

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se desarrollará en paralelo el estudio de las aleaciones $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$, tomando mayor relevancia el estudio de la primera por los resultados obtenidos en el curso de la investigación y también en gran medida por falta de material y de tiempo.

Para facilitar la comprensión y el seguimiento en la lectura del actual capítulo, se comenzará el desarrollo de éste con un pequeño apartado donde se recoge el procedimiento experimental que acompañó a la evolución del proyecto. Posteriormente se expone la caracterización de los materiales aquí empleados tanto en estado amorfo como tras determinados tratamientos térmicos, haciendo uso de técnicas ya comentadas como XRD, DSC y TEM. Se acompaña un análisis de los posibles procesos que protagonizan la cristalización en los vidrios metálicos aquí estudiados, empleando para su modelización la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Tras todo este examen previo del material, se exponen los ensayos de compresión realizados sobre probetas a temperatura ambiente, así como el mecanismo de deformación plástica y su posterior fractura. Una interesante imagen de la superficie de fractura de las probetas, realizada con SEM, ilustrará esta última parte citada del espacio dedicado a propiedades mecánicas. Será una ojeada hacia la fluencia del material a altas temperaturas, en forma de ensayos de viscosidad, la que pondrá fin a este capítulo.

4.1 Procedimiento experimental

Con el objetivo de evaluar las propiedades a compresión de los vidrios metálicos previamente nombrados, tanto en estado original amorfo, así como principalmente con distribución de nanocristales en la matriz amorfa, se llevó a cabo la investigación siguiendo la descripción temporal que a continuación se indica. De no especificar lo contrario, esta metodología fue empleada para las dos aleaciones.

1. Con fragmentos tomados de la prealeación, se produjeron barras de 5 cm, hasta un número de siete para la aleación con un 5 % at. de Ti y tres para la aleación con un 5 % at. en Nb. Al comienzo de este trabajo, también se barajaba la posibilidad de estudiar la aleación de composición atómica $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$, que en aquellos momentos acababa de ser descubierta y patentada por Xing y que mostraba una asombrosa ductilidad (6-7 % en deformación plástica ideal), manteniendo todas las demás propiedades mecánicas características de los vidrios metálicos. A pesar de que la prealeación empleada para esta composición era amorfa y tal y como manifestaron los análisis químicos existía una distribución homogénea de sus componentes, no se ha conseguido hasta el momento reproducir en el horno de fusión del Instituto en el que se realizó esta labor de investigación, las condiciones idóneas de vacío, temperatura, sobrepresión para la inyección del líquido en la coquilla, etc, necesarias para la producción de las barras.

2. En una cortadora de alambre se seccionaron las distintas barras siguiendo el esquema ya indicado en la Fig. 2.3. Todos los discos obtenidos de aproximadamente 1 mm, fueron sometidos a un análisis de XRD, para garantizar su estado amorfo (ver apartado 4.2.1). Se reservan los pequeños cilindros de 6 mm, que harán la función de probetas para el posterior ensayo a compresión. Las bases de los cilindros fueron desbastadas y pulidas con el empleo de un patrón cilíndrico, para asegurar que dichas superficies fuesen paralelas, condición necesaria para llevar a cabo el ensayo de compresión.

3. Con dos de estos discos, se realizaron medidas dinámicas en el DSC, determinando la temperatura de transición vítrea T_g , la región de líquido subenfriado ΔT_x , la temperatura de cristalización T_x y por último la

entalpía de cristalización ΔH_x (apartado 4.2.2). En base a estos datos, se realizan con dos nuevas muestras, medidas isotérmicas en el DSC para tres temperaturas distintas y durante largos periodos de tiempo (entre 6 y 8 horas), con el objetivo de asegurar la cristalización de la muestra. Estos resultados se recogen en el capítulo 4.3. A raíz de la información que se vierte de este control, y cotejando la literatura existente, se selecciona la temperatura para el tratamiento isotérmico que recibirá el material, 380 °C para la aleación con Ti y 420 °C en el caso del Nb. Serán estos mismos registros isoterms a distintas temperaturas los que se utilicen para el modelo de JMA del apartado 4.4.

4. Se somete a algunos de los discos amorfs de los que aún se dispone, a un tratamiento isotérmico a la temperatura anteriormente elegida. La distinta duración de los recocidos estará en consonancia con el intervalo de tiempo donde aparece el pico de cristalización durante la isoterma a esa temperatura (varían desde 10 min hasta 120 min en intervalos de 10 ó 20 min). Posteriormente, se realizan medidas de XRD sobre estas muestras ya recocidas para identificar posibles fases cristalinas formadas. Se vuelven a someter las mismas muestras a una medida calorimétrica, esta vez dinámica, con el fin de determinar por diferencias de la entalpía de cristalización con la del estado completamente amorfo, realmente que fracción en volumen de la matriz amorfa se ha transformado.

5. Se observa una relación entre el aumento del tiempo de recocido y la fracción cristalizada. En función de este estudio previo, se seleccionan distintos tiempos de recocido y se somete a cada dos cilindros de 6 mm, pertenecientes a la misma barra, exactamente D1 y D2, al tratamiento térmico, empleando como horno también el DSC, tal y como se venía haciendo antes de la realización de este proyecto. Sólo algunos de los cilindros marcados como D3 fueron empleados como probetas para compresión. El resto fue de nuevo dividido en discos de 1 mm, para realizar diversas comprobaciones y en la ejecución de otras técnicas experimentales, tales como TEM ó viscosidad.

6. Llevado a cabo el ensayo de compresión, comentado en el capítulo 4.5), se toma un disco de cada una de estas probetas ensayadas y se les somete al mismo proceso de examen con XRD, análisis dinámico en DSC y cálculo de la entalpía de cristalización, anteriormente narrado para

los discos. Conocido el % de fracción cristalizada en las probetas, se puede establecer una relación entre dicha fracción de nanocristales y las propiedades mecánicas.

Se produce una importante desviación en los valores reales de cristalización de las probetas, en comparación con los esperados tras el análisis de los discos. Una explicación podría ser la existencia de reacciones de cristalización en la superficie de los discos. Así, al tener los discos mayor relación que los cilindros de área por unidad de volumen, presentarán mayor cristalización. Otra posibilidad considerada, sería la existencia de procesos de intercambio de calor distintos para disco y probeta en el portamuestras del DSC, ya que ni la disposición de ambos cuerpos ni su volumen conducen a problemas de geometría parecidas. Hay que hacer notar que para el diámetro pequeño de 3 mm que poseen las probetas, se podría producir un régimen transitorio de transmisión de calor para pequeños tiempos de recocido, explicando la diferencia de transformación en disco y probeta, pero apostillando esta suposición, no se espera para periodos de tres horas, donde ya se supone que se ha alcanzado el equilibrio térmico, y sin embargo, también se ha constatado la diferencia de entalpías en la cristalización.

Para poner de manifiesto la magnitud de la diferencia de comportamiento entre disco y probeta, se acompaña la Fig. 4.1 y la Fig. 4.2, donde se representa la relación entre el tiempo de recocido y la fracción cristalizada tanto para discos como para probetas, respectivamente para las aleaciones de $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$.

Como ya se indicó en el principio de este apartado, esta investigación se enfoca principalmente en la búsqueda de un compromiso entre el endurecimiento de la matriz amorfa por precipitación de nanocristales y sus propiedades mecánicas. A raíz de los resultados obtenidos, sólo los datos sobre la cristalización real obtenida para las probetas de compresión deben ser considerados en este escrito. Por tanto, se ha considerado conveniente presentar en los apartados que a continuación se redactan, los gráficos correspondientes de DSC y de XRD de las probetas ensayadas y no de los discos tratados isotérmicamente (a pesar de ser la documentación existente para éstos más detallada que para las probetas), ya que dicha exposición, además de redundante, podría conducir a error.

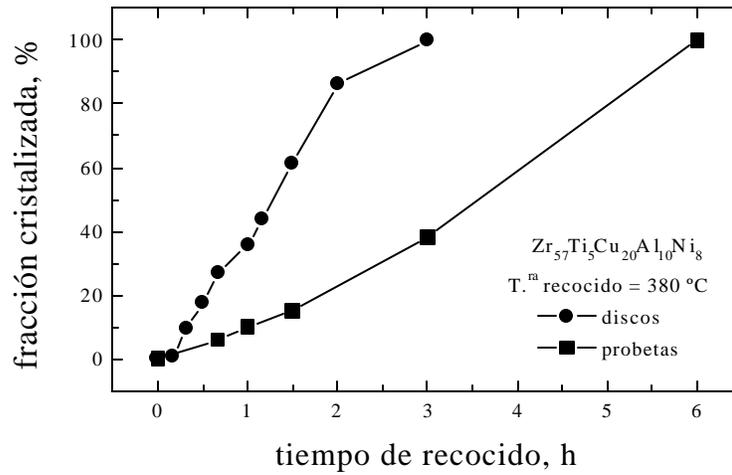


Fig. 4.1: Variación de la fracción de cristalización con el tiempo de recocido, para discos y probetas en la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$.

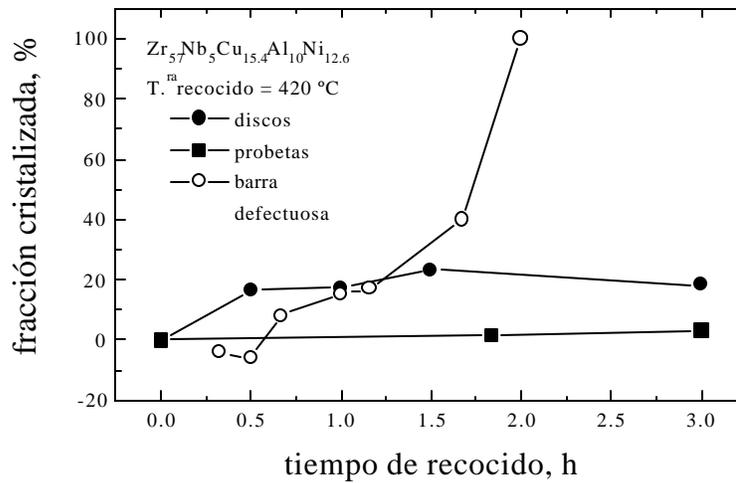


Fig. 4.2: Ilustración similar a la Fig. 4.1, para la aleación $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$ donde además se incluye los resultados de una probeta que resultó defectuosa.

4.2 Caracterización de las barras en el estado original (*as-cast*)

4.2.1 Caracterización de la microestructura

Con el fin de asegurar que cada una de las barras con las que se trabaja es completamente amorfa, se realizan medidas de rayos X en los discos señalados en la Fig.3.2 como 1, 8, 15 y 22, que corresponden a las posiciones anterior y posterior de cada una de las probetas de compresión. El grado de amorfización observado en estos discos se supone en el material restante intermedio. Hay que hacer notar que pequeñas inclusiones o impurezas en los elementos de partida para la prealeación, así como distinto contenido de oxígeno o velocidad de enfriamiento insuficiente durante la producción de las probetas, pueden hacer variar la microestructura de las muestras con la cristalización de nanocristales, sin ser esto claramente perceptible en el análisis de rayos X, y provocando sin embargo una nucleación heterogénea en futuros tratamientos térmicos (véase en la Fig. 4.2, la gráfica correspondiente al material defectuoso). En consecuencia, fue necesario un estudio exhaustivo de los resultados obtenidos a lo largo de la investigación y se desestimó el material que mostraba cierta anomalía.

En las curvas (a) y (b) de la figura Fig.4.3, pertenecientes respectivamente a las pruebas amorfas originales (*as-cast*) de las aleaciones $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$, se puede distinguir el pico amplio que caracteriza a los materiales amorfos. Este máximo se extiende entre los ángulos 35° y 51° (2θ), presentando una simetría en la posición angular 43° , que concuerda con las medidas presentadas por Inoue [60]. Según éste, un segundo máximo se encuentra entre 70° y 90° , no registrado en este caso por ser insuficiente el ángulo de barrido. No se observan otros picos debidos a estructuras cristalinas. Como es claro en el difractograma, no existe ninguna diferencia entre ambas aleaciones a efectos de difracción de rayos X, debido a la escasa influencia del bajo contenido de Ti ó Nb en la matriz amorfa, notándose su efecto por el contrario en la estabilidad térmica de la aleaciones, como se verá a continuación.

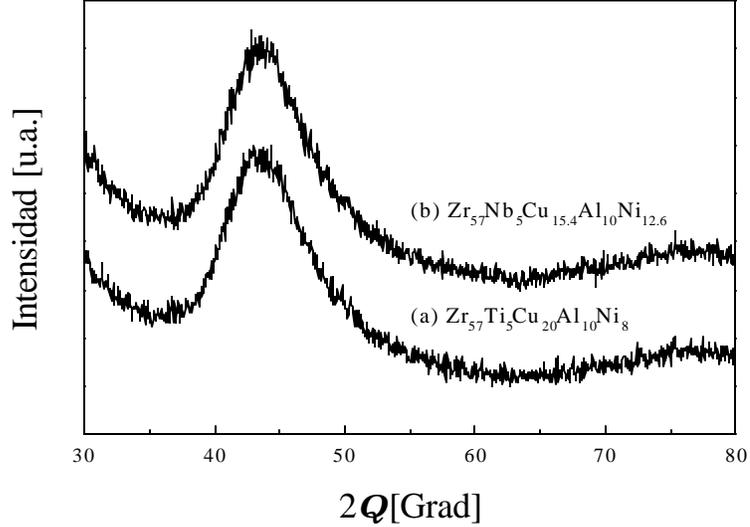


Fig. 4.3: Difractograma de rayos X de las probetas originales: (a) para la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y (b) para $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$.

4.2.2 Evolución de la matriz amorfa en un análisis dinámico de calorimetría

En un primer estudio térmico, se somete a cada una de las aleaciones a un análisis dinámico en el DSC, con una velocidad de calentamiento de 40 K/min, cuyo significado físico fue comentado ampliamente en el capítulo 3.3. La Fig. 4.4 muestra las curvas obtenidas partiendo del estado completamente amorfo de ambas aleaciones. Se observa en los dos casos una extendida región de líquido subenfriado ΔT_x . En el caso de la composición $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ se encuentra un valor para la temperatura de transición vítrea T_g de 383 °C, y para el comienzo de la cristalización T_x en torno a 444 °C, por lo cual, la ya definida transición vítrea se extiende en un intervalo de temperaturas ΔT_x de 61 °C. El pico de cristalización exotérmico T_p aparece a 448 °C, acompañado de un segundo pico también exotérmico, menos abrupto y más amplio, cuya naturaleza no se puede especificar con los datos ofrecidos por el registro de DSC. En la aleación amorfa $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$ se alcanza T_g para 424 °C, y T_x en 496 °C, con lo cual ΔT_x corresponde a un valor de 72 °C, y por último, se identifica el pico de cristalización T_p a 498 °C. Los valores obtenidos para las distintas temperaturas

cuentan con un error de ± 2 °C, que se encuentra dentro del error propio del aparato de medida y de las condiciones en las que se realiza el ensayo.

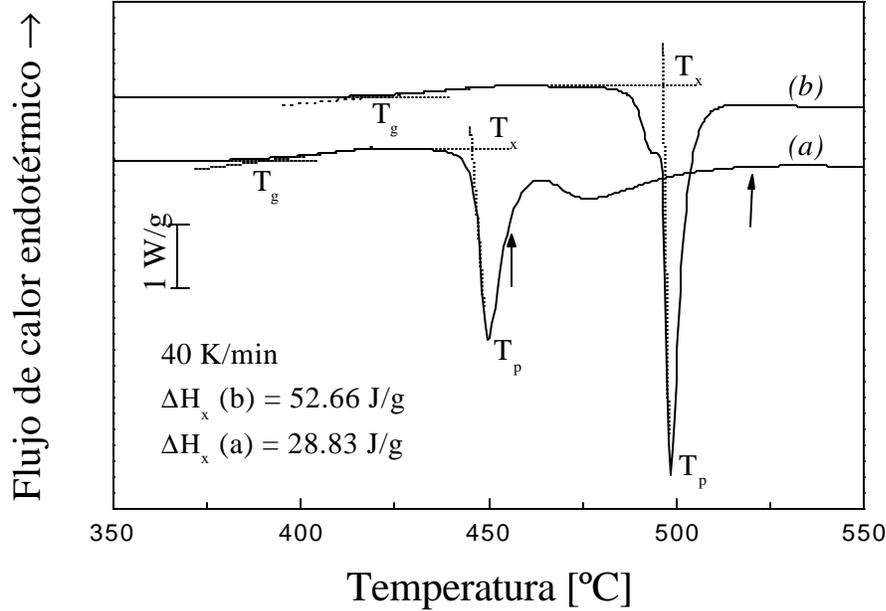


Fig. 4.4: Curvas de DSC para muestras amorfas de (a) $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y (b) $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$, con una velocidad de calentamiento de 40 K/min. Se añade la entalpía de cristalización ΔH_x de las dos aleaciones.

Como se ha indicado, la aparición de un segundo pico exotérmico en la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$, hace especular sobre su posible origen. Podría tratarse de la cristalización de una segunda fase amorfa, entendiéndose como tal fase, la matriz amorfa que queda remanente y en equilibrio metaestable con la pequeña fracción cristalizada de la fase amorfa original, y que por procesos de difusión atómicos acaecidos en esta primera cristalización, tendrá composición distinta a la matriz de la que se parte. En este caso estaríamos hablando de una posible cristalización primaria. Con la idea de esclarecer esta cuestión, se pretende estudiar la microestructura de la aleación a las temperaturas a las que terminan los dos picos exotérmicos. Para ello se emplean dos muestras, que son calentadas a una velocidad de 40 K/min en el DSC, en un caso justo hasta la temperatura posterior a la primera supuesta cristalización, exactamente a 455° C, y la otra es sometida a una elevación de temperatura de hasta 520° C, ambos puntos indicados con flechas en la Fig.4.4.

Una vez realizado el tratamiento térmico, se recurre a la ayuda de la difracción de rayos X y a la microscopía electrónica de transmisión TEM, para clarificar la naturaleza de los mencionados picos.

El análisis de los difractogramas de rayos X, indica que tras la primera señal exotérmica la matriz se mantiene básicamente amorfa, si bien se pierde la simetría del halo característico en el amorfo, lo cual supone la transformación de sólo una pequeña parte de la matriz amorfa. La curva inferior (I) de la Fig. 4.5 es el motivo de esta apreciación. En la parte superior de la misma figura, indicada como (II), se recoge la señal correspondiente a la cristalización después del segundo pico. Se observa como se atenúa la difracción amorfa y se superponen picos de fases cristalizadas cuya composición no ha podido ser identificada. No obstante, no se puede confirmar que la matriz amorfa haya cristalizado por completo.

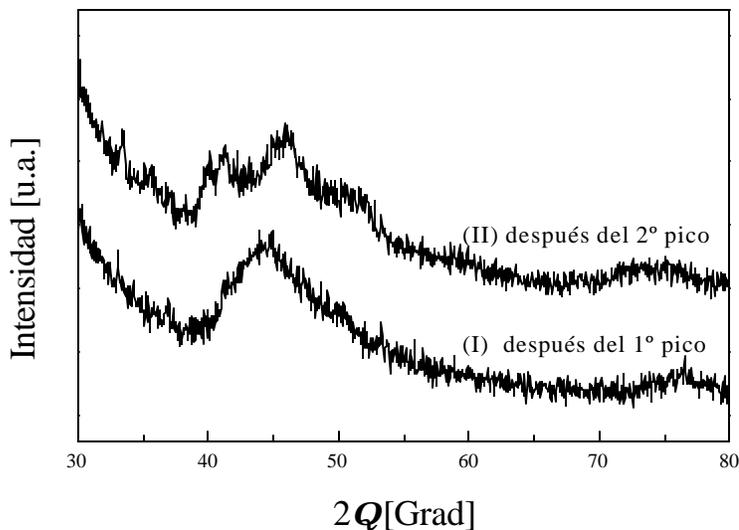


Fig.4.5: Difracción de Rayos X de dos muestras sometidas a un calentamiento continuo de 40 K/min hasta distintas temperaturas: (I) a 455° C y (II) hasta 520° C.

La Fig. 4.6(a) muestra la fotografía tomada en campo claro en el TEM de la muestra anterior, tras el tratamiento térmico hasta después del primer pico (hasta 455 °C). Para la microestructura característica a esta temperatura, se observan pequeños nanocristales con un tamaño máximo de 10 nm de un color oscuro, repartidos homogéneamente en la matriz amorfa de un tono más grisáceo, que permanece prácticamente sin transformar, como ya se había puesto de manifiesto

en el análisis de rayos X. Se constata la pequeña divergencia de esta muestra respecto a otra completamente amorfa, en la diferencia que muestra el anillo de difracción (ver Fig. 4.6(b)), respecto al anillo continuo característico del estado totalmente amorfo [30]. Se acompañan otras fotos de la misma muestra con distinta magnificación, tales como Fig. 4.6(c) y (d).

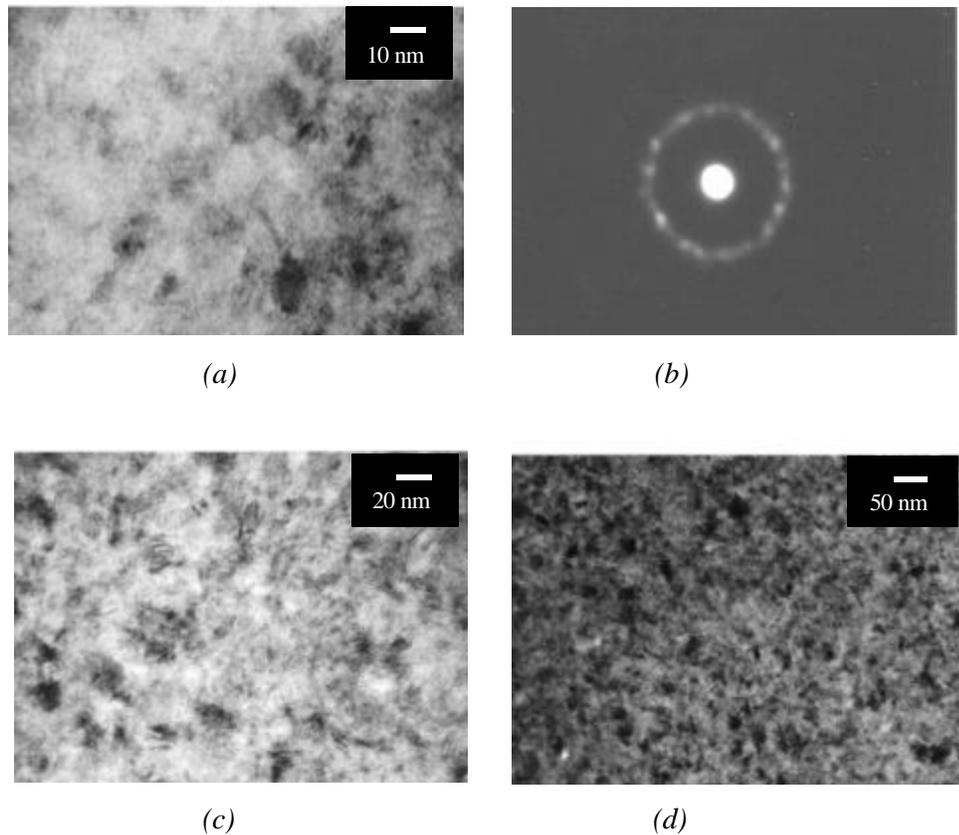


Fig.4.6: Fotografías de TEM (a), (c) y (d), en campo claro de una muestra de $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ calentada hasta 455 °C, tras la primera reacción exotérmica; junto a éstas se encuentra el diagrama de difracción (b).

Después de la segunda reacción exotérmica y como muestran las fotografías (a), (c) y (d) de la Fig. 4.7, la muestra ha cristalizado y se encuentran en este caso cristales con un diámetro medio de 40 nm. Se observa una mayor formación de granos dispersos en la matriz amorfa en el diagrama de difracción (b). A pesar de la creciente cristalización en esta reacción respecto a la primera, aún existen restos de matriz amorfa, como se puede constatar por la forma del pico del difractograma de XRD y de las zonas grisáceas en las fotos de TEM. Para un análisis dinámico a 20 K/min y calentando el material hasta 670 °C, Xing [60] encontró un tercer pico

de cristalización a 600 °C para esta aleación, de menor área que los aquí descritos. Este hallazgo confirma la cristalización incompleta de la matriz amorfa tras un calentamiento a 520 °C, es decir, tras la segunda reacción exotérmica.

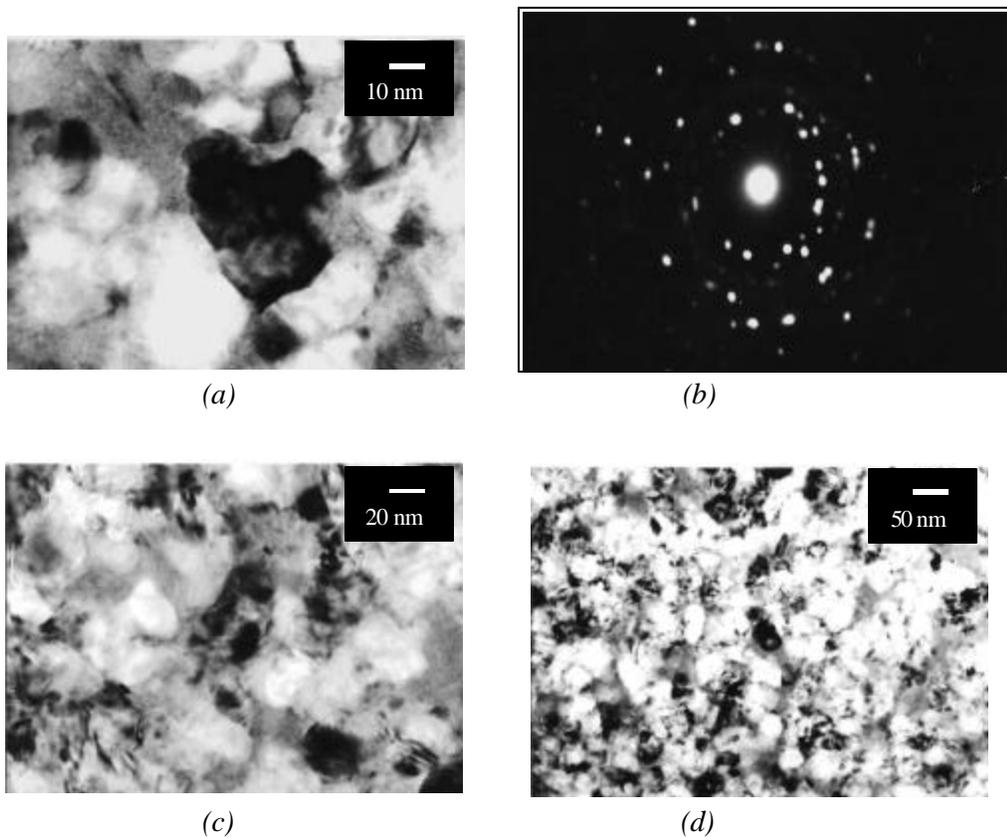


Fig.4.7: Estudio paralelo al de la Fig.4.6, pero para una muestra calentada hasta 520°C.

Se puede pues intuir que en la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ se produce inicialmente una cristalización de la matriz amorfa con la formación de un 20 % de nanocristales, y si seguimos calentando continuamente se provoca una mayor cristalización, manifiesta en el 2º pico de energía cedida. Pero como se ha indicado, esto es sólo una suposición que se complementará a lo largo de esta exposición con nuevos resultados.

4.3 Probetas parcialmente cristalizadas

4.3.1 Caracterización de la cristalización isotérmica

Para el tratamiento térmico dado a las probetas empleadas en el ensayo de compresión descrito en el capítulo 4.5, es necesario conocer en que rango de tiempo se produce la cristalización en torno a la temperatura de transición vítrea T_g . Se elige como temperatura para el tratamiento térmico una temperatura cercana a T_g , para poder controlar la cinética de cristalización, ya que en este punto la cristalización es más lenta que a una temperatura cercana a T_x . En consecuencia, el tamaño de nanocristales precipitados también será menor al tratar térmicamente cerca de T_g (desde 2 nm hasta 10 nm), siendo el grano precipitado para una temperatura del orden de T_x de hasta 50 nm [61]. Así se logra el primer paso imprescindible en este proyecto, la producción de nanocristales.

El primer sondeo que se realizó para la elección de la temperatura de tratamiento, fue sobre una muestra de $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$, con un recocido durante 8 horas, siendo la temperatura del tratamiento de 380° C, a 3 °C por debajo de T_x . La isoterma recogida por el DSC se muestra en la Fig. 4.8(a), donde se observa la formación de un pico completo de cristalización. Para comprobar realmente que porcentaje había cristalizado se realizó un posterior análisis dinámico sobre la misma muestra, notándose que había cristalizado completamente el primer pico exotérmico del que se habla en el apartado anterior, ya que no aparece ninguna señal de él en el susodicho registro, permaneciendo invariable la segunda reacción exotérmica.

Se realizó siguiendo la misma metodología, otros dos tratamientos isotérmicos, a 390 °C y 400 °C, ambos durante seis horas. Se representan estas dos últimas curvas resultado en la Fig. 4.8 (b) y (c), respectivamente. En esta Fig. 4.8, se pone de relieve la idea con la que se comenzaba este apartado. Como se puede observar, al aumentar la temperatura del tratamiento, se produce la cristalización del material en un menor periodo de tiempo. Se ha indicado en la Fig. 4.8, el fin de la cristalización con flechas verticales. A su vez, se reduce el tiempo de incubación necesario para el comienzo de la cristalización, siendo en el caso del registro a 400 °C casi inapreciable. Tras el análisis dinámico sobre estas dos muestras tratadas isotérmicamente, se comprueba que para la realizada a 390 °C, había comenzado la cristalización del segundo pico de cristalización, reacción exotérmica que ha sido

estudiada en el apartado precedente 4.2.2. En el caso de la medida a 400 °C, el barrido calorimétrico hasta 600 °C no revela ningún tipo de señal exotérmica, concluyéndose que el ya nombrado segundo pico de la aleación con Ti, ha cristalizado durante el tratamiento isotérmico.

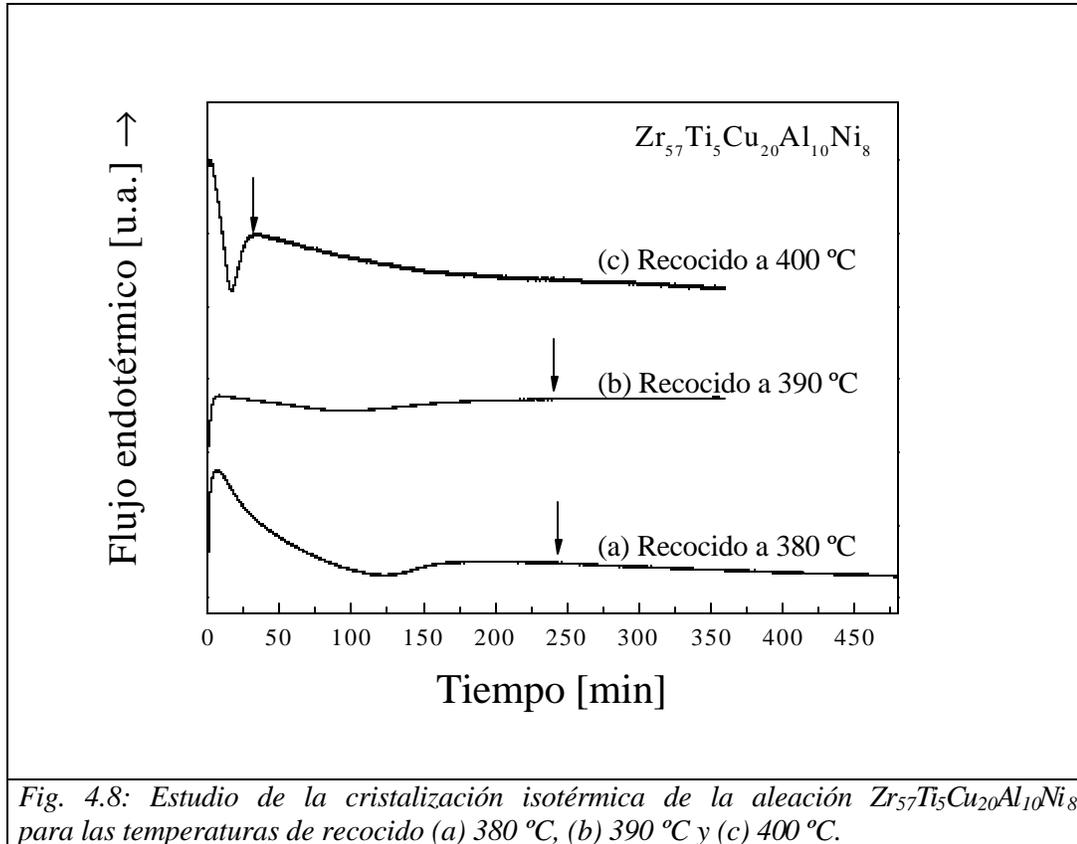


Fig. 4.8: Estudio de la cristalización isotérmica de la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ para las temperaturas de recocido (a) 380 °C, (b) 390 °C y (c) 400 °C.

Consultando la literatura existente sobre la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ [61], se encuentra que Xing realizó un estudio sobre la formación de nanocristales en la matriz amorfa de esta aleación para una temperatura de 400 °C. En este documento, se ofrece datos de un 40 %, 50 % y un 100 % de nanocristales precipitados en la matriz amorfa. También en este artículo se recoge la cristalización total del segundo pico característico de esta composición. Con el fin de obtener una cristalización menor a la que obtuvo este investigador, se decide realizar el tratamiento isotérmico a 380 °C. En el caso que aquí nos ocupa, al disminuir la temperatura del tratamiento térmico, la energía de activación para la cristalización del amorfo se verá reducida y sólo activaremos la fase amorfa que precipita en primer lugar, evitando la cristalización de la fase responsable de la segunda señal exotérmica. El evitar la formación de esta segunda fase cristalina, persigue que no se forme un gran número de nanocristales, ya que como se

demonstró en el análisis hecho en el capítulo 4.2.2 con TEM y XRD, así como con el respaldo de la investigación hecha por Xing, se puede asegurar que la mayor transformación de la matriz amorfa transcurre con la precipitación de esta segunda fase.

En el estudio llevado a cabo para la aleación con Nb, se realizaron medidas isotérmicas a 420 °C, 440 °C y 460 °C. La Fig. 4.9(c), corresponde a la isoterma a 460 °C, para la que se puede asegurar que transcurridos 15 minutos se produce la cristalización del material, tiempo demasiado escaso para conseguir el objetivo que en este estudio se persigue. Para la cristalización a 440 °C (ver Fig. 4.9(b)), se observa un periodo de incubación de aproximadamente 10 minutos, seguido de un pico de cristalización que termina a los 80 minutos. En el tratamiento dado a 420 °C, no se puede asegurar que se complete la cristalización (Fig. 4.9(c)). Como se pretende estudiar el endurecimiento de la matriz amorfa con la precipitación de nanocristales, y no la cristalización total de ésta, a raíz de los datos obtenidos y por analogía con la aleación con Ti, se elegirá esta temperatura de 420 °C, a tan solo 4 °C por encima de la temperatura de transición vítrea.

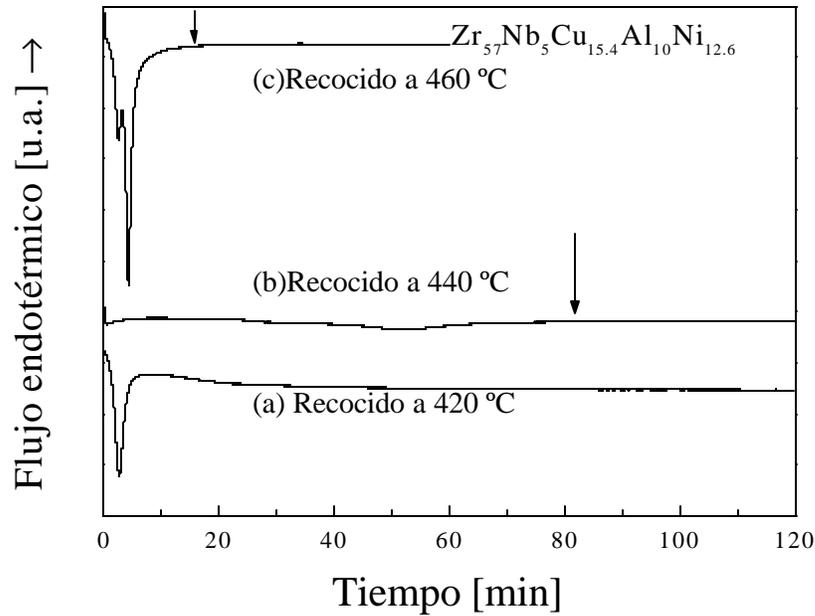


Fig. 4.9: Cristalización isotérmica del vidrio metálico $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$ en las temperaturas (a) 420 °C, (b) 440 °C y (c) 460 °C.

4.3.2 Producción de material con distintas fracción en volumen de nanocristales

En base a las deducciones que preceden a este apartado, se consideró como ya se ha comentado, una temperatura de 380 °C para el tratamiento de la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y de 420 °C para $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$. Las muestras completamente amorfas de cada aleación, fueron recocidas para distintos intervalos de tiempo a sus respectivas temperaturas. En la Fig. 4.10 se recogen algunas de estas curvas para el $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$.

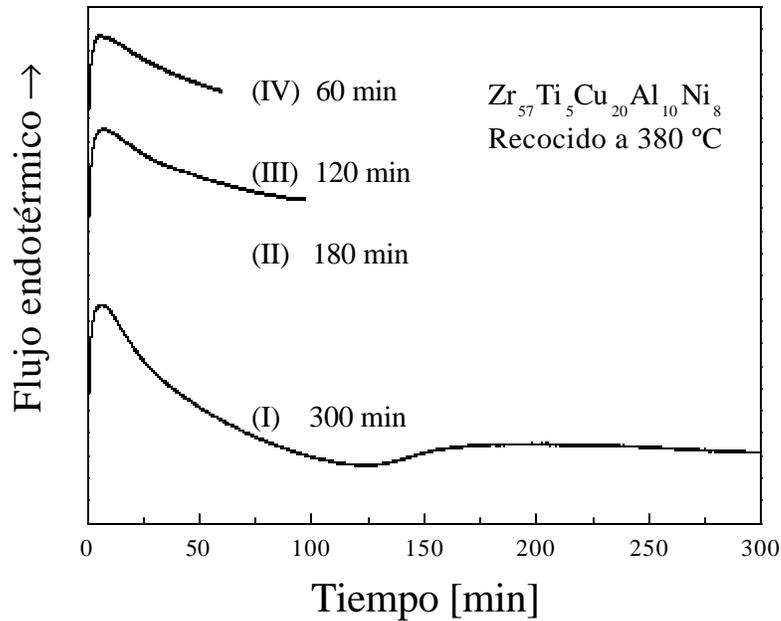


Fig.4.10: Curvas isothermas de DSC para la producción de probetas de $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ parcialmente cristalizadas con distintas fracciones en volumen de nanocristales, mediante un recocido a 380° C.

Con el fin de determinar el volumen de nanocristales formado durante el tratamiento isotérmico, se sometió a cada una de las muestras ya recocidas a una medida dinámica en el DSC, cuyo resultado se expone en la Fig.4.11. El pico de cristalización de las probetas recocidas se va reduciendo con el aumento de nanocristales. Dado que se estudia la modificación de esta fase amorfa, se considerará como valor de la entalpía de cristalización, el área encerrada solamente por este pico, y no por el segundo pico. La diferencia en la entalpía de

cristalización de una muestra totalmente amorfa ΔH_x^{amo} con la de una probeta parcialmente cristalizada ΔH_x^{cris} , es decir, $\Delta H_x^{dif} = \Delta H_x^{amo} - \Delta H_x^{cris}$, nos facilita el porcentaje en volumen de matriz amorfa cristalizada (al referir esta diferencia a la entalpía del amorfo).

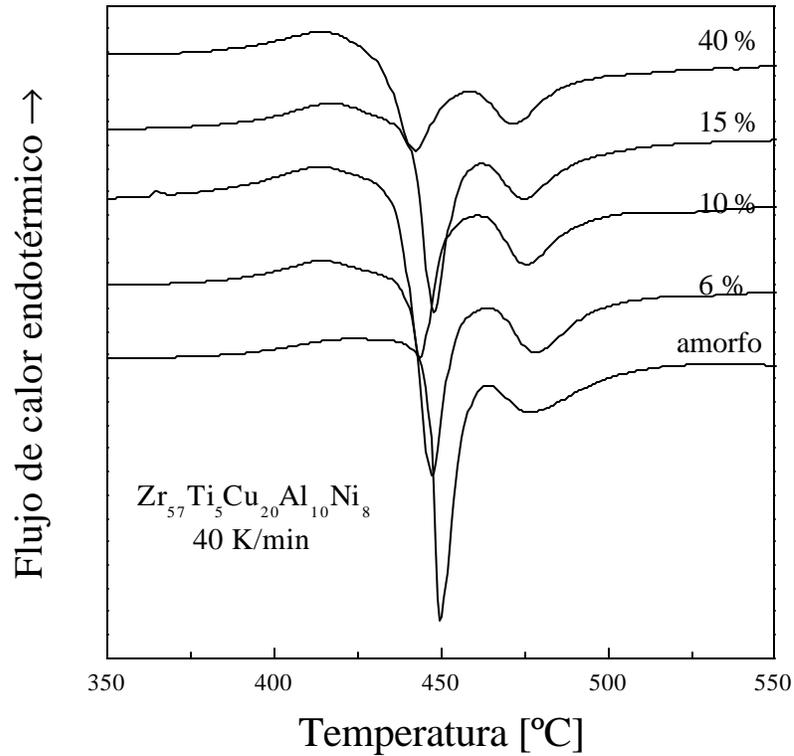


Fig.4.11: Curvas dinámicas de DSC para la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ con distintos volúmenes de nanocristales..

En la tabla 4.1 se recogen los valores de la entalpía de cristalización medida, el tiempo de recocido y el correspondiente porcentaje de cristalización.

Para la aleación con Nb, sólo se obtuvo tras el tratamiento isotérmico de las probetas de compresión una cristalización de un 1.5 % y de un 3.5%, debido a la problemática que se explicó en el apartado al procedimiento experimental. Es por esta causa, por la que no se considera necesario exponer las curvas dinámicas, ya que éstas son casi idénticas a la del estado amorfo. En cuanto a las curvas

isotermas, al producirse a penas una pequeña transformación en la matriz amorfa, el registro que se obtiene es simplemente una línea horizontal.

Tiempo de recocido, (min)	entalpía de cristalización, (J/g)	fracción cristalizada, %
-	28.83	amorfo
40	27.12	6
60	25.97	10
90	24.50	15
180	17.79	40

Tabla 4.1: Cálculo de la fracción cristalizada en muestras de $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ tratadas isotérmicamente a 380 °C, mediante la comparación de las entalpías de cristalización con la del estado amorfo.

Una comprobación cualitativa del volumen cristalizado tras el recocido en las probetas de compresión se realizó con difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos para la muestra amorfa (I), que se vuelve a mostrar como referencia, así como para probetas con distinta fracción de volumen transformado (II-III) se representan en la figura 4.12. Como se puede observar, se produce un tenue reflejo cristalino para una fracción cristalizada de un 15 %, que apenas se diferencia del difractograma del amorfo. No se ha identificado que fase cristalina precipita. Con un aumento en la transformación de la matriz amorfa, es mayor el número de reflejos cristalinos así como su definición. La curva (III) corresponde a una fracción de un 60 % en nanocristales, en la que se ha indicado los picos de las fases intermetálicas Zr_2Cu (con cuadrados) y Zr_2Ni (con círculos rellenos). Inoue y Wang [62, 63] presentan hasta cuatro fases distintas, las cuales se forman durante la cristalización a distintas temperaturas y tiempos de recocido, entre ellas principalmente $ZrCu$ y Zr_3Al , además de las señaladas Zr_2Cu y Zr_2Ni . Xing recoge para una temperatura de 687° C la fase Zr_6NiAl_2 .

Para concluir, se muestra una comparación de las dos aleaciones estudiadas en la Fig.4.13, en la que se representa el volumen cristalizado en cada una de las aleaciones en función del tiempo de tratamiento térmico.

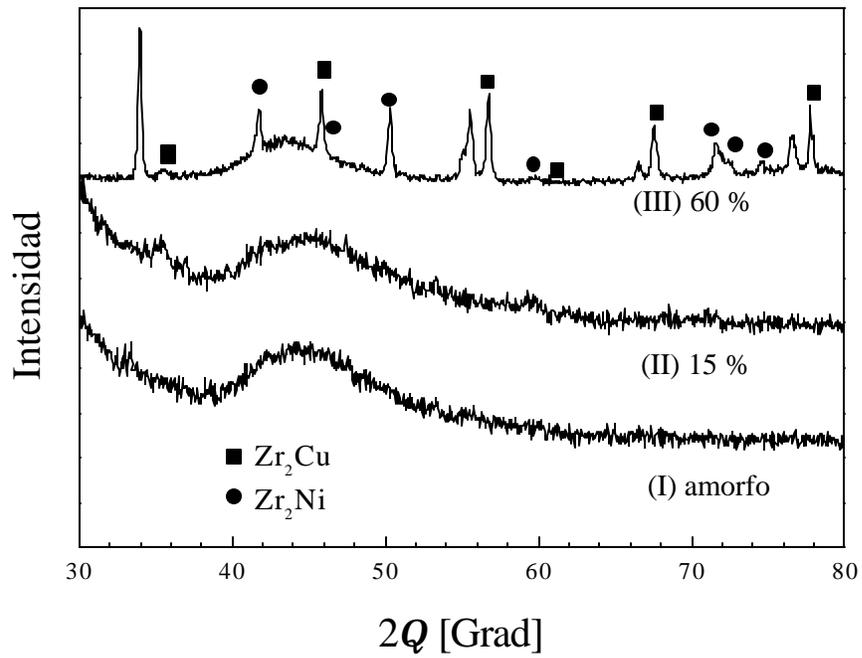


Fig.4.12: Difractograma de rayos X para una muestra amorfa (I) y para pruebas recocidas con distintos contenidos en nanocristales (II, III).

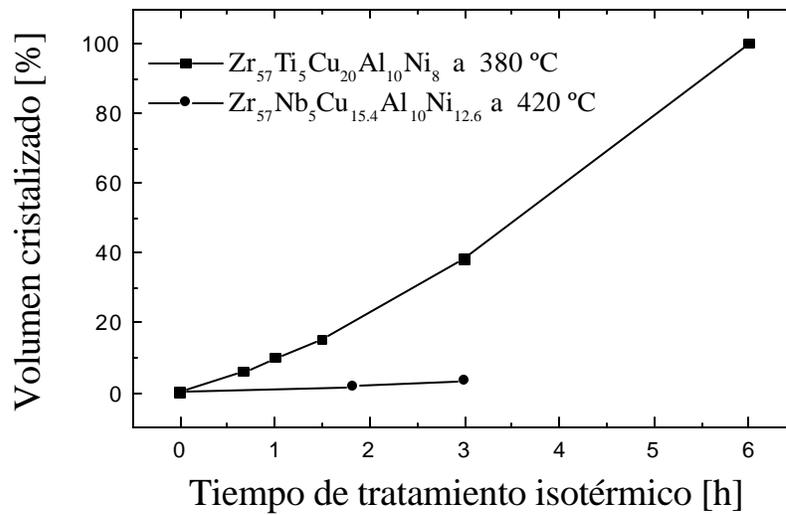


Fig.4.13: Representación del volumen cristalizado en función del tiempo para las aleaciones (a) $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y (b) $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$

4.4 Cinética de cristalización isotérmica: Johson-Mehl-Avrami, JMA.

Con ayuda de la ecuación de cinética isotérmica según JMA, se comprueba el comportamiento durante la cristalización de las aleaciones amorfas. Mediante experimentos calorimétricos isotérmicos a distintas temperaturas, siempre por debajo de la temperatura de cristalización T_x y durante el tiempo necesario hasta que se registra una reacción de cristalización de primer orden, se obtendrán los parámetros característicos de dicha ecuación.

En los materiales amorfos estas medidas calorimétricas muestran un flujo de calor exotérmico en forma de Gauss, donde se pueden diferenciar tres partes. La primera parte, sin un flujo de calor importante, indica el tiempo de incubación para la cristalización τ_0 . La ausencia de éste en determinadas muestras que se suponían completamente amorfas, indican la presencia de nanocristales previamente precipitados, por lo que no aparece el periodo de nucleación y se observa directamente la reacción exotérmica de crecimiento de grano. Éste será un varamo para distinguir las muestras amorfas de las nanocristalizadas, asunto que se esbozó al principio del actual capítulo 4.

La segunda parte de la isoterma, con un súbito desprendimiento de calor, se relaciona con una cristalización rápida; para terminar se distingue un ligero flujo de calor cedido, que indica una relentización en el proceso de cristalización. El tiempo de incubación y la rápida cristalización están relacionados con la diferencia de temperatura entre la temperatura del recocido T_r y la temperatura de cristalización T_x , revelada en la medida continua en el DSC. Como se mostró en el apartado anterior en la Fig.4.8 (a) y (c), en el caso de la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$, una diferencia de temperatura de $64^\circ C$ ($T_r - T_x = 444^\circ C - 380^\circ C = 64^\circ C$) corresponde a un tiempo de incubación de aproximadamente 17 min y una duración de la llamada rápida cristalización de 150 min. Para un diferencia de $44^\circ C$ (T_r de $400^\circ C$), el tiempo τ_0 es de 7 min y la cristalización rápida transcurre en 25 min.

En el caso de la aleación $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$, ya se comentó utilizando como referencia la Fig. 4.9, los tiempos característicos de incubación y de cristalización.

Experimentalmente se determina el volumen cristalizado $x(t)$ en el tiempo t , mediante la integración del pico exotérmico recogido en la curva isoterma, siendo los límites de integración el tiempo de incubación τ_0 y el tiempo final de la cristalización (punto que se distingue por la vuelta al comportamiento lineal de la señal isoterma del calorímetro). Para ambas aleaciones se muestra dicho pico de cristalización para las temperaturas anteriormente señaladas, empleando en su cálculo líneas de base, así como su posterior integración, recogida en la Fig.4.14.

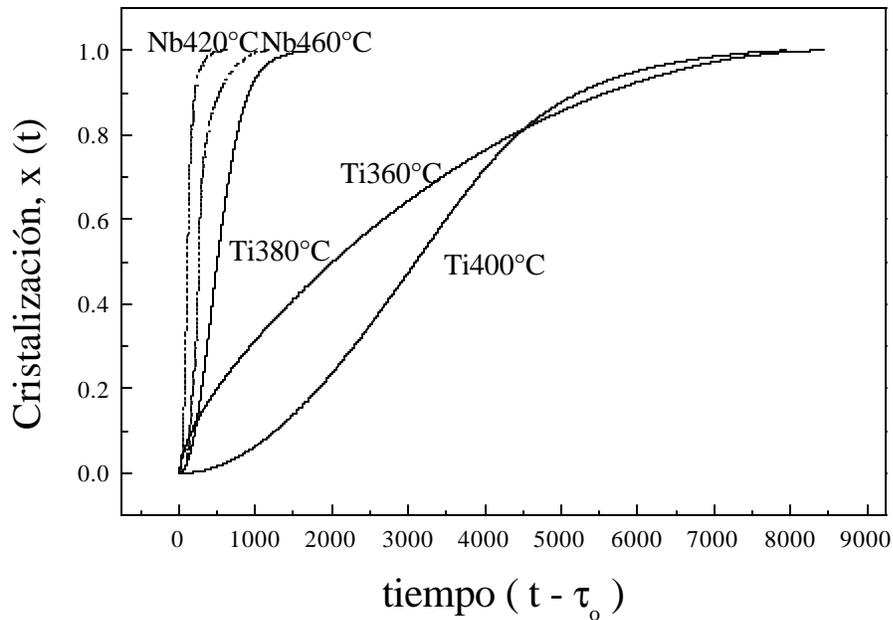


Fig.4.14: Descripción de la fracción de volumen transformada $x(t)$ en función del tiempo, durante cristalización isotérmica a distintas temperaturas. Las curvas continuas corresponden al $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y discontinuas para la aleación $Zr_{57}Nb_5Cu_{15}Al_{10}Ni_{12.6}$

Esta fracción cristalizada $x(t)$ responde a la ecuación de JMA (Ec.2.1) descrita en el capítulo 2.3. Con las transformaciones pertinentes sobre ésta, especificadas igualmente en el capítulo citado, se deduce de la aplicación de la ecuación (Ec.2.2) los parámetros característicos de la cinética de cristalización.

De la pendiente de las líneas interpoladas a las curvas obtenidas, se deduce el valor del exponente de Avrami n . Se obtiene un valor de $n = 2.3$ para el amorfo

con Ti y $n = 2.9$ para la composición con Nb (véase Fig.4.15) En ambas aleaciones, se comprueba que para la temperatura de recocido elegida para la producción de probetas parcialmente cristalizadas, de la que se habla en el anterior capítulo 4.2, el valor que alcanza n es cercano a cero. Ya que la existencia de cristalización para dichas temperaturas ha sido constatada, se tratará de explicar a continuación el significado de dicho valor.

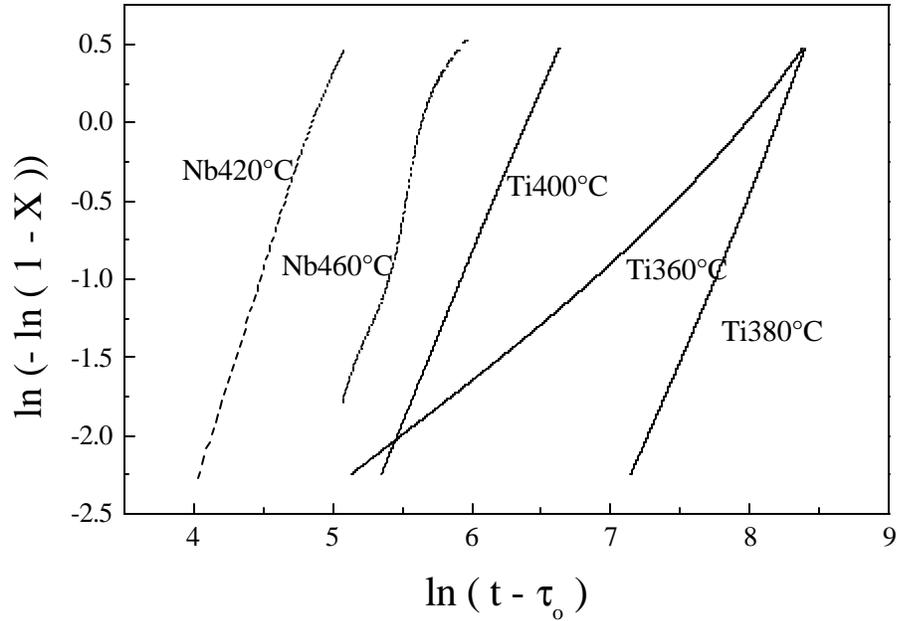
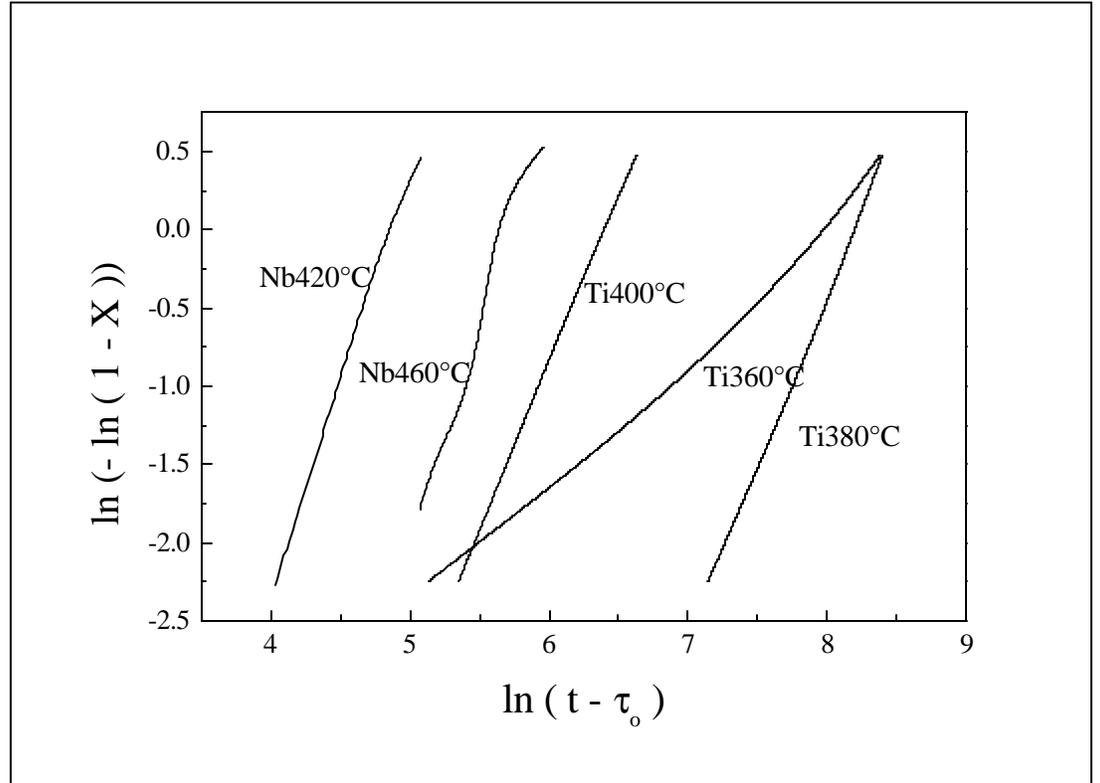


Fig.4.3.5: Aplicación de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami a la fracción en volumen cristalizada dependiendo del tiempo para distintas temperaturas. Se indican con líneas continuas los resultados para la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y con línea discontinua para el $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$



Como se ha indicado al comienzo de este apartado, en el análisis isotérmico de un vidrio metálico se cuenta con una cristalización rápida. La cristalización continúa tras la cristalización rápida, pero no obstante la aleación amorfa recocida contiene aún una fase amorfa residual, como muestra la curva (x) en la Fig.4.7. o las fotografías de TEM (véase Fig.4.3). Esto indica que la cristalización de la fase amorfa remanente aparece con posterioridad a la temperatura del tratamiento. Si la aleación amorfa cristaliza como se indica por pasos, la primera cristalización conduce a una redistribución de composición entre los primeros precipitados y la fase amorfa residual, creando un gradiente de composición en la interfase de los cristales precipitados. Los componentes así separados?? (rejected)?? producen una elevación en la temperatura de cristalización de la matriz amorfa remanente, que puede afectar a la velocidad de nucleación y de crecimiento de grano [60]. Esta puede ser una de las razones por la que ambas aleaciones multicomponentes aquí estudiadas no obedecen a la convencional ecuación de JMA.

Si se considera por tanto que se produce una cristalización primaria, donde la matriz amorfa no se transforma en una sola reacción sino en sucesivos pasos en

los que va cambiando la composición de la matriz residual, la aplicación de la ecuación de JMA sólo es válida al comienzo de la transformación de fase, es decir, para una cristalización $x(t) \ll 1$, en relación con la cristalización completa. Por otra parte, es conocido que para muchas reacciones heterogéneas es válida la relación empírica[ABur56]:

!!!Editor de ecuaciones!!!!!!

La integración de dicha igualdad nos devuelve de nuevo a la ecuación de JMA (Ec.2.1). Pero hay que hacer notar que el exponente de Avrami n deja de interpretarse como tal, es decir, no aporta información sobre nucleación y crecimiento de grano sino que es solamente una medida de la curvatura de la línea obtenida en el punto que se estudie (véase el Capítulo 2.3).

Para corroborar esta teoría de la cristalización primaria, se dispone en la Fig.4.3.6 la variación de las temperaturas características que se observan en un análisis dinámico de DSC, tales como..., para muestras recocidas a la misma temperatura, durante distintos periodos de tiempo. Para cada tiempo de recocido, redundando de nuevo en la idea ya expuesta, se alcanzará un determinado grado de cristalización con una composición de la matriz amorfa distinta en cada caso. Por tanto, es obvio que al realizar un nuevo calentamiento de cada muestra hasta asegurar la cristalización completa, se cuenta con aleaciones distintas y mostrarán por tanto diferentes regiones de líquido subenfriado y de cristalización.

Fig.4.3.6: Descripción de la variación de $T...$ en función del tiempo de recocido.

4.5 Ensayos de compresión

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de las aleaciones Zr-Ti/Nb-Al-Cu-Ni, tanto en estado completamente amorfo como con distinta fracción

de nanocristales, fueron probadas en forma de ensayos de compresión uniaxial para una velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ de 10^{-4} s^{-1} (ver capítulo 3.4.1).

Los resultados de estos test para el estado amorfo se representan en un único diagrama tensión –deformación en la Fig.4.4.1, con el fin de poder establecer una comparación entre ellas.

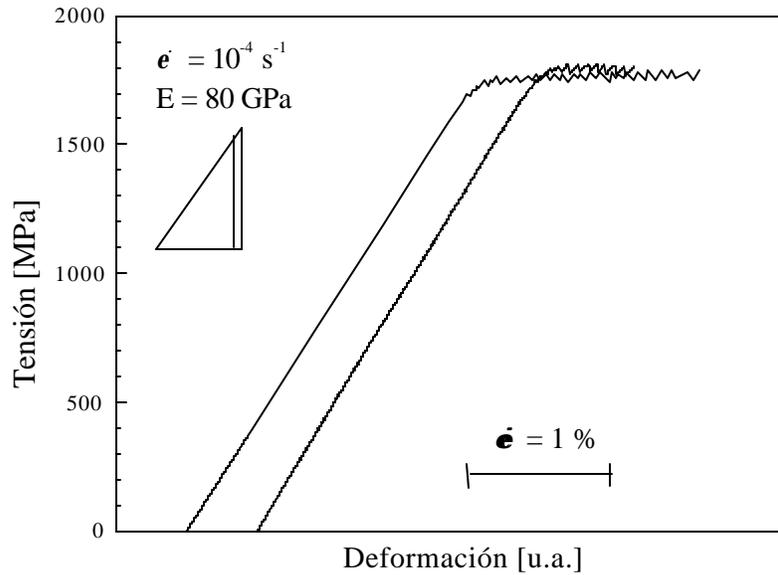


Fig.4.4.1: Diagramas característicos de deformación, tensión real – deformación real, para probetas amorfas de las aleaciones (a) $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8$ y (b) $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.6}$, realizados a temperatura ambiente con $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Como ya se introdujo teóricamente en el capítulo 2.4, los vidrios metálicos se deforman casi independientemente de $\dot{\epsilon}$ a temperatura ambiente mediante una deformación inhomogénea, es decir, a través de la formación de una estrecha banda bajo un ángulo de 45° con el eje de compresión. En estado amorfo presenta la aleación $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8$ una deformación elástica de 2.2 % y un módulo de elasticidad E de aproximadamente 80 GPa. Estas probetas muestran deformación plástica sin endurecimiento hasta la rotura, situación que acontece para una tensión de 1790 MPa; podemos decir pues, que presentan un comportamiento elástico – plástico ideal. Se alcanza en las probetas aquí ensayadas una deformación plástica máxima de 1.7 %, valor que depende fuertemente de la calidad del material de las barras producidas.

Para la otra composición con Nb se hace extensivo el mecanismo de deformación anteriormente citado, describiéndose a continuación los parámetros característicos que lo determinan. Se registra un valor del módulo de Young E de 85 GPa, un poco superior a la aleación con Ti; la deformación en régimen elástico es de 2.5 % y de 1.3 % en el plástico. La tensión máxima es de 1850 MPa. Se observa a raíz de los resultados obtenidos que la aleación con Nb presenta menor resistencia a la deformación que la composición con Ti, con cierta pérdida de ductilidad.

En ambos casos, la deformación plástica surge para altas tensiones por deslizamiento de las dos mitades de la probeta sobre la banda formada. La evolución dentada o en zig-zag que se observa en el gráfico precedente, obedece a periodos alternados de deslizamiento con intervalos de parada de la deformación. Siempre bajo velocidad de deformación constante, la fuerza resultante que actúa se ve reducida durante el deslizamiento y con ella la deformación de la probeta, con lo cual se llega a un periodo de parada. Con un aumento de la fuerza actuante se desencadena un nuevo periodo de deslizamiento. Este proceso se repite hasta que la fuerza aplicada sobre la superficie transversal restante es demasiado grande, momento en que la probeta falla.

Los resultados de las medidas isotérmicas de DSC se emplearon para producir probetas parcialmente cristalizadas. El material amorfo inicial, indicado como D1, D2 y D3 en el gráfico Fig.2.3, fue sometido a un tratamiento de recocido durante distintos periodos de tiempo, como se explicó en el capítulo 4.2, a una temperatura en torno a T_g , exactamente a 380°C para la aleación con Ti y a 420°C para el Nb. Para congelar el estado estructural alcanzado, se enfría rápidamente a 150 K/min hasta la temperatura ambiente.

Las probetas de $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ con distintos volúmenes de precipitados nanocristalinos, muestran un comportamiento elástico en general bastante parecido a la del estado amorfo, si bien se produce un ligero aumento del módulo de Young con el aumento del volumen cristalizado. Se acompañan algunos ensayos significativos con distintos porcentajes de nanocristales, junto a la curva ya mostrada del estado amorfo inicial en la Fig.4.4.2. En lo que concierne al periodo plástico, la tensión máxima que se alcanza sufre un incremento significativo y disminuye a su vez el campo de la deformación plástica al verse aumentado la fracción cristalizada. Por ejemplo, para una fracción cristalina de un 40 %, la

probeta resiste una tensión máxima de 1890 MPa, y una deformación plástica de 1.35 %. Esta resistencia del material se hace mayor en probetas con un 100 % de nanocristales, donde aparece la fractura sin deformación plástica para una tensión de 2000 MPa.

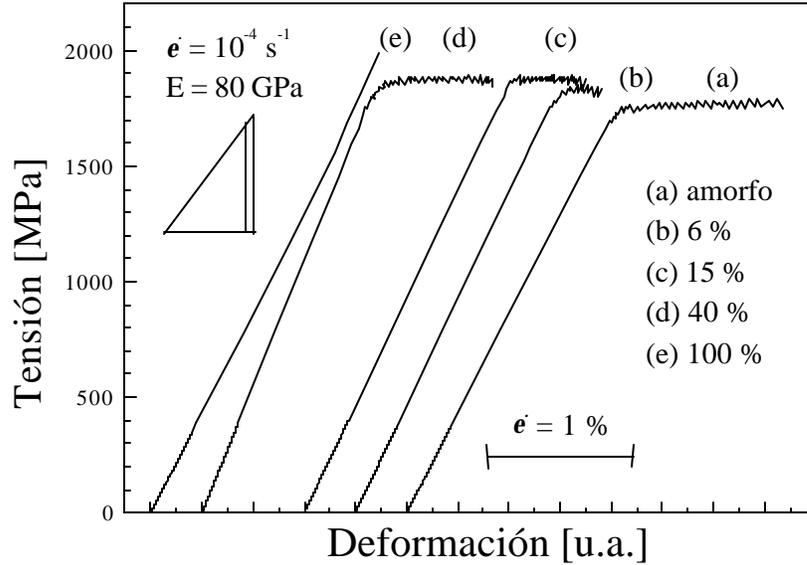


Fig.4.4.2: Ensayos de compresión sobre probetas parcialmente cristalizadas, para el vidrio metálico $Zr_{57}Ti_{15}Cu_{20}Al_{10}Ni_8$. Los porcentajes que se indican en la leyenda, corresponden a fracción cristalizada.

Se observa además, un cambio brusco en la deformación plástica entre probetas con un 6 % de fracción cristalizada (0.7 %) y probetas en estado amorfo. Hay cierta tendencia al aumento de la región plástica, con un valor máximo registrado en este trabajo de hasta un 1.35 % para probetas con un 40 % de cristalización. Si realmente se alcanza el máximo de deformación plástica para este porcentaje de nanocristales o el régimen plástico puede seguir aumentando, no se ha comprobado en este estudio. No obstante, fué investigado por Xing la reducción de la ductilidad de este vidrio metálico para un aumento paulatino de la fracción de nanocristales entre un 40 %, 45 % y 50 %.

Se puede decir a raíz de los resultados, que la dispersión de nanocristales en la matriz amorfa conduce a un endurecimiento del material. Los precipitados de escala nanométrica son demasiado pequeños para contener dislocaciones y están, por tanto, libres de defectos internos, lo cual provoca una elevada resistencia mecánica [64,65].

Para el vidrio metálico $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$ no pudo ser estudiado con suficiente detalle su comportamiento mecánico con distintos volúmenes de nanocristales. En la Fig. 4.4.3 se muestran los resultados para la muestra amorfa y para probetas con un contenido muy pequeño de precipitados, máximo un 3.5 %. El módulo E se ve aumentado hasta 99 GPa y la deformación plástica se eleva con respecto a la probeta amorfa hasta un 2.4 % para una muestra con un 1.5 % de cristalización. Se observa una tendencia hacia la disminución de estas propiedades en probetas con un 3.5 %, que sugiere un comportamiento mecánico al aumentar la cristalización similar al del vidrio metálico con Ti aquí estudiado. Este hecho se puede constatar en otros artículos publicados. [66]. La explicación de éste fenómeno, que conduce en una primera impresión visual a la suposición de un mecanismo de deformación completamente distinto al de otros vidrios metálicos, se encuentra en la naturaleza de la finísima estructura repartida homogéneamente en la matriz amorfa. Para los niveles de cristalización que aquí se alcanzan (inferiores al 5 %), no sólo es insuficiente el número de nanocristales nucleados sino también el tamaño de éstos, de escasos nanómetros, para poder identificar un comportamiento como el observado en la aleación con Ti.

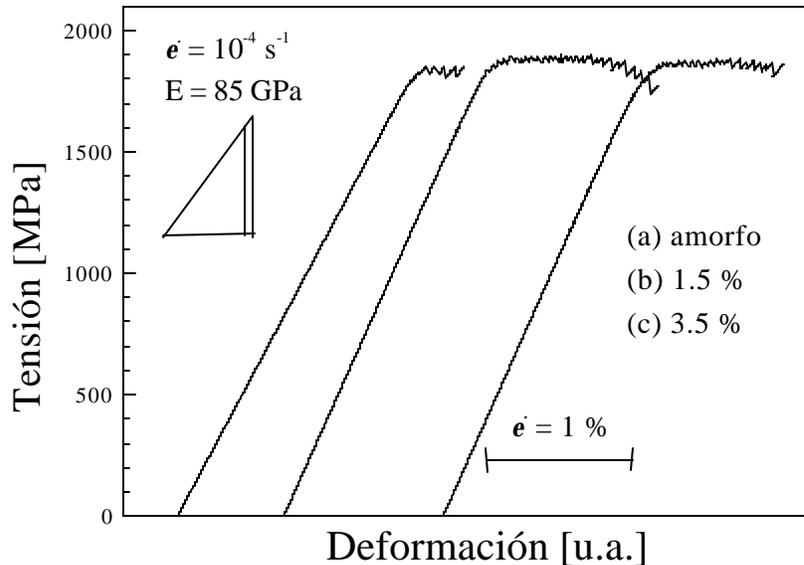


Fig.4.4.3: Ensayos tensión-deformación para la aleación $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$ con pequeños volúmenes de fracción cristalizada.

La superficie de rotura de las distintas probetas ensayadas, tanto amorfas como parcialmente cristalizadas, fueron estudiadas para la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ con la ayuda de REM en modo SE, con el objetivo de discernir diferencias en la morfología de la fractura. Con la formación de la banda de deslizamiento, tanto el ángulo en el que ésta se produce como la forma de la superficie en la que se desarrolla parecen iguales a nivel macroscópico para los distintos estados de probetas estudiados, sin embargo existen diferencias en la morfología de la superficie de rotura. En pruebas amorfas (ver Fig.4.4.x(a)) se distinguen estructuras venosas o en nido de abeja homogéneamente repartidas, descritas en la literatura en muchas ocasiones, por ejemplo y atendiendo al caso que nos ocupa para las aleaciones de base Zr [67, 68, 69, 70, 71]. Estas estructuras tienen un tamaño de 20 a 30 μm . Con una ampliación mayor (Fig.4.4.x(b)) se identifican ciertas regiones de material fundido en forma de gotas. De aquí se puede concluir, que en la banda de deslizamiento durante el ensayo de compresión se debe producir una disminución de la viscosidad en relación con el resto de la probeta.

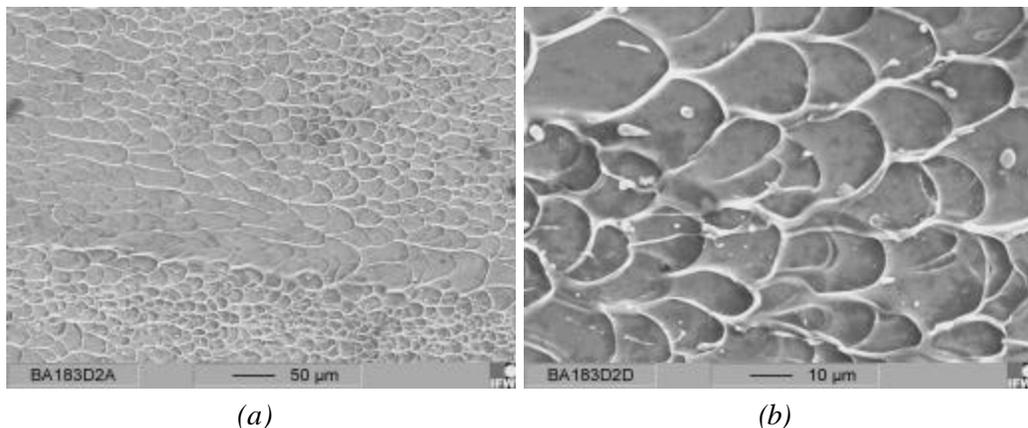


Fig.4.4.x: Análisis de las superficies de fractura de las probetas del vidrio metálico $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ con SEM en modo SE para (a) el estado amorfo con estructura venosa, (b) ampliación en la que se observan las gotas fundidas.

Estas típicas estructuras venosas descritas para el estado amorfo, también se observan en las probetas cristalizadas (se remite a la Fig.4.4.x (c)), indicando que el mecanismo de deformación es gobernado por la matriz amorfa y no por los nanocristales. No obstante, el tamaño de las celdillas que aquí se miden es menor

que en el caso amorfo y no están homogéneamente repartidas sobre la superficie de ruptura. Presentan una dimensión de entre 10 hasta 20 μm , para una probeta con un 15 % de fracción cristalizada y de !!!! para un 40 % de cristalización. Entre estas regiones venosas se identifican otras zonas donde parece que entre las dos mitades de la probeta se hubiese desgarrado el material.

Esta característica de inhomogeneidad de la superficie de rotura fue comprobada por Inoue [72]. Algunos grupos de investigación describen procesos de involución de la mezcla en los vídrios metálicos y separaciones de fase sin cristalización a partir del recocido de las probetas de materiales, entre los que no se encuentra las composiciones que aquí se estudia [35, 73, 74]. No obstante, si en las aleaciones que aquí se estudian se produce una separación de fases, podría ser esta explicación apropiada para la distribución inhomogénea de las venas.

En el caso de las probetas que presentan fractura frágil, con un 100 % de nanocristales, el comportamiento a deformación es gobernado por las fases intermetálicas precipitadas, conduciendo a la eliminación de la ductilidad de la matriz amorfa. No se muestra una imagen de microscopía electrónica REM de la superficie de fractura, al quedar completamente destruida la probeta tras el ensayo de compresión.

La formación de estas curiosas estructuras fue explicada por Spaepen [31] como un aumento de volumen libre y con ello la caída de la viscosidad en la banda transversal (ver capítulo 2.4). Este mismo autor realizó en 1975 un estudio sobre la generación de estas formas así como de la dependencia entre la tensión de rotura y la morfología que aparece en este punto. En ese trabajo se compara la banda de deslizamiento con un fluido de baja viscosidad, el cual se encuentra entre dos placas paralelas que deslizan entre sí. Se deriva una ecuación para el cálculo del tamaño de las celdillas en función del volumen, viscosidad y densidad del fluido que se emplea y de la tensión de rotura. Existe una buena coincidencia al contrastar los datos experimentales obtenidos con los tamaños estimados por el modelo descrito. Este artificio no contempla en cualquier caso una posible elevación de la temperatura en la banda.

Los trabajos de otros grupos [62, 69, 70] muestran que la disminución de la viscosidad en la región de deslizamiento no se provoca por un calentamiento adiabático. Los experimentos registran solo un calentamiento de 10 a 100 K durante el ensayo de deformación, que no es un suficiente para fundir el material.

Tras el establecimiento de la deformación inhomogénea fue observado por Bruck [62] en la banda de deslizamiento una elevación de temperatura de 500 K. Este descubrimiento sería una buena base para justificar la formación de gotas de material fundido en la superficie de fractura. Wright [70] relata que esta subida de la temperatura hasta los valores de fundición del material, sólo se puede conseguir durante el proceso de fractura a través de una liberación brusca de la energía elástica almacenada.

En base a los discernimientos previamente enumerados, puede ser descrito el procedimiento de deformación inhomogénea en dos pasos. En la primera etapa se ocasiona una disminución de la viscosidad por el aumento del volumen libre en la banda de deslizamiento. Un pequeño calentamiento adiabático es contemplado de entre 10 a 100 K. Durante un segundo proceso, previo a la fractura del material, es la energía elástica almacenada suficiente como para provocar una cesión repentina de ésta con el fallo de la probeta. Esta liberación de energía se traduce en un calentamiento adiabático que provoca el fundido en la superficie de fractura en forma de pequeñas gotas.

Para comprobar si el efecto de éste calentamiento actuaba de algún modo en la composición de la superficie de fractura, se realizaron medidas calorimétricas con una porción de material tomada en la zona de fallo de la probeta ya ensayada y por comparación, otra muestra del extremo opuesto al de la fractura, es decir, del lado que permanece en contacto durante el ensayo con las placas del banco de compresión. Ninguna diferencia fue apreciada durante el calentamiento continuo a 40 K/min en el DSC, sobre probetas tanto amorfas como parcialmente cristalizadas de los dos vídrios metálicos investigados.

4.6 Medidas de viscosidad

La viscosidad de los dos vídrios metálicos fué estudiada con ayuda de un analizador termomecánico (TMA) modelo Perkin DMA-7, para una velocidad de calentamiento de 20 K/min, suficientemente lenta como para poder asegurar que la acción de la carga aplicada es efectiva. Obtenida la curva que describe la variación de la altura de la muestra con la temperatura y tras algunas operaciones

matemáticas, se aplica para el cálculo de la viscosidad la ecuación descrita en el capítulo 3.4.2 (Ec.3.7) y que a continuación se adjunta:

$$m = \frac{F \cdot h}{3 \cdot A_o \cdot dh/dt} \quad (\text{Ec.3.7})$$

El resultado más interesante que dá sentido a este experimento se reduce a la variación de la fluencia en la región de líquido subenfriado de los dos vidrios metálicos sobre los que se ha venido investigando en el transcurso del proyecto. Por éste motivo, sólo se expone la viscosidad en un marco de temperaturas de 350° C hasta 500° C (ver Fig.4.5.1), margen donde como se comprobó con medidas calorimétricas, se encuentra la transición y región vítrea. Cuando se alcanza la mencionada temperatura de transición vítrea, la muestra se comporta como un líquido subenfriado, disminuyendo su viscosidad al aumentar la temperatura. Al comenzar la cristalización, se pierden las cualidades del fluido y se produce un súbito aumento en la viscosidad. Los dos vidrios manifiestan el mismo comportamiento. El punto de mínima viscosidad, corresponde con la temperatura de comienzo de la cristalización T_x definida al describir el análisis dinámico en el DSC. Debido a que la velocidad de calentamiento aquí empleada es menor a la que se ha venido empleando en los registros calorimétricos, de 40 K/min, no coinciden los valores observados de T_x para ambas técnicas. La razón estriba en los procesos de difusión de volumen libre que tienen lugar cuando la velocidad de calentamiento es lenta, produciendo un reordenamiento atómico. En esta situación se alcanza antes la temperatura de transición e igualmente la posterior cristalización. Por tanto, son congruentes los datos obtenidos en este análisis con los de las medidas calorimétricas, obteniéndose para $T_x = 433^\circ \text{C}$ una viscosidad mínima de $1 \cdot 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ para la aleación con Ti; en torno a una temperatura de 471°C para el vidrio con Nb, se reduce la viscosidad a $6 \cdot 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (valores mínimos de viscosidad indicados con flechas en la Fig.4.5.1). A una velocidad de calentamiento de 40 K/min durante un análisis dinámico en el DSC, se obtuvo 444°C y 496°C respectivamente para la temperatura de cristalización.

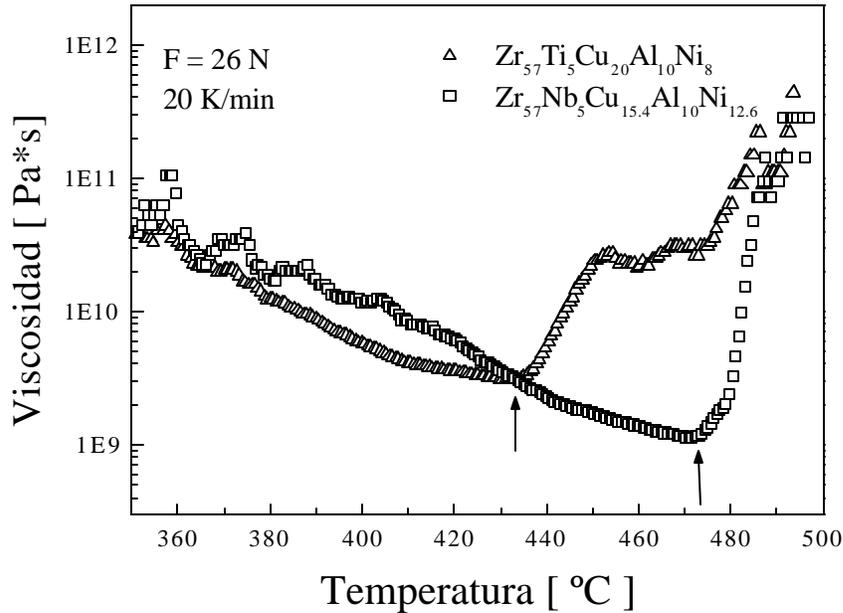


Fig.4.5.1: Medidas de viscosidad sobre probetas en estado amorfo para los vidrios metálicos $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$, señalado con triángulo, y $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$ representado con círculo. Las flechas indican el punto de viscosidad mínima.

Como se ha venido repitiendo en cada una de las técnicas empleadas para la caracterización de las aleaciones, aquí también se investiga la variación de la viscosidad con distintos volúmenes de nanocristales, pero sólo para el vidrio con Ti. Los ensayos sobre muestras parcialmente cristalizadas mantienen el mismo comportamiento durante el ensayo de viscosidad que el ya descrito para muestras amorfas. Se adjunta la Fig.4.5.2, donde se representan los resultados obtenidos. Se observa un aumento del valor mínimo de la viscosidad así como una reducción de la temperatura a la que ésta se alcanza, para un mayor volumen de la matriz amorfa transformada. Como anteriormente se ha comentado, este valor mínimo de la viscosidad coincide con la temperatura final de la región vítrea y el comienzo de la cristalización, es decir T_x , por lo que se puede deducir una disminución de la temperatura de cristalización con el aumento del número de nanocristales, conclusión que respalda la suposición hecha al final del capítulo 4.3 sobre la cristalización primaria en la matriz amorfa durante el recocido.

Se debe destacar una coincidencia en el valor de la viscosidad para todas las curvas en torno a la misma temperatura, 452°C , a la que sigue posteriormente una

nueva caída de la viscosidad hasta alcanzar un mínimo, aumentando seguidamente con la subida continua de la temperatura (indicado en la Fig.4.5.2 con una flecha). Como se indicó al principio de este capítulo, este proceso se identifica como una transición vítrea que termina con una cristalización, propio de los vidrios metálicos. Ya se discutió en el apartado 4.1, tras realizar un calentamiento continuo de una muestra de éste vidrio metálico con DSC, (ver Fig.4.2(a)), la presencia de una segunda reacción exotérmica cuyo origen se trató de aclarar con XRD y TEM. Es éste mismo pico de cristalización el que se observa en el ensayo de TAM, constatándose por tanto la cristalización de una segunda fase amorfa. En este sentido, se entiende por una segunda fase amorfa, la matriz amorfa remanente tras la primera cristalización, cuya composición habrá cambiado al enriquecerse o ceder determinados elementos que participan en la primera reacción exotérmica en procesos de nucleación y crecimiento de grano.

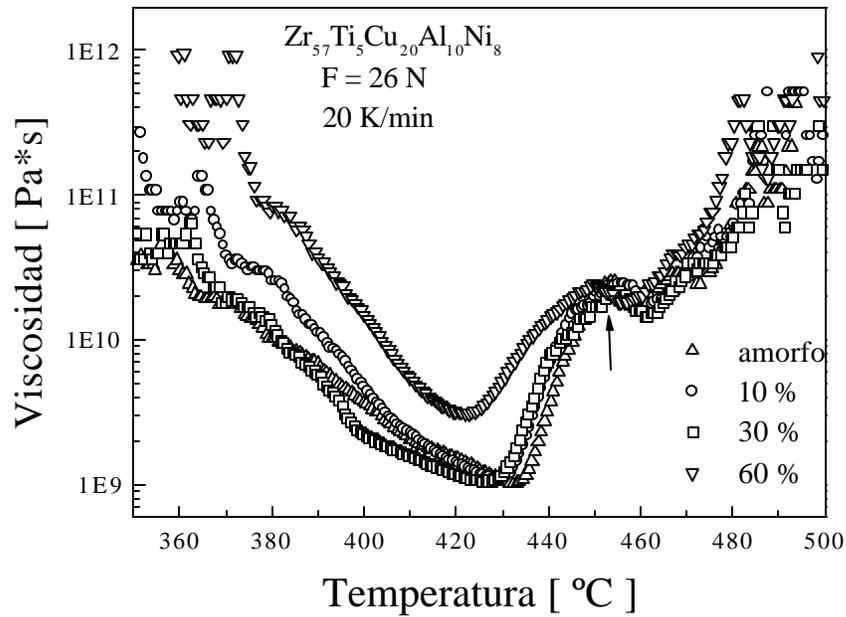


Fig.4.5.1 : Comparación de la variación de viscosidad en función de la temperatura en probetas con distinta fracción cristalina de la aleación $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$, para una velocidad de calentamiento constante 20 K/min y carga constante de 26N.

El efecto de la precipitación de segundas fases en la matriz amorfa, nanocristales en el caso que nos ocupa, sobre la viscosidad del vidrio metálico será discutido haciendo referencia a la ecuación de Einstein, introducida en el capítulo

3.4.2, y que modela el comportamiento a fluencia de ciertos materiales con partículas distribuidas. Se expone a continuación su expresión:

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}_o \cdot (1 + 2.5 \cdot V_f) \quad (\text{Ec.4.1})$$

donde se define \mathbf{h}_o como la viscosidad del líquido en el que la fracción en volumen V_f de partículas es nula. Ya que en el procedimiento de esta modelación se toma como viscosidad de referencia la que presenta la muestra amorfa ensayada, se normalizarán los valores de la viscosidad con respecto a este valor, hablándose de una viscosidad normalizada \mathbf{h}_{nor} .

$$\mathbf{h}_{nor} = \mathbf{h} / \mathbf{h}_o = (1 + 2.5 \cdot V_f) \quad (\text{Ec.4.2})$$

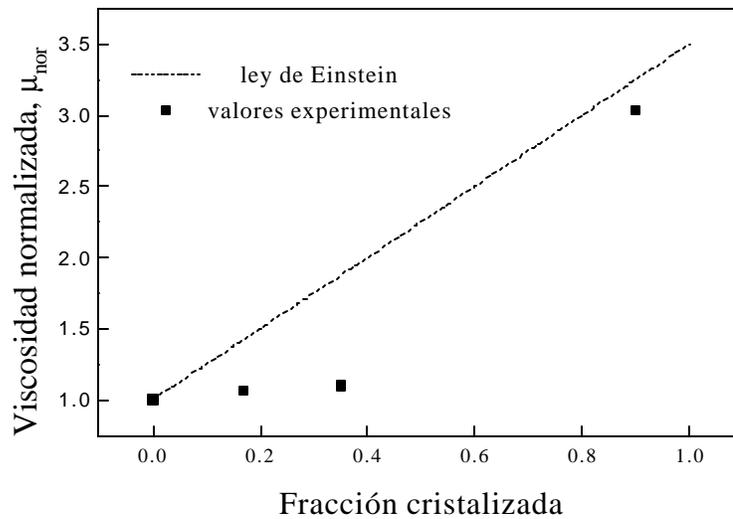


Fig.4.3: Dependencia del valor mínimo de la viscosidad con el contenido de nanocristales en la muestra, en valores experimentales (indicados con cuadrados) y atendiendo al modelo teórico de Einstein, representado en línea discontinua.

Con la gama de fracciones en volumen de nanocristales estudiados, no es posible asegurar una concordancia entre la ecuación de Einstein y los valores de mínima viscosidad para la aleación aquí estudiada. Son necesarios un mayor número de ensayos en estudios futuros para analizar por completo este modelo.