



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**FORMACIÓN VÍTREA EN ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA
(TiZrNbNi)_{100-x}Cu_x (0 ≤ x ≤ 35)”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Pablo Emilio Galindo Ramírez



CIUDAD DE MÉXICO, DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** ARAMBURO PEREZ GERARDO

VOCAL: **Profesor:** RAMIREZ VIEYRA JOSE GUADALUPE

SECRETARIO: **Profesor:** FIGUEROA VARGAS IGNACIO ALEJANDRO

1er. SUPLENTE: **Profesor:** SANJUAN SANJUAN GERARDO

2° SUPLENTE: **Profesor:** NUÑEZ VELAZQUEZ TANIA GEORGINA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

SUSTENTANTE (S):

Pablo Emilio Galindo Ramírez

RESUMEN

Se fabricaron seis aleaciones de $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($0 \leq x \leq 35$) en un horno eléctrico de arco, para después colar mediante solidificación rápida por el método de "Melt Spinning" a tres diferentes velocidades tangenciales de disco de cobre; ambos procesos con una atmósfera controlada. Éstas aleaciones, potencialmente de alta entropía, se caracterizaron mediante cuatro ensayos: difracción de Rayos X (DRX, con $\text{Cu-}k_\alpha$), análisis térmico diferencial (ATD), micro-dureza "Vickers" (HV), y ensayo de tracción. Adicionalmente se observó una composición homogénea y cercana a la propuesta mediante la técnica EDS. Al tener una estequiometría más cercana a la equiatómica, se observó la formación de una fase 100% vítrea. Este comportamiento se puede explicar a partir del valor de entalpía de la aleación y al número de elementos involucrados.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico del proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT No. 101016, ya que parte del equipo adquirido fue gracias al mismo.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	(6)
--------------------------	------------

<i>Hipótesis y Objetivos.....</i>	(7)
--	------------

Capítulo 1

<i>Marco Teórico.....</i>	(8)
1.1 Termodinámica.....	(8)
1.1.1 Aleaciones de Alta entropía (HEAs).....	(8)
1.2 Formación vítrea en Aleaciones de Alta Entropía (HEAs).....	(13)
1.2.1 Vidrios metálicos en bulto.....	(13)
1.2.2 Factores de formación vítrea.....	(15)
1.2.3 Caracterización de HEAs.....	(16)
1.2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	(16)
1.2.3.2 Espectroscopia de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS).....	(17)
1.2.3.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	(18)
1.2.3.4 Dureza.....	(20)
1.2.3.5 Ensayo de Tensión.....	(21)

Capítulo 2

Metodología Experimental.....	(24)
2.1 Cálculo de composiciones (%peso).....	(24)
2.2 Preparación de las cargas.....	(25)
2.3 Fundición en horno eléctrico de arco.....	(26)
2.4 Técnica de “Melt Spinning”.....	(28)
2.4.1 Espesor de las cintas.....	(29)
2.5 Difracción de Rayos X (DRX).....	(30)
2.6 Espectrometría de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS).....	(32)
2.7 Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	(32)
2.8 Dureza Vickers (HV).....	(33)
2.9 Ensayo de Tracción.....	(34)

Capítulo 3

Resultados y Discusión.....	(36)
3.1 Eficiencia de proceso de fundición(Horno eléctrico de arco).....	(36)
3.2 Espesor de las cintas.....	(37)
3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	(38)
3.4 Espectroscopia de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS).....	(41)
3.5 Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	(44)
3.6 Dureza Vickers.....	(47)
3.7 Ensayo de Tracción.....	(49)

Capítulo 4

Conclusiones.....	(51)
--------------------------	-------------

Trabajo futuro.....	(52)
----------------------------	-------------

Referencias.....	(53)
-------------------------	-------------

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de materiales nuevos y avanzados ha sido la mayor preocupación de los científicos de materiales durante los últimos años. Las investigaciones recientes se han centrado en la mejora de las propiedades y el rendimiento de los materiales existentes, la síntesis y el desarrollo de materiales completamente nuevos. Se han logrado mejoras significativas en las propiedades mecánicas, químicas y físicas de los materiales mediante la adición de elementos de aleación, modificación microestructural y exponiendo los materiales a métodos de procesamiento térmico, mecánico o termomecánico [1].

Las aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés) que se componen de más de cuatro elementos metálicos con igual o casi igual relación atómica, han propiciado un gran interés científico y se han convertido en una clase de materiales estructurales emergentes con mayor potencial de desarrollo debido a su excelente resistencia mecánica, resistencia al desgaste y propiedades electromagnéticas únicas. La formación de soluciones sólidas en HEAs es la principal razón por la que estas aleaciones presentan excelentes propiedades. Por lo tanto, la relación entre el diseño de la composición y la predicción de propiedades de las HEAs se ha convertido en un foco importante en los últimos años. El método estadístico suele adoptarse para predecir las estructuras de HEAs desde el punto de vista de algunas características de solución sólida de aleaciones. La diferencia de tamaño atómico y la compatibilidad química han sido ampliamente utilizadas como criterio para estimar las estructuras de las HEAs.[2]

En este trabajo se caracterizará y analizará HEA de $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ variando el porcentaje atómico de cobre (Cu) en el intervalo de $0 \leq x \leq 35$.

Hipótesis

- Un sistema con al menos cinco elementos tendría mayor probabilidad de formar un sólido con estructura vítrea.
- Se puede obtener una estructura vítrea de la aleación Ni-Nb-Zr-Ti-Cu a una velocidad tangencial del disco de cobre de 25 m/s.
- Debido a la cantidad de elementos químicos involucrados, se podrá generar un espesor de 150 micras a una velocidad de 5 m/s, manteniendo una fase 100% vítrea.

Objetivos

- Determinar el intervalo de formación vítrea a diferentes velocidades del disco de cobre en las aleaciones Ni-Nb-Zr-Ti-Cu.
- Determinar temperaturas de transición, dureza y módulo de Young (E), en las aleaciones Ni-Nb-Zr-Ti-Cu.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Termodinámica

1.1.1 Aleaciones de Alta Entropía (HEAs)

Definición de HEA

Antes de introducir la definición de HEA, se necesita un entendimiento sobre la entropía de mezcla y la entropía configuracional de las aleaciones, que surgen de la mezcla de componentes puros. A partir de la termodinámica estadística, la ecuación de Boltzmann calcula la entropía configuracional de un sistema:

$$\Delta S_{conf} = K_B \ln w \quad (1)$$

Donde K_B es la constante de Boltzmann y w es el número de maneras en que la energía disponible puede ser mezclada o compartida entre las partículas en el sistema. Para una solución sólida de componentes aleatorios, en la que el componente i tiene una fracción molar X_i , su entropía configuracional ideal por mol es:

$$\Delta S_{conf} = R \sum X_i \ln X_i \quad (2)$$

Donde R es la constante de gas ideal igual a 8.314 J/kmol.

En la tabla 1 se enumeran las entropías configuracionales de las aleaciones equiatómicas en términos de la constante de los gases R . La dependencia configuracional aumenta a medida que aumenta el número de elementos.

Tabla 1. Entropía configuracional ideal en términos de R para aleaciones equiatómicas con hasta 13 elementos constituyentes [3].

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0.69	1.1	1.39	1.61	1.79	1.95	2.08	2.2	2.3	2.4	2.49	2.57

Considerando una aleación equiatómica en su estado líquido o estado de solución sólida regular, su entropía configuracional por mol se calcula como: [3]

$$\Delta S_{conf} = K_B \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} \\ = R \ln n$$

(3)

Aunque la entropía de mezcla total tiene cuatro contribuciones: 1) configuracional, 2) vibración, 3) dipolo magnético y 4) aleatoriedad electrónica, la entropía configuracional es la dominante sobre las otras tres contribuciones, de acuerdo con predicciones teóricas. Por lo tanto, la entropía configuracional representa la entropía de mezcla con el fin de evitar cálculos difíciles para determinar las otras tres contribuciones.

El cambio de entropía por mol, ΔS_f , de un sólido a un líquido durante la fusión es aproximadamente una constante de gas R para los metales. Por otra parte, el cambio de entalpía o el calor latente por mol durante la fusión, ΔH_f , se correlaciona con ΔS_f mediante la ecuación:

$$T_m * \Delta S_f = \Delta H_f \quad (4)$$

porque el cambio de energía libre ΔG_f es cero, siendo T_m la temperatura de fusión o *solidus*. A partir de la diferencia de número de enlaces en el sólido y el líquido, se considera que ΔH_f es la energía requerida para destruir aproximadamente un duodécimo de todos los enlaces en el sólido compactado en un mol. Por lo tanto, $T_m * R$ es aproximadamente igual a una duodécima parte de la energía de unión en el sólido compactado en un mol. Esto demuestra que la entropía de mezcla, R por mol, de una aleación es significativa y la $R * T$ es comparable con la entalpía de mezcla por mol que surge de la diferencia de energía de unión entre el estado aleado y el estado sin alear. Como resultado, la entropía de mezcla, R por mol, es significativamente grande en la reducción de la energía libre de mezcla en una cantidad de $R * T$, especialmente a altas temperaturas (por ejemplo, $R * T = 8,314 \text{ kJ / mol a } 1000 \text{ K}$) [3].

Si no se considera el efecto de la energía de deformación debido a la diferencia de tamaño atómico, la entalpía de mezcla del enlace químico y la entropía de mezcla son los dos factores principales que determinan el estado de equilibrio. En contraste, con la entalpía de mezcla negativa (la fuerza motriz para formar compuestos) y la entalpía de mezcla positiva (la fuerza motriz para formar un

estado segregado), la entropía de mezcla es la fuerza motriz para formar una solución sólida aleatoria. Así, el estado de equilibrio real depende de la competencia entre los valores relativos de los diferentes estados. Por ejemplo, dividiendo las entalpías de formación de dos compuestos intermetálicos estables, Ni-Al y Ti-Al, por sus respectivos puntos de fusión, se obtiene respectivamente 1,38R y 2,06R. Esto significa que la fuerza motriz para formar compuestos estables es de este orden. Por otra parte, la entalpía de formación de Cr-Cu y Fe-Cu son 12 y 13kJ / mol, respectivamente, independientemente de las entalpías de formación por el punto de fusión de Cu se obtiene 1,06R y 1,15R, respectivamente [3].

Por lo tanto, es razonable pensar que la entropía de mezcla de 1,5R por mol es relativamente grande para compararla con la entalpía de mezcla y existe una mayor probabilidad de formar soluciones sólidas. En la tabla 1, la entropía configuracional ideal de una aleación de 5 elementos es 1,61R. Por lo tanto, un sistema con al menos cinco elementos tendría mayor probabilidad de formar soluciones sólidas. Aunque una solución sólida al azar podría no formarse en la mayoría de los casos, las soluciones sólidas con un alto grado de aleatoriedad son más fáciles de obtener [3].

En este sentido, las HEAs fueron definidos por Yeh et al. [4] como aleaciones que comprenden 5 o más componentes en proporciones aproximadamente equiatómicas entre 5% y 35% atómico y que poseen la capacidad para formar fases de solución sólida simples con estructuras tales como cúbica simple (CS), cubica centrada en la cara (FCC), o cubica centradas en el cuerpo (BCC). Esta capacidad para formar soluciones sólidas simples en lugar de la mezcla compleja esperada de fases intermetálicas (que se observan típicamente en la desvitrificación de los vidrios metálicos en bulto "BMGs" por sus siglas en inglés) fue observado por primera vez por Cantor et al. [4] en 2004. Yeh más tarde introdujo la frase "aleación de entropía alta", para describir estos sistemas con su capacidad única para solidificar fases en solución sólida desde la fusión en vez de intermetálicos, lo que se esperaría de acuerdo con la regla de la fase de Gibbs y las reglas de Hume-Rothery para las aleaciones.

De este modo, una alta entropía de mezcla mejora la solubilidad mutua entre los elementos constituyentes y reduce eficazmente el número de fases, especialmente a altas temperaturas. Basándose en las consideraciones anteriores, hay dos definiciones para "aleaciones de alta entropía". Una se basa en la composición y la otra se basa en la entropía configuracional. Para los primeros, los HEAs son preferentemente definidos como aleaciones que contienen al menos cinco elementos principales, cada uno con un porcentaje atómico entre 5 y 35%.

El porcentaje atómico de cada elemento menor, si lo hay, no es mayor que 5%. Esta definición se expresa como: [3]

$$n_{mayor} \geq 5 \quad 5\% \leq X_i \leq 35\% \quad y \quad n_{menor} \geq 0 \quad X_j \leq 5\%$$

Donde n_{mayor} y n_{menor} son el número de elementos mayores y elementos menores, respectivamente. X_i y X_j son los porcentajes atómicos del elemento mayor i y del elemento menor j , respectivamente.

Para aspectos posteriores, las HEAs se definen como aleaciones que tienen entropías configuracionales en un estado aleatorio mayor que $1.5R$, independientemente de que sean monofásicas o multifásicas a temperatura ambiente. Esto se expresa como:

$$\Delta S_{conf} \geq 1.5R \quad (5)$$

Aunque cada definición abarca una amplia gama de aleaciones, ambas definiciones se superponen en su mayor parte. Las composiciones en regiones que no se superponen también se consideran como HEA. Por ejemplo, $\text{CoCrCu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}$ en relación atómica (o relación molar) es HEA por la definición de la composición, también lo es $\text{Co}_{29.4}\text{Cr}_{29.4}\text{Cu}_{5.9}\text{Fe}_{5.9}\text{Ni}_{29.4}$ en porcentaje atómico. Sin embargo, su entropía configuracional es aproximadamente $1.414R$, que no encaja en la definición de alta entropía. Bajo esta condición, esta aleación todavía se considera un HEA. Otro ejemplo es una aleación equimolar con 25 elementos, aunque cada elemento tiene una concentración de 4% en la composición, esta aleación sigue siendo un HEA puesto que la entropía configuracional es $3,219R$. Por lo tanto, una aleación con una composición que encaje sólo en una de las dos definiciones podría considerarse también como HEA. En cuanto a la aleación equimolar cuaternaria CoCrFeNi , a veces se considera un HEA en la literatura porque su composición y entropía configuracional están cerca de los límites inferiores de ambas definiciones. Por lo tanto, las definiciones de HEA son directrices (o reglas), no leyes [3].

De las dos definiciones de HEAs, se dice que el principio básico detrás de las HEAs con múltiples elementos principales, es tener entropía de mezcla alta con el fin de potencializar la formación de fases de solución sólidas e inhibir la formación de compuestos intermetálicos. Este principio es, por lo tanto, muy importante para evitar una estructura complicada y frágil para las aleaciones. Además, garantiza que la mayoría de las HEA pueden ser sintetizados, procesados, analizados, manipulados y utilizados de forma factible. Entre los diversos factores

termodinámicos tales como la entalpía de mezcla, entropía de mezcla, diferencia de tamaño atómico, concentración de electrones de valencia y electronegatividad, la entropía de mezcla es el único factor que aumenta con el incremento del número de componentes principales.

Como $1.5R$ es un límite inferior para HEAs, se pueden definir además aleaciones de entropía media (MEAs) y aleaciones de baja entropía (LEAs) para diferenciar la potencia del efecto de entropía de mezcla. Aquí, $1R$ es el límite entre la entropía media y aleaciones de baja entropía ya que se espera que una entropía de mezcla menor que $1R$ sea mucho menos competitiva con una entalpía de mezcla más grande. Es decir:

$$MEAs: 1.0R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.5R \quad (6)$$

$$LEAs: \Delta S_{conf} \leq 1.0R \quad (7)$$

En casi todos los resultados experimentales disponibles si se forman soluciones sólidas en HEAs, éstas tienen estructuras FCC, BCC, o una mezcla de dichas estructuras. Sin embargo, también se han encontrado otros tipos de soluciones sólidas. Recientemente, Liliensten [3] reportó una estructura ortorrómbica en la aleación $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$, aunque es discutible si una aleación de tal composición puede clasificarse como HEA. Sin embargo, las soluciones sólidas de tipo HCP han sido observadas experimentalmente en sistemas teóricamente de aleación de alta entropía como DyGdHoTbY, DyGdLuTbY, DyGbLuTbTm, CoFeMnTi_xV_yZr_z, CrFeNiTiVZr, CoFeNiTi y CoOsReRu [3].

Estabilidad termodinámica en Aleaciones de Alta Entropía (HEAs)

Las HEAs podrían estar en un estado de equilibrio si están suficientemente hibridados. Sin embargo, esto es generalmente un proceso largo cuando se compara con aleaciones convencionales debido a su menor velocidad de difusión y velocidad de transformación de fase. Por el contrario, si las HEAs no están completamente recocidas, sus fases y microestructura podrían estar en un estado metaestable de equilibrio. Este fenómeno también se encuentra en aleaciones convencionales.

Puesto que en la práctica, un tiempo de procesamiento prolongado no es común, alcanzar una estructura en equilibrio es complicado. Por lo tanto, las estructuras metaestables podrían, también, tener un gran número de aplicaciones. De aquí que las HEAs podrían tener una amplia gama de composiciones, fases y microestructuras y generar así diferentes propiedades físicas, mecánicas y químicas. Ciertamente, el control de estructuras metastables para obtener el mejor rendimiento para aplicaciones específicas es un importante tema de investigación de las HEAs [3].

1.2 Formación vítrea en Aleaciones de Alta Entropía HEAs

1.2.1 Vidrios metálicos en bulto (BMGs)

Desde el descubrimiento de la aleación vítrea $Au_{75}Si_{25}$ en los años sesenta, se han realizado esfuerzos en el desarrollo de vidrios metálicos debido a sus excelentes propiedades como la alta resistencia cercana a la predicción teórica, gran esfuerzo elástico y buenas resistencias a la corrosión y al desgaste en comparación con sus contrapartes cristalinas. Las aleaciones amorfas o vítreas estudiadas han resultado de una buena comprensión de las consideraciones esenciales para obtener la formación vítrea con modelos para predecir composiciones formadoras vítreas basadas en la necesidad del empaquetado atómico de alta densidad [5]. Inoue [4] propuso tres parámetros que promueven la formación vítrea: fomentando el empaquetamiento aleatorio denso; una entalpía negativa grande de mezcla, tres o más componentes y grandes diferencias en radios atómicos entre las especies constituyentes. Los BMG tienden a producirse cerca de composiciones eutécticas, donde el punto de fusión se suprime y la diferencia de temperatura entre éste y el punto en el que se congela la estructura vítrea (denominada temperatura de transición vítrea, T_g) es mínima [4].

A través de la designación de la composición, se han desarrollado BMGs con una velocidad de enfriamiento crítica relativamente baja de $1-100K*s^{-1}$, con una excepcional capacidad de formación vítrea (GFA). En la última década, se han fabricado muchos BMGs multicomponentes base Fe-, Zr-, Ti- y Cu-. Los factores cruciales para la formación de BMG incluyen el número y el tamaño atómico de los elementos constituyentes, así como la entalpía de mezcla. En general, la estrategia para desarrollar BMGs es seleccionar un elemento como base y otros elementos que coincidan en propiedades físico-químicas con dicho elemento, para

así tener una buena capacidad de formación vítrea. Esto puede limitar el desarrollo de más sistemas de vidrios metálicos. Para romper con la estrategia tradicional de diseño de aleación, se desarrollaron BMGs basados en múltiples elementos, tales como $Zr_{50}Cu_{50}$ y $(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{40}(Ni_{50}Cu_{50})_{50}Al_{10}$ en forma de cinta por la técnica de “Melt Spining”. Estos BMGs son aleaciones con una combinación de más de 2 elementos principales [4].

Wang et al. [3] reportaron la formación de una serie de BMGs con una alta entropía de mezcla con base en múltiples elementos principales. Estudiaron la capacidad de formación de vidrio, características y propiedades mecánicas de las aleaciones con alta entropía de mezcla. Mostraron que la selección de los múltiples componentes principales es otra ruta efectiva para el diseño de nuevas aleaciones vítreas. En este sentido, de acuerdo con la hipótesis de Boltzmann sobre la relación entre la entropía y la complejidad del sistema, el cambio en la entropía configuracional durante la formación de una solución sólida de “n” elementos, con una relación equimolar, puede calcularse a partir de la ecuación 1 [3].

La mayoría de las HEAs procesados a través de la ruta tradicional de fusión y colada son cristalinos, y sólo composiciones especiales podrían ser amorfas. Por ejemplo, se informó [3] que $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ era un vidrio metálico en bulto de alta entropía (HE-BMGs). Procesos fuera del equilibrio, tales como aleación mecánica, solidificación rápida y deposición de película delgada, también aumentan fácilmente la formación de una estructura amorfa. Sin embargo, debe mencionarse que el aumento del número de elementos tiene una tendencia más fuerte a conducir a un trastorno topológico, como una estructura amorfa o incluso una de tipo líquido [3].

En este principio, se estipula que más componentes que constituyen una aleación conducirán a una menor probabilidad de seleccionar estructuras cristalinas viables y, por lo tanto, tienen una mayor conformabilidad vítrea. Esto implica la manifestación de un efecto de alta entropía y un efecto de difusión lenta, que aumentan la tendencia a mezclar y aleatorizar los átomos componentes. Si la diferencia de tamaño atómico es suficiente para causar inestabilidad topológica, una estructura amorfa es más fácil de formar con velocidades de enfriamiento relativamente más altas.

Para incluir el efecto de la diferencia de tamaño atómico en la formación de la fase, Zhang et al. [3] propusieron primero la tendencia de formación de soluciones sólidas desordenadas, solución sólida ordenada, fases intermedias y BMGs, comparando ΔS_{mix} , ΔH_{mix} y la diferencia de tamaño atómico (δ). Los tres primeros

se encuentran comúnmente en las HEAs, en los que soluciones sólidas desordenadas y ordenadas (o parcialmente ordenadas) son aquellas con estructuras BCC, FCC o HCP, y las fases intermedias son aquellas con estructuras compuestas más complejas. Guo [3] también utilizó estos factores para establecer la regla de selección de fases para estos tipos de fase. El punto principal es que las fases de tipo solución sólida tienden a formarse en aleaciones multicomponentes.

En resumen, el efecto de la alta entropía es un efecto importante para la producción de vidrios metálicos, porque puede inhibir la formación de muchos tipos de compuestos estequiométricos que tienen estructuras ordenadas y que son usualmente frágiles. Esto hace que la microestructura sea más simple de lo esperado antes, con la expectativa positiva de mejorar las propiedades [3].

1.2.2 Factores de formación vítrea

Durante mucho tiempo se ha creído que los BMGs difieren de los HEAs debido a ciertas características entre estas aleaciones. Por ejemplo, los BMGs difieren de las HEAs en términos de: (1) estructura cristalográfica, (2) estado termodinámico y (3) característica composicional. En primer lugar, los BMG se definen como sólidos metálicos no cristalinos en forma de bulto que presentan la denominada temperatura de transición vítrea (T_g), por el contrario, las HEAs son materiales cristalinos. En segundo lugar, los BMGs se forman en un estado de no equilibrio a una velocidad de enfriamiento del orden de $\sim 10^3\text{K/s}$ o más lentamente evitando la nucleación y crecimiento de fases cristalinas durante la solidificación. Por otro lado, las HEAs son termodinámicamente estables en muchos casos, y hasta ahora las HEAs con estructuras BCC y FCC son frecuentemente reportados, y aquellas con las estructuras HCP han sido sugeridos o reportados recientemente. En tercer lugar, los BMGs poseen uno o dos elementos principales como Zr, La, Fe, Mg, Pd, Cu y Ca, pero en las HEAs no hay elemento dominante sino que se tiene una proporción cercana a la equimolar entre elementos. Estas diferencias fundamentales entre los BMGs y las HEAs han promovido su desarrollo desde principios de los años noventa [3].

La concepción ampliamente aceptada con respecto a las diferencias entre BMGs y HEAs se ha roto debido al reporte de nuevas aleaciones que tienen tanto las

características de las HEAs en su composición como las de vidrios metálicos en su estructura no cristalina. Estas nuevas aleaciones se consideran como HE-BMGs o aleaciones vítreas de alta entropía. En la actualidad, varios HE-BMGs se han encontrado en secuencia, desde la primera publicación en 2002 de la aleación $\text{Cu}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ [3].

Curiosamente, algunos de los BMG y HEAs se han desarrollado bajo los mismos principios de diseño de la aleación, incluyendo los siguientes factores: [3]

1. El número de elementos (n)
2. Desigualdad de tamaño atómico (diferencia en el tamaño atómico)
3. Calor de mezcla (entalpía de mezcla, ΔH_{mix})

1.2.3 Caracterización de HEAs

1.2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se han fabricado HEAs multicomponentes y caracterizado mediante DRX, por ejemplo, en la figura 1 se muestran los patrones de DRX de las aleaciones $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$, $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}\text{Zn}_{20}$, y $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}$. Para las aleaciones en forma de placa con las dimensiones de $2 \times 5 \text{mm}^2$, se obtuvieron los patrones de halo típicos para la fase vítrea y no se pudieron resolver picos de difracción dentro del límite de resolución del DRX como se muestra en la figura 1a. Además, se fabricó la aleación $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}$ en barra con un diámetro de hasta 5mm en el molde de cobre y el patrón DRX indica que la aleación no es de estructura vítrea completamente en este tamaño. Sin embargo, si el molde de cobre se enfría por adelantado mediante nitrógeno líquido, se podría obtener la estructura completamente vítrea en la barra con un diámetro de hasta 5mm como se muestra en la figura 1b. Se tiene en cuenta que un diámetro de 2mm, la alta entropía en la aleación $\text{Er}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{20}$ con buen GFA, también puede ser fácilmente fundido en vidrios en bulto [3].

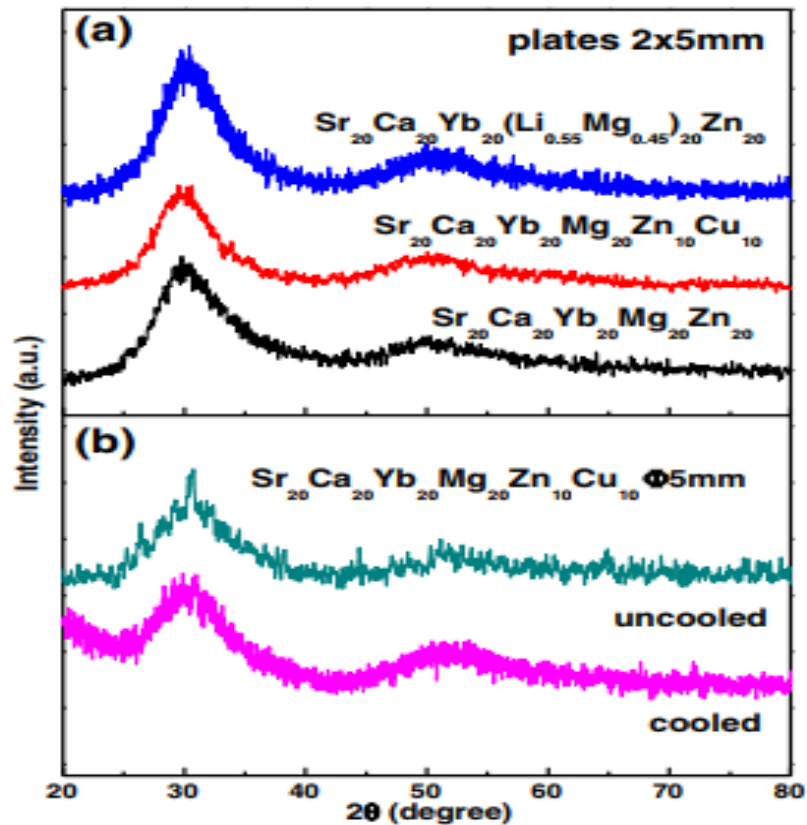


Figura 1. Patrones de DRX de secciones transversales de muestras coladas, una con molde de succión 5mm y otra en plato de cobre, con diferentes dimensiones para las aleaciones [3].

1.2.3.2 Espectrometría de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS)

La Espectrometría de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS) se utiliza para analizar los espectros de Rayos X característicos midiendo las energías de los Rayos X. Cuando los Rayos X emitidos por la muestra ingresan al detector del semiconductor, se generan pares electrón-hueco cuyas cantidades corresponden a la energía de Rayos X. La medición de estas cantidades (corriente eléctrica) permite obtener los valores de energía de Rayos X. El detector se enfría con nitrógeno líquido para reducir el ruido eléctrico. La ventaja del EDS es que se puede detectar una amplia gama de elementos químicos desde B (Boro) hasta U (Uranio) que se pueden analizar simultáneamente [8].

Los espectros de Rayos X nos permiten realizar un análisis cualitativo que identifica qué elementos están presentes en un área de muestra irradiada con un haz de electrones. Hay tres modos de análisis disponibles: a) Análisis puntual, para obtener un espectro de un punto irradiado con un haz de electrones; b) Análisis de línea, para mostrar distribuciones unidimensionales de elementos de interés en una línea específica; y c) Mapeo, para mostrar distribuciones bidimensionales de elementos de interés en un área especificada. El mapeo de Rayos X se usa para obtener distribuciones de elementos específicos (análisis cuantitativo) [8].

1.2.3.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

La técnica de ATD mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento.

En el caso de que ocurra un proceso endotérmico (ΔH positivo, e.g. fusión de un metal), la temperatura de la muestra sufrirá un retraso respecto a la de la referencia, mientras continua el programa de calentamiento. Si ocurre un proceso exotérmico en la muestra (ΔH negativo, e.g. oxidación, cristalización), la respuesta será en sentido contrario.

El material de referencia debe de cumplir las siguientes características:

- a) No exhibir fenómeno térmico en el rango de temperatura seleccionado
- b) No reaccionar con el portamuestras o termopar
- c) Presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra
- d) Materiales de referencia de tipo inorgánico: Al_2O_3 y SiC

Para ejemplificar el comportamiento térmico de las HE-BMGs, en la figura 2 se muestran los termogramas (ATD) de los especímenes de $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}$ ($\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}$) $_{20}\text{Zn}_{20}$, $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}$ y $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ tomadas de placas vítreas. Cada curva presenta un patrón con un evento endotérmico aparente asociado con la transición vítrea y un proceso de cristalización de múltiples etapas siguientes que consta de tres picos exotérmicos visibles. Los distintos eventos de transición vítrea y cristalización aguda confirman la estructura completamente amorfa de los HE-BMGs, como la temperatura de transición vítrea, T_g , la cual generalmente se mide experimentalmente durante el calentamiento de la aleación vítrea que ya se ha formado. Una vez que el material vítreo se calienta

desde temperatura ambiente a temperaturas más altas, se relaja estructuralmente y, por lo tanto, no importa cómo se haya formado inicialmente el vidrio. La temperatura de inicio de cristalización, T_x , y la región de líquido sobreenfriado (ΔT_x) definida como $\Delta T_x = T_x - T_g$ de los tres sistemas de vidrio metálico se pueden determinar, así como otros parámetros tales como T_{rg} , α , y β [1], útiles para verificar la facilidad de formación vítrea “GFA” por sus siglas en inglés. Para las aleaciones $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}Zn_{20}$ y $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{10}Cu_{10}$, que se obtienen sustituyendo Li por 11% de Mg y Cu por 10% de Zn, respectivamente, los procesos de cristalización son más sencillos comparados con los de $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{20}$ como se ve en la figura 2a, lo que indica que las aleaciones $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}Zn_{20}$ y $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{10}Cu_{10}$ tienen una estructura cristalina simple después de la cristalización debido al efecto de la alta entropía de mezcla. Para la aleación $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}Zn_{20}$ también se tiene T_g y T_x mucho más bajas que se pueden atribuir a la sustitución de Li, con módulos de elasticidad y punto de fusión bastante bajos. El valor de ΔT_x para la aleación $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}Zn_{20}$ es sólo 25 K y mucho menor que el de la aleaciones $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{10}Cu_{10}$ y $Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{20}$, indicando una formación vítrea relativamente menos estable [3].

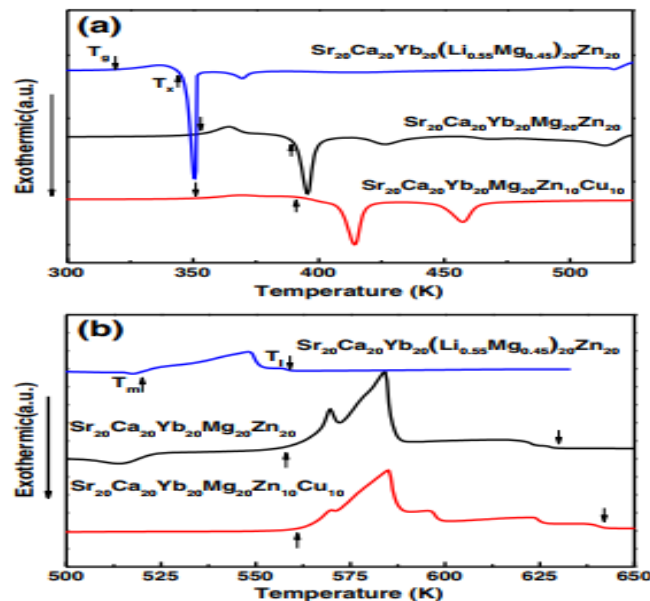


Figura 2. Curvas ATD de tres muestras coladas (Velocidad de calentamiento de 10k/min) [3].

Para obtener el valor de la temperatura *liquidus*, T_l , el ATD se extendió a una temperatura elevada hasta que se produjo la fusión de las aleaciones, como se muestra en la figura 2b. A partir de la señal endotérmica de la fusión, podemos deducir que las aleaciones multicomponentes son composiciones no eutécticas, ya que al presentarse una transformación eutéctica en un termograma, se presenta un solo pico de fusión y en las aleaciones de la figura 2b se presenta más de un pico de fusión. .

1.2.3.4 Dureza

La dureza es una de las formas más convenientes para describir las propiedades mecánicas de los materiales metálicos, definiéndose como: la oposición que presenta un material de ser rayado o penetrado por otro cuerpo sólido. La prueba de dureza de “Vickers” se puede hacer rápida y eficientemente, sin la necesidad de un gran volumen de muestra. Las HEAs presentan valores de dureza que varían ampliamente de 140 a 900 HV, dependiendo de los sistemas de aleación y métodos de procesamiento relacionados.

Los valores de dureza de las veinte HEAs más estudiadas, en comparación con las aleaciones convencionales, se muestran en la figura 3. La dureza cambia ampliamente en cada sistema de aleación. Tomando el sistema de aleaciones AlCoCrCuFeNi, por ejemplo, los valores de dureza varían de 154 a 658 HV, que dependen fuertemente de las composiciones químicas exactas, los métodos de fabricación y los consecuentes procesos de tratamiento térmico. Los valores de dureza de varios sistemas de aleación, tales como AlCrFeMnNi y AlCrFeMoNi, son generalmente más altos que las aleaciones convencionales ferrosas y no ferrosas. Sin embargo, los valores de dureza de las HEAs fabricados principalmente con fase cúbica centrada en la cara (es decir, CoCrFeNi, CoCrCuFeNi y CoCrFeMnNi) son generalmente bajos a temperatura ambiente, pero aquellos que contienen cantidades apreciables de Al y Ti son generalmente altos debido a la formación de fases más estables. Los valores medios de dureza de las HEAs refractarias, principalmente con la fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC), son relativamente altos, por ejemplo, 390, 454, 535, 591 y 500HV para HfNbTaTiZrTi, MoNbTaW, MoNbTaVW, AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr y Al_{0.4}Hf_{0.6}NbTaTiZr, respectivamente. Por lo tanto, la selección del sistema de aleación, la relación de composición en un

sistema de aleación y la elección de métodos de procesamiento, son críticos para determinar la dureza de las HEAs [3].

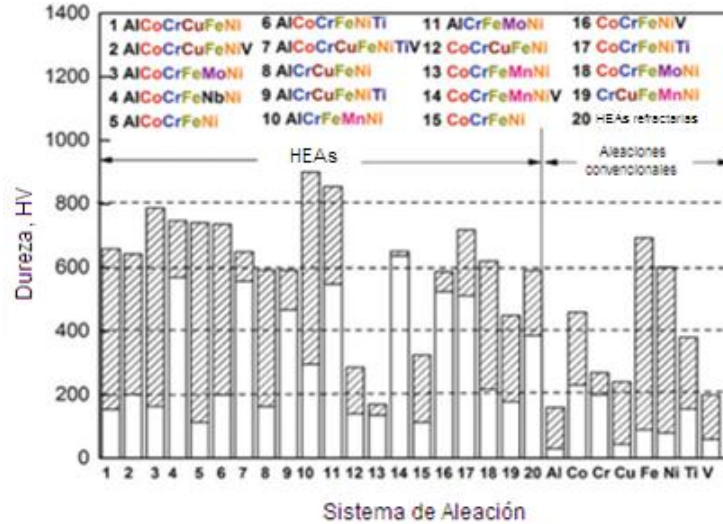


Figura 3. Valores de dureza Vickers, HV de las 20 HEAs más estudiadas, éstas se comparan con las aleaciones convencionales, tales como las base Al-, Co-, Cr-, Cu-, Fe-, Ni-, Ti, and V- [3].

1.2.3.5 Ensayo de Tracción

Los BMGs tienen una resistencia a la tracción muy alta. Pero, su principal problema es la baja ductilidad a temperatura ambiente. Los vidrios metálicos fallan sin mostrar una deformación plástica considerable. A altas temperaturas, por encima de T_g y menor a T_x . Sin embargo, el comportamiento de deformación es bastante diferente [5].

El comportamiento de deformación de los vidrios metálicos se puede describir como no homogéneo a bajas temperaturas y altas tensiones y velocidades de deformación. Por otro lado, como homogéneo a altas temperaturas y altas velocidades de deformación. A bajas temperaturas, inferiores a aproximadamente $0.5 T_g$ la deformación se concentra principalmente en unas pocas "bandas de cizallamiento" muy delgadas que se forman aproximadamente en los planos de tensión de cizallamiento resuelto máximo. Estos planos están inclinados cerca de

45 ° con respecto al eje de carga. Esta deformación localizada se denomina deformación "no homogénea". Es la deformación no homogénea en el vidrio metálico lo que la hace mecánicamente inestable a altas tensiones, en consecuencia, falla catastróficamente. Por otra parte, a temperaturas elevadas, superiores a aproximadamente $0.5 T_g$, los vidrios metálicos experimentan un flujo viscoso en el que la deformación plástica se distribuye de forma continua, pero no necesariamente por igual, entre diferentes elementos de volumen dentro del material, es decir, cada elemento de volumen de la muestra contribuye a la tensión. Este tipo de deformación se conoce como deformación "homogénea".

La naturaleza no homogénea de la deformación en vidrios metálicos se refleja en el flujo plástico serrado con topología compleja, como se observa en la figura 4. Se ha encontrado que la presencia de eventos de inserción en nanoindentación se observa preferiblemente cerca de la temperatura de transición vítrea. El origen del flujo dentado en vidrios metálicos aún no está claro, pero generalmente se acepta su papel en la formación de bandas de corte [5].

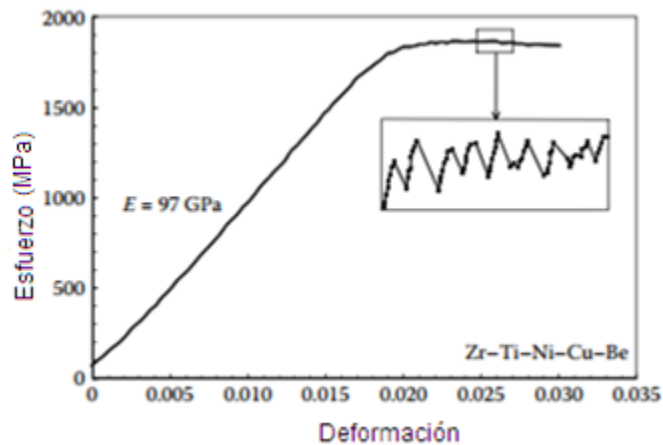


Figura 4. Curva de esfuerzo-deformación bajo compresión para la aleación $Zr_{40}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12}Be_{24}$, con un velocidad de deformación de $1 \times 10^{-4} s^{-1}$ [5].

En comparación con los ensayos de dureza y compresión, los experimentos de tracción son sensibles para detectar la fragilización. Para las muestras de HEAs con una estructura dendrítica y algunos poros de contracción, los ensayos de tracción son más adecuados para revelar las propiedades mecánicas en el estado

de tensión que se encuentra frecuentemente en aplicaciones prácticas. El estudio de las propiedades de tracción de los HEA está limitado a pocos sistemas de aleación.

Las formas de las curvas esfuerzo-deformación se ven muy afectadas por la estructura de las HEAs. Las curvas de esfuerzo-deformación típicas de la HEA $\text{Al}_x\text{CoCrFeMnNi}$ se muestran en la figura 5. En las curvas para aleaciones con estructura FCC monofásica (representada por Al0, Al4, Al7 y Al8), se encontró que se comportaron como una solución sólida con resistencias relativamente bajas pero con ductilidad extendida. Las curvas para aleaciones con estructura mixta (fases FCC + BCC, representadas por Al9, Al10 y Al11), se comportaron como un compuesto con un fuerte aumento de resistencia pero con ductilidad reducida. En las aleaciones con estructura BCC monofásica, éstas se volvieron extremadamente frágiles [3].

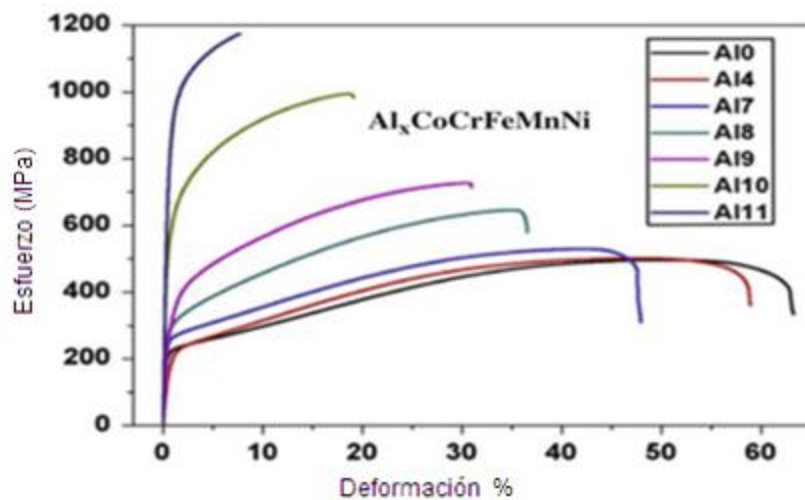


Figura 5. Curvas de esfuerzo-deformación ingenieril de la aleación $\text{Al}_x(\text{CoCrFeMnNi})_{100-x}$, a temperatura ambiente [3].

Capítulo 2

Metodología Experimental

2.1 Cálculo de composiciones (%peso)

Se fabricaron tres lingotes para cada una de las siguientes composiciones (en % atómico): 0, 5, 15, 20, 25, 35 % atómico de Cu, es decir, las aleaciones $Ni_{25}Nb_{25}Zr_{25}Ti_{25}$, $Ni_{23.75}Nb_{23.75}Zr_{23.75}Ti_{23.75}Cu_5$, $Ni_{21.25}Nb_{21.25}Zr_{21.25}Ti_{21.25}Cu_{15}$, $Ni_{20}Nb_{20}Zr_{20}Ti_{20}Cu_{20}$, $Ni_{18.75}Nb_{18.75}Zr_{18.75}Ti_{18.75}Cu_{25}$, $Ni_{16.25}Nb_{16.25}Zr_{16.25}Ti_{16.25}Cu_{35}$.

Cálculos de composición

Ejemplo:

$x = 20$; 20% atómico de Cu, es decir: 20% Ni, 20% Nb; 20% Zr; 20% Ti y 20% Cu.

A partir de la expresión: $\sum f_x \left(\frac{m_x}{N_A}\right)$, donde f_x es la fracción de cada elemento (0.20 para este caso), m_x la masa molecular de cada elemento, N_A el número de Avogadro, se calcularon los % en peso y los gramos de cada elemento para un lingote de 5g.

Tabla 2. Se presentan los resultados a partir de una hoja de cálculo

Elemento	PA	Suma (fórmula)	Fracción	% at	% peso	Gramos de cada elemento para 5g*
Ni	59,6934	1,98E-23	0,2	20	16,8038	0,8402
Nb	92,9064	3,08E-23	0,2	20	26,1533	1,3077
Zr	91,224	3,03E-23	0,2	20	25,6797	1,2839
Ti	47,867	1,59E-23	0,2	20	13,4746	0,6737
Cu	63,546	2,11E-23	0,2	20	17,8883	0,8944
Total	---	1,17E-22	1	100	100	5

*Para obtener los gramos sólo se multiplicó el %peso, por la masa total de la aleación (5g)

2.2 Preparación de las cargas

Los elementos de aleación se dispusieron con una alta pureza: Ni-99.99%, Nb-99.8%, Zr-99.2%, Ti-99.6% y Cu-99.99% de pureza. Dichos elementos se tuvieron que laminar hasta un espesor de aproximadamente 1mm y cortar en pedazos pequeños debido a que su presentación era en forma de barra cilíndrica o en lingote, las cuales eran difíciles de cortar.

Antes de pesar cada elemento con la composición requerida, éstos se introdujeron a un vaso de precipitados de 250mL y se agregó alcohol isopropílico (figura 6a). El vaso con los elementos se colocó en una máquina de baño ultrasónico marca Cole-Parmer por 300s como se muestra en las figura 6b. Esto con el fin de evitar tener óxido en los metales, grasa o algún tipo de suciedad que afecte al momento de la fundición.

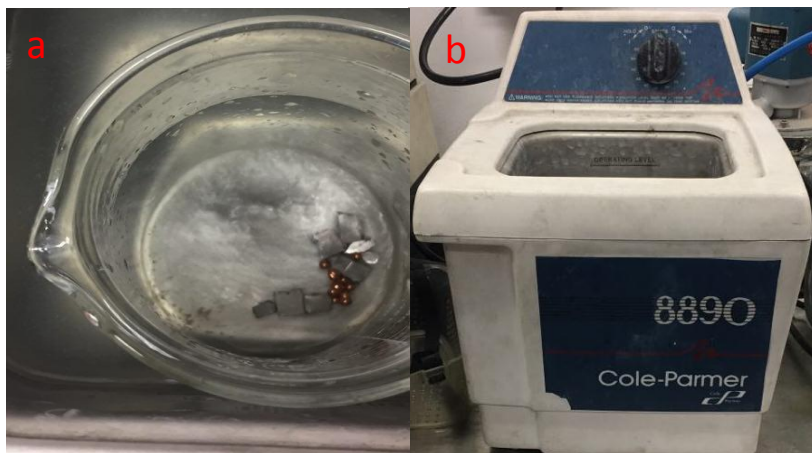


Figura 6. a) Elementos inmersos en alcohol isopropílico. b) Equipo de baño ultrasónico.

Se pesó el material para fabricar tres lingotes para cada composición en una balanza electrónica marca Velab modelo VE-1000 con una resolución de 0.001g (figura 7).



Figura 7. Balanza electrónica.

2.3 Fundición en horno eléctrico de arco

Para fundir los elementos de aleación, Ni, Nb, Zr, Ti y Cu, se ocupó un horno eléctrico de arco Arc Melter AM marca Edmund Bühler GmbH (figura 8). En la figura 9 se observa el pre-vacío impuesto con una bomba mecánica de 0.0213 torr, a continuación, con una bomba difusora, en la cámara se adquirió un vacío menor de alrededor 0.0000866 torr (figura 10), esto con el fin de tener una atmosfera libre de impurezas tales como el oxígeno, que puede generar inclusiones para la aleación por fabricar.



Figura 8. Horno eléctrico de arco.



Figura 9. Barómetro digital del equipo (pre-vacío con bomba mecánica).



Figura 10. Barómetro digital del equipo (vacío con bomba difusora).

Posteriormente, se inyectó Ar (gas inerte y conductor de electricidad), y se fundieron los elementos por separado, es decir, Ni-Nb en un crisol y Zr-Ti-Cu en otro crisol. Se fundió de esta manera por dos razones: a) debido al alto punto de fusión del elemento Nb (2,477°C) se aleó primero con Ni. Con esto, la aleación Ni-Nb tendrá un menor punto de fusión, acercándonos a un punto de transformación eutéctica a una temperatura de 1184°C (figura 11), y b) para lograr una mezcla homogénea en la aleación quinary, como se puede observar en la figura 13.

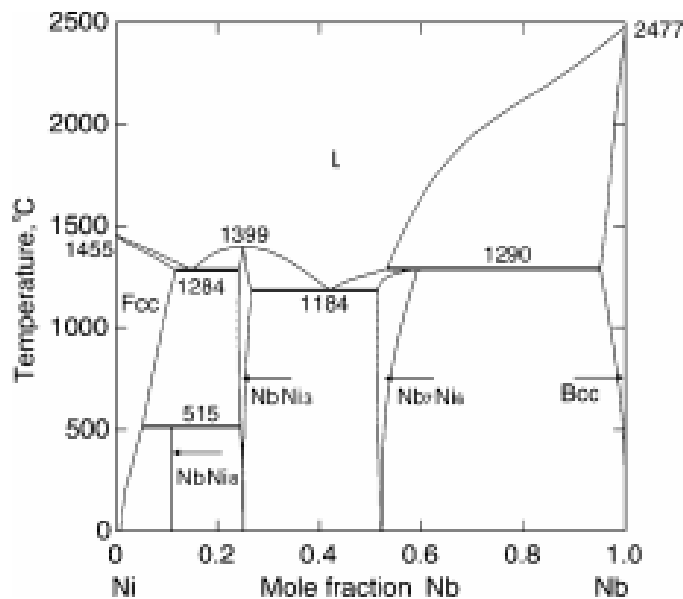


Figura 11. Diagrama de fases Ni-Nb. [7]

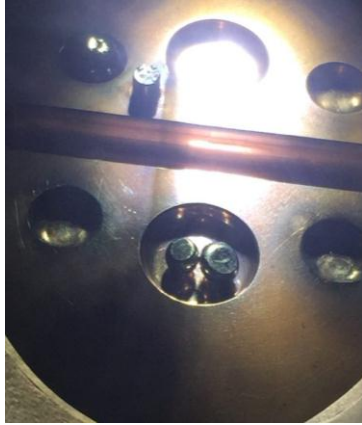


Figura 12. Cámara del horno eléctrico de arco. Se observan ambos lingotes antes fundirse (Ni-Nb y Zr-Ti-Cu).



Figura 13. Cámara del horno eléctrico de arco. Se observa una sola aleación al centro, Ni-Nb-Zr-Ti-Cu, después de fundir los lingotes de la figura 12.

2.4 Técnica de "Melt Spinning"

Se fabricaron cintas metálicas por medio de la técnica de "Melt Spinning" en un Melt Spinner SC marca Edmund Bühler GmbH, donde se usaron velocidades tangenciales del disco de cobre de 5m/s, 15m/s y 25m/s. En la cámara del Melt Spinner se hizo un vacío de 0.0018 torr con una bomba mecánica y se llenó con gas Helio (He) para tener un atmósfera inerte.

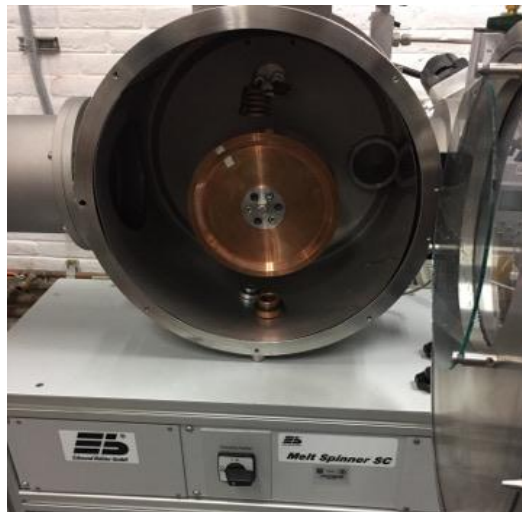


Figura 14. Cámara donde se lleva a cabo la solidificación rápida por el método "Melt Spinning".

Para la técnica de “Melt Spinning”, se fundió por inducción la aleación a fabricar, se inyectó el metal fundido con gas Helio (He) con una presión de 225 torr. Por lo tanto, el metal cayó en el disco de cobre (figura 14) la cual giraba a una de las tres velocidades mencionadas en el párrafo anterior. Cabe mencionar que antes de llevar a cabo este proceso, cada aleación se fracturó para evitar romper el crisol (figura 15) por expansión térmica. La punta de dicho crisol se desbastó hasta llegar a un diámetro de crisol de 0.8mm, este mismo se recubrió con BN (nitruro de boro), como se muestra en la figura 16, para evitar que el SiO_2 reaccionara con el metal en estado líquido.



Figura 15. Crisol de sílice (SiO_2) donde se deposita la aleación fracturada.

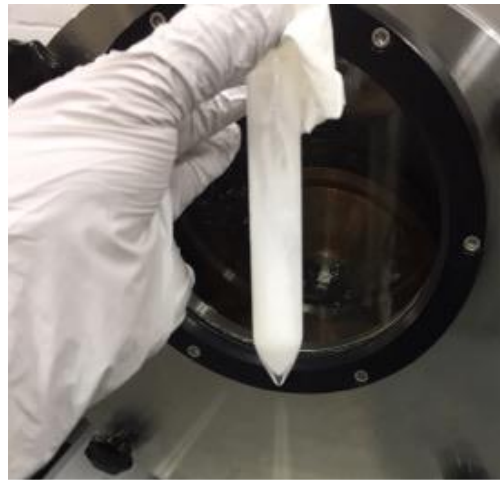


Figura 16. Crisol de sílice (SiO_2) recubierto con BN.

3.4.1 Espesor de las cintas

Con el objetivo de cuantificar el efecto de la velocidad en el espesor de las cintas fabricadas, se midió el espesor de cada cinta metálica fabricada con un micrómetro marca Yazuki el cual se observa en la figura 17. El micrómetro utilizado tenía una resolución de $1\mu\text{m}$.



Figura 17. Micrómetro para medir el espesor de las cintas fabricadas.

2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 19 se muestra el equipo, Bruker D8, con el que se identificaron las fases en las cintas fabricadas por medio de la difracción de Rayos X. Para esto, las cintas se cortaron en pequeños pedazos y se montaron en portaobjetos (figura 18), con el fin de que se forme una superficie totalmente plana para cumplir la Ley de Bragg.

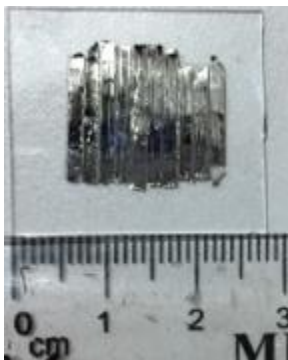


Figura 18. Cinta montada en portaobjetos para analizar en DRX.



Figura 19. Difractómetro de Rayos X (DRX).

Se caracterizaron dieciocho cintas metálicas mediante difracción de Rayos X con lámpara de Cu- α . Cada patrón de difracción se indexó en el software del equipo "Match 3", en el cual se buscaron los elementos o compuestos que se llegaron a formar en las cintas metálicas.

2.6 Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS)

Las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ se caracterizaron cuantitativamente mediante la técnica Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS) en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo marca JEOL modelo JSM-7600F. Esta técnica ayudano solo a identificar la distribución elemental de los especímenes fabricados sino también sus concentraciones. Como se muestra en la figura 18, las muestras se analizaron montadas en un portaobjetos.

Para el análisis elemental se realizó un mapeo a partir de la señal de electrones secundarios. Los electrones secundarios provienen directamente de la muestra a tratar, por lo tanto son útiles para identificar las cintas metálicas.

2.7 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Con el equipo SDT Q600 se realizó un Análisis Térmico Diferencial (figura 20) para las cintas de cada composición, es decir, seis ensayos para las muestras vítreas (a muestras coladas a 25m/s).



Figura 20. Equipo para realizar Análisis Térmico Diferencial.

Cada muestra se cortó en pedazos pequeños (aprox. 5mm). Se tomaron datos en el intervalo de temperatura de 100-1200°C a una velocidad de 20°C/min, con un flujo de Ar de 100mL/min.

2.8 Dureza Vickers

Para llevar a cabo el ensayo de dureza Vickers se montaron las muestras en resina conductora y se pulieron. En cada resina se montaron dos cintas de cada composición para cada velocidad de rueda.

En la figura 21 se muestra el equipo Shimadzu HMV-G con el que se llevó a cabo el ensayo de microdureza a cada cinta. El equipo cuenta con un indentador con punta de diamante, con el cual, al ser muestras de un espesor muy pequeño, se aplicó una carga de 490.3mN por 15s, y un microscopio óptico con aumentos de 10x y 40x. En este ensayo se ocupó el mayor aumento (40x).



Figura 21. Microdurómetro.

2.9 Ensayo de Tracción

En el equipo SHIMADZU modelo AGS-X se realizó el ensayo de tracción (figura 22a) para cada una de las cintas metálicas con las seis diferentes composiciones por quintuplicado, con una velocidad de deformación de 0.00045s^{-1} . Cada cinta se cortó de tal manera que la distancia de trabajo fuera de 5cm, tal como lo marca la norma ASTM E8; también se midió el ancho y espesor para cada cinta. Estos datos se programaron en el software TRAPEZIUM del equipo.

Como se observa en la figura 22b, para que las cintas metálicas no se resbalaran en las mordazas de acero se procedió a pegar en cada extremo de las mismas lijas calibre 600 y, al momento del montaje, hulespuma para asegurar que la lija no se moviera.



Figura 22. a) Equipo donde se llevó a cabo el ensayo de tracción a las cintas metálicas.
b) Cinta metálica montada.

Para que el movimiento de las mordazas metálicas no interviniera en las mediciones, para cada ensayo se hizo una precarga de 10N.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Eficiencia de proceso (Horno eléctrico de arco)

El material se pesó antes de ser fundido y después del proceso en el horno eléctrico de arco. Cada muestra se refundió al menos cinco veces para garantizar una composición homogénea en el lingote. En este sentido, se calculó la eficiencia de cada proceso de fundición.

En la tabla 3 se presentan los pesos de tres lingotes para cada composición y el valor de eficiencia del proceso de fabricación. A pesar de que en tres procesos (Aleación 1-HEA2 ($x = 5$); Aleación 2-HEA3 ($x = 15$); Aleación 1-HEA1 ($x = 0$)) el porcentaje de eficiencia fue ligeramente mayor, debido a que el plato de Cu del horno se pudo haber fundido para formar parte de la aleación, el proceso de fabricación en el horno eléctrico de arco utilizado tiene un valor de eficiencia alto (99.8%).

Tabla 3. Eficiencia del proceso de fundición en horno eléctrico de arco (se presentan los pesos inicial y final de cada aleación)*

Aleación 1	HEA1 ($x = 0$)	HEA2 ($x = 5$)	HEA3 ($x = 15$)	HEA4 ($x = 20$)	HEA5 ($x = 25$)	HEA6 ($x = 35$)
Peso inicial (g)	5.426	5.388	5.323	5.308	5.39	5.191
Peso Final (g)	5.425	5.389	5.322	5.301	5.38	5.174
Eficiencia (%)	99.98157022	100.0185598	99.9812136	99.86812359	99.81447124	99.67251011
Aleación 2	HEA1 ($x = 0$)	HEA2 ($x = 5$)	HEA3 ($x = 15$)	HEA4 ($x = 20$)	HEA5 ($x = 25$)	HEA6 ($x = 35$)
Peso inicial (g)	5.219	5.199	5.321	5.384	5.295	5.327
Peso Final (g)	5.218	5.193	5.336	5.381	5.289	5.325
Eficiencia (%)	99.98083924	99.88459319	100.2819019	99.94427935	99.88668555	99.96245542
Aleación 3	HEA1 ($x = 0$)	HEA2 ($x = 5$)	HEA3 ($x = 15$)	HEA4 ($x = 20$)	HEA5 ($x = 25$)	HEA6 ($x = 35$)
Peso inicial (g)	5.356	5.324	5.35	5.405	5.412	5.165
Peso Final (g)	5.365	5.316	5.343	5.402	5.404	5.157
Eficiencia (%)	100.1680358	99.84973704	99.86915888	99.94449584	99.85218034	99.84511133

*El valor de "x" se refiere al %atómico de Cu.

3.2 Espesor de las cintas (Thickness)

En la figura 23 se puede observar una tendencia evidente en el proceso de fabricación de las cintas: cuanto más rápido gira la rueda, más delgada es la cinta. En este sentido, se asegura que la velocidad de la rueda es un parámetro importante para determinar el grosor de la cinta; teniendo, por ejemplo, un espesor máximo de $135\mu\text{m}$ en la cinta con % atómico de Cu de cero HEA1, $x = 0$, colada a 5m/s , y un mínimo de $33\mu\text{m}$ en las cintas con % atómico de Cu de 20 HEA2, $x = 20$, y 35 HEA6, $x = 35$, coladas a 25m/s .

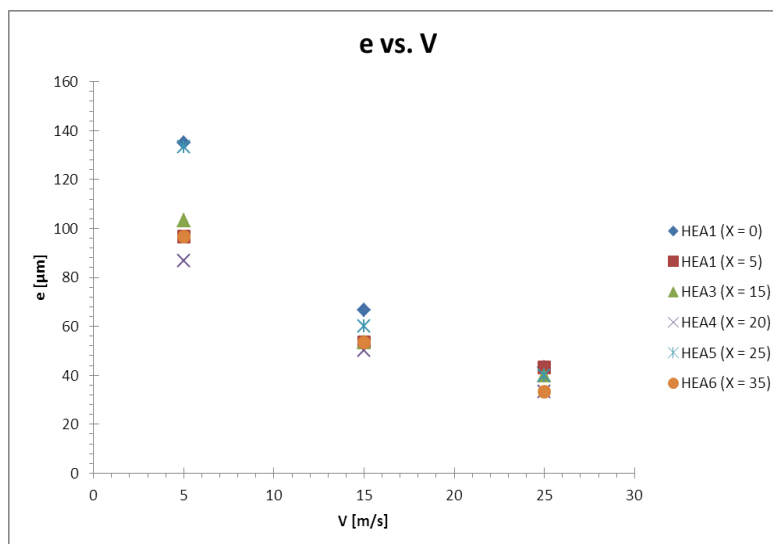


Figura 23. Gráfico de espesor (e) vs. Velocidad de giro de rueda para las 18 cintas metálicas fabricadas.

La disminución del espesor se debe principalmente a que la permanencia del metal líquido sobre el disco de cobre, en inglés “puddle”, disminuye, por ende el espesor de la cinta disminuye en forma logarítmica.

3.3 Difracción de rayos X

En la figura 24 se presentan tres patrones de difracción para las cintas con 0% atómico de Cu, los patrones señalados con 5 y 15m/s muestran picos o señales de fases cristalinas las cuales se indexaron (figura 30), resultando ser las fases Nb-bcc y Ti- β , y los intermetálicos NiTi y Ni₁₀Zr₇. La formación de estas fases e intermetálicos se puede deber a factores como: la menor liberación de energía de la aleación (tabla 5), que tiene relación con la menor aleatoriedad en la distribución de los cuatro elementos (menor entropía); una mala disolución de elementos con alto punto de fusión, como el Nb (2,477°C). En esta primera aleación, el tercer patrón de abajo hacia arriba, es decir, la aleación que fue colada a 25m/s, sí mostró un patrón vítreo evidente.

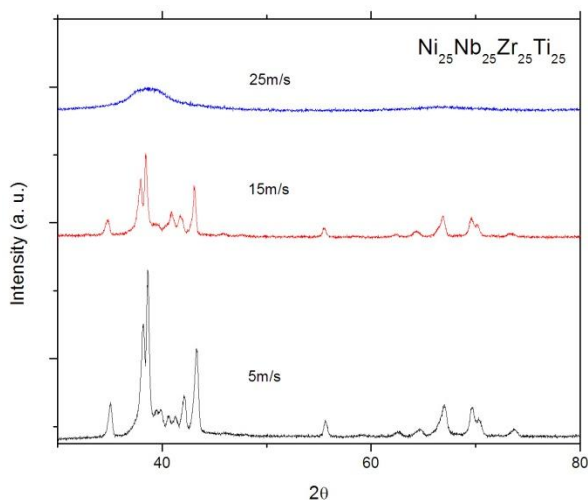


Figura 24. Patrón de difracción para la aleación Ni₂₅Nb₂₅Zr₂₅Ti₂₅ a tres velocidades de giro de rueda de Cu.

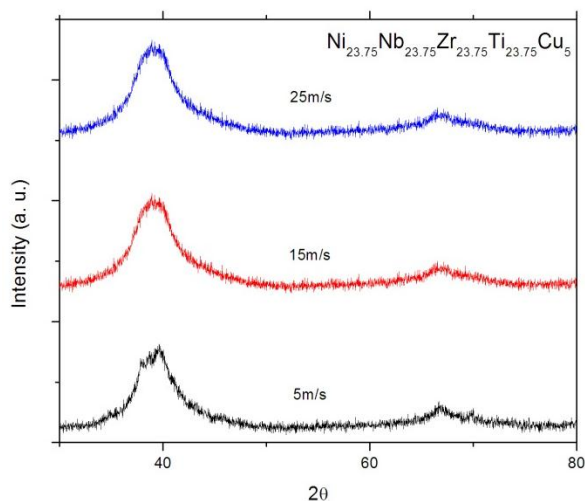


Figura 25. Patrón de difracción para la aleación Ni_{23.75}Nb_{23.75}Zr_{23.75}Ti_{23.75}Cu₅ a tres velocidades de giro de rueda de Cu.

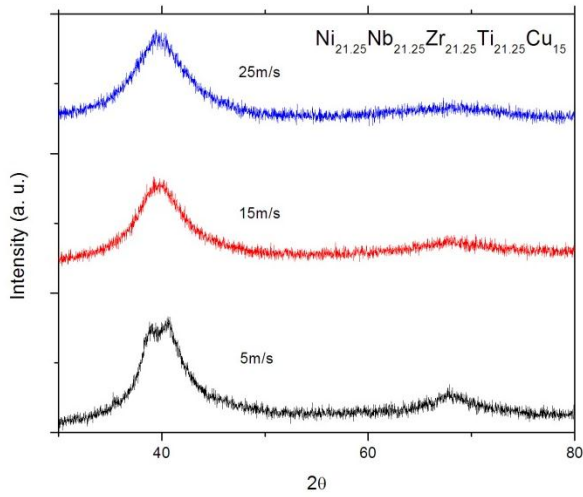


Figura 26. Patrón de difracción para la aleación $\text{Ni}_{21.25}\text{Nb}_{21.25}\text{Zr}_{21.25}\text{Ti}_{21.25}\text{Cu}_{15}$ a tres velocidades de giro de rueda de Cu.

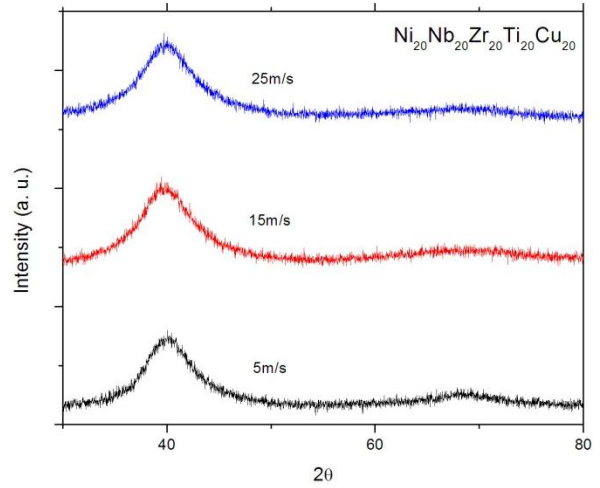


Figura 27. Patrón de difracción para la aleación $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$ a tres velocidades de giro de rueda de Cu.

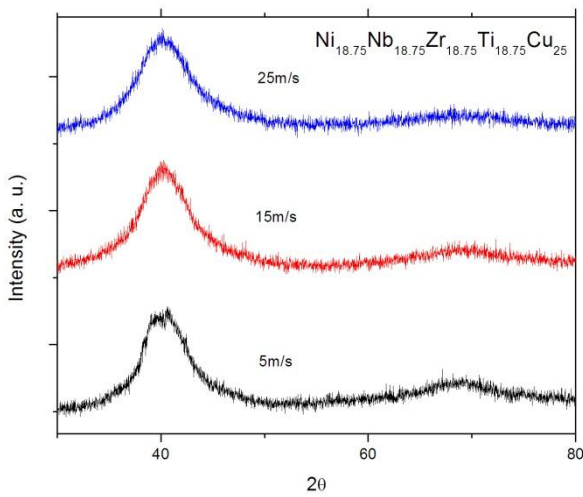


Figura 28. Patrón de difracción para la aleación $\text{Ni}_{18.75}\text{Nb}_{21.25}\text{Zr}_{18.75}\text{Ti}_{18.75}\text{Cu}_{25}$ a tres velocidades de giro de rueda de Cu.

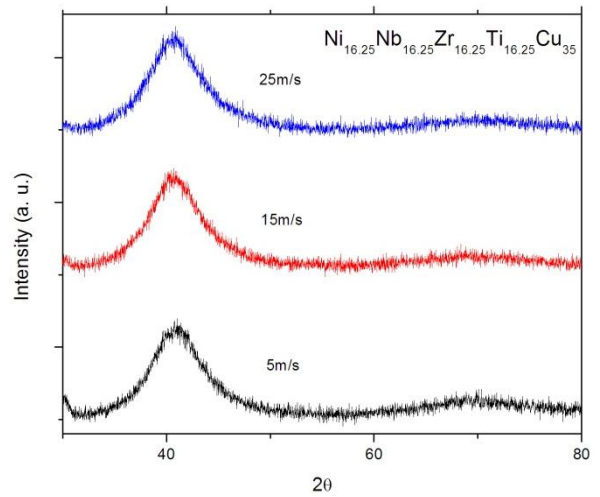


Figura 29. Patrón de difracción para la aleación $\text{Ni}_{16.25}\text{Nb}_{16.25}\text{Zr}_{16.25}\text{Ti}_{16.25}\text{Cu}_{35}$ a tres velocidades de giro de rueda de Cu.

En las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ de composición $x = 5, 15, 25, 35$ los patrones de las cintas coladas a 15 y 25m/s mostraron un comportamiento típico de los materiales vítreos. Sin embargo, las coladas a 5m/s en el máximo de la curva o “campana” se presenta un pico de cristalinidad (figuras 25, 26, 28 y 29), el cuál se indexó para la aleación $\text{Ti}_{23.75}\text{Zr}_{23.75}\text{Nb}_{23.75}\text{Ti}_{23.75}\text{Cu}_5$, como se observa en la figura 31, identificando la fase en solución sólida rica en Nb y el intermetálico $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$. Estas fases coinciden con las presentes en el patrón de aleación $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ni}_{25}$ (figura 30) a un ángulo 2θ de 40° .

En la aleación $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ de composición $x = 20$ (figura 27), es decir, la aleación equiatómica, a las tres velocidades tangenciales de disco de cobre, 5, 15 y 25m/s, presentó un patrón vítreo. Esto se puede atribuir a dos factores o efectos importantes: la alta velocidad de solidificación de aproximadamente 10^5 - 10^6 K/s [1], que contribuye a la formación vítrea en el material, y la alta entropía del material, que se refiere a la alta probabilidad de que los átomos involucrados en la aleación ocupen espacios aleatoriamente en la estructura.

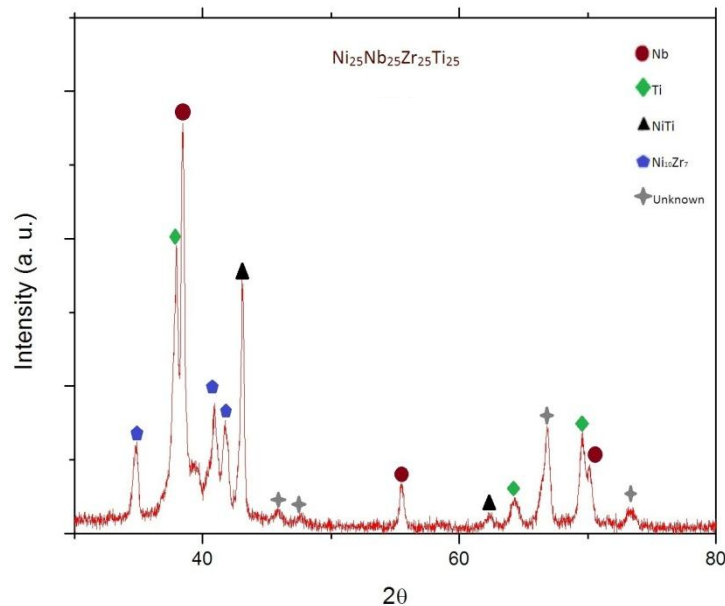


Figura 30. Patrón de difracción indexado para la aleación $\text{Ni}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Ti}_{25}$, colada a 15m/s.

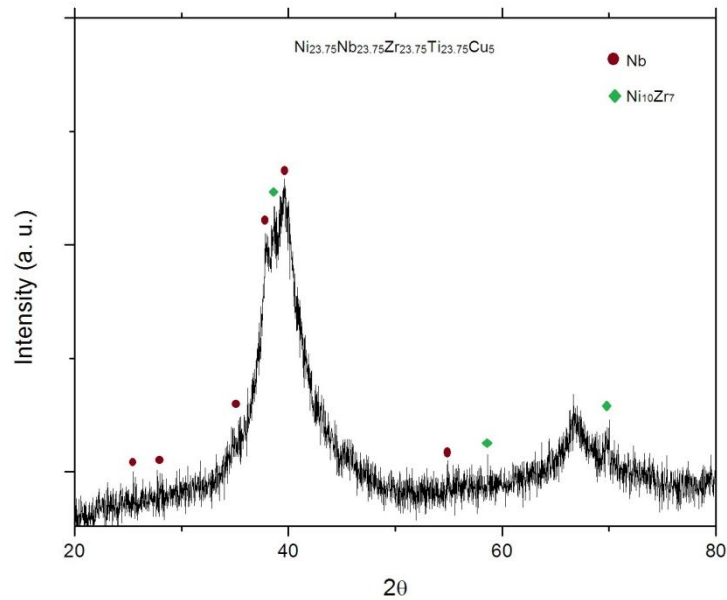


Figura 31. Patrón de difracción indexado para la aleación $\text{Ni}_{23.75}\text{Nb}_{23.75}\text{Zr}_{23.75}\text{Ti}_{23.75}\text{Cu}_5$, colada a 5m/s.

3.4 Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS)

Para el análisis químico elemental de las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ se realizó un mapeo en tres zonas diferentes de las cintas. Se observó una distribución homogénea en cada aleación, como se muestra en la figura 32. No se observó la presencia de precipitados o segregación de algún material.

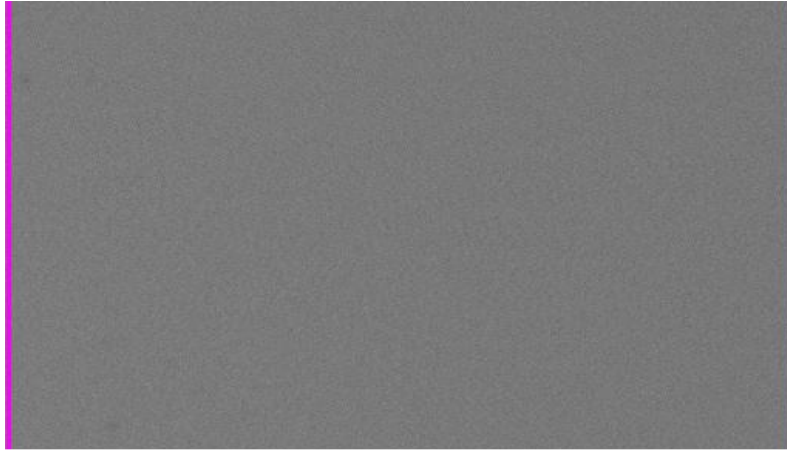


Figura 32. Fotografía tomada de la aleación $Ni_{20}Nb_{20}Zr_{20}Ti_{20}Cu_{20}$ colada a 25m/s a partir de la señal de electrones secundarios.

Para corroborar la homogeneidad en cada aleación, a partir del mapeo, se analizó la distribución de los elementos Ni, Nb, Zr, Ti y Cu como se presenta en la figura 33. La intensidad de la señal en color amarillo, que proviene del Cu, aumentó al incrementar el porcentaje atómico de Cu.

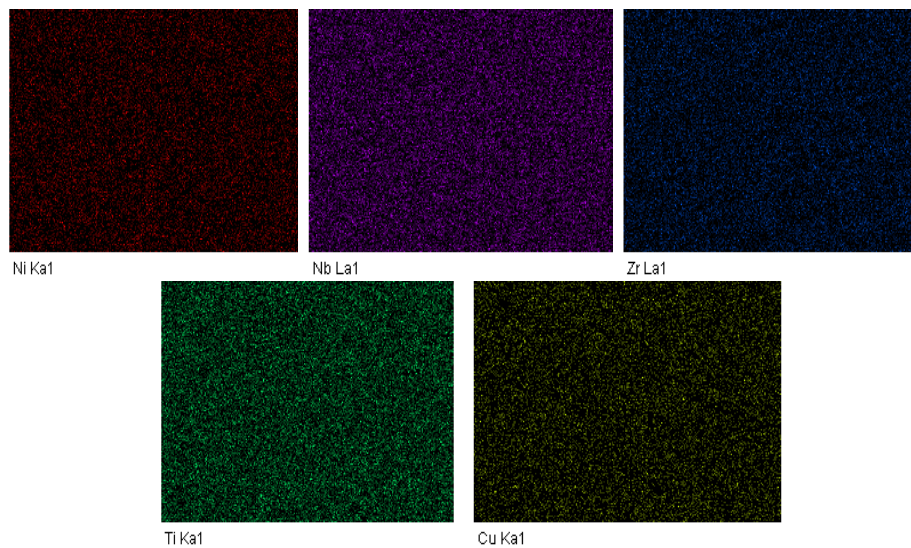


Figura 33. Distribución elemental de la aleación $Ni_{20}Nb_{20}Zr_{20}Ti_{20}Cu_{20}$, se observa homogeneidad en las cinco imágenes.

En la tabla 4 se presentan los resultados del análisis químico elemental. Los valores son cercanos a los estipulados en la metodología experimental (tabla 2). Cada porcentaje atómico es el promedio de tres diferentes zonas de las cintas analizadas.

Tabla 4. Resultados del análisis químico elemental para las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$

Elemento	% Atómico					
	HEA1 (x = 0)	HEA2 (x = 5)	HEA3 (x = 15)	HEA4 (x = 20)	HEA5 (x = 25)	HEA6 (x = 35)
Ni	23.76	23.01	21.94	19.75	18.29	16.14
Nb	26.09	24.16	20.8	20.76	18.58	16.54
Zr	25.77	24.08	20.69	19.49	18.7	16.05
Ti	24.37	23.24	20.77	19.39	18.75	16.21
Cu	0	5.51	15.8	20.6	25.68	35.06
Total	99.99	100	100	99.99	100	100

Al comparar los resultados del análisis cuantitativo elemental (tabla 4) realizado, con los cálculos teóricos de las composiciones para cada aleación, presentadas en la parte 2.1 del presente trabajo, se puede observar que hay una ligera desviación en el % atómico de los elementos. Esta desviación, como en todo proceso metalúrgico, se debe a factores como: pérdidas al momento de pesar o en la fundición. Así como también al error del equipo EDS de un 2%.

3.5 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Se realizó un Análisis Térmico Diferencial para las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ (figura 34) en un intervalo de temperatura de 100-1100°C. Los datos de ATD muestran las temperaturas de transición vítrea e inicio de cristalización de las aleaciones, T_g (la temperatura de transición vítrea es un parámetro cinético y su valor depende de la velocidad de enfriamiento a la que se forma el vidrio, y también de la velocidad de calentamiento a la que se vuelve a calentar la muestra vítrea) y T_x , respectivamente. Los valores de estas temperaturas se presentan en la tabla 5. También se señalan la temperatura máxima de cristalización, *solidus* o de inicio de fusión y de *liquidus*, T_c , T_m y T_l , respectivamente.

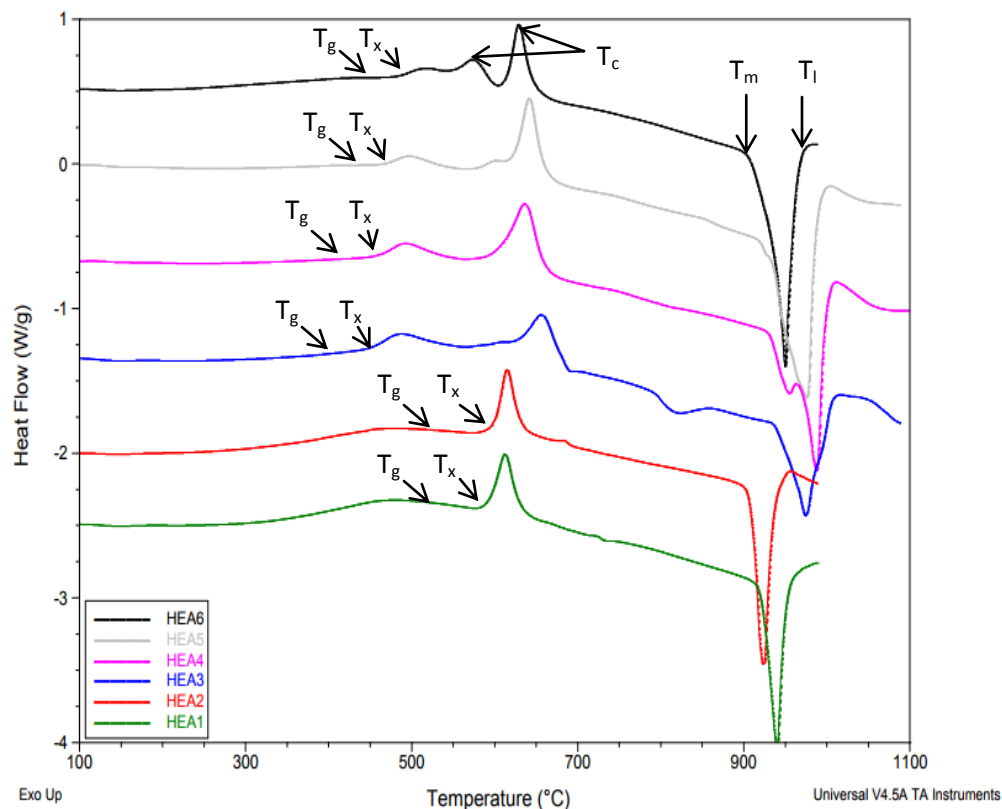


Figura 34. Diagramas ATD de flujo de calor contra temperatura para las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$. Se pueden observar T_g , T_x , T_c , T_m y T_l .

Tabla 5. Datos experimentales ATD para las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$

	T_g [°C]	T_x [°C]	T_c [°C]	T_m [°C]	T_i [°C]	ΔT_x [°C]	T_{rg}	α	β	ΔH [J/g]
HEA1 ($x = 0$)	496.94	590.18	612.2	919.77	949.22	93.24	0.540287246	0.64166	1.64166	-30.88
HEA2 ($x = 5$)	494.07	598.72	614.49	905.14	937.19	104.65	0.545849261	0.661467	1.661467	-31.36
HEA3 ($x = 15$)	403.64	452.59	655.57	936.16	1007.32	48.95	0.431165613	0.483454	1.483454	-47.71
HEA4 ($x = 20$)	396.97	459.22	635.68	931.58	1000.98	62.25	0.426125507	0.492947	1.492947	-69.17
HEA5 ($x = 25$)	408.67	467.54	640.4	918.92	991.8	58.87	0.444728594	0.508793	1.508793	-43.19
HEA6 ($x = 35$)	435.33	481.54	629.39	906.12	969.98	46.21	0.480433055	0.531431	1.531431	-43.06

Como se observa en la tabla 5, al incrementar el porcentaje de Cu la temperatura de transición vítrea, T_g , tiende a decrecer, así como también, la temperatura de inicio de cristalización, T_x , tiene una ligera depresión al acercarse a la composición equiatómica. La magnitud de ΔT_x , la región de líquido sobreenfriado, adquiere un valor bajo en las aleaciones equiatómicas. Se sugirió [6] que ΔT_x debería usarse solo para evaluar la estabilidad térmica del líquido sobreenfriado. Este fenómeno fue resultado de señales exotérmicas que se dan antes del pico de cristalización (figura 35), presentándose al incrementar el contenido de Cu, 15-35% atómico. Los parámetros T_{rg} , α , y β (tabla 5) nos ayudan a determinar la facilidad que se tiene en la aleación $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ para la formación vítrea. Se puede observar que dichos parámetros son cercanos a los ideales [1], 0.65, 1.0 y 2.0, para T_{rg} , α , y β , respectivamente.

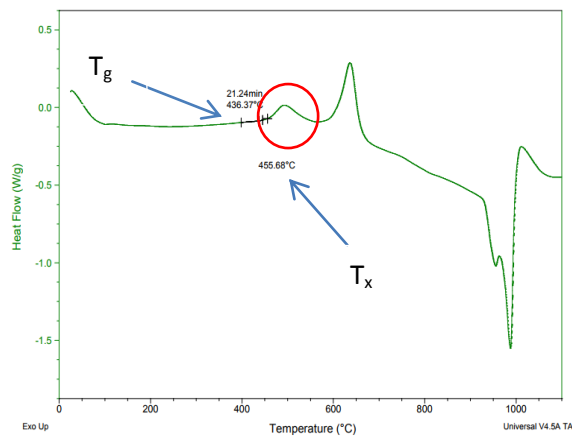


Figura 35. Diagrama ATD para la aleación $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$ donde se muestra la señal exotérmica (marcada en rojo) antes del pico de cristalización más pronunciado (también se marca T_g y T_x).

En la figura 35 el pico marcado en el círculo, tuvo como consecuencia el fenómeno descrito en el párrafo anterior que afectó tanto a T_g como a T_x en las aleaciones más cercanas a la composición equiatómica. Esto se puede atribuir a una mayor liberación de energía (entalpía), y por lo tanto, un mayor valor de entropía de mezcla.

Se determinó, también, el comportamiento de las temperaturas *liquidus* (T_l) y de fusión (T_m), las cuales tienen un incremento apreciable cuando se incrementa el porcentaje atómico de Cu, es decir, acercándose a la composición equiatómica. Esto se podría deber, a que, en la aleación con cero por ciento atómico de Cu, el contenido de Nb es significativo y este elemento tiene un alto punto de fusión, es decir que al momento de fundir los elementos éste no se mezcló del todo. Aunque, el resultado de DRX nos asegura un comportamiento vítreo del material.

Es importante darse cuenta de que este tipo de transición, como T_g , no es una verdadera transición de fase termodinámica, sino que su origen es estrictamente cinético, ya que el valor de T_g depende de la velocidad de enfriamiento y, más generalmente, de la forma en que se prepara el vidrio. [1]

El sistema se vuelve estable cuando el valor de G es el más bajo, o ΔG es negativo. Se puede obtener un valor negativo de ΔG disminuyendo el valor de ΔH o aumentando el valor de ΔS o ambos. Como la entropía no es más que una medida de las diferentes formas en que se pueden disponer los átomos constituyentes (estados microscópicos), este valor aumentará a medida que aumente el número de componentes en el sistema de aleación [1]. En este sentido, si nos dirigimos al contexto termodinámico se puede notar que al tener un porcentaje atómico de Cu equiatómico la entalpía de cristalización es más negativa que en las demás composiciones (tabla 5), esto quiere decir que, de acuerdo con la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, y tomando en cuenta el número de elementos involucrados, se requiere un cantidad de energía mayor para formar las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ de composición $x = 15, 20, 25$, y/o hay una mayor liberación de energía, por ejemplo en la aleación equiatómica, que tiene un valor de entalpía de cristalización de -69.17J/g (este valor de entalpía lo calcula el programa del equipo). Por lo tanto, incluso si ΔH se mantuviera constante, la energía libre será menor debido a que la entropía aumenta cuando la aleación consiste en una gran cantidad de componentes.

3.6 Dureza Vickers

Se midió la dureza para las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$, y se graficó en función de las velocidades tangenciales que se manejan para la fabricación de las mismas (5, 15 y 20m/s). En la figura 36 se observa una indentación de alrededor de $50\mu\text{m}$ con un aumento de 10X.

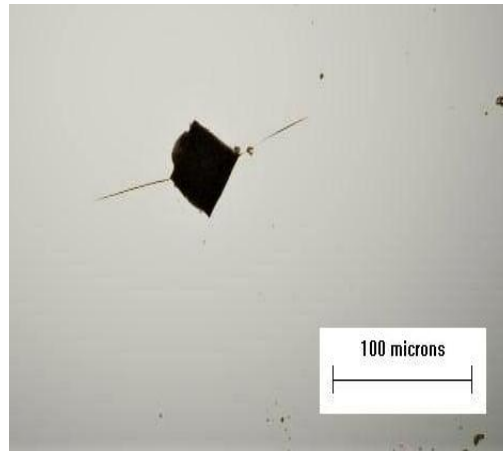


Figura 36. Fotografía de indentación de la aleación $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$ colada a 5m/s con un espesor de $86.66\mu\text{m}$. Tomada con un aumento 10X.

Se obtuvo un intervalo de dureza de $720-950\pm 20$ HV. Se observó que para una velocidad de 5m/s se obtuvo un mayor valor de dureza, y para 25m/s un menor valor. En la figura 37 es apreciable una tendencia ascendente al disminuir la velocidad tangencial de disco de cobre, en general.

Por otro lado, después de observar una mayor dureza en las aleaciones coladas a 5m/s, se aprecia que para un porcentaje equiatómico (aleación $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$) la dureza es mayor, con un valor de 946.95 ± 20 HV. Esto a pesar de que dicha aleación tiene el espesor menor en los tres casos, es decir, a 5 ($86\mu\text{m}$), 15 ($50\mu\text{m}$), y 25m/s ($33\mu\text{m}$).

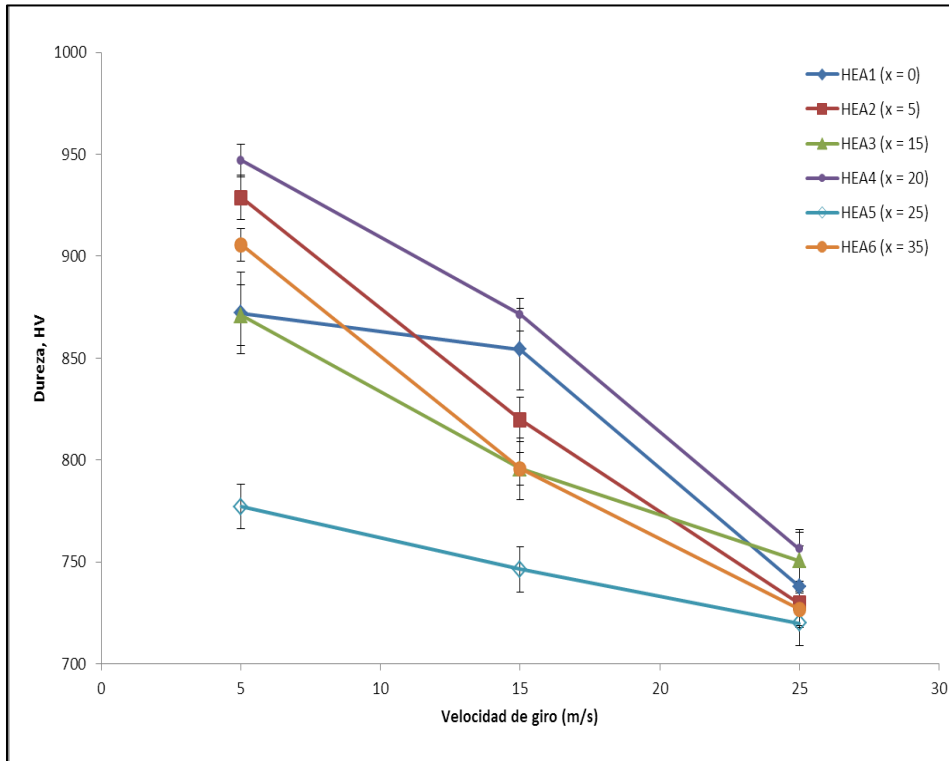


Figura 37. Dureza Vickers de las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$. Se aplicó una carga de 490.3mN por 15s. (Se tomaron 10 mediciones para cada una de las muestras).

Los vidrios metálicos, ya sea producidos en forma de cintas por la técnica de “Melt-Spinning” a altas velocidades de solidificación o en forma de BMG por métodos de solidificación convencionales a velocidades de solidificación relativamente lentas, están en un estado de alta energía (metaestable), en consecuencia, reducen su energía al transformarse en el estado cristalino, un proceso denominado cristalización o desvitrificación [6]. En este sentido, el valor más alto de entalpía de cristalización para la aleación $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$ de -69.17J/g, así como la alta entropía al tener una composición equiatómica en una aleación quinary, hace que la dureza incremente debido a la alta energía involucrada en el sistema.

3.7 Ensayo de Tracción

Se llevó a cabo el ensayo de tracción para las aleaciones que tuvieron un patrón de difracción de Rayos X (DRX) vítreo, ya que las aleaciones cristalinas fueron muy frágiles al momento de intentar montarlas en el equipo. En la tabla 6 se resumen tres datos: Modulo elástico (E), esfuerzo máximo a la fluencia (σ_{UTS}) y a la rotura (σ_S). Al graficar los datos de la tabla 6, en la figura 38 se observa que al incrementar el porcentaje atómico de Cu el módulo de elasticidad o Young decrece. Este fenómeno se puede deber a incremento en % atómico de Cu, el cual es un material muy dúctil.

Tabla 6. Datos experimentales del ensayo de tracción para las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ coladas a 25m/s.

Aleación	E [GPa]	σ_{UTS} [MPa]
HEA1 (x = 0)	37.72	689.33
HEA2 (x = 5)	36.08	721.8
HEA3 (x = 15)	31.68	521.82
HEA4 (x = 20)	31.48	601.22
HEA5 (x = 25)	33.03	568.48
HEA6 (x = 35)	32.78	537.04

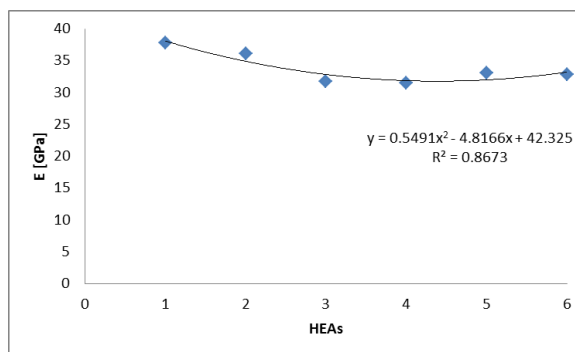


Figura 38. HEAs vs Modulo de Young. Línea de tendencia.

El tipo de deformación no-homogénea en las aleaciones fabricadas se caracteriza por la formación de bandas de corte, su rápida propagación y la repentina fractura de la muestra. Se ha demostrado, también, que los vidrios metálicos exhiben el fenómeno del ablandamiento de la tensión [6]. Es decir, un aumento en la tensión hace que el material sea más blando y permite que el material se deforme a tensiones menores y a tasas más altas. Por el contrario, los materiales cristalinos experimentan endurecimiento por deformación, es decir, al aumentar la tensión, el material se vuelve más duro y, por lo tanto, es difícil deformar aún más el material. La formación de bandas de cizallamiento o la localización de la cizalla se ha considerado una consecuencia directa del ablandamiento de la tensión. El ablandamiento por cizallamiento y la formación de bandas de corte en vidrios metálicos se han atribuido a una disminución local de la viscosidad del vidrio. Se

han sugerido varias razones diferentes para este fenómeno, estos incluyen la producción local de volumen libre debido a la dilatación del flujo, la evolución local del orden estructural debido a las operaciones de la zona de transformación de corte (STZ), la redistribución de los esfuerzos internos asociados con las operaciones STZ y el calentamiento local [6].

En la figura 39 se presenta la curva de esfuerzo-deformación para la aleación $\text{Ni}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Ti}_{25}$. Se observa que solo hay una deformación elástica en el material, es decir, la aleación se rompe antes de llegar a la zona plástica. Se hizo un acercamiento en la curva para verificar la existencia de la zona de transformación de corte (STZ).

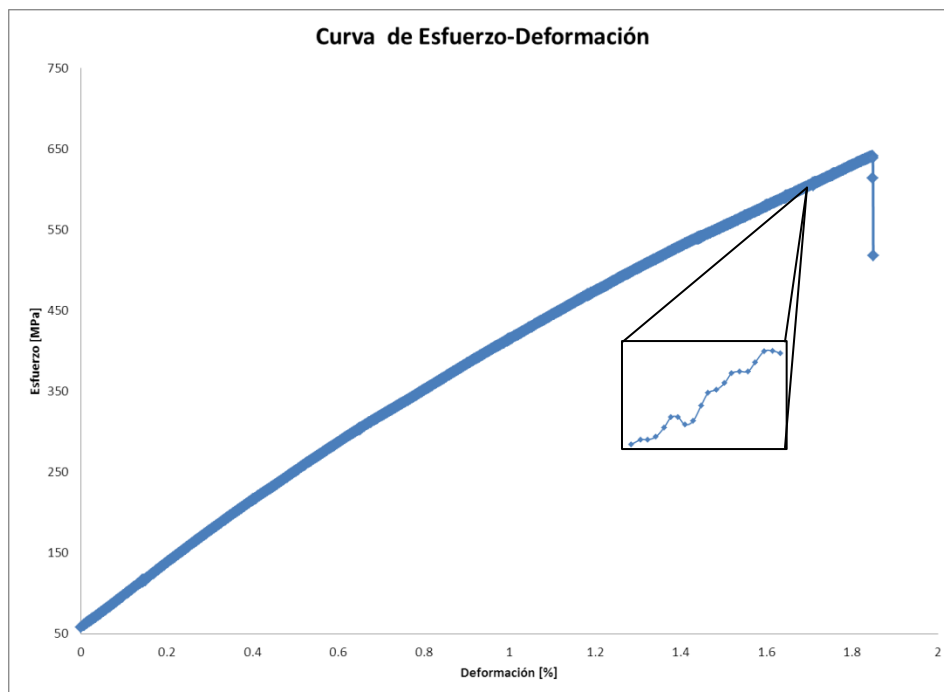


Figura 39. Curva Esfuerzo-Deformación para la aleación $\text{Ni}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Ti}_{25}$ colada a 25m/s, ejemplificando el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos fabricados.

La zona de transformación de corte (STZ) ha sido observada en curvas de esfuerzo-deformación bajo compresión (figura 4), y en materiales que presentan zona plástica. Por lo tanto, en la aleación trabajada, al no presentar una zona plástica, no se puede asegurar la presencia de STZ.

Capítulo 4

Conclusiones

- Para las aleaciones $(\text{NiNbZrTi})_{100-x}\text{Cu}_x$ se obtuvo una estructura 100% vítrea a velocidades de 15 y 25m/s en las composiciones de 5-35% atómico de Cu. La aleación $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$ presentó un patrón vítreo, a las tres velocidades tangenciales utilizadas.
- Para la aleación cuaternaria $\text{Ni}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Ti}_{25}$, que fue colada a 5m/s, se obtuvo un espesor máximo de 135 μm y fase parcialmente vítrea.
- Se determinaron las temperaturas de formación vítrea (T_g), cristalización (T_x), *solidus* (T_m) y *liquidus* (T_l) para todas las aleaciones que mostraron una estructura 100% vítrea. De dichas temperaturas se calcularon parámetros ΔT_x , T_{rg} , α y β , para ilustrar la facilidad de formar una fase completamente vítrea de las aleaciones en estudio.
- Se determinó que la aleación con mayor dureza fue la $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$, con un valor 945 ± 20 HV. También se observó que el E (modulo de Young) tiende a decrecer cuando se aumenta el contenido de Cu.
- Se demostró que existen dos factores o mecanismos determinantes para la fabricación de una aleación vítrea: la velocidad de enfriamiento y la alta entropía. Independientemente del mecanismo, un sistema de aleación con la capacidad de formar una solución sólida de alta entropía y/o una fase amorfa abre la posibilidad de nuevas rutas de procesamiento para producir HEAs.

Trabajo futuro

- La aleación $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$ se someterá a la técnica Suction Casting, la cual consiste en colar el lingote en un molde de forma cónica con el fin de revelar el intervalo de formación vítrea en función del diámetro crítico.

Referencias

- [1] C. Suryanarayana, A. Inoue; "Bulk Metallic Glasses"; *CRC Press*; 2011.Pp: 11-59.
- [2] Z. Nong , J. Zhu, R. Zhao; "Prediction of structure and elastic properties of AlCrFeNiTi system high entropy alloys"; *Intermetallics*; Vol. 86; 2017; Pp: 134-146.
- [3] C. Gao, J. Yeh, Peter K. Liaw, Y. Zhang; "High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications"; *Springer*; 2016; Pp: 300-550.
- [4] A. Cunliffe, J. Plummer, I. Figueroa, Iain Todd; "Glass formation in a High Entropy Alloy system by design"; *Intermetallics*; Vol. 23; 2012; Pp: 204-207.
- [5] X.Q. Gao, K. Zhao, H.B. Ke, D.W. Ding, W.H. Wang, H.Y. Bai; "High mixing entropy bulk metallic glasses"; *Thin solid films*; Vol. 636; 2017; Pp: 346-352.
- [6] M. Hurakova, K. Csach, J. Miskuf, A. Jurikova, S. Demcak, V. Ocelik, Th.M. DeHosson; "Discontinuities of Plastic Deformation in Metallic Glasses with Different Glass Forming Ability"; *Physics procedia*; Vol. 75; 2015; Pp: 1265-1270.
- [7] H. Chen, Y. Du; "Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system"; *Intermetallics*; Vol. 30; 2006; Pp: 308-315.
- [8] SEM, Scanning Electron Microscope A to Z; "Basic Knowledge for Using the SEM"; *JEOL*; Serving Advanced Technology, Japan; 2009; Pp. 27-29.