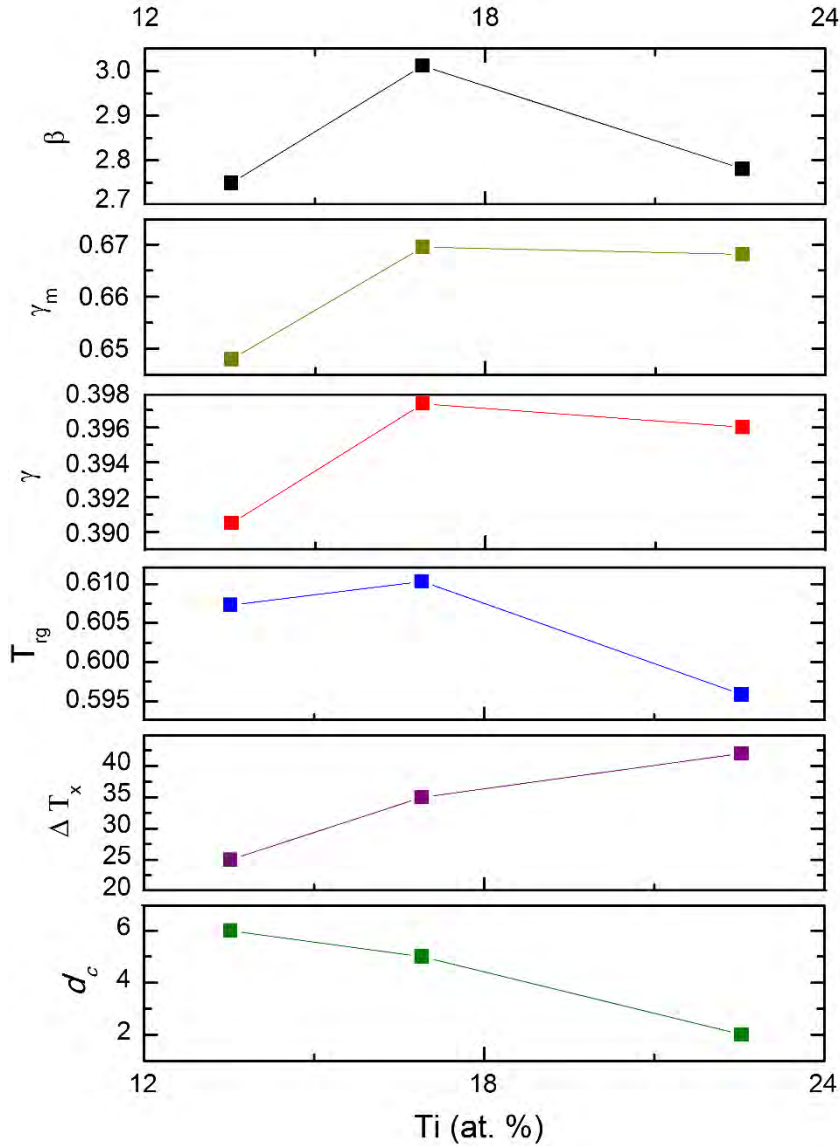


Figure 4. Changes in  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_m$ ,  $\beta$  parameters and  $d_c$  as a function of Ti (at. %)

Using the topological model [15], the preferred values  $R^*$  were calculated by means of the ratio ( $R$ ) of the solute atom radius ( $x$ ) to the solvent atom radius ( $y$ ),  $R=x/y$ . In the quaternary alloys, the atomic radii of the component atoms are Cu = 0.127 nm, Ti = 0.146, Zr = 0.158 nm and Hf = 0.167 nm [14]. Therefore  $R_{Zr/Cu} = 1.24$ ,  $R_{Ti/Cu} = 1.15$  and  $R_{Hf/Cu} = 1.31$ . With these values, the dimensions of the cluster lattice unit cell length ( $A_0$ ) are calculated. Since the chemical composition of the alloys are already defined, and using Zr as a calculus base, the numbers of atoms per cluster lattice unit cell and the cluster-packing factor were calculated. Table 4 shows the obtained values for the proposed alloys and the  $Cu_{70.99}Zr_{14.51}Hf_{7.25}Ti_{7.25}$  alloy [19] calculated by means of the topological model. The latter composition, according to the model [19], would be the alloy with the maximum packing efficiency for the Cu-Hf-Zr-Ti alloy family. These results could provide a possible explanation of the experimentally obtained  $d_c$  values, as the highest value of % packing efficiency, coincides with the largest  $d_c$

value. Although the viscosity of the alloys, just above the *liquidus* ( $T_l$ ) temperature was not obtained, it is thought that the alloy that showed the highest percentage of packing efficiency would have the highest viscosity value. If the magnitude of viscosity were high enough to difficult the movement and nucleation of atoms, the GFA of any alloy would be greatly enhanced.

Table 4. Number of atoms per cluster lattice cell and % packing efficiency of calculated alloys

Composition	Number of atoms per cluster lattice unit cell	% Pack. Eff.
$\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$	15.44	53.57
* $\text{Cu}_{70.99}\text{Zr}_{14.51}\text{Hf}_{7.25}\text{Ti}_{17.25}$	13.79	43.59
$\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$	12.35	43.23
$\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.533}$	9.26	32.86

\*According to the topological model [19]

#### 4. Conclusions

The  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  alloy showed the largest experimentally,  $d_c$ , with 6 mm. The  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  and  $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.533}$  alloys also showed a fully glassy phase at  $d_c$  of 5 and 2 mm, respectively. The GFA could not be explained in terms of the proposed thermal parameters neither by chemical mixing enthalpy, as they did not follow a trend as a function of  $d_c$ . The high glass formation of these alloys was attributed not only to their proximity to the quasi-ternary eutectic point, but also to the calculated cluster packing efficiency. The  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  alloy showed the largest  $d_c$  (6 mm) and highest packing efficiency (53.57%), respectively. These results showed that the experimentally obtained  $d_c$  value coincides with the highest calculated % packing efficiency.

#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from DGAPA-PAPIIT UNAM “IN101016” for funding the project. C. Flores, G. A. Lara-Rodriguez, J. Romero, A. Tejeda, C. Ramos, R. Reyes, A. Lopez V., J. M. Garcia and F. Garcia are also acknowledged for their technical support. “Por mi raza hablará el espíritu”.

#### References

1. I.A. Figueroa, J.D. Plummer, G.A. Lara-Rodriguez, O. Novelo-Peralta, I. Todd, *Metallic glass formation in the binary Cu–Hf system*. J Mater Sci, 2013. **48**: p. 1819-1825.

2. D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland, *Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series -  $Cu_{100-x}Zr_x$  ( $x = 34, 36, 38.2, 40$  at.%) and mechanical properties of bulk  $Cu_{64}Zr_{36}$  glass.* Acta mater., 2004. **52**: p. 2621-2624.
3. I.A. Figueroa, S. Baez-Pimiento, 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.
4. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, *High-strength Cu-based Bulk Glassy Alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti Ternary Systems.* Acta Materialia, 2001. **49**: p. 2645-2652.
5. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, *Cu-Based Bulk Glassy Alloys with Good Mechanical Properties in Cu-Zr-Hf-Ti System.* Materials Transactions, 2001. **42**(8): p. 1805-1812.
6. I.A. Figueroa, R. Rawal, P. Stewart, P.A. Carrol, H.A. Davies, H. Jones, I. Todd, *Bulk glass formation and mechanical properties for Cu-Hf-Ti-M ( $M = B, Y$ ) alloys.* J of Non-crystalline Solids, 2007. **353**: p. 839-841.
7. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd, *High glass formability for Cu-Hf-Ti alloys with small additions of Y and Si.* Philosophical Magazine, 2009. **89**(27): p. 2355-2368.
8. D. Turnbull, *Under what conditions can a glass be formed.* Contemporary Physics, 1969. **10**: p. 473-488.
9. A. Inoue, *High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates.* Materials Transactions. JIM, 1995. **36**: p. 866-875.
10. Z.P. Lu, C.T. Liu, *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses.* Acta mater., 2002. **50**: p. 3501-3512.
11. X.H. Du, J.C. Huang, C.T. Liu, Z.P. Lu, *New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses.* Journal of Applied Physics, 2007. **101**: p. 086108-1-086108-3.
12. Z. -Z. Yuan, S.-L. Bao, Y. Lu, D.-P Zhang, L. Yao, *A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**: p. 251-260.
13. T. Egami, Y. Waseda, *Atomic size effect on the formability of metallic glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **64**: p. 113-134.
14. D.B. Miracle, *The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses.* Acta Materialia, 2006. **54**: p. 4317-4336.
15. D.B. Miracle, *A structural model for metallic glasses.* Nat Mater, 2004. **3**: p. 697-702.
16. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, ed. I.S.o.M.o.M.P.a.P. Metallurgy. Vol. 4. 1964: PERGAMON PRESS.
17. A. Takeuchi, A. Inoue, *Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys.* Materials Transactions, JIM, 2000. **41**(11): p. 1372-1378.
18. F.R. Boer, D.G. Perrifor, *Cohesion in metals.* Elsevier Science B.V. Netherlands, 1988.
19. C.E. Borja-Soto, I.A. Figueroa, J.R. Fonseca, G.A. Lara-Rodriguez, J.A. Verduzco, *Composition, Elastic Property and Packing Efficiency Predictions for Bulk Metallic Glasses in Binary, Ternary and Quaternary Systems.* Material Research, 2016. **19**(2): p. 285-294.

**Influence of minor additions of Si on the crystallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> metallic glasses**

O. Lozada-Flores<sup>1</sup>, I. A. Figueroa<sup>1</sup>, G. González<sup>1</sup>, A.E. Salas-Reyes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510

\*Corresponding author: I. A. Figueroa (iafigueroa@unam.mx)

**ABSTRACT**

By means of differential scanning calorimetry the effects of minor additions of silicon on the crystallization kinetics of Cu<sub>55-x</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0, 0.5, 1.0 and 2.0 at. %) alloys were studied in isothermal and non-isothermal conditions. In the non-isothermal crystallization mode, the Kissinger method was used to obtaining the activation energies of glass transition and crystallization. The highest E<sub>g</sub>, E<sub>x</sub> and E<sub>p</sub> experimental values were obtained at 0.5 at. % of silicon (Si) i.e. E<sub>g</sub> = 897.20 kJ/mol, E<sub>x</sub> = 516.41 kJ/mol and E<sub>p</sub> = 490.22 kJ/mol. On the other hand, the lowest values of activation energies were found with the addition of 2.0 at. % of Si (E<sub>g</sub> = 811 kJ/mol, E<sub>x</sub> = 483 kJ/mol and E<sub>p</sub> = 459 kJ/mol). Thus, it can be noted that with the increment of minor additions of silicon, the activation energies values tended to decrease. In the isothermal mode, the Johnson-Mehl-Avrami model was employed in order to determine the crystallization kinetics, whilst the activation energies were analyzed with the Arrhenius equation. The average values of the obtained Avrami exponents, under isothermal conditions, were  $n = 2.60$ ,  $n = 2.58$ ,  $n = 2.44$  and  $n = 2.3$  for the Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>, Cu<sub>54.5</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>0.5</sub>, Cu<sub>54</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>1</sub> and Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>2</sub> alloys, respectively. These results imply that the crystallization mechanism may change when adding amounts of Si greater than 0.5 at. %. It is thought that the possible formation of phases between the Hf-Si pair could explain the change of crystallization mode.

Keywords: crystallization kinetics, metallic glasses, differential scanning calorimetry (DSC), activation energy.

**1. INTRODUCTION**

Cu-based metallic glasses are materials that present many unique properties compared with crystallized counterparts because of the lack of long-range order in the atomic structure. In specific, binary Cu-based metallic glasses do not follow the empirical rules for glass formation [1] because they are composed of only two constituent elements, therefore, the potential for dense random packing of atoms is lower than that achieved for multicomponent alloys. However, several binary and ternary compositions have been studied and characterized in order to understand the glass formation [2-4], crystallization kinetics [5-10] and mechanical properties [11, 12] of these alloys. On the other hand, microalloying (usually < 2 at. %) has demonstrated to have substantial effects on the glass forming ability of a number of glassy alloys [13-15]. In particular, small substitutions of Si in the ternary Cu<sub>55</sub>Hf<sub>25</sub>Ti<sub>20</sub> alloy increased the GFA (up to Si = 0.5 at. %) but then tends to decrease at Si = 0.7, 1.0 and 2.0 at. % ( $d_c = 6$  mm, 4 mm and 1 mm, respectively), nevertheless, these

results showed that the parameters obtained from thermal analysis (such as  $\Delta T_x$  and  $T_{rg}$ ) generally did not correlate well with GFA [16]. Besides with the addition of 1 at. % Si, the super-cooled liquid region range increased from 30 K to 60 K, while maintaining the same  $d_c$  (4 mm) [17]. Due to the above, the study of the effect of Si on the crystallization kinetics of metallic glasses is very important due that has been shown that microalloying have substantial effects on the glass forming ability and thermal stability of many bulk metallic glasses. In order to provide a correlation between the minors additions of Si and crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (where  $x = 0.5, 1$  and  $2$  at. %) glassy alloy, in the present work, the crystallization kinetics were investigated by continuous and isothermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC) to measure the kinetics parameters. Activation energies were calculated by means of the Kissinger's model [18]. In case of the isothermal heating, a Johnson-Mehl-Avrami model was [19] applied in order to understand the thermal stability and nucleation and growth behavior as a function of the small amounts of Si.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

$\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$  and  $2.0$  at. %) alloy ingots were prepared by arc melting mixtures of Cu (99.99% pure), Hf (99.8% pure) and Si (99.9998% pure). Arc melting was performed in a Ti-gettered and high purity argon atmosphere were used. In order to obtain good chemical homogeneity, each ingot was re-melted at least five times. The alloy compositions represents nominal values thought the weight losses during melting were negligible ( $<0.1$  %). Ribbon glassy samples were produced by chill-block melt spinning in a controlled helium atmosphere with an injection pressure of 0.4 bar, a nozzle orifice diameter of 0.8 mm and a roll speed of 25 m/s. The gap between the crucible and the copper wheel was approximately 5 mm. The glass transition ( $T_g$ ), crystallization ( $T_x$ ), *solidus* ( $T_m$ ), *liquidus* ( $T_l$ ) temperatures (at a heating rate of 20 K/min) and the crystallization kinetics of the glassy samples were characterized by continuous and isothermal heating in a TA SDT Q600 calorimeter. Alumina sample holders and a constant flow of high purity Ar was used. For the continuous heating, the heating rates applied were 5, 10, 20, 30 and 40 K/min. The isothermal crystallization experiments were performed in the super-cooled liquid region ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ). Each sample was heated up to the annealing temperature at a heating rate of 20 K/min, then the samples were kept at the annealing temperature for a period of time until the crystallization is completed, after that, the samples were cooled down to room temperature. The DSC measurements were calibrated using a fresh zinc standard, giving an accuracy of  $\pm 0.2$  K and  $\pm 0.02$  mW. Structural characterization was examined by X-ray diffraction (XRD) using Co radiation ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ) in a diffractometer SIEMENS D-5000.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The melt spun ribbons for the  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$  and  $2.0$  at. %) alloys showed high metallic luster. The produced ribbon thickness was  $28 \mu\text{m} \pm 3$ , corresponding to the wheel speed of  $25 \text{ m/s}$  and could be easily bent through  $180^\circ$  without fracture. Figure 1 shows the XRD patterns taken from the four glassy samples, this patterns are diffuse in the  $2\theta$ , ranging from  $36^\circ$  to  $58^\circ$ , with the absence of crystalline peaks, indicating a fully X-ray glassy phase.

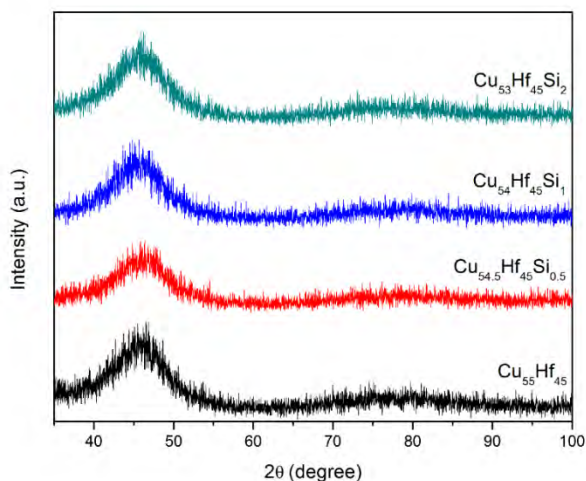


Figure 1. XRD patterns of the ternary  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$  and  $2.0$  at. %) alloys series

Figure 2 shows the DSC curves for the glassy samples at a heating rate of  $20 \text{ K/min}$ , indicating the crystallization peaks and temperature transitions. It can be noted that all DSC curves followed a typical behavior associated with metallic glasses: first a glass transition point ( $T_g$ ), followed by the  $\Delta T_x$  zone and finally, the presence of the crystallization phenomena associated with the onset ( $T_x$ ) and the peak ( $T_p$ ) of the exothermic curve. Additionally, the *solidus* ( $T_m$ ) and *liquidus* ( $T_l$ ) temperatures are also shown. On the other hand, a comparison between  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ,  $T_m$ ,  $T_l$  and  $\Delta T_x$  as a function of % Si are presented in figure 2b (all of these values were defined as the onset of endothermic and exothermic events). As observed in figure 2a, the addition of silicon did not change the crystallization mode (showing one peak in DSC curve yet), however, it might either induce the formation of extra new phases for the final crystallization product or be preferentially dissolved in certain phases [14]. Based on the DSC scans, it can be seen that with the increment of the amount of Si microadditions, the super-cooled liquid region,  $\Delta T_x$ , (a measure of glass thermal stability which is defined as the resistance of glasses towards devitrification upon reheating above  $T_g$ ) increased, i.e. from  $39 \text{ K}$  to  $58 \text{ K}$  ( $\text{Si} = 0.0$  and  $2.0$  at. %, respectively). This behavior is similar to previous reports in Cu-Hf-Ti system [16, 17] where at  $\text{Si} = 0, 0.5, 1$  and  $2$  at. %, the  $\Delta T_x$  values were  $25 \text{ K}$ ,  $34 \text{ K}$ ,  $53 \text{ K}$  and  $75 \text{ K}$ , respectively. According to ref. [14] with the additions of Si, the liquid like structure is stabilized in the undercooled state due to that the small atoms can occupy interstitial spaces among the major constituent atoms, and this results in the increment of the packing density of the liquids.

The magnitude of  $T_g$  and  $T_x$  tended to increase as a function of amounts of Si,  $769 \text{ K}$  to  $783 \text{ K}$  for  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  and  $808 \text{ K}$  to  $835 \text{ K}$  for,  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ . Therefore, the small additions of Si shifted the glass transition and

crystallization events to higher temperatures, thus enlarging the super-cooled liquid region. It is important to note that the variations in the values of  $T_x$  are higher than those for  $T_g$ . The variation in  $T_p$  values could be explained in terms of the formation of new phases with the presence of Si (maintaining the same crystallization mode) or with the fact that Si is dissolved in to the crystalline phases and the precipitation becomes more difficult, therefore, retarding the rearrangement of atomic structure. A detailed study of phase formation will be reported elsewhere. Finally, it can be seen that the  $T_m$  and  $T_l$  values are almost constants, which implies that the small additions of Si did not affect these thermal parameters.

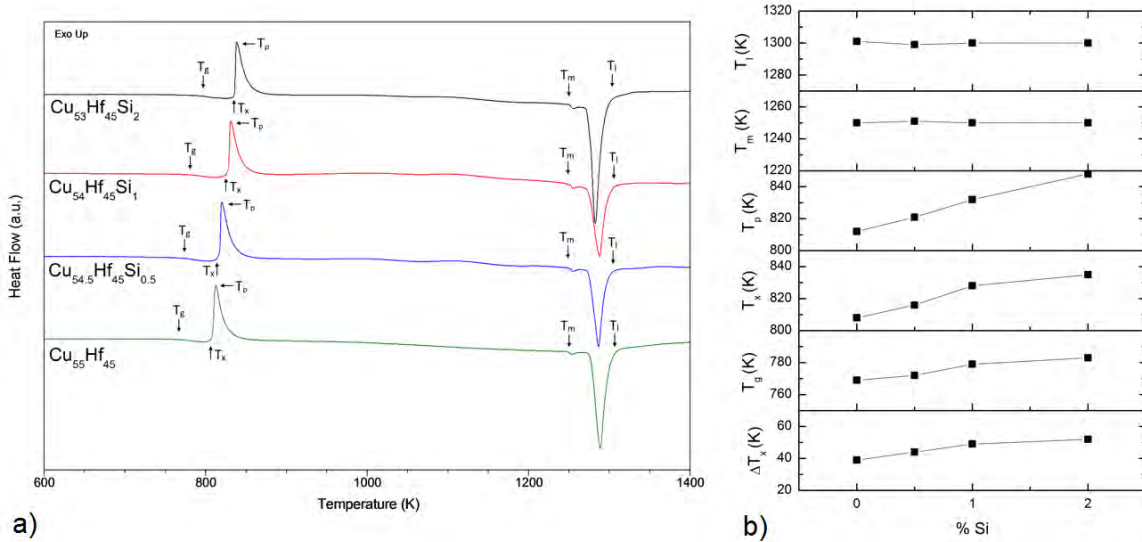


Figure 2. DSC curves at continuous heating (20 K/min) for glassy alloys (a) and comparison between  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ ,  $T_l$  and  $\Delta T_x$  as a function of %Si (b)

### 3.1 Non-isothermal crystallization analysis

Figure 3 shows the DSC curves at heating rates of 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min and 40 K/min for a)  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ , b)  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ , c)  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  and d)  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$  metallic glasses. It can be seen that all characteristic temperatures of the glassy alloys are shifted as the heating rate increased. This implies that  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_p$  are dependent on the heating rate [20, 21]. As can be seen,  $T_x$  is displaced to higher temperatures than  $T_g$ , this is because the crystallization involves diffusional processes over a longer range. On the other hand, these Cu-based metallic glasses showed one single stage of crystallization (one exothermic peak during DSC analysis). The values of  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  and  $\Delta T_x$  as a function of heating rate are listed in Table 1.

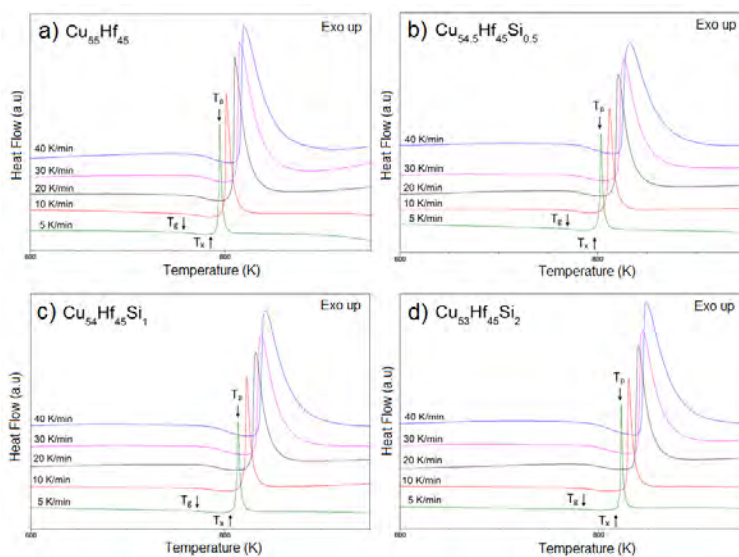


Figure 3. DSC curves at heating rate of 5 k/min, 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min and 40 K/min for a)  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ , b)  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ , c)  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  and d)  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$  glassy alloys

Table 1. Values of  $T_g$ ,  $T_p$ ,  $T_x$  and  $\Delta T_x$  of glassy alloys studied

Composition	Heating rate (K/min)	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_p$ (K)	$\Delta T_x$ (K)
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$	5	761	793	795	32
	10	765	800	803	35
	20	769	808	812	39
	30	773	813	817	40
	40	775	817	820	42
$\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$	5	765	801	806	36
	10	768	808	814	40
	20	772	816	821	44
	30	775	820	826	45
	40	776	823	829	47
$\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$	5	771	812	817	41
	10	774	821	825	47
	20	779	828	832	49
	30	781	832	837	51
	40	783	836	842	53
$\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$	5	774	824	823	47
	10	779	828	831	49
	20	783	835	838	52
	30	785	841	844	56
	40	787	845	849	58



From the DSC results, the activation energy of the glass transition, crystallization and peak temperatures can be obtained, at different heating rates, using the Kissinger's equation [18]:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (1)$$

where  $\beta$  is the heating rate,  $R$  the ideal gas constant and  $T$  is the specific temperature ( $T_g$ ,  $T_x$  or  $T_p$ ),  $E_a$  is the effective activation energy for glass transition and crystallization temperatures ( $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_p$ ) and  $C$  is a constant. A plot of  $\ln(T^2/\beta)$  vs  $1000/T$  yields approximate straight lines, as shown in Figure 4. From the slopes of these lines the activation energies were calculated.

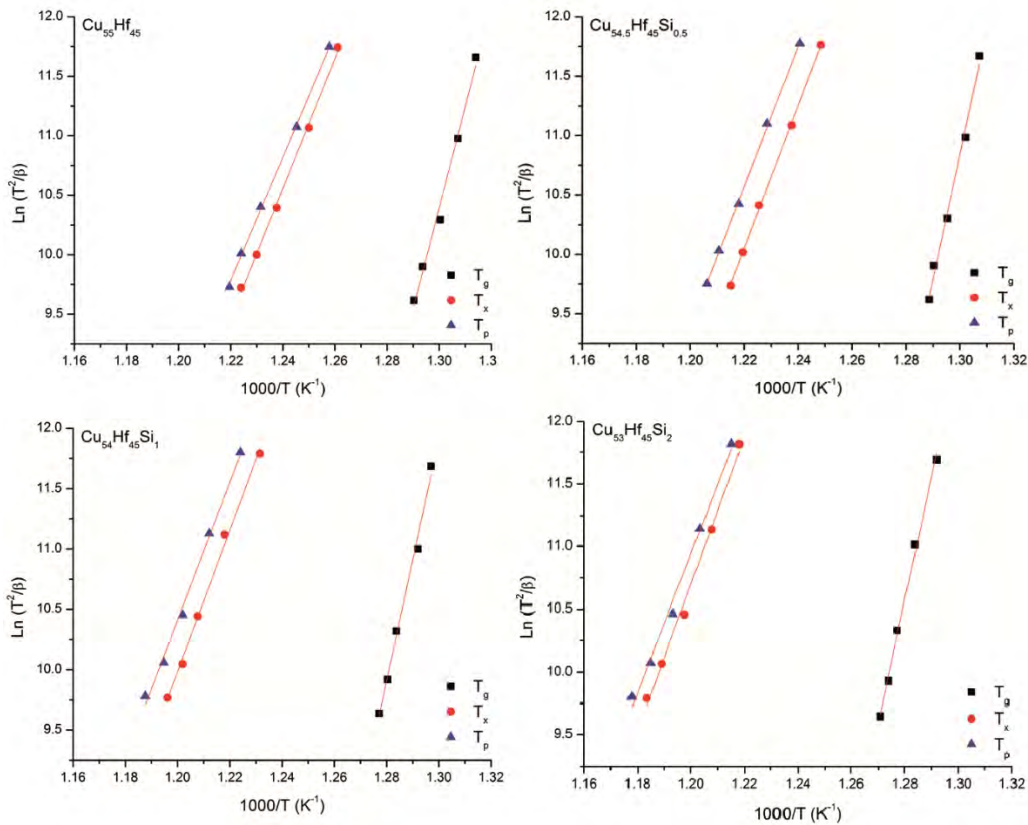


Figure 4. Kissinger plots for  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ ,  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ ,  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  and  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$  glassy alloys, from which  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  are calculated

Figure 5 shows the obtained values of  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  as a function of % Si. For the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy, the values of  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  were 707.7 kJ/mol, 453.7 kJ/mol and 430.4 kJ/mol, respectively, this results were very close to those we have previously reported [9], showing good results reproducibility. The value of  $E_g$  is higher than those for  $E_x$  and  $E_p$ , this behavior is the same in the four studied compositions, suggesting that the energy required for crystallization is less than that required for the glass transition. This implies that the atomic diffusion requires higher amounts of energy in glass transition than in the crystallization process. On the other hand, the nucleation and grain growth are related to  $E_x$  and  $E_p$  [22], respectively. Therefore, the

nucleation requires higher amount of energy than the grain growth process, as shown in Figure 5. The values of  $E_g$  as a function of the at. % of Si were 707.2 kJ/mol, 879.2 kJ/mol, 835.4 kJ/mol and 811.5 kJ/mol for 0 at. %, 0.5 at. %, 1 at. % and 2 at. %, respectively. It can be seen that these values reached the maximum at 0.5 at. % Si and then, tended to decrease down to 2 at. % Si. The same behavior was also observed for  $E_x$  ( $E_x = 516.4$  kJ/mol at 2 at. % Si) and  $E_p$  ( $E_p = 490.2$  kJ/mol at 2 at. % Si). Since there are not a correlation between  $\Delta T_x$  (Figure 2b) and the activation energies (Figure 5), the  $T_{rg}$  ( $T_{rg} = T_g/T_i$ ) parameter were calculated i.e.,  $T_{rg} = 0.591, 0.594, 0.599$  and  $0.602$  for  $x = 0, 0.5, 1$  and  $2$ , respectively. However, also this semi-empiric parameter did not show a correlation with obtained activation energies.

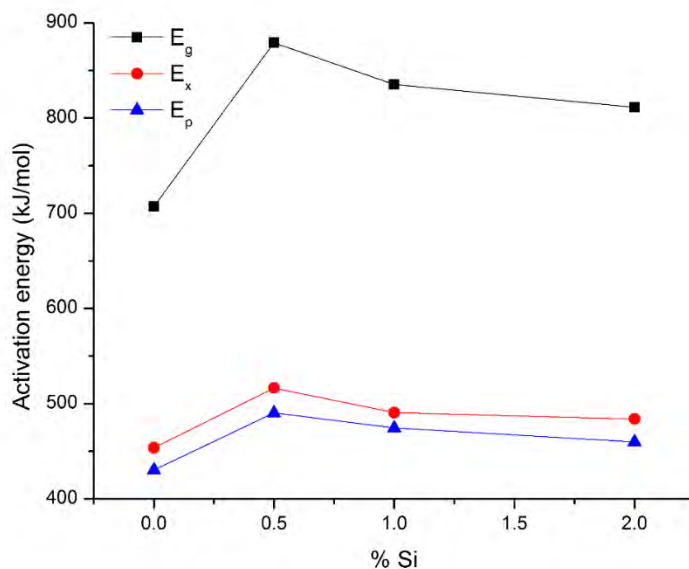


Figure 5. Obtained values of  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  as a function of at. % Si

In previously studies [16, 17], the correlation between the small amounts of Si and the GFA for a  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  metallic glass was studied. The results shows that the  $d_c$  obtained were 4 mm, 7 mm, 4 mm and 1 mm for  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}\text{Ti}_{20}$ ,  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Ti}_{20}\text{Si}_{0.5}$ ,  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Ti}_{20}\text{Si}_1$  and  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Ti}_{20}\text{Si}_2$ , respectively. However, these  $d_c$  values did not correlate with “*post-mortem*” parameters obtained from thermal analysis (such as  $\Delta T_x$  and  $T_{rg}$ ), thus these parameters are unreliable indicators of GFA for these metallic glasses. Comparing the effect of Si on the GFA of the ternary  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ , and on the activation energies of binary  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloys, a good correlation can be observed between the  $d_c$  and  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  values (in the range of  $x = 0, 0.5$  and  $1$ ). This could be explained due to the fact that the maximum values of  $d_c$  and energies corresponded to the addition of 0.5 at. % Si and then decreased with higher amounts of such element. For that, the activation energies could be used as a parameter of the GFA in binary Cu-Hf (and ternary Cu-Hf-Ti) metallic glasses.

### 3.2 Isothermal crystallization analysis

The isothermal analysis of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  with small amounts of Si was carried out in the super-cooled liquid region,  $\Delta T_x$ , at different annealing temperatures. It is noted that all the DSC curves (in isothermal annealing) exhibited a single exothermic peak after a certain incubation time,  $\tau$ , this parameter is expressed as the time between the samples reach the chosen annealing temperature and the beginning of the crystallization time. It can be seen that the crystallization is via “nucleation and growth” due to the fact that if a higher annealing temperature is needed, the annealing time will be lower [23], as shown in Figure 6.

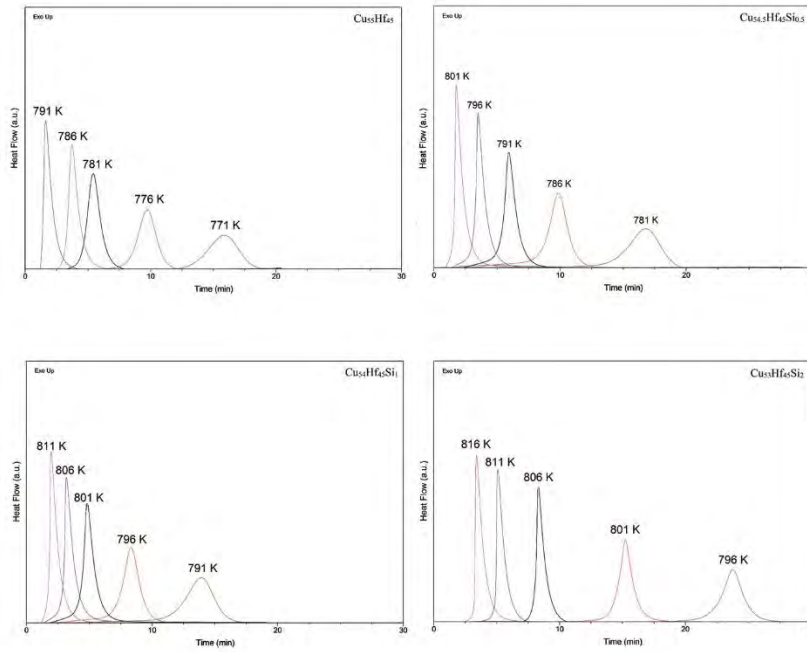


Figure 6. DSC curves of studied metallic glasses

To obtain the crystallized volume fraction as a function of annealing time, the following equation was used [24]:

$$\alpha(t) = \frac{A(t)}{A_{\infty}} \quad (2)$$

where  $A_{\infty}$  is the total area of the exothermic peak and  $A(t)$  is the partial area of exothermic peak between the onset crystallization time and the chosen time. It can be noted that when increasing the annealing temperature (between  $T_g$  and  $T_x$ ) the crystallization process is much faster, this could be attributed to the fact that at higher annealing temperatures, the atomic mobility is much larger. It was observed that this behavior was the same for the four alloys studied (Figure 7). Due to the above, the minor additions of Si did not change the typical sigmoidal dependence with time, in these vitreous materials.

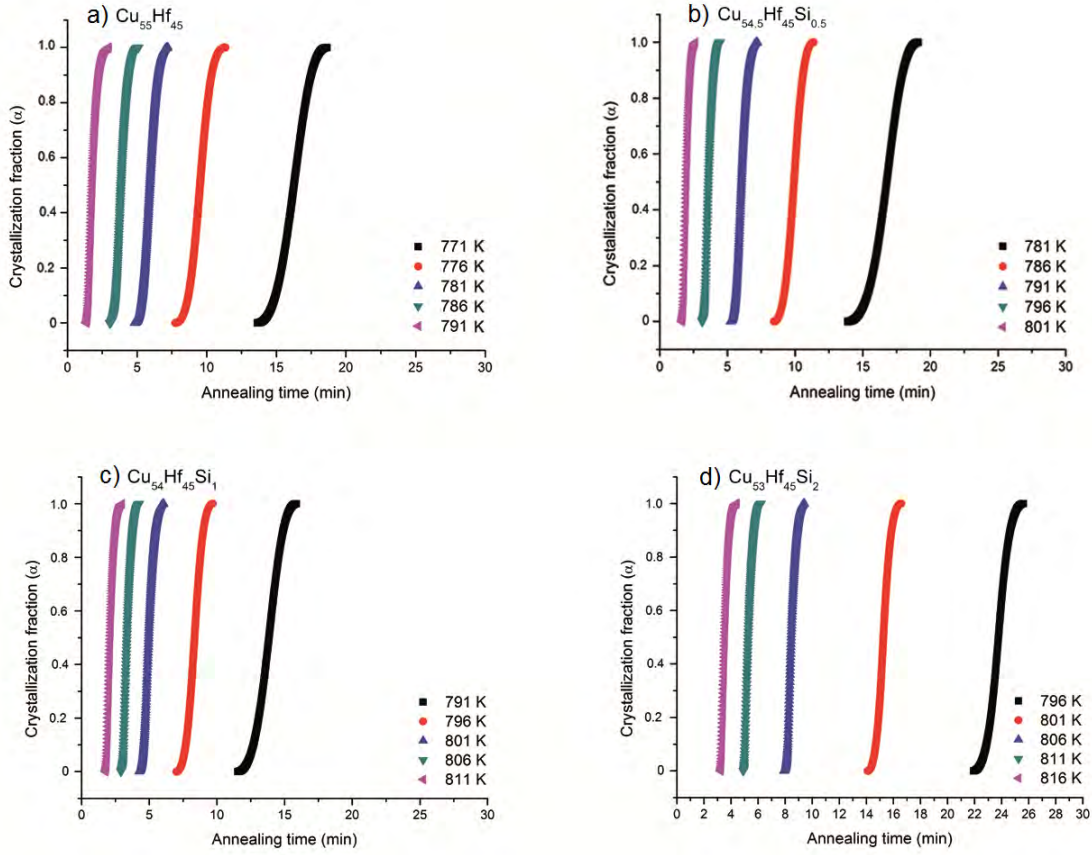


Figure 7. Relationship between crystallization fraction ( $\alpha$ ) and annealing time at different annealing temperatures for the studied Cu-based metallic glasses

To study the isothermal crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  (where  $x = 0, 0.5, 1$  and  $2$ ), the Johnson-Melch-Avrami equation (JMA) [19, 25] was used:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{-[K(t - \tau)^n]\} \quad (3)$$

where  $n$  is the Avrami exponent, which is related to the characteristics of nucleation and growth during crystallization,  $\tau$  is the incubation time and  $K$  is a reaction rate constant related to the activation energy for the process. The values of  $k$  and  $n$  can be determined using the following relationship:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = n \ln K + n \ln(t - \tau) \quad (4)$$

When plotting the  $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$  against  $\ln(t - \tau)$  for different temperatures, the JMA plots can be obtained and the Avrami exponent  $n$  and the reaction rate constant  $K$  can be calculated from the slope and intercept of the curves. Figure 8 shows, for the crystallized fraction between 0.1 and 0.9, the JMA plots at the chosen annealing temperatures.

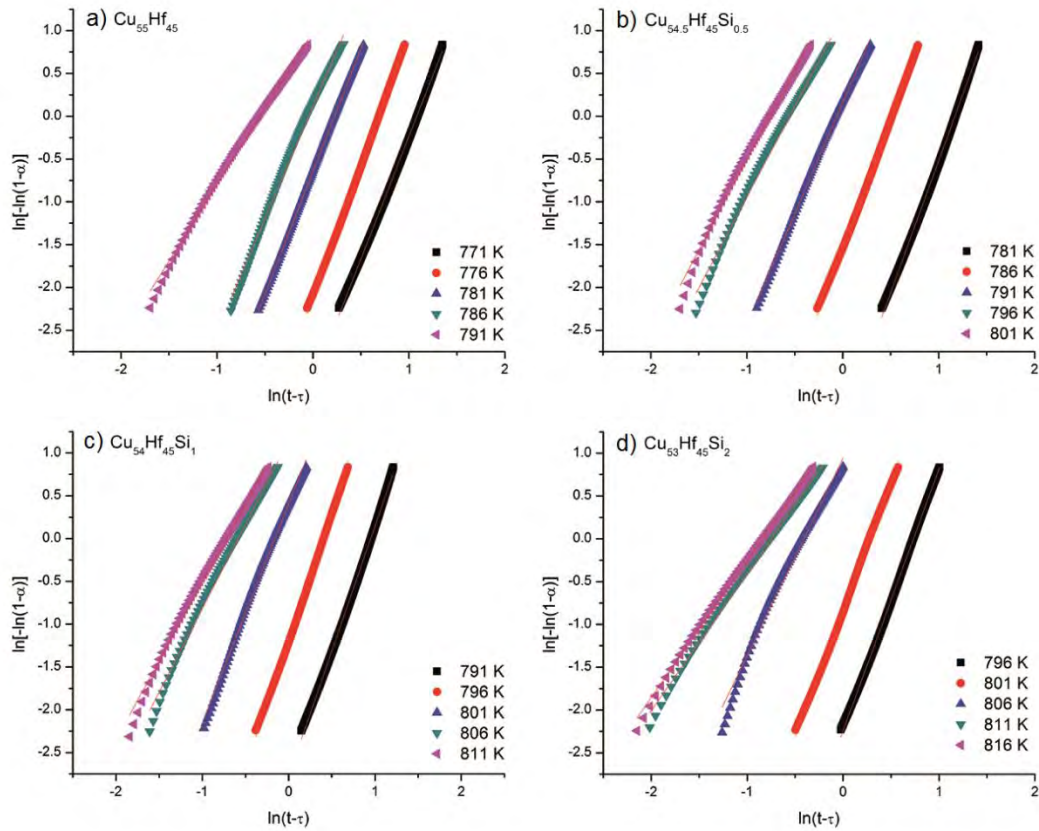


Figure 8. JMA plots of the studied metallic glasses

The average values were  $n = 2.60$  for  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ ,  $n = 2.58$  for  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ ,  $n = 2.44$  for  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  and  $n = 2.3$  for  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$  glassy alloys. It can be noted that when increasing the amount of Si, the average value of  $n$  tends to decrease. These results are given in Table 2. It can be seen that when approaching temperatures close to  $T_g$ , the values of  $n$  also drops. A plausible explanation of this can be given in terms of the annealing temperatures, as at lower annealing temperatures (near to  $T_g$ ), the atomic diffusion is retarded, and for that, there is an impact on the nucleation and growth (resulting in a drop in nucleation rate). Moreover, when the annealing temperature is near to  $T_x$ , the mobility of the atoms is relatively easy, promoting the increase of the nucleation rate.

It is known that the values of Avrami exponents are related to different crystallization transformation mechanism [26, 27]: with  $n \approx 3$  implies a volume nucleation and two dimensional growth, with  $n \approx 2$  there is a bulk nucleation and one dimensional growth. However, even though the obtained Avrami exponent's values have a tendency to increase as a function of at. % of Si, it is not possible to affirm that there is a change in the nucleation mechanism, due that the variations in the average values on  $n$  values are lesser than 0.3 Therefore, the small additions of Si, greater than 0.5, may be changes the crystallization mechanism (because at 0.5 at. % of Si, the maximum activation energies values were found). This could be attributed to the fact that the small

additions of Si > 0.5 at. % could be used to form a HfSi<sub>2</sub> phase, since the heat of mixing between Hf-Si is -77 kJ/mol and between Cu-Si is -19 kJ/mol, thus it is easier to form a phase between Hf-Si than between Cu-Si.

Table 2. Kinetics parameters for the glassy alloys studied

Composition	Annealing temperature (K)	Incubation time, $\tau$ (min)	Avrami exponent, $n$	Reaction rate Constant, $K$
Cu <sub>55</sub> Hf <sub>45</sub>	771	13.77	2.84	0.33
	776	7.87	3.01	0.49
	781	4.92	2.82	0.79
	786	3.14	2.59	1.04
	791	1.42	1.72	1.77
Cu <sub>54.5</sub> Hf <sub>45</sub> Si <sub>0.5</sub>	781	13.88	3.07	0.31
	786	8.44	2.98	0.60
	791	5.24	2.6	1.06
	796	3.13	2.12	1.74
	801	1.6	2.09	2.14
Cu <sub>54</sub> Hf <sub>45</sub> Si <sub>1</sub>	791	11.54	2.92	0.39
	796	7.02	2.94	0.666
	801	4.24	2.56	1.17
	806	2.9	1.96	1.79
	811	1.75	1.83	2.04
Cu <sub>53</sub> Hf <sub>45</sub> Si <sub>2</sub>	796	21.91	3.06	0.48
	801	14.1	2.96	0.76
	806	7.91	2.31	1.51
	811	4.91	1.61	2.10
	816	3.22	1.59	2.32

The activation energy can be obtained by means of Arrhenius equation for the isothermal crystallization process using the relation between the time required,  $t(\alpha)$ , for a given crystallized fraction,  $\alpha$ , and the annealing temperature [19]:

$$t(\alpha) = t_0 \exp \left[ \frac{E_c}{RT} \right] \quad (5)$$

where  $t_0$  is a constant. Figure 9 shows the approximate straight lines obtained by fitting the experimental values using Arrhenius equation as a function of crystalline volume fractions ( $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.9$ ). The plots of  $\ln t(\alpha)$  vs  $1000/T$ , could be obtained from the fitting straight line. According to the slope of the straight lines, the average values of activation energy were 433 kJ/mol, 535 kJ/mol, 495 kJ/mol and 479 kJ/mol for Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub>, Cu<sub>54.5</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>0.5</sub>, Cu<sub>54</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>1</sub> and Cu<sub>53</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>2</sub> glassy alloys, respectively. These values are very close to those obtained by means of continuous heating, implying that the

crystallization follows a very similar phase transformation mechanism in isothermal and non-isothermal heating [28]. From this, the highest value of activation energy corresponds to 0.5 at. % Si and then tends to decrease as a function of the increment of Si in the alloys. It is important to point out that these values are higher than those for the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  glassy alloy.

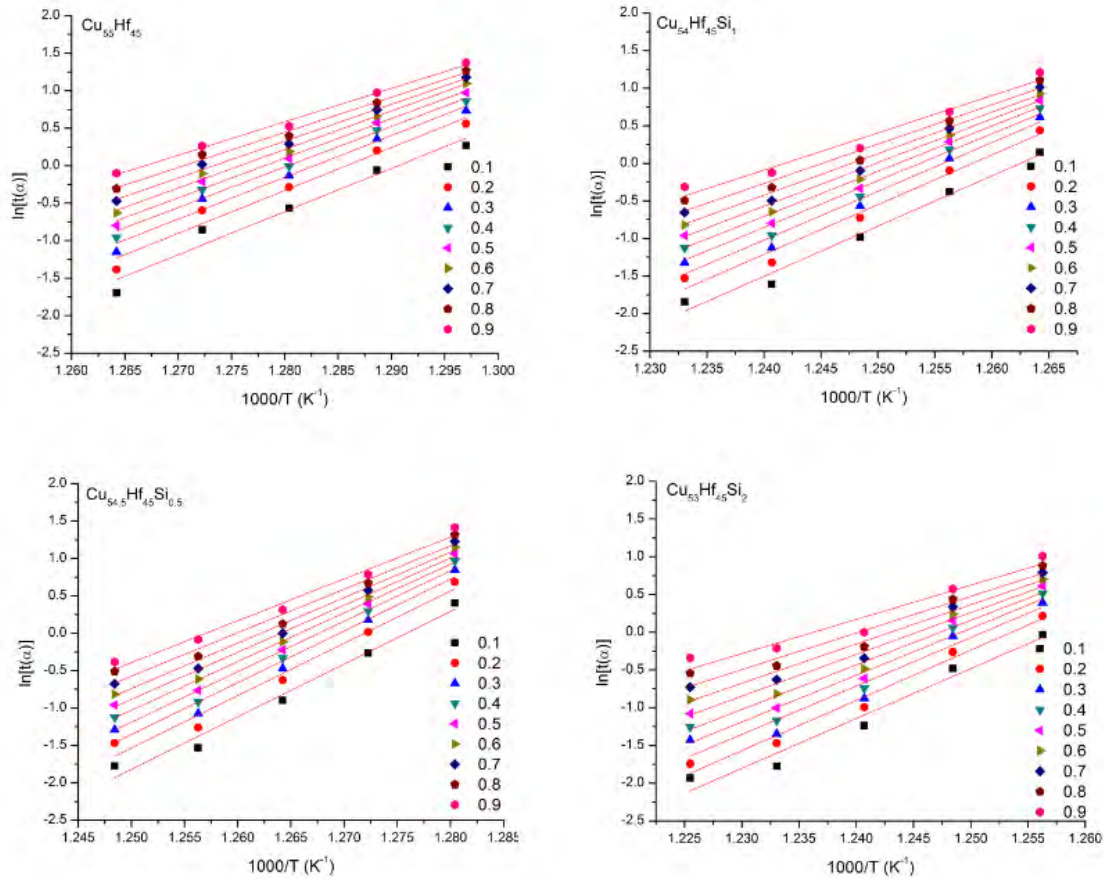


Figure 9. Determination of the activation energy as a function of the different crystalline volume fractions,  $\alpha$ , for the studied alloys

The activation energy as a function of crystallization volume fraction is shown in Figure 10. For all of the studied alloys, the local activation energy decreased as the crystallized fraction increased, this is due to the fact that the activation energy consist in two main components: nucleation (related to  $T_x$ ) and grain growth (relate to  $T_p$ ). Initially, the activation energy values suggested the presence of a high-energy barrier. As the crystallization process takes place, the energy necessary for the nucleation decreases, and for that, the total value of the activation energy is lower. However, as can be seen in Figure 9, the local activation energies are greater with the addition of 0.5 at. % Si and then tends to decrease down to 2.0 at. % Si. This confirms that the activation energies showed a good correlation with the GFA of the investigated Cu-based metallic glasses.

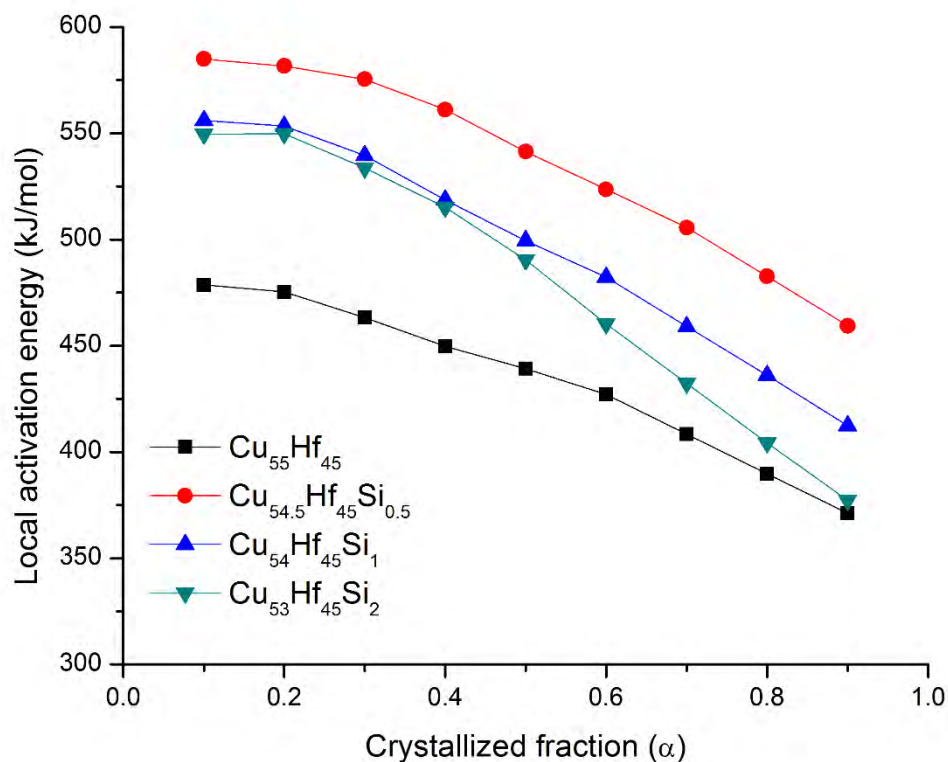


Figure 10. Local activation energy as a function of crystallized volume fraction for the studied metallic glasses

#### 4. CONCLUSIONS

The crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ ,  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ ,  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  and  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$  glassy alloys and the effects of microadditions of Si were studied by means of differential scanning calorimetry under isothermal and continuous heating. Under continuous heating the obtained activation energies were determined according to the Kissinger's model. In case of the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  alloy, the obtained values were  $E_g = 707.18$  kJ/mol,  $E_x = 453.70$  kJ/mol and  $E_p = 430.44$  kJ/mol, according to our previous report. On the other hand, the highest  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  values were obtained at 0.5 at. % of Si, i.e.  $E_g = 897.20$  kJ/mol,  $E_x = 516.41$  kJ/mol and  $E_p = 490.22$  kJ/mol. The lowest values of activation energies were found with the addition of 2.0 at. % of Si ( $E_g = 811$  kJ/mol,  $E_x = 483$  kJ/mol and  $E_p = 459$  kJ/mol). These results indicated that the alloy with 0.5 at. % of Si has the largest thermal stability, being the alloy with 2.0 the easiest to vitrify. The activation energy reached its maximum values at 0.5 at. % of Si and then tended to decrease. The average values of the obtained Avrami exponents, under isothermal conditions, were  $n = 2.60$ ,  $n = 2.58$ ,  $n = 2.44$  and  $n = 2.3$  for the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ ,  $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ ,  $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$  and  $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$  alloys, respectively. Due to the above, the crystallization mechanism may change with additions greater than 0.5 at. % of Si. The possible formation of phases between the Hf-Si pair could explain the change of crystallization mode for this family alloy.



## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the financial support of UNAM-DGAPA-PAPIIT through grant No. IN101016. A. Tejeda, O. Novelo, F. García, A. López-Vivas, C. Flores Morales, J.M. García, F. Silvar and C. Ramos are also acknowledged for their valuable technical support. “Por mi raza hablará el espíritu”.

## REFERENCES

1. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *Glass-forming ability of alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **156-158**(2): p. 473-480.
2. I. A. Figueroa, J.D. Plummer, G. A. Lara-Rodriguez, O. Novelo-Peralta, I. Todd, *Metallic glass formation in the binary Cu–Hf system*. J Mater Sci, 2013. **48**: p. 1819-1825.
3. G. Duan, D. Xu, W.L. Johnson, *High Copper Content Bulk Glass Formation in Bimetallic Cu-Hf System*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36**: p. 455-458.
4. L. Xia, D. Ding, S.T. Shan, Y.D. Dong, *The glass forming ability of Cu-rich Cu-Hf binary alloys*. Journal of Phys. Condens. Matter, 2006. **18**: p. 3543-3548.
5. Q. Gao, Z. Jian, J. Xu, M. Zhu, F. Chang, A. Han, *Crystallization kinetics of the Cu<sub>50</sub>Zr<sub>30</sub> metallic glass under isothermal conditions*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **244**: p. 116-119.
6. I. Kalay, M. J. Kramer, R.E. Napolitano, *Crystallization Kinetics and Phase Transformation Mechanisms in Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub> Glassy Alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015. **46 A**: p. 3356-3364.
7. A. Pratap, K. N. Lad, T. L. S. Rao, P. Majmudar, N.S. Saxena, *Kinetics of crystallization of amorphous Cu<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345&346**: p. 178-181.
8. S.T. Shan, L.Xia, D. Ding, Y.D. Dong, *Thermal Stability and Kinetics of Binary Cu<sub>65</sub>Hf<sub>35</sub> Bulk Metallic Glass*. Chin. Phys. Lett., 2006. **23**(11): p. 3101-3104.
9. O. Lozada-Flores, I.A. Figueroa, G.A. Lara, G. Gonzalez, C. Borja-Soto, J.A. Verduzco, *Crystallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> glassy alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **460**: p. 1-5.
10. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd., *Formation of Cu-Hf-Ti bulk metallic glasses*. Journal of alloys and compounds, 2007. **434-435**: p. 164-166.
11. C.E. Borja-Soto, I.A. Figueroa, J.R. Fonseca, G.A. Lara-Rodriguez, J.A. Verduzco, *Composition, Elastic Property and Packing Efficiency Predictions for Bulk Metallic Glasses in Binary, Ternary and Quaternary Systems*. Material Research, 2016. **19**(2): p. 285-294.
12. A. Inoue, W. Zhang, *Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr and Cu-Hf Binary Glassy Alloy Rods*. Materials Transactions, 2004. **45**(2): p. 584-587.
13. T. Egami, *Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory*. Intermetallics, 2006. **14**: p. 882-887.
14. Z.P. Lu, C.T. Liu, *Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review*. Journal of Materials Science, 2004. **39**: p. 3965-3974.
15. Z.P. Lu, C.T. Liu, W.D. Porter, *Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(13): p. 2581-2583.
16. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd., *High glass formability for Cu–Hf–Ti alloys with small additions of Y and Si*. Philosophical Magazine, 2009. **89**(27): p. 2355-2368.
17. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd, K. Yamada, *Formation and Thermal Stability of Cu-Hf-Ti-M Glassy Alloys*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(6): p. 496-499.
18. H.E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Anal. Chem., 1957. **29**: p. 1702-1706.
19. M. Avrami, *Kinetics of Phase Change. I General Theory*. Journal of Chemical Physics, 1939. **7**: p. 1103-1112.
20. H.E. Kissinger, *Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956. **57**(4): p. 217-221.
21. E. Matsubara, T. Ichitsubo, K. Itoh, T. Fukunaga, J. Saida, N. Nishiyama, H. Kato, A. Inoue, *Heating rate dependence of T<sub>g</sub> and T<sub>x</sub> in Zr-based BMGs with characteristic structures*. Journal of alloys and compounds, 2009. **483**: p. 8-13.

22. H.R. Wang, Y.L. Gao, G.H. Min, X.D. Hui, Y.F. Ye, *Primary crystallization in rapidly solidified Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub> alloy from supercooled liquid region*. Physics Letters A, 2003. **314**: p. 81-87.
23. L.C. Chen, F. Speapen, *Calorimetric evidence for the quasicrystalline structure of 'amorphous' Al/transition metal alloys*. Nature, 1988. **336**: p. 366-368.
24. C.S. Ray, W.H. Huang, D.E. Day, *Crystallization Kinetics of a Lithia–Silica Glass: Effect of Sample Characteristics and Thermal Analysis Measurement Techniques*. Journal of American Ceramic Society, 1991. **74**(1): p. 60-66.
25. W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng, 1939. **135**: p. 416-422.
26. S. Mahadevan, A.Giridhar, A.K. Singh, *Calorimetric measurements on as-sb-se glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **88**(1): p. 11-34.
27. J.W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*. 1965, Oxford: Pergamon Press.
28. Y.D. Sun, P. Shen, Z.Q. Li, J.S. Liu, M.Q. Cong, M. Jiang, *Kinetics of crystallization process of Mg-Cu-Gd based bulk metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**: p. 1120-1127.

**Influence of Ti on the crystallization kinetics of Cu-Hf-Ti metallic glasses under non-isothermal heating**

O. Lozada-Flores<sup>1</sup>, I. A. Figueroa<sup>1</sup>, A.A. López<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510

\*Corresponding author: I. A. Figueroa (iafigueroa@unam.mx)

**ABSTRACT**

The crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  glassy alloys were investigated by means of differential scanning calorimetry, under non-isothermal conditions, in terms to provide a correlation between the crystallization kinetics and  $d_c$  of these alloys. Activation energies of glass transition, onset and peak crystallization were analyzed by the Kissinger, Ozawa and Boswell equations. The results showed that the addition of at. % Ti in amounts of 15 and 20 % modified the crystallization mechanism of three to four stages. The obtained  $\Delta T_x$  can not be used to give an explanation of the GFA, because there was no correlation between  $\Delta T_x$  and  $d_c$ . The values of the crystallization kinetics using the Kissinger, Ozawa and Boswell models increase as a function of at. % Ti, indicating the increment of the thermal stability of the glassy alloys. The activation energy calculation can be used as a parameter to predict the GFA of the Cu-based metallic glasses. This is due that the more energy is required to crystallize an alloy, the greater  $d_c$  value it presents.

Keywords: Crystallization kinetics, Metallic glasses, Differential scanning calorimetry (DSC), Activation energy.

**1. INTRODUCTION**

Since the early 1990s, many bulk metallic glasses (BMGs) systems have been developed which offer great potential for commercial applications [1, 2]. However, several binary and multicomponent Cu-based glassy alloys compositions have been studied and analyzed in terms to try to understand the glass formation, thermal stability, mechanical properties and crystallization kinetics of these alloys [3-10]. Therefore, it is known that the kinetics for amorphous materials are sensitive to the activation energy of crystallization, mechanism of nucleation and growth process, the crystalline phase, crystallization time and temperature [11]. More recently, the crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  were investigated by isothermal and non-isothermal and the obtained values of  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  were 700.8, 469.4 and 444.73 kJ/mol, respectively and proves that the local activation energy decreased as a function of the increment of the crystallization volume [12]. On the other hand, an exhaustive study of metallic glass formation of  $\text{Cu}_x\text{Hf}_y\text{Ti}_z$ , where  $x = (40-70)$  at. %,  $y = (5-30)$  at. % and  $z = (10-36)$  at. % was carried out [13] showed that there is a glass forming area with critical glassy diameter ( $d_c$ ) between 0.1 and 6 mm, at the compositional range of (54-57) at. % Cu, (24-27) at. % Hf and (17-20) at. % Ti. However the magnitude of  $T_{rg}$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  parameters showed limitations for predicting the glass forming ability (GFA). In the present work, the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$  ( $d_c = 1$  mm),  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  ( $d_c = 2$  mm) and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  ( $d_c = 4$

mm) glassy alloys were selected in order to provide a correlation between the crystallization kinetics and  $d_c$  of these alloys. Thermal parameters were investigated by non-isothermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC). Crystallization kinetics were analyzed by means of Kissinger [14], Ozawa [15] and Boswell [16] methods.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  (where  $x = 10, 15$  and  $20$  at. %) alloy ingots were prepared by arc melting mixtures of Cu (99.99 % pure), Hf (99.8 % pure) and Ti (99.6 % pure) under an argon atmosphere. The weigh losses in melting were negligible ( $<0.1$  %) and so the alloy compositions represent the nominal values. The alloy ingots were melted at least five times to ensure good compositional homogeneity. Ribbon glassy samples were produced by chill-block melt spinning in a He atmosphere at a roll speed of 25 m/s with an injection pressure of 0.4 bar and a nozzle orifice diameter of 0.8 mm. The gap between the crucible and the copper wheel was approximately 5 mm. The DSC samples were mechanically cut from ribbons. The information of thermal properties, such as glass transition ( $T_g$ ), crystallization ( $T_x$ ), *solidus* ( $T_m$ ) and *liquidus* ( $T_l$ ) temperatures and the crystallization kinetics of the studied alloys were characterized by non-isothermal heating in a TA SDT Q600 calorimeter under constant flow of high purity Ar in alumina sample holders. The heating rates used in DSC experiments were 5, 10, 20, 30 and 40 K/min up to a temperature of 973 K. For each sample, two identical DSC runs were performed. The second run of the samples, in its crystalline state, serving as in situ recorded base line was subtracted from the first DSC run to obtain the final measurement curve. The DSC measurements were calibrated using a fresh zinc standard, giving an accuracy of  $\pm 0.2$  K and  $\pm 0.02$  mW. Structural characterization was examined by X-ray diffraction (XRD) using Co radiation ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ) in a diffractometer SIEMENS D-5000.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Structural characterization of glassy samples.

The XRD pattern of the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  (where  $x = 10, 15$  and  $20$  at. %) glassy alloys are presented in Fig. 1. This pattern consist only of a broad diffraction peaks in the  $2\theta$  range of  $36^\circ$  to  $58^\circ$ , with the absence of crystalline peaks, indicating a fully X-ray glassy phase [17]. Besides, confirming the XRD glassy pattern, the ribbons could be bent through  $180^\circ$  without fracture. The glassy ribbon thickness was approximately  $26 \mu\text{m} \pm 3$ , corresponding to the wheel speed of 25 m/s and showed high metallic luster.

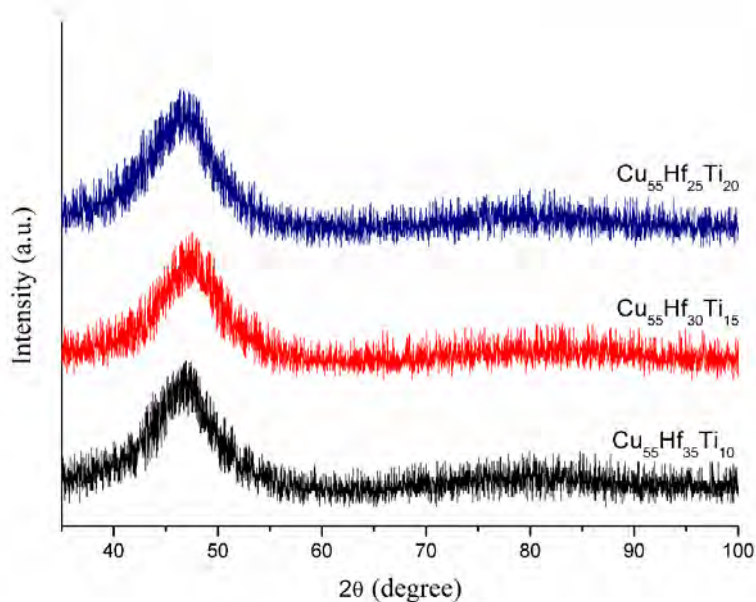


Figure 1. XRD patterns of the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  (where  $x = 10, 15$  and  $20$  at. %) glassy alloys

### 3.2 Thermal analysis

In Fig. 2 shows the DSC curves for  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  glassy alloys, from ambient temperature up to 1573 K at heating rate of 20 K/min. All DSC curves exhibited a clear glass transition ( $T_g$ ) followed by an extended super-cooled liquid region ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) before the onset of crystallization ( $T_x$ ). Additionally, the *solidus* ( $T_m$ ) and *liquidus* ( $T_l$ ) temperatures are also shown. It can be noted the presence of three exothermic crystallization peaks (the first peak of crystallization is associated with  $T_p$ ) at 10 at. % Ti. Therefore, the crystallization process in this composition is in three stages. On the other hand, at 15 and 20 at. % Ti, the crystallization phenomena occurs in four stages, associated with the four crystallization peaks in DSC curves. This could be due that beyond of 15 at. % Ti, there is the formation of new phases between alloying elements [13]. Besides, there is a presence of ternary eutectic point at the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$  glassy alloy composition because DSC curves only showed a single melting peak. In case of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{25}$  glassy alloys, there is the presence of two melting peaks, indicating the off-eutectic compositions [18].

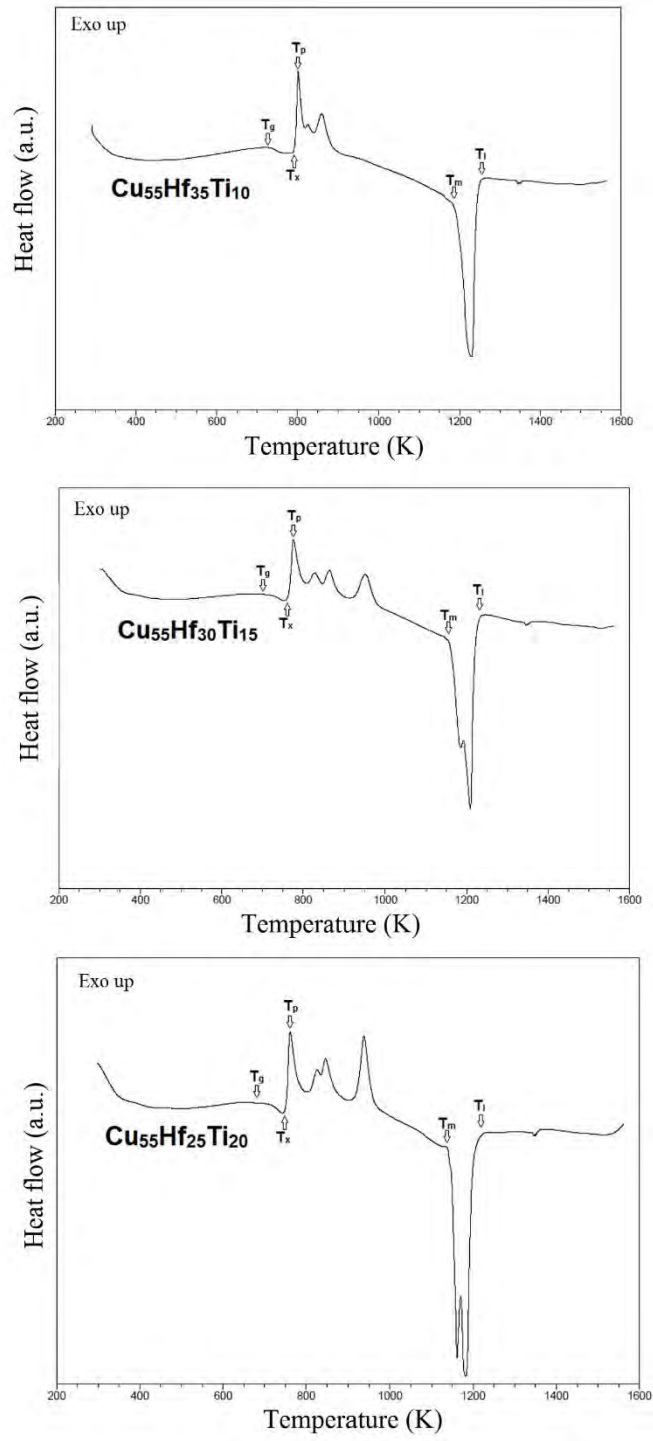


Figure 2. DSC curves from ambient temperature up to 1573 K for  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  glassy alloys

### 3.3 Non-isothermal kinetics analysis

The crystallization DSC curves at the heating rates of 5, 10, 20, 30 and 40 K/min are shown in Fig. 3. It can be noted that all characteristic temperatures of this glassy alloys are shifted to higher temperatures as a function of the increment of heating rate, indicating that  $T_g$  and  $T_x$  display a strong dependence on the heating rate in continuous heating [19, 20]. The values of  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  and  $\Delta T_x$  at the different heats flows chosen are listened in Table 1. Additionally  $d_c$  values (from ref. [13]) are listened too. Traditionally, the super-cooled liquid region,  $\Delta T_x$ , (a measure of glass thermal stability which is defined as the resistance of glasses towards devitrification upon reheating above  $T_g$ ) has proposed as a possible explanation of the GFA of glassy alloys, due to a large  $\Delta T_x$  region, the glassy phase produced is very stable and that it resist crystallization [21, 22]. However, as it is observed, there is no correlation between  $\Delta T_x$  and  $d_c$  values, since when the  $d_c$  value is maximum ( $d_c = 4$  mm) the  $\Delta T_x$  value was 29 K. when  $d_c = 2$  mm,  $\Delta T_x$ . On the other hand, when the  $d_c$  value is minimum ( $d_c = 1$  mm), the  $\Delta T_x$  value was 50 K.

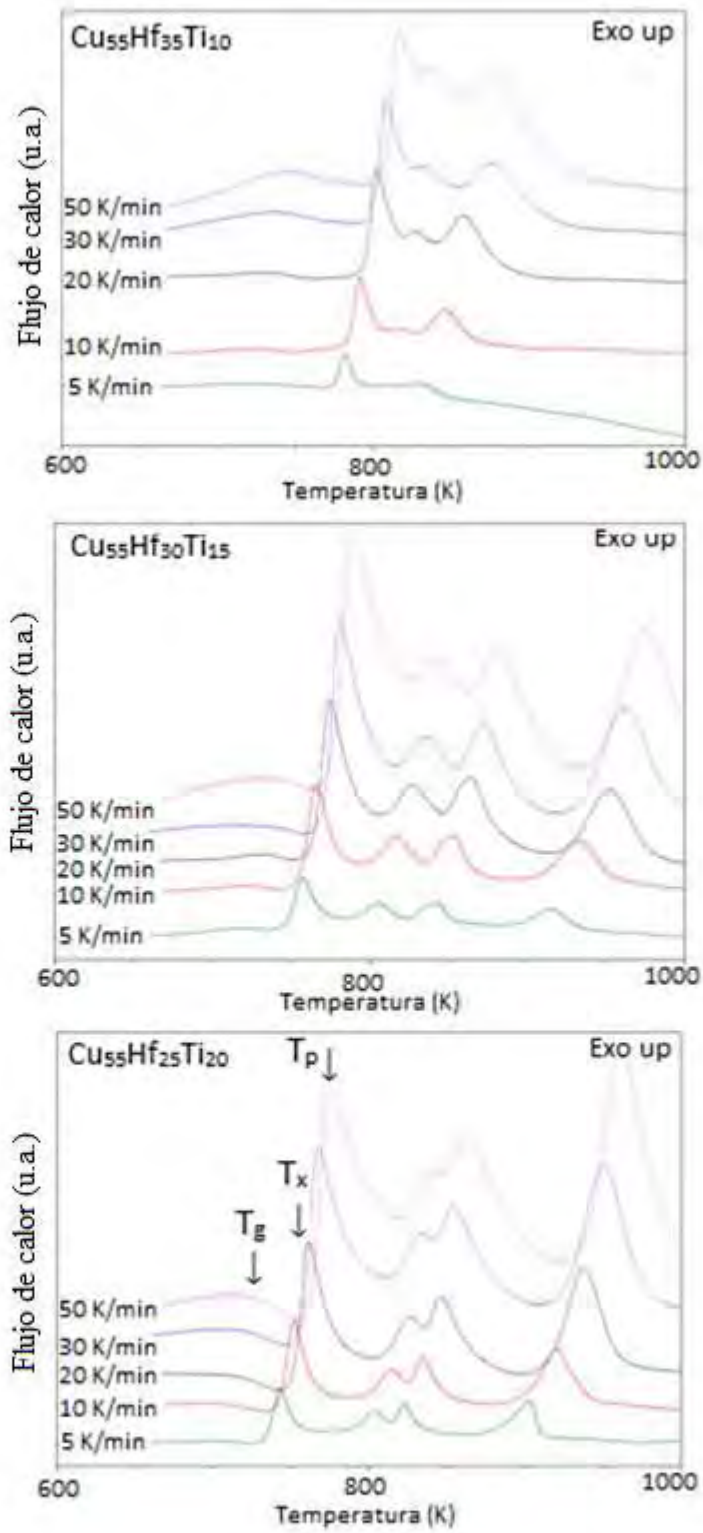


Figure 3. DSC curves of studied alloys at different heating rates



Table 1. Values of  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  and  $d_c$  of the studied alloys

Composition	Heating rate (K/min)	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_p$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$d_c$ [13] (mm)
<b>Cu<sub>55</sub>Hf<sub>35</sub>Ti<sub>10</sub></b>	5	728	773	780	45	1
	10	735	783	791	48	
	20	742	792	802	50	
	30	746	800	808	54	
	50	749	805	816	56	
<b>Cu<sub>55</sub>Hf<sub>30</sub>Ti<sub>15</sub></b>	5	724	746	756	22	2
	10	730	756	766	26	
	20	736	763	775	27	
	30	742	771	781	29	
	50	744	776	788	32	
<b>Cu<sub>55</sub>Hf<sub>25</sub>Ti<sub>20</sub></b>	5	709	735	743	26	4
	10	715	743	752	28	
	20	722	751	761	29	
	30	725	757	767	32	
	50	728	762	772	34	

The activation energy of glass transition and crystallization for the Cu<sub>55</sub>Hf<sub>35</sub>Ti<sub>10</sub>, Cu<sub>55</sub>Hf<sub>30</sub>Ti<sub>15</sub> and Cu<sub>55</sub>Hf<sub>25</sub>Ti<sub>20</sub> glassy alloys can be evaluated by means of Kissinger's method [14] according to:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (1)$$

where  $\beta$  is the heating rate,  $R$  the gas constant and  $T$  is the specific temperature ( $T_g$ ,  $T_x$  or  $T_p$ ),  $E_a$  is the effective activation energy for glass transition and crystallization temperatures ( $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_a$ ) and  $C$  is a constant.

Additionally the activation energies were calculated by Ozawa's equation [15]:

$$\ln\left(\frac{1}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (2)$$

and Boswell's equation [16]:

$$\ln\left(\frac{T}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (3)$$

a plot of  $\ln(X/\beta)$  vs  $1000/T$  (where  $X = T^2$ , 1 and  $T$ , for Kissinger, Ozawa and Boswell models, respectively) could be obtained from the fitting line. Based on the slope of these plots (Fig. 4-6), the effective activation energy for glass transition, onset and peak of crystallization could be obtained.

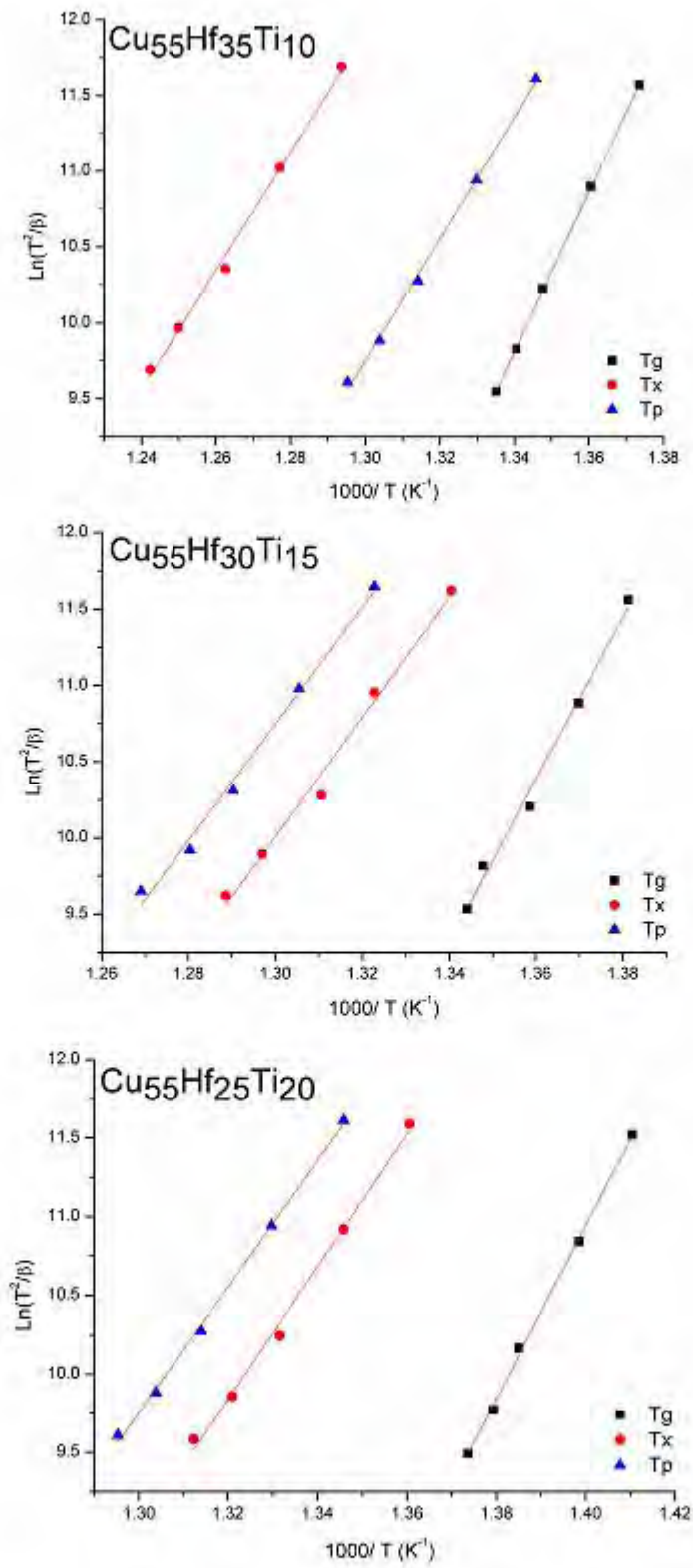


Figure 4. Kissinger's plots for studied glassy alloy, from which  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  are calculated.

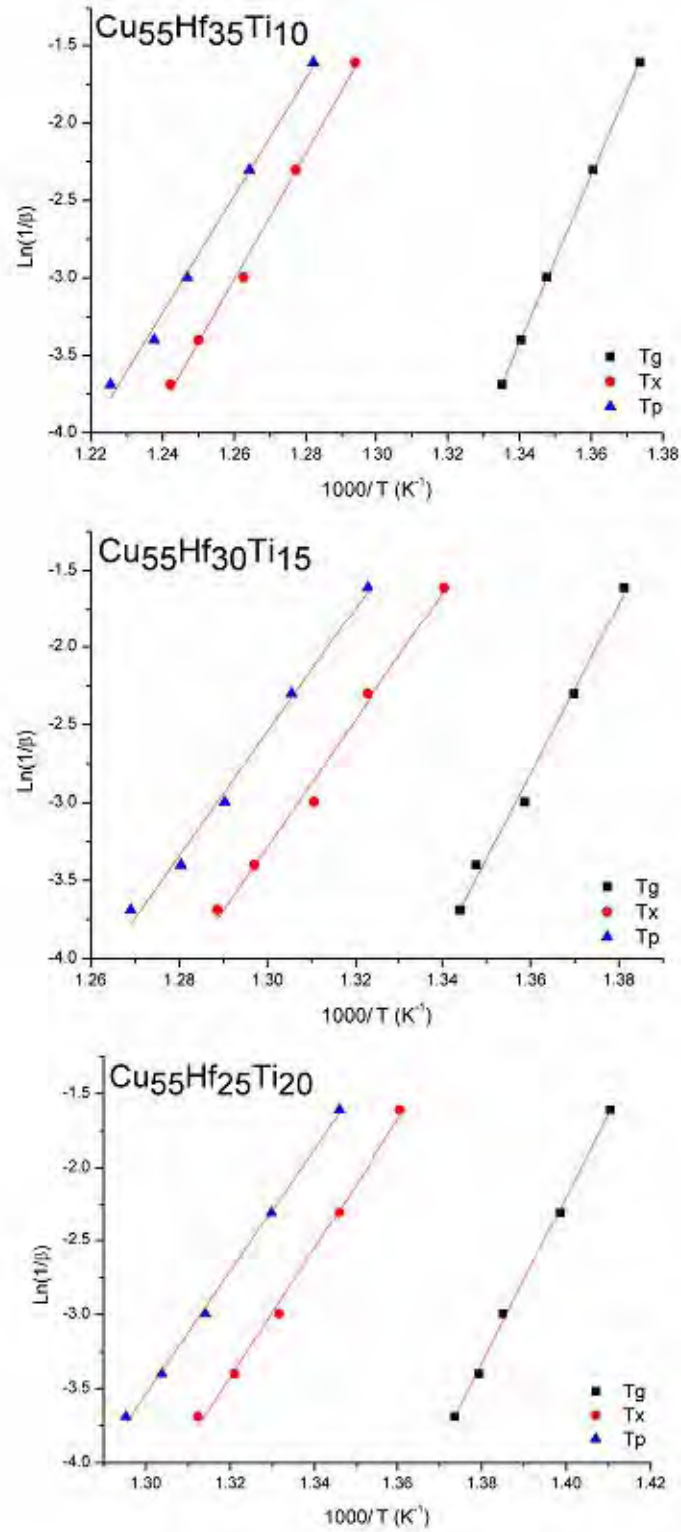


Figure 5. Ozawa's plots for studied glassy alloy, from which  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  are calculated.

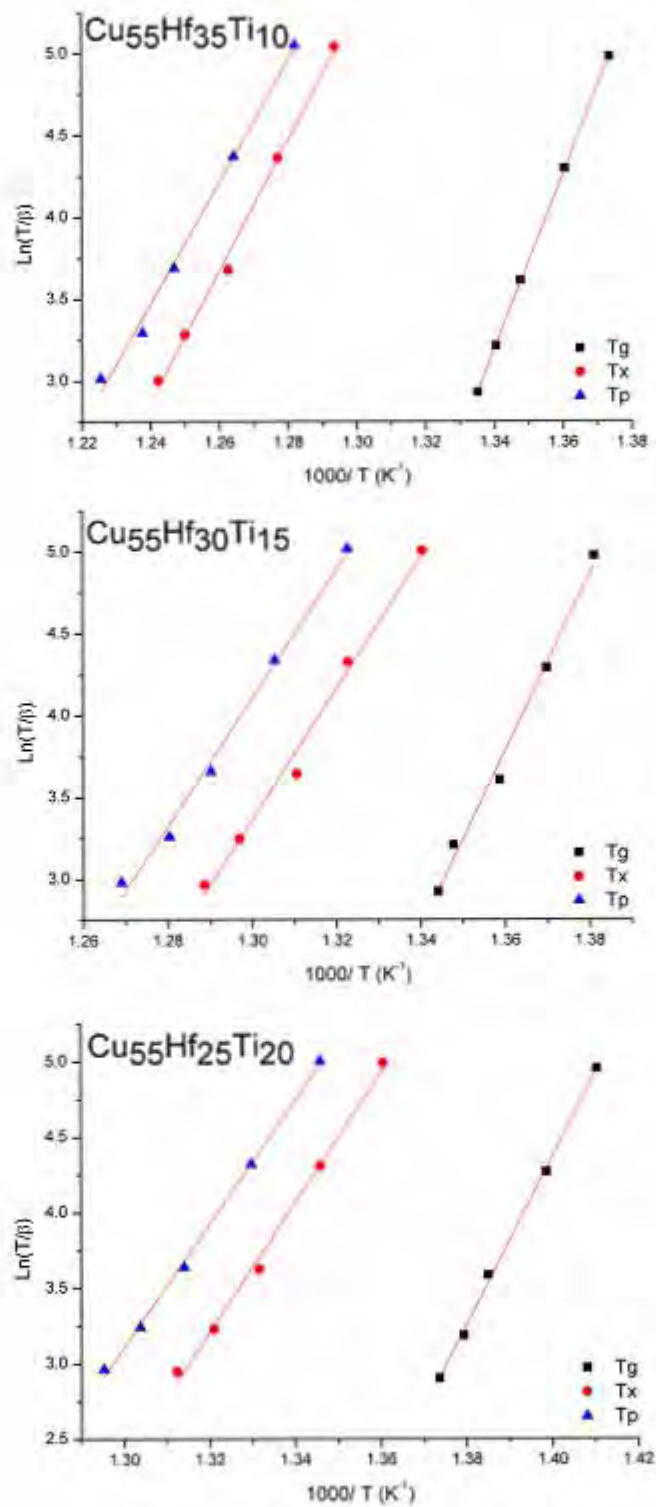


Figure 6. Boswell's plots for studied glassy alloy, from which  $E_g$ ,  $E_x$  and  $E_p$  are calculated.

The obtained values of activation energies by means of the three proposed models were presented in Table 2, Table 3 and Table 4. The values of  $E_g$  as a function of the at. % Ti were 437.42 kJ/mol, 441.08 kJ/mol and 456.79 kJ/mol for 10 at. %, 15 at. % and 20 at. %, respectively. It can be seen that the maximum activation energy value was founded at 20 at. % Ti. The same behavior was presented with the  $E_x$  and  $E_p$  values. The value of  $E_g$  is higher than those for  $E_x$  and  $E_p$ , implies that the atomic diffusion requires lesser amounts of energy in crystallization (exothermic peaks) than in the glass transition (endothermic peak). Besides, considering that the nucleation are related to  $E_x$  and grain growth with  $E_p$ , the nucleation requires higher amounts of energy than the gran growth process [23]. This applies for the three selected models.

Table 2. Activation energies by means of Kissinger's model

Kissinger	at. % Ti	Activation energy (kJ/mol)
$E_g$	10	437.42
	15	441.08
	20	456.79
$E_x$	10	325.14
	15	330.59
	20	350.64
$E_p$	10	301.11
	15	319.06
	20	333.15

Table 3. Activation energies by means of Ozawa's model

Ozawa	at. % Ti	Activation energy (kJ/mol)
$E_g$	10	449.70
	15	453.29
	20	468.73
$E_x$	10	338.24
	15	343.24
	20	363.08
$E_p$	10	314.36
	15	331.89
	20	345.74

Table 4. Activation energies by means of Boswell's model

Boswell	at. % Ti	Activation energy (kJ/mol)
$E_g$	10	443.56
	15	447.18
	20	462.76
$E_x$	10	331.68
	15	336.91
	20	356.86
$E_p$	10	307.73
	15	325.48
	20	339.38

As can be seen, by increasing the at. % Ti in the selected glassy alloys, increase the obtained activation energy values. This implies that the thermic stability of the studied alloys increase as a function of the amount of Ti, and for that, the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$  glassy alloy shows lower thermal stability than the other compositions, this is due that this alloy needs less energy to crystallize. Nevertheless, the obtained  $\Delta T_x$  parameter implies this composition presents the highest thermal stability of all. On the other hand, the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  composition presented the highest activation energy value without corresponding to the highest value of  $\Delta T_x$ . However, there is a good correlation between activation energies and  $d_c$ : the highest activation energy, the highest  $d_c$  value and for that, the activation energies could be used as a parameter of the GFA in ternary Cu-Hf-Ti metallic glasses.

#### 4. CONCLUSIONS

The effect of Ti on the crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  (where  $x = 10, 15$  and  $20$  at. %) glassy alloys was studied under non-isothermal heating by means of differential scanning calorimetry. The addition of at. % Ti in amounts of  $15$  and  $20$  % modified the crystallization mechanism of three to four stages, however, further analysis is required to identify the phases that are formed. The obtained  $\Delta T_x$  can not be used to give an explanation of the GFA of the  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  glassy alloys, because there was no correlation between  $\Delta T_x$  and  $d_c$ . Therefore, it is necessary to propose new methodologies or parameters that describe the GFA of metallic glasses. The values of the crystallization kinetics using the Kissinger, Ozawa and Boswell models increase as a function of at. % Ti, indicating the increment of the thermal stability of the glassy alloys. The activation energy calculation can be used as a parameter to predict the GFA of the Cu-based metallic glasses. This is due that the more energy is required to crystallize an alloy, the greater  $d_c$  value it presents.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the financial support of UNAM-DGAPA-PAPIIT through grant No. IN101016. A. Tejeda, O. Novelo, F. García, A. López-Vivas, C. Flores Morales, J.M. García, F. Silvar and C. Ramos are also acknowledged for their valuable technical support. “Por mi raza hablará el espíritu”.

#### REFERENCES

1. W.H. Wang, C.Dong, C.H. Shek, *Bulk metallic glasses*. Mater. Sci. and Eng. R, 2004. **44**: p. 45-89.
2. Johnson, W.L., *Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology*. MRS Bulletin, 1999. **24**(10): p. 42-56.
3. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, *Cu-Based Bulk Glassy Alloys with Good Mechanical Properties in Cu-Zr-Hf-Ti System*. Materials Transactions, 2001. **42**(8): p. 1805-1812.
4. A. Inoue, W. Zhang, *Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr and Cu-Hf Binary Glassy Alloy Rods*. Materials Transactions, 2004. **45**(2): p. 584-587.
5. I. A. Figueroa, J.D. Plummer, G. A. Lara-Rodriguez, O. Novelo-Peralta, I. Todd, *Metallic glass formation in the binary Cu-Hf system*. J Mater Sci, 2013. **48**: p. 1819-1825.

6. C.E. Borja-Soto, I.A. Figueroa, J.R. Fonseca, G.A. Lara-Rodriguez, J.A. Verduzco, *Composition, Elastic Property and Packing Efficiency Predictions for Bulk Metallic Glasses in Binary, Ternary and Quaternary Systems*. Material Research, 2016. **19**(2): p. 285-294.
7. I.A. Figueroa, R. Rawal, P. Stewart, P.A. Carrol, H.A. Davies, H. Jones, I. Todd., *Bulk glass formation and mechanical properties for Cu–Hf–Ti–M (M = B, Y) alloys*. J of Non-crystalline Solids, 2007. **353**: p. 839-841.
8. I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd., *High glass formability for Cu–Hf–Ti alloys with small additions of Y and Si*. Philosophical Magazine, 2009. **89**(27): p. 2355-2368.
9. H. Choi-Yim, R.D. Conner, *Amorphous alloys in the Cu-Hf-Ti system*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**: p. 160-162.
10. I.A. Figueroa, H. Zhao, S. González, H.A. Davies, I. Todd, *Bulk glass formability for Cu-Hf-Zr-Ag and Cu-Zr-Ag-Si alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 5181-5183.
11. Z.F. Yao, J.C. Qiao, C. Zhang, J.M. Pelletier, Y. Yao., *Non-isothermal crystallization transformation kinetics and isothermal crystallization kinetics in super-cooled liquid region (SLR) of (Ce<sub>0.72</sub>Cu<sub>0.28</sub>)<sub>90-x</sub>Al<sub>10</sub>Fe<sub>x</sub> (x = 0, 5 or 10) bulk metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015. **415**: p. 42-50.
12. O. Lozada-Flores, I.A. Figueroa, G.A. Lara, G. Gonzalez, C. Borja-Soto, J.A. Verduzco, *Cryztallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> glassy alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **460**: p. 1-5.
13. I. A. Figueroa, S. Baez-Pimiento, 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.
14. H.E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Anal. Chem., 1957. **29**: p. 1702-1706.
15. T. Ozawa, *Estimation of activation energy by isoconversion methods*. Thermochim Acta, 1992. **203**: p. 65.
16. P.G. Boswell, *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger Method*. Thermal Analysis, 1979. **18**: p. 353-358.
17. J.C. Qiao, J.M. Pelletier, *Isochronal and isothermal crystallization in Zr<sub>35</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> bulk metallic glass*. Transactions of nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**(3): p. 577-584.
18. H. Tan, Y. Zhang, D. Ma, Y.p. Feng, Y. Li, *Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic couple zone in the La based La-Al-(Cu,Ni) pseudo ternary system*. Acta Materialia, 2003. **51**(13): p. 4551-4561.
19. H.E. Kissinger, *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.
20. E. Matsubara, T. Ichitsubo, K. Itoh, T. Fukunaga, J. Saida, N. Nishiyama, H. Kato, A. Inoue, *Heating rate dependence of T<sub>g</sub> and T<sub>x</sub> in Zr-based BMGs with characteristic structures*. Journal of alloys and compounds, 2009. **483**: p. 8-13.
21. A. Inoue, *High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates*. Materials Transactions. JIM, 1995. **36**: p. 866-875.
22. A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*. Acta Materialia, 2000. **48**(1): p. 279-306.
23. H.R. Wang, Y.L. Gao, G.H. Min, X.D. Hui, Y.F. Ye, *Primary crystallization in rapidly solidified Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub> alloy from supercooled liquid region*. Physics Letters A, 2003. **314**: p. 81-87.

**Glass Formation, Thermal and Mechanical Properties of some  
ZrCuAlNi bulk metallic glasses**

**C. E. Borja<sup>b</sup>, I. A. Figueroa<sup>a\*</sup>, O. Lozada-Flores<sup>a</sup>, M. Estrada<sup>a</sup>, G. A Lara-Rodríguez<sup>a</sup> and J. A. Verduzco<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510, México, D.F., México.

<sup>b</sup> Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Fco. J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Río, C.P. 58030, Morelia, Mich., México.

\* iafigueroa@unam.mx

**Keywords:** Bulk metallic glass, glass formation ability, fragility index, packing efficiency, suction casting

**Abstract**

The glass forming ability, thermal and mechanical properties of some ZrCuAlNi bulk metallic glasses, are presented. The compositions of the obtained alloys were theoretically determined with the dense packing and kinetic fragility index models. Cylindrical and conical ingots were produced using suction casting technique. It was found that both alloys have a critical glassy diameter,  $D_c$ , of 3 mm. The gamma parameter,  $\gamma$ , supercooled liquid region,  $\Delta T_x$ , and reduced glass transition temperature,  $T_{rg}$ , parameters of the obtained glasses indicated high glass forming ability. Both glasses have a fragility index,  $m \sim 40$ . The mechanical properties of the investigated alloys showed a Young's modulus,  $E \sim 83$ , total deformation,  $\epsilon_{total} \sim 5\%$ , yield strength,  $\sigma_y = 1.6$  GPa and hardness,  $H = 4$  GPa. The incandescent spark produced when the glassy samples were mechanically tested confirmed that the temperature increases, above the liquidus temperature, during the plastic deformation.

**1. Introduction**

Bulk metallic glasses, BMGs, are interesting metallic materials, as they can have exceptional properties or combinations of properties that are often not achievable by their conventional crystalline counterparts [1]. The Zr-based bulk metallic glasses have excellent mechanical properties, Young's modulus,  $E \sim 80$ , and tensile strength,  $\sigma_y \sim 1.5$  GPa, respectively. The excellent mechanical properties of Zr-based BMGs have been exploited commercially in golf clubs, followed by tennis rackets, baseball and softball bats, skis and snowboards, bicycle parts, scuba gear, etc. [2] Besides, various Zr-based BMG's have shown promising potential for biomedical applications [2, 3].

Many criteria have been used to describe the glass-forming ability, GFA for example: the critical diameter parameter,  $D_c$ , which is directly proportional to the GFA. The  $D_c$  parameter corresponds to the maximum thickness of an alloy with glassy structure. In order to explain the glass formation and thermal stability of the glasses, criteria have been based on the transformation temperatures, some of the most used thermally obtained parameter are the gamma parameter,  $\gamma = T_x/(T_g+T_x)$ , supercooled liquid region,  $\Delta T_x=(T_x - T_g)$ , and reduced



glass transition temperature,  $T_{rg}=T_g/T_l$ , where  $T_x$ ,  $T_g$  and  $T_l$ , represent the crystallization, glass-transition and liquid temperatures, respectively. However, these parameters can only be determined from previously obtained glasses [2, 4], and therefore, are called “post-mortem”. On the other hand, topological models have been proposed in order to describe the glass formation, for example, the dense packing model. The dense packing model (topological model) includes the calculation of the three-dimensional coordination number  $N^T$ , which is obtained for a radius ratio,  $R^*$ , for maximum packing efficiency. The chemical compositions were calculated based on a sphere-packing scheme (solute-centred clusters occupying an f.c.c. cluster unit cell). The efficiency packing is calculated from the chemical composition and cluster unit cell length [5-7].

Angell et al. [8, 9] introduced the concept of fragility, which is defined as the increasing rate of the viscosity of a supercooled liquid at the glass transition temperature, during the cooling process. From this concept, the term “kinetic fragility,  $m$ ”, was proposed as a good indicator of glass formation. The magnitude of  $m$ , is defined in terms of the shear viscosity, as defined in Equation 1.

$$m = \left. \frac{\partial \log \eta(T)}{\partial \log(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (1)$$

Therefore,  $m$  is an index that shows how fast the viscosity increases while approaching the structural arrest at  $T_g$ , the temperature at which the viscosity  $\eta = 10^{12}$  Pa s [10]. The kinetic fragility index was used as a glass forming parameter, being calculated as follows [11]:

$$m = 12(K/G + 0.67) \quad (2)$$

Where,  $K$  is the bulk modulus (GPa) and  $G$  is the shear modulus (GPa).

Form the resulting value of  $m$ , the glass-forming liquids were originally classified as strong and fragile liquids. The top and bottom values of such parameter were estimated between 16 substances, which were considered “strong” (high GFA) and 200 for ‘fragile’ systems with low GFA.

The topological model of densely packed clusters and the kinetic fragility index, have been used in the design of BMG in quaternary alloys systems [12]. Based on these models, several ZrCuAlNi alloys were calculated. The compositions with higher packing efficiency were experimentally investigated. In this work, the GFA of some Zr based alloys is explained in terms of the topological model of densely packed clusters, kinetic fragility index, critical diameter and thermal parameters. In addition, the microstructural and mechanical properties for the investigated glassy alloys are assessed.

## 2 Theoretical calculations and experimental procedure

### 2.1 Theoretical chemical compositions calculations

Chemical compositions of the ZrCuAlNi system were calculated using the topological model of densely packed clusters [5-7]. First, the calculations of atomic radii ratios,  $R = r_i/r_\Omega$ , between the solute atoms,  $r_i$  ( $i = \alpha, \beta$  and  $\gamma$ ) and solvent atoms,  $r_\Omega$ , were carried out. Depending on the  $R$  value, the number of coordination,  $N^T$ , was calculated using equations (3-5) [6].

$$N^T = \frac{4\pi}{6 \arccos\left(\sin\left(\frac{\pi}{3}\right)\left[1 - \frac{1}{(R+1)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right)} - \pi \quad 0.225 \leq R < 0.414 \quad (3)$$

$$N^T = \frac{4\pi}{8 \arccos\left(\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)\left[1 - \frac{1}{(R+1)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right)} - 2\pi \quad 0.414 \leq R < 0.902 \quad (4)$$

$$N^T = \frac{4\pi}{10 \arccos\left(\sin\left(\frac{\pi}{5}\right)\left[1 - \frac{1}{(R+1)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right)} - 3\pi \quad 0.902 \leq R \quad (5)$$

For the quaternary system, it was considered that each atomic specie was accommodated in its corresponding place of the fcc cell clusters. Therefore, the number of solvent atoms,  $N_\Omega$ , was calculated as follows [5]:

$$N_\Omega = \frac{N_\alpha}{1 + \frac{12}{N_\alpha}} \quad (6)$$

where,  $N_\alpha$  is the number of coordination calculated with equation (4).

The chemical composition was obtained with the total number of atoms resulting from the sum of  $N_\Omega + 1\alpha + 1\beta + 2\gamma$ , since in the fcc packing, there is 1  $\beta$  site and 2  $\gamma$  sites for each  $\alpha$  site [5]. The  $\alpha$  and  $\beta$  concentrations are the same and it is possible to obtain various chemical compositions considering different positions of the solute atoms in the cluster cell.

#### 2.1.1 Efficiency packing calculations

In order to determine the cell cluster volume,  $V_{cell}$ , for each calculated composition, equations (7-9) were used [5]. The  $d_{\langle 100 \rangle}$ ,  $d_{\langle 110 \rangle}$  and  $d_{\langle 111 \rangle}$  distances were compared and the distance of greater magnitude,  $\Lambda_\alpha$ , was used to calculate the cell cluster volume,  $\Lambda_\alpha^3$ .

$$D_{\langle 100 \rangle} = 2r_{\Omega} \left[ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (7)$$

$$d_{\langle 110 \rangle} = 4r_{\Omega} \left[ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (8)$$

$$d_{\langle 111 \rangle} = 2r_{\Omega} \left[ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - \frac{4}{3}} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - \frac{4}{3}} + 2\sqrt{(R_{\gamma} + 1)^2 - \frac{4}{3}} \right] \quad (9)$$

where,  $R_{\alpha}$ ,  $R_{\beta}$  y  $R_{\gamma}$  are atomic radii ratios of  $r_i/r_{\Omega}$ ,  $i = \alpha, \beta$  and  $\gamma$ .

Since the packaging efficiency value,  $EP$ , could be directly proportional to the glass forming ability, the  $EP$  is calculated as follows:

$$EP = \frac{V_{at}}{V_{cell}} \quad (10)$$

where,  $V_{at}$  is the volume of the atoms in the fcc cluster cell and  $V_{cell}$  is the volume occupied by the cell clusters.

### 2.1.2 Fragility index calculation

The fragility index for the calculated composition was obtained with equation (2). The values of bulk modulus,  $K$  (GPa) and shear modulus,  $G$ , (GPa) were determined with the “rule of mixtures” [10] and finally, the calculated compositions were classified according to the resulted,  $m$  values, obtained from the same equation.

## 2.2 Experimental procedure

The alloys ingots were prepared from elemental metals of pure Zr, Al, Ni, Cu (purity > 99.8) by arc-melting, under a Ti gettered Ar atmosphere. The ingots were re-melted five times to ensure chemical homogeneity. The alloy compositions represent the nominal values since the weight losses in melting were negligible (<0.1 %). Conical alloy ingots of length 30 mm, minimum diameter of 1 mm and maximum diameter of 8 mm, were produced by copper mould suction-casting within the argon arc furnace. Similarly, ingots of 2 mm in diameter and 37 mm length were produced. The conical ingots were cut crosswise in 3 and 4 mm of diameter and verified by X-ray diffractometry by means of a Siemens D5000 diffractometer using Cu  $K\alpha$  radiation to determine the critical glassy diameter,  $D_c$ . Cylindrical samples were used for hardness and compression test. The compression test was carried out at a strain rate of  $0.016 \text{ s}^{-1}$ , using a Zwick Roell testing machine at room temperature. Scanning electron microscopy (SEM) JEOL JMS 600 equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer EDX was used for elemental mapping (chemical homogeneity) and microstructural analysis. The thermal

behaviour was investigated by means of TA instruments SDT-Q600 differential scanning calorimeter, with a flow of argon at a heating rate of 0.5, 0.67 and 0.83 K s<sup>-1</sup>.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Glass-forming ability

The Zr<sub>52.3</sub>Cu<sub>23.9</sub>Al<sub>11.9</sub>Ni<sub>11.9</sub> and Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> compositions were calculated by means of the dense packing model [5-7]. Table 1 shows the calculated chemical compositions with the topological model. The packing efficiency changes according to the central positions of the clusters  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\Omega$ . According to the model the atomic concentration is approximately 10%  $\alpha$ ,  $\beta$  10%, 20% and  $\Omega$   $\gamma$  60% [5].

**Table 1.** Calculated values of packing efficiency, *EP* %, and fragility index, *m*, for the Zr-Al-Ni-Cu system.

Chemical composition	Packing efficiency <i>EP</i> %	Fragility index <i>m</i>
Zr <sub>57.2</sub> Ni <sub>21.4</sub> Al <sub>10.7</sub> Cu <sub>10.7</sub>	46.98	39.7
Zr <sub>57.2</sub> Cu <sub>21.4</sub> Al <sub>10.7</sub> Ni <sub>10.7</sub>	46.56	40.8
Zr <sub>53.1</sub> Ni <sub>23.5</sub> Al <sub>11.7</sub> Cu <sub>11.7</sub>	41.91	39.6
Zr <sub>52.3</sub> Cu <sub>23.9</sub> Al <sub>11.9</sub> Ni <sub>11.9</sub>	40.57	40.8
Zr <sub>53.1</sub> Al <sub>23.5</sub> Ni <sub>11.7</sub> Cu <sub>11.7</sub>	40.13	40.7
Zr <sub>52.3</sub> Al <sub>23.9</sub> Ni <sub>11.9</sub> Cu <sub>11.9</sub>	39.21	40.6

The percentage packing efficiency, *EP* % values and chemical compositions of the Zr<sub>57.2</sub>Ni<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Cu<sub>10.7</sub> (46.98) and Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> (46.56) are rather similar, thus its GFA is expected to be also akin. However, in order to improve the cooling rate in the solidification process, since the heat transfer index, *k*, of Cu (398 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) is higher than Al and Ni (237 and 91 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, respectively) [13], the Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> and Zr<sub>52.3</sub>Cu<sub>23.9</sub>Al<sub>11.9</sub>Ni<sub>11.9</sub> compositions were selected to be experimentally produced. The fragility index value of the chosen Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> and Zr<sub>52.3</sub>Cu<sub>23.9</sub>Al<sub>11.9</sub>Ni<sub>11.9</sub> compositions was 40.8, indicating also the possibility to form a glassy phase for both alloys.

Figure 1 shows the conical and cylindrical ingots obtained by the suction casting technique. The suction casting technique is normally used in order to obtain a glassy phase in bulk shapes (> 1 mm in diameter), this has extensively been used [14-17]. The ingots showed metallic lustre, which indicates that the preparation process did prevent the oxidation of the alloys. The alloys cylindrical bars were useful for the mechanical testing and the conical ingots were taken for the critical glassy diameter assessment.

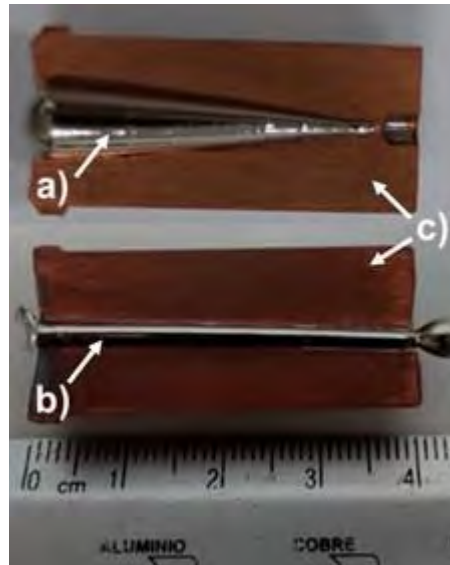


Figure 1. Conical and cylindrical ingots obtained from suction casting; a) conical sample, b) cylindrical sample, c) Cu mould.

Figure 2 shows the XRD patterns of the studied alloys with 3 mm cross-section. Both alloys have a diffuse diffraction pattern localized between  $2\theta \sim 30^\circ - 50^\circ$  without a detectable sharp Bragg peak. Therefore, these alloys can be considered as BMG's with a critical glassy diameter,  $D_c$ , of 3 mm. It also confirms the usefulness of theoretical models used to design bulk metallic glasses in the studied system.

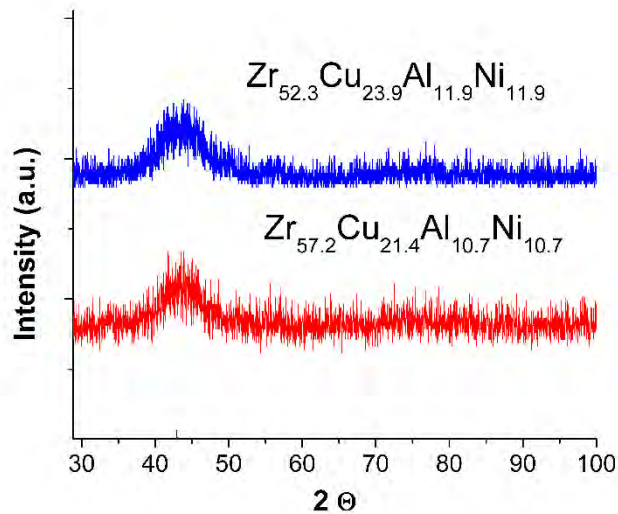


Figure 2. XRD patterns for the 3 mm cross-section ZrCuAlNi studied alloys.

Figure 3 displays the X ray diffraction patterns of the same alloys, but now, for samples with a cross-section of 4 mm. The patterns showed the presence of sharp peaks in  $2\theta \sim 30^\circ - 100^\circ$ , which indicates that the alloys analysed have a partly crystalline structure. It is worthy of mentioning that the amount of glassy phase dropped considerably, i.e. from a fully glassy phase (figure 2) to a 20/80-glassy/crystalline structure.

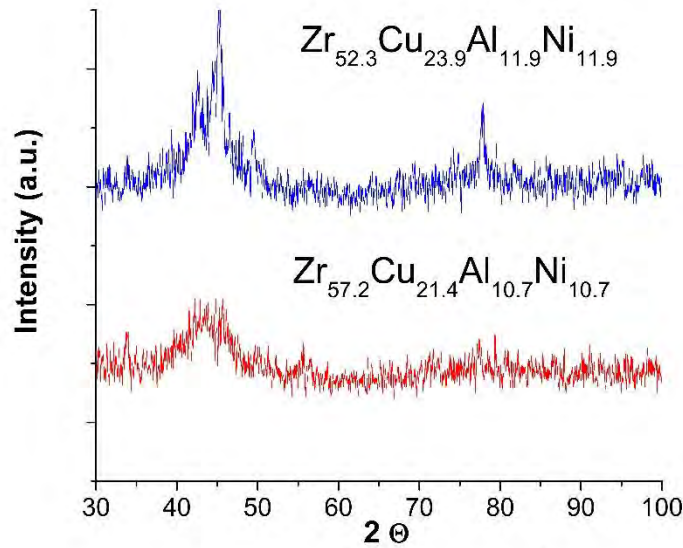


Figure 3. XRD patterns for ZrCuAlNi alloys of 4 mm cross-section.

Figure 4 shows the elemental EDS mapping taken from the scanning electron microscope. The EDS analysis results indicated the chemical homogeneity of the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  alloy. It is also evident that no atomic segregation was found, the mapping showed a homogeneous atomic distribution in the as-cast bulk metallic sample. It is worthy of note that the chemical homogeneity were identical for both, experimentally, obtained Zr-based alloys.

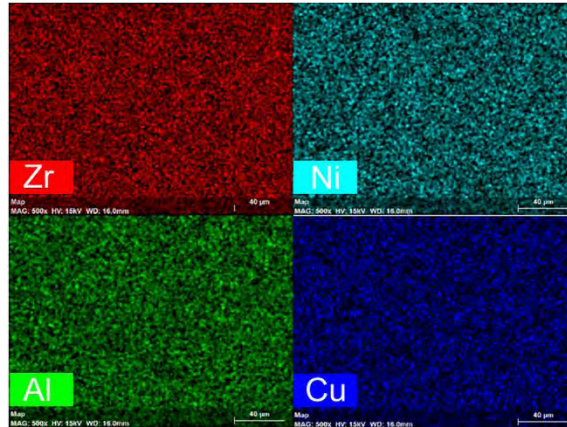


Figure 4. Chemical mapping of the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  glassy alloy.

Figures 5-6 show the thermograms at different heating rate of the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  and  $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$  glasses. The exothermic peaks were plotted upward and downward endothermic. The peaks intensity and transformation temperatures, such as glass transition  $T_g$ , crystallization  $T_x$ , solidus  $T_m$  and liquidus  $T_l$ , varies with respect to the heating rate,  $H_{rate}$ .

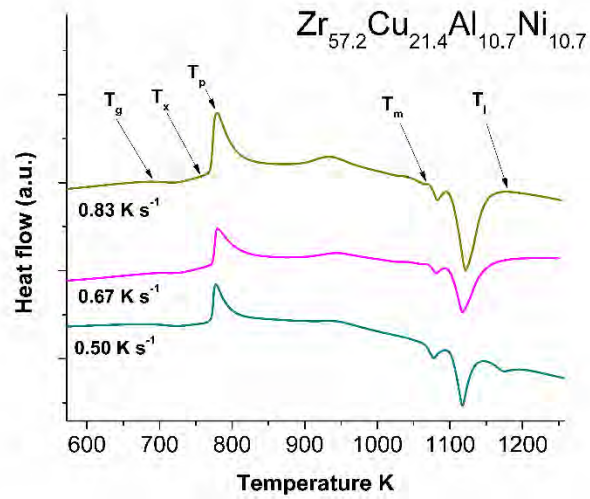


Figure 5. Thermal analysis at different heat rates for the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  alloy

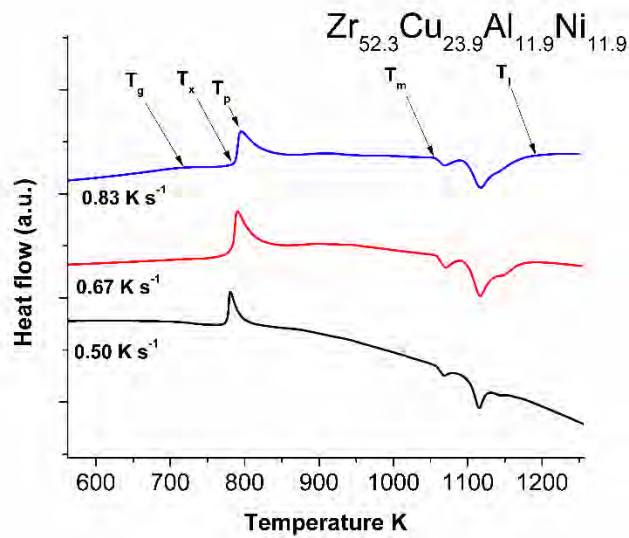


Figure 6. Calorimetric analysis at different heat rates of  $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$  alloy

Table 2 resumes the transformation temperatures values from the differential scan calorimetric curves showed in Figures 5-6. It includes the GFA thermal parameters of the glassy alloys. The  $\Delta T_x$  values of the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  are slightly high than  $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$  at different heating rates. Although the  $\Delta T_x$  difference is minimal, the EP % plays an important role in the magnitude of this parameter, i.e. as the EP % increases the atomic diffusion decreases, affecting the magnitude of the supercooled liquid region.

**Table 2.** Thermal properties and GFA thermally obtained parameters for the investigated alloys.

Glass	$H_{rate}$ (Ks <sup>-1</sup> )	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_m$ (K)	$T_l$ (K)	$\Delta T_x = T_x - T_g$ (K)	$T_{rg} =$ $T_g/T_m$	$\gamma =$ $T_x/(T_g + T_l)$
Zr <sub>57.2</sub> Cu <sub>21.4</sub> Al <sub>10.7</sub> Ni <sub>10.7</sub>	0.83	666	765	1067	1170	98.5	0.624	0.416
	0.67	659	763	1064	1154	104.2	0.619	0.42
	0.5	653	762	1059	1145	108.7	0.617	0.423
Zr <sub>52.3</sub> Cu <sub>23.9</sub> Al <sub>11.9</sub> Ni <sub>11.9</sub>	0.83	693	784	1058	1145	91.4	0.654	0.426
	0.67	689	779	1053	1143	90.6	0.654	0.425
	0.5	685	774	1047	1140	89.7	0.653	0.424

The transformation temperatures at a heating rate of 0.67 Ks<sup>-1</sup> for the Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> and Zr<sub>52.3</sub>Cu<sub>23.9</sub>Al<sub>11.9</sub>Ni<sub>11.9</sub> glasses are similar to those Zr-Al-Ni-Cu glasses reported at the same heating rate [16]. Regarding to  $T_{rg}$  parameter, Turnbull suggested that at  $T_{rg} > 0.66$ , homogeneous nucleation of the crystalline phase is completely suppressed. Most typically, a minimum value of  $T_{rg} \cong 0.4$  has been found to be necessary for an alloy to become a glass, but the higher the  $T_{rg}$  value, the easier it is for the glass to form [2]. The  $T_{rg}$  average values of Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> and Zr<sub>52.3</sub>Cu<sub>23.9</sub>Al<sub>11.9</sub>Ni<sub>11.9</sub> are 0.62 and 0.65, respectively, matching with  $T_{rg}$  criterion. According to  $\gamma$  parameter, BMG's can be obtained with  $\gamma > 0.35$ , which is consistent with the  $\gamma$  values obtained experimentally for the investigated glassy alloys.

On the other hand, the cooling rate for glass formation in sections of 3 mm is between 770 and 885 Ks<sup>-1</sup>, which is higher than in sections of 4 mm (540 – 620 Ks<sup>-1</sup>), when casting in water-cooled copper moulds. This also explains the obtained vitreous structure in the investigated alloys with  $D_c$  of 3 mm [18].

## 1.2 Mechanical properties

Table 3 shows the elastic properties of the calculated chemical compositions with the dense packing model [5-7], for the ZrCuAlNi system. The Young's modulus  $E$ , shear modulus  $G$  and bulk modulus  $K$ , were calculated with "rule of mixtures". The Table also includes the values of the elastic constants for cubic system  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  and  $c_{44}$ . The elastic constants  $C_{ij}$  were calculated with 11-13 equations [10].

$$c_{11} = K + (4/3)G \quad (11)$$

$$c_{12} = (3K - c_{11})/2 \quad (12)$$

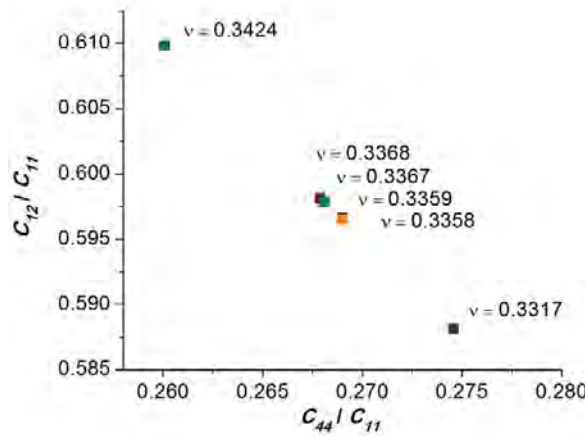
$$c_{44} = G \quad (13)$$



**Table 3.** Elastic properties of the calculated compositions. Elastic constants,  $EC$ , and elastic constants relationships.

Chemical composition	Elastic constants $EC$ (GPa)							$EC$ Relationships	
	$E$	$G$	$K$	$\nu$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{12}/C_{11}$	$C_{44}/C_{11}$
Zr <sub>57.2</sub> Ni <sub>21.4</sub> Al <sub>10.7</sub> Cu <sub>10.7</sub>	76.1	43.1	113.7	0.3317	156.8	92.2	43.1	0.5881	0.2746
Zr <sub>57.2</sub> Cu <sub>21.4</sub> Al <sub>10.7</sub> Ni <sub>10.7</sub>	83.8	40.1	109.5	0.3368	149.5	89.4	40.1	0.5981	0.2679
Zr <sub>53.1</sub> Ni <sub>23.5</sub> Al <sub>11.7</sub> Cu <sub>11.7</sub>	75.4	37.5	106.5	0.3424	144	87.8	37.5	0.6098	0.2601
Zr <sub>52.3</sub> Cu <sub>23.9</sub> Al <sub>11.9</sub> Ni <sub>11.9</sub>	83.9	40.9	111.6	0.3367	152.5	91.2	40.9	0.5978	0.2681
Zr <sub>53.1</sub> Al <sub>23.5</sub> Ni <sub>11.7</sub> Cu <sub>11.7</sub>	90.7	38.2	103.7	0.3359	141.9	84.6	38.2	0.5966	0.269
Zr <sub>52.3</sub> Al <sub>23.9</sub> Ni <sub>11.9</sub> Cu <sub>11.9</sub>	90.8	38.3	103.9	0.3358	142.2	84.8	38.3	0.5965	0.269

Figure 7 shows a Blackman diagram of the theoretically calculated chemical compositions (packing model). It shows the values at the upper left (low  $c_{44}/c_{11}$  and high  $c_{12}/c_{11}$ ), which indicates ductile mechanical behaviour [19]. The theoretical values of Poisson's ratio for the calculated compositions were added to the Blackman diagram. The calculated values of Poisson ratio of all compositions are higher than the critical value ( $\nu \sim 0.32$ ), which also suggests a ductile mechanical behaviour [10]. The Poisson's ratio  $\nu$ , of the Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> and Zr<sub>52.3</sub>Cu<sub>23.9</sub>Al<sub>11.9</sub>Ni<sub>11.9</sub> alloys is 0.336, indicating the same mechanical behaviour.



**Figure 7.** Blackman diagram and Poisson's ratio for the alloys shown in table 3

Figure 8 shows the compressive stress-strain curves of the investigated alloys. The mechanical behaviour of both alloys is very similar, matching with the calculated Poisson's ratio and Blackman criteria. The amount of plastic deformation obtained for both alloys did confirm that the theoretical calculations does match with the experimental results, as the percentage of the total deformation doubles the typical values for BMGs (< 2%). Table 4 shows the values of the mechanical properties for the BMG's experimentally obtained; the hardness  $H$ , deformation  $\epsilon$  % and yield strength  $\sigma_y$ , were obtained at room temperature. This table also includes the values of the Young's modulus,  $E^*$  and hardness,  $H^*$ , calculated using the  $EH_v^{-1} \sim 2.5$  and  $E\sigma_f^{-1} \sim 50$  relationships [10]. As mentioned above, the plastic deformation almost triple the values of the standard metallic glasses, e. i. 5.2 and 5 % for the, Zr<sub>57.2</sub>Cu<sub>21.4</sub>Al<sub>10.7</sub>Ni<sub>10.7</sub> and Zr<sub>52.3</sub>Cu<sub>23.9</sub>Al<sub>11.9</sub>Ni<sub>11.9</sub> respectively. The Young's modulus calculated

with the “rule of mixtures” and the  $E\sigma_f^{-1} \sim 50$  relationship of the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  (83.8 and 85.0 GPa) and  $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$  (83.9 and 85.0 GPa) glasses were alike. The serrated behaviour of both BMG’s was observed at the crest peaks.

According to reference [2], when shear bands form and propagate, a sudden drop in load is noticed in the stress–strain plot. The surrounding material recovers elastically and arrests the shear-band propagation. When this process gets repeated, serrated flow can be obtained.

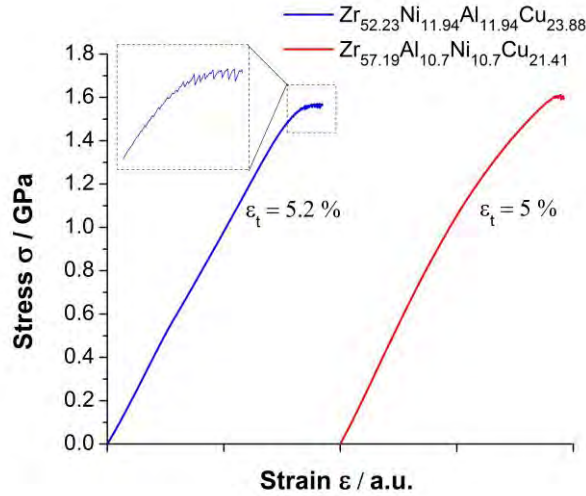


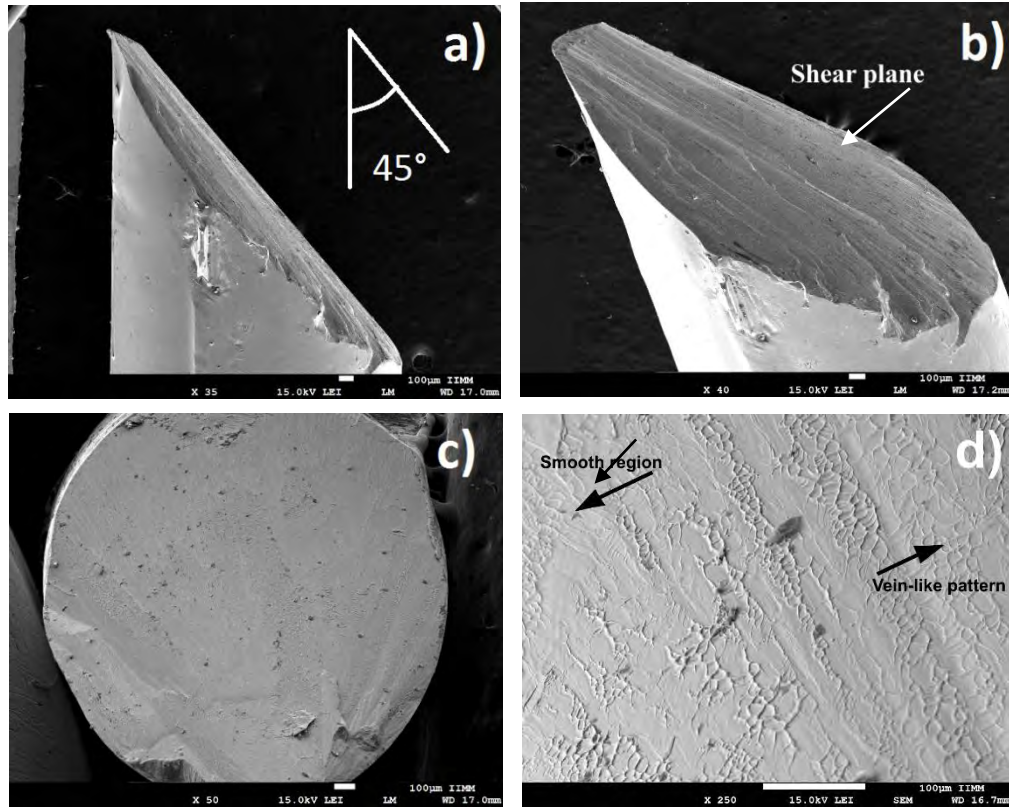
Figure 8. Compression Stress – Strain curves of the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  and  $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$  glasses.

Table 4. Experimentally and theoretically obtained mechanical properties for the Zr based BMG investigated.

Chemical composition	Yield strength $\sigma_y$ (GPa)	Hardness, H (GPa)	$\epsilon$ %	$E^* = 50\sigma_y$ (GPa)	$H^* = 2.5\sigma_y$ (GPa)
$Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$	1.6	4.0	5.2	85	4.2
$Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$	1.57	4.0	5.0	85	4.2

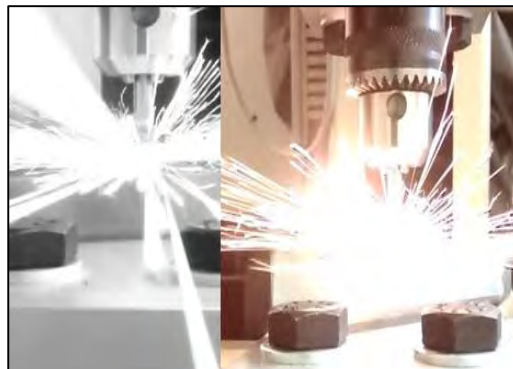
### 3.2.1 Fracture

Figures 9a-d show the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  sample tested under compression load. The fracture angle of the shear plane for  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  and  $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$  glasses were  $\sim 45^\circ$ , corresponding to the shear fracture mode and the phenomenon of “inhomogeneous” deformation. The shear fracture mode is typical in compression and tension tests of BMGs where the final fracture occurs along the shear plane declined to the applied loading axis, as shown in Figure 9b. The shear fracture mode often appears in ductile BMGs (such as those based Zr, Cu, Ti and noble metals) [20]. Figure 9d shows the characteristic fracture patterns of the Zr-based metallic glasses. The vein-like patterns, river-like patterns, shear bands and smooth regions are clearly observed.



**Figure 9.** Fracture of  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$ . a) Angle fracture, b) Shear plane, c) Cross section d) Characteristic patterns.

Lewandowski and Greer reported an experimental method based on a fusible coating, which showed that the temperature increases, over a few nanoseconds, during the plastic deformation [21]. This report also mentioned that such temperature increment could be as high as a few thousand kelvin. Figure 10 shows the mechanical compression test of the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  bulk metallic glass. Here an incandescent spark was produced when the glassy samples were mechanically tested. From this, it can be assumed that the temperature increment on the fracture surface was much higher than that of the liquidus temperature for the investigated alloys. This experiment also confirms the results reported in reference [21].



**Figure 10.** Incandescent sparks produced after the compression test.

#### 4 Conclusions

The compact packing and fragility index models resulted rather useful in designing the chemical composition for the Zr-based alloys with good glass formation ability and ductility. The critical glassy diameter for the  $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$  and  $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$  BMG's was 3 mm. The good GFA of the alloys investigated was confirmed by the results of the thermally obtained parameters:  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$  and  $\gamma$ . The use of the dense packing and kinetic fragility index models did help to predict glass-forming composition in the alloy family investigated. The amount of plastic deformation obtained for both alloys confirmed the predictions of the theoretical calculations, as the percentage of the total experimentally obtained deformation almost triples the typical values reported for convectional BMGs ( $\geq 5\%$ ). During the compression of the glassy samples, an incandescent spark was produced, confirming the increment of temperature, above the liquidus temperature, during the plastic deformation.

#### Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support from UNAM-DGAPA-PAPIIT thorough the project 101016. C. E. Borja thanks CONACYT for the 232312 PhD scholarship grant. A. Tejeda-Cruz, C. Flores, J. M. Garcia, F. Garcia, R. Reyes, F. Silvar, C. Ramos, A. Lopez V. and O. Novelo are also acknowledged for their technical support.

#### References

- [1] H.F. Li, Y.F. Zheng, F. Xu, J.Z. Jiang, , *Mater. Lett.* 75, 74-76 (2012).
- [2] C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk metallic glasses*. CRC Press Taylor & Francis Group, (Florida, 2011).
- [3] T. Nagase, K. Kinoshita, Y. Umakoshi, *Mater. Trans.* 49 6, 1385-1394 (2008).
- [4] Zi-Zhou Yuan, Shi-Lei Bao, Ye Lu, Da-Peng Zhang, Lin Yao, *J. Alloys Compd.* 459, 251-260, (2008).
- [5] D.B. Miracle, *Nature Mater.* 3, 697-702 (2004).
- [6] D.B. Miracle, *Philos. Mag.* 83 20, 2409-2428 (2003).
- [7] D.B. Miracle, *Acta Mater.* 54 16, 4317-4336 (2006).
- [8] C.A. Angell, *Science.* 267 5206, 1924-1935 (1995).
- [9] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* 99 5, 4201-4209 (1993).
- [10] W.H. Wang, *Prog. Mater. Sci.* 57, 487-656 (2012).
- [11] E.S. Park, J.H. Na, D.H. Kim, *Appl. Phys.* 91 031907 (2007).
- [12] C.E. Borja, I.A. Figueroa, J.R. Fonseca, G.A. Lara, J.A. Verduzco, *Composition, elastic property and packing efficiency predictions for bulk metallic glasses in binary, ternary and quaternary systems*, *Mater. Res.* (2015). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0537>.
- [13] J.H. Lienhard IV, J.H. Lienhard V, *A Heat transfer textbook*, Third edition, Phlogiston Press, (Massachusetts, 2016).
- [14] I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd, *J. Alloys Compd.* 434, 164-166 (2007).

- [15] S. González, I.A. Figueroa, H. Zhao, H.A. Davies, I. Todd, P. Adeva, *Intermetallics*. 17-11, 968-971 (2009).
- [16] I.A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd, P. Hawksworth, J.A. Verduzco, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*. 8-2, 146-151(2006).
- [17] C.E. Borja, I.A. Figueroa, G.A. Lara, J.A. Verduzco, Glass Forming Ability and Mechanical Properties of  $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$  bulk metallic glass, *Mater. Res.* (2015). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0617>.
- [18] I.A. Figueroa, P.A. Carroll, H.A. Davies, H. Jones, I. Todd, Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting, In: *Proceedings of the Fifth Decennial International Conference on Solidification Processing*; p. 479-482; Sheffield, UK, 23-25 July 2007.
- [19] H. Ledbetter, K. Sudook, *Handbook of elastic properties of solids, liquids and gases*, Vol. 2, Academic Science, New York, 2001.
- [20] B.A. Sun, W.H. Wang, *Prog. Mater. Sci.* 74, 211-307 (2015).
- [21] J.J. Lewandowski<sup>†</sup>, A.L. Greer, *Nature Mater.* 5, 15-18 (2006).

## CONGRESOS INTERNACIONALES

1. 23<sup>rd</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, ISMANAM 2016, Nara, Japón.

O. Lozada, I.A. Figuerola, “**Bulk glass formation for  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  and  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  alloys**”.

2. 24<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, ISMANAM 2017. Donostia-San Sebastian, Spain.

O. Lozada, I.A. Figuerola, “**Effect of Si on crystallization kinetics of  $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$  and  $2.0$ ) metallic glasses**”.



To: Octavio Lozada Flores  
 Department of Metallic and Ceramic Materials,  
 Institute for Materials Research,  
 National Autonomous University of Mexico, UNAM.  
 Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510  
 México, D. F.

May 06, 2016

Letter of Acceptance

Dear Mr. Lozada,

It is my great pleasure to inform you that your presentation Number 350 entitled: "Bulk glass formation for  $\text{Cu}_{61.48}\text{Hf}_{18.52}\text{Zr}_{6.48}\text{Ti}_{13.52}$  and  $\text{Cu}_{58.1}\text{Hf}_{16.9}\text{Zr}_{8.1}\text{Ti}_{16.9}$  alloys" has been accepted as an Poster type one for the 23<sup>rd</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, ISMANAM 2016, to be held on July 3<sup>rd</sup>-8<sup>th</sup> 2016 at the premises of Nara Kasugano International Forum in the beautiful touristic city Nara, Japan.

Visa assistance information can be found here:  
<http://ismanam2016.org/index.php/visa-assistance>

The registration fee should be paid by all participants:  
<http://ismanam2016.org/index.php/registration>

Please, also note that you are required to purchase medical travel insurance when coming to Japan.

If you have any questions, please don't hesitate to contact us.

We are looking forward to welcoming you in Nara.

Sincerely yours,

Dmitri V. LOUZGUINE

Symposium Organizer and Chairman of the Local Organizing Committee  
 Professor, Dr. Eng.  
<http://www.ismanam2016.org/index.php>

WPI Advanced Institute for Materials Research,  
 Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-Ku,  
 Sendai, 980-8577, Japan  
 Tel: +81 (22) 217-5957  
 Fax: +81 (22) 217-5956



ISMANAM 2016, Nara, Japan  
 e-mail: [loc@ismanam2016.org](mailto:loc@ismanam2016.org)  
<http://ismanam2016.org/>



Zoz-TDC Center  
 Sendai





24th International Symposium on Metastable,  
Amorphous and Nanostructured Materials,  
ISMANAM 2017  
18-23 June 2017, Donostia-San Sebastian, Spain

**CERTIFICATE OF ATTENDANCE**

Hereby we certify that

**Dr. Octavio Lozada Flores**

from

National Autonomous University of Mexico , México

**Has attended the ISMANAM 2017 Conference**

**The title of the Poster presentation is:**

“Effect of Si on crystallization kinetics of Cu<sub>55-x</sub>Hf<sub>45</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0, 0.5, 1.0 and 2.0) metallic glasses”

San Sebastian, 19th June 2017

*Dr. Arkady Zhukov*

*Chairman of the Conference ISMANAM 2017*



ISMANAM 2017 Conference Secretariat

<https://www.ismanam2017.org/>

[ismanam2017@gmail.com](mailto:ismanam2017@gmail.com)