

# Capítulo 1

## Introducción

Se puede justificar el interés suscitado por el estudio de nuevos materiales desde el punto de vista de la Física Fundamental, y por otra parte, desde una perspectiva de búsqueda de aplicaciones tecnológicas.

Con los modelos teóricos aportados por la Ciencia de los Materiales, junto a técnicas experimentales microscópicas, esta rama de la Ciencia pretende alcanzar un conocimiento profundo de la relación entre propiedades macroscópicas y la estructura microscópica de los sólidos, teniendo como último objetivo la fabricación y procesado de nuevos materiales. El desarrollo de la Ciencia de los Materiales, que cuenta hoy en día con una estructura teórica coherente y capaz de dar una explicación satisfactoria a casi cualquier propiedad de un sólido cristalino, ha sido posible, en gran parte, por la simetría de traslación que caracteriza a los sistemas estudiados.

A raíz de la investigación de nuevas técnicas de fabricación y procesado, se ha puesto al descubierto que la Ciencia de los Materiales, en algunos casos, en lugar de servir de base sobre la que obtener materiales con propiedades particulares, se ha visto comprometida y estimulada por la aparición de éstos. Precisamente el descubrimiento de los vidrios metálicos, fundamento del presente trabajo, se vé rodeado de esta controversia.

El enfriamiento ultrarrápido permite obtener estos materiales no existentes en la naturaleza, ya que se requiere un ritmo de enfriamiento de la fase líquida de  $10^6$ - $10^9$  K/s. Si estos vídrios, conductores de la electricidad, llamados también amorfos por la carencia de periodicidad traslacional en la distribución de sus átomos (propiedad fundamental que los distingue de los sólidos cristalinos), se hubieran conocido desde la antigüedad, nunca se hubiera escrito en los libros de Física del Estado Sólido que la conducción de electrones en los metales es una consecuencia de la distribución periódica de los átomos [1].

Fué en 1960, cuando un grupo de investigación americano dirigido por Duwez [2] desarrolló un proceso metalúrgico de fundición, el llamado yunque y martillo (*splat-quenching*), que permitía obtener materiales metálicos con una velocidad de enfriamiento de  $10^9$  K/s. Con esta técnica se descubrieron fases metaestables de Ag-Ge [2] y se obtuvo por primera vez desde el estado líquido la aleación binaria no cristalina  $Au_{75}Si_{25}$  [3].

En esta década surgen aleaciones amorfas que mostraban propiedades magnéticas [4, 5]. Paralelamente Pond y Maddison desarrollan un proceso de producción de metales amorfos apropiado para la industria, la fundición en laminado por rotación (*melt-spinning*), con el que se obtiene una gran cantidad de materiales amorfos en forma de tiras de un espesor de sólo micras [6]. Al final de los sesenta, se investigan aleaciones binarias compuestas por metales de transición (MT), como por ejemplo Zr-MT (MT = Ni, Co, Cu, Pd) [7] o Ni-Nb, así como Ni-Ta [8].

Hasta este momento, todos los vídrios que eran conocidos se obtenían con dimensiones micrométricas, ya que para evitar la cristalización eran necesarios altas velocidades de enfriamiento en al menos una dimensión de la muestra, impidiendo su aplicación tecnológica. Con la intención de obtener materiales que permitiesen alcanzar mayores dimensiones, se logra entre los años setenta y ya entrados los ochenta, vídrios con metales nobles como componente principal, que presentaban un diámetro de algunos milímetros. Entre ellos cabe citar el  $Pd_{77.5}M_6Si_{16.5}$  (M = Au, Ag, Cu) [9],  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  [10] o  $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$  [11]. No obstante, el coste de estas aleaciones resultaba muy elevado.

En el curso de siguientes investigaciones se produce un giro con el descubrimiento de los vídrios metálicos masivos por Inoue [12], en 1989, al conseguir el amorfo  $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$  por vertido del fundido en una coquilla de cobre refrigerada por agua. Con una velocidad de enfriamiento de 100 K/s, se obtuvo una probeta de diámetro

1.2 mm [13]. Éste se verá elevado hasta 9 mm [14] con el estudio de aleaciones con multicomponentes, que presentaban una alta estabilidad térmica frente a la cristalización, así como una fuerte tendencia a la formación vítrea. Se obtuvieron aleaciones de base Mg o base Zr, entre ellas  $Zr_{65}Al_{7,5}Cu_{17,5}Ni_{10}$  [15] ó  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_{10}$  [16]. Posteriormente con la introducción de Be en la aleación  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ , Peker y Johson [17] consiguieron alcanzar dimensiones de algunos centímetros para una velocidad de enfriamiento crítica de 10 K/s. Se trata del primer vidrio metálico masivo que bajo el nombre de *Vitreloy* ha sido comercializado [18]. La inquietud de esta nueva Alquimia se sigue viendo satisfecha con la aparición esporádica de composiciones fácilmente amorfizables a tan sólo 10 K/s como Ni-Pd-P [19], o incluso a 0,1 K/s como es el caso del  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  [20] o bien Pd-Cu-P [21].

Otra puerta se abre a la investigación con la aplicación en 1983 [22], para la composición  $Ni_{60}Nb_{40}$ , de una técnica ya existente, el aleado mecánico (*mechanical alloying*). Este procedimiento pulvimetalúrgico se basa en la formación de la fase amorfa a través de una reacción térmica en estado sólido, que se mantiene por debajo de la temperatura de fusión de la aleación. Composiciones que por fundido de sus componentes no resultan amorfas, son amorfizables con esta nueva técnica.

Tras esta sinopsis de la breve historia de los vídrios metálicos, se exponen a continuación las propiedades que los hacen merecedores de tal estudio:

Algunas de estas aleaciones presentan valores de dureza y resistencia máxima a tracción, comparables con los aceros mas duros, además, a diferencia de éstos, tienen una elevada deformación elástica del 1-2 %, así como alta resistencia a la rotura. Por otra parte, los vídrios metálicos muestran una elevada resistencia a la corrosión, en relación con la fase cristalina de la misma composición. Es destacable este aspecto por el problema tecnológico de gran envergadura que constituye la corrosión a escala industrial [23].

Actualmente, las aleaciones metálicas amorfas con componentes ferromagnéticos encuentran aplicación técnica, principalmente, por sus excelentes propiedades como material magnético blando y su alta resistividad. Así se cuenta con composiciones de base Fe-, Ni- o Co-, como el amorfo Fe-Ni-Si-B, que debido a sus bajas pérdidas por imanación, claramente diferenciable del hasta ahora utilizado Fe-Si policristalino [23], permite un gran ahorro de energía al ser implantado en núcleos de transformadores.

El volumen libre relativamente elevado que muestra la estructura amorfa, le confiere una gran capacidad para la solución de gases. Este hecho los convierte en buenos candidatos como fijadores de oxígeno o catalizadores de interesantes reacciones químicas [24].

En lo que concierne a este trabajo, las aleaciones de vidrios metálicos masivos de base Zr, revelan unas magníficas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, tales como un elevado esfuerzo de fluencia de 2 GPa, microplasticidad de 1 %, un bajo valor del módulo de Young y alta tenacidad a la fractura comparable a las aleaciones de Al [25,26]. Estas propiedades, combinadas con la baja viscosidad que presenta el líquido subenfriado a altas temperaturas en torno a la transformación vítrea  $T_g$ , promete aplicaciones en el campo de fabricación de elementos estructurales, al permitir realizar piezas de complicadas geometrías, como ya se ha llevado a la práctica en artículos de deporte, concretamente en la producción de palos de golf.

Se pueden mejorar las propiedades de estas aleaciones de Zr con la precipitación de nanopartículas [27] o mediante una distribución homogénea de partículas insolubles metálicas o cerámicas, o bien con fibras que refuercen la matriz impidiendo la propagación de bandas de deslizamiento [28,29]. En particular, se ha observado una mayor resistencia a la deformación sin detrimento de una buena ductilidad en la aleación  $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$  [30] debido a la existencia de segundas fases. Estas nanopartículas se producen tras una cristalización parcial por recocido de la matriz amorfa. El objetivo de este estudio será detallar en la medida de lo posible la influencia del volumen cristalizado en el comportamiento a compresión de la precedente aleación  $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$  así como en la composición  $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ .

Tras este primer capítulo de introducción a los vidrios metálicos, se expondrá a renglón seguido, en el capítulo 2, los fundamentos de la termodinámica y cinética de la formación vítrea, la teoría clásica de cristalización y el mecanismo de deformación para vidrios metálicos desarrollado por Spaepen en 1977 [31]. En el capítulo 3 se describe la producción de las aleaciones aquí empleadas, junto a las técnicas experimentales utilizadas en su caracterización y en el examen de las propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos de dicha caracterización mediante, básicamente, difracción de rayos X y calorimetría de barrido diferencial, son recogidos en el capítulo 4, donde también se analiza el mecanismo de cristalización aplicando la ley de Avrami. Este apartado se cierra con los ensayos de compresión a temperatura ambiente para probetas

con distinta fracción en volumen cristalizada. Un pequeño resumen y conclusiones a destacar fruto de esta investigación servirán para concluir el actual escrito con el capítulo 5.