

Capítulo 3

Técnicas Experimentales

En este capítulo se describe brevemente tanto el método de producción del material, como las técnicas experimentales usadas en la caracterización de éste. Para caracterizar la estructura y la composición de las muestras se empleó difracción de rayos X (*XRD*), así como microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) y de barrido (*SEM*). La estabilidad térmica de las muestras se estudia mediante calorimetría de barrido diferencial (*DSC*) y con medidas de viscosidad, usando (*TMA*). Las propiedades mecánicas fueron obtenidas por ensayos de compresión con deformación constante.

3.1 Obtención de la prealeación y producción de probetas

3.1.1 La prealeación de partida

Para la investigación de este trabajo se han elegido las aleaciones $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ y $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}$, sobre las que existen informes publicados por Inoue desde 1993 y 1995 respectivamente[55]. Para producir la prealeación se parte de los metales en estado puro, Zr, Cu, Al, Ni y Ti ó Nb según

el caso, sometiéndolos previamente a un decapado con ácido para eliminar las impurezas y las capas de óxido. Las cantidades necesarias de los elementos de partida hasta completar 50 g, se funden en un horno de fusión por arco, bajo atmósfera protectora de Ar y limpieza de la atmósfera con un getter de Zr, en forma de botones sobre una base refrigerada de cobre. Con el fin de obtener la homogeneización de la prealeación, los botones fueron fundidos varias veces, comprobándose posteriormente mediante análisis químico (sólo en el caso de la aleación con Ti), que la composición de la mezcla no discrepaba en demasía de la calculada teóricamente, como se observa en la tabla 3.1.

Metal puro	Zr ₁₅₇ Ti ₅ Cu ₂₀ Al ₁₀ Ni ₈		Zr ₁₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Al ₁₀ Ni _{12.6}	Solución ácida decapante, % vol.
	%m, teórico	%m, analítico	%m, teórico	
Zr	69.80	70.22	67,95	5 HNO ₃ , 0,5 HF, 5 H ₂ O
Ti	3.22	3.00	-	1 HF, 1HNO ₃
Cu	17.05	16.86	12,79	30% HCl
				1 HNO ₃ , 1 CH ₃ COOH, 1 H ₃ PO ₄
Al	3.62	3.64	3,52	1 HF, 1HNO ₃
Ni	6.31	6.28	9,67	75 CH ₃ COOH, 25 HNO ₃ , 1,5 HF
Nb	-	-	6,07	5 HNO ₃ , 0,5 HF, 5 H ₂ O

Tabla 3.1: Composición en % masa de las aleaciones estudiadas, junto a la solución ácida empleada en la limpieza de los metales puros

3.1.2 Producción de probetas

Al pertenecer estas aleaciones a las ya descritas en la introducción, referidas como vidrios metálicos masivos debido a la facilidad de amorfización por la amplia región que presentan de líquido subenfriado (ΔT_x desde 60 K para la aleación con Ti hasta 70 K para el Nb), es posible obtener por inyección del material fundido en una coquilla de cobre refrigerada por agua, bajo una atmósfera de Ar, probetas en forma de barras cilíndricas con un diámetro de 3 mm y una longitud de 50 mm. En el proceso de fundición fue utilizado un equipo para

laminado por rotación modificado especialmente para este proceso, de la firma Bühler, del que se muestra una fotografía (Fig. 3.1) a continuación.

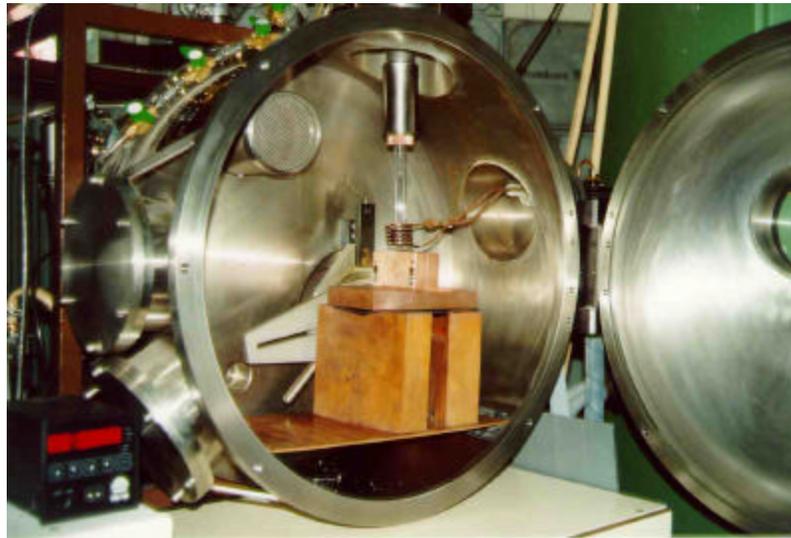


Fig. 3.1: Instalación del equipo para laminado por rotación de la firma Bühler, tras ser modificado.

En esta instalación es posible realizar un vacío de 10^{-5} mbar. Debido a la influencia del oxígeno sobre la calidad de las probetas [56] y con el fin de disminuir en todo lo posible la presión parcial de éste en la cámara, cuando se tiene montado todo el sistema con la aleación, se evacua el recipiente dos veces con una limpieza de Ar intercalada. El material, pequeños trozos tomados de la prealeación con un peso total en torno a los 4.5 g, se dispone en una tobera o crisol de grafito, provisto en el extremo inferior de un agujero de 1 mm de diámetro. La fusión del material se consigue por inducción con una resistencia térmica, midiéndose la temperatura de la prealeación con la ayuda de un pirómetro situado en la parte superior de la tobera. La tobera se encuentra conectada por medio de una bomba con un recipiente a presión relleno de Ar. Para temperaturas entre 1150 y 1200° C (aproximadamente 300° C sobre T_f), la fundición es inyectada con una sobrepresión de argón de 300 mbar desde la tobera hasta la coquilla de cobre. Bajo estas condiciones, debido a la alta capacidad calorífica del cobre, se produce una rápida evacuación del calor en el molde que proporciona a la probeta la velocidad de enfriamiento suficiente para alcanzar la estructura amorfa con las dimensiones especificadas. Se añade un esquema de la probeta (Fig. 3.2), donde se especifica

qué secciones de la misma son utilizables en la práctica. Existe una evolución estructural desde la base de la probeta, hasta la cabeza de ésta (parte más a la derecha del dibujo, donde la probeta cambia de diámetro y última zona en enfriarse), dejando de ser completamente amorfa [57], por lo que se limita el empleo de material hasta aproximadamente la mitad de la barra. Lo que en la Fig. 3.2 aparece indicado como 1, 8, 15 y 22 se corresponde con discos de aproximadamente 1 mm de altura y su posición a lo largo de la barra, si bien ésta nomenclatura es sólo orientativa, ya que se produce una pérdida de material de 0.3 mm en cada corte efectuado con una cortadora de alambre. Estos discos se emplearán en la caracterización de la fundición obtenida, como más adelante se especifica. D1, D2 y D3 hacen referencia a pequeños cilindros de 6 mm que harán las veces de probetas para los ensayos de compresión, que se detallará en este mismo capítulo en el apartado 3.4.1.

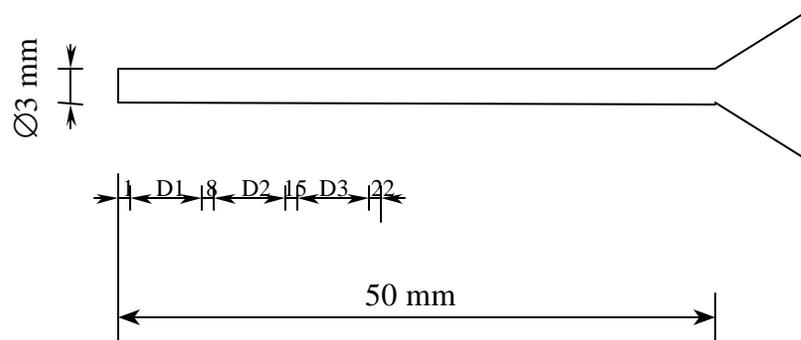


Fig.3.2: Esquema de una probeta tipo, obtenida por fundición en molde de cobre. Se indica las secciones que son utilizables en la práctica.

3.2 Caracterización estructural

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X permite la comprobación del carácter amorfo de las muestras originales (*as-quenched*), sin ningún tratamiento térmico, así como la aparición de las distintas fases cristalizadas tras un recocido.

Los experimentos de rayos facilitan un registro con una determinada distribución de picos y a partir del análisis de la posición de dichos picos, se identifican las fases cristalinas de la muestra estudiada. Se denomina difracción de rayos X al reflejo de la radiación de rayos X en los planos atómicos de un sólido cristalino así como a las posteriores interferencias. Los planos de la red están separados entre sí una distancia constante d a lo largo de toda la red cristalina (véase Fig. 3.3). Se produce una interferencia constructiva entre los rayos reflejados por planos paralelos, cuando los rayos siguen en fase tras ser reflejados, para lo cual la diferencia de distancia recorrida debe ser igual a un número entero de n veces su longitud de onda λ . Esta relación queda recogida en la ecuación de Bragg:

$$2d_{hkl} \operatorname{sen} \mathbf{q} = n\lambda \quad (\text{Ec. 3.1})$$

La ley de Bragg sólo se cumple para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Se intuye, por tanto, que sólo para determinados valores de \mathbf{q} se satisface dicha condición de interferencia, siendo en estos puntos donde se puede registrar un aumento de la intensidad en la señal medida de los rayos X. De la distribución de intensidades medidas para distintos ángulos se puede calcular la separación entre planos d , pudiéndose identificar de este modo las distintas fases que constituyen un material.

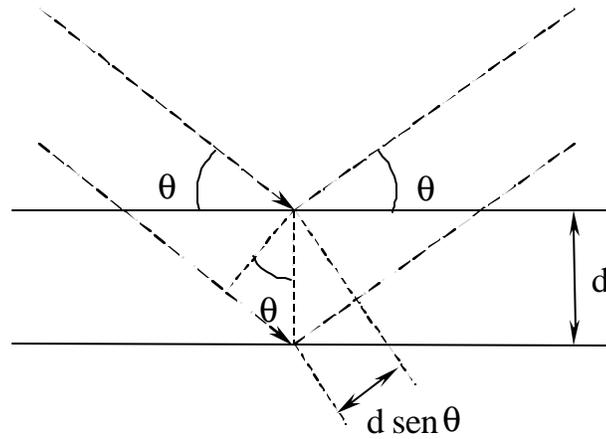


Fig. 3.3: Derivación de la condición de reflexión de Bragg: $2d \sin \mathbf{q} = n\lambda$

Los difractogramas se obtuvieron en el modo de barrido por pasos en un intervalo de $2\mathbf{q}$ entre 30° y 80° , con una anchura de paso de $0.05 (2\mathbf{q})$ y 15 segundos por paso. Para las medidas fue empleado un difractor Philips,

modelo PW 1050, con radiación $\text{Co K}\alpha$ (longitud de onda $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) con geometría de Bragg-Brentano. En esta geometría se fija la fuente de rayos, la muestra gira en torno a un eje de su superficie y el detector rota en el mismo eje de manera que para un ángulo θ girado por la muestra, el detector gira un ángulo 2θ . Se controla con este modo de funcionamiento solamente la estructura de la superficie de medida [58]. Un esquema simplificado de este procedimiento de medida se expone en la Fig. 3.4.

En general, los materiales cristalinos con ordenamiento atómico periódico arrojan un agudo reflejo discreto de gran intensidad, que se hace más ancho con la disminución del tamaño de grano. Todo lo contrario se observa en aleaciones amorfas, caracterizadas por un amplio halo con un máximo difuso de intensidad relativamente baja, ya que presentan orden de corto alcance.

Este aspecto planteó una problemática al principio del trabajo. Las muestras amorfas tomadas de las probetas, de aproximadamente 0.7 mm de altura, cuentan con un área de 8 mm^2 , y pese a los primeros intentos de permanecer midiendo durante 40 segundos por paso, esta superficie resultó insuficiente para ser recogida su reflejo por el difractómetro, que barre un área de 100 mm^2 . Para dar solución a lo anterior, se dispusieron en el portamuestras un total de hasta 3 pequeños discos pegados con resina, aumentando así la superficie de difracción. Para las muestras que habían sido sometidas a tratamientos térmicos, al contar éstas con fases cristalinas que provocan mayor intensidad, fue suficiente con un solo disco para comprobar las fases precipitadas. Previamente, se realizó un agujero en el portamuestras de 3.1 mm de diámetro con el fin de asegurar la concetricidad de la muestra con éste.

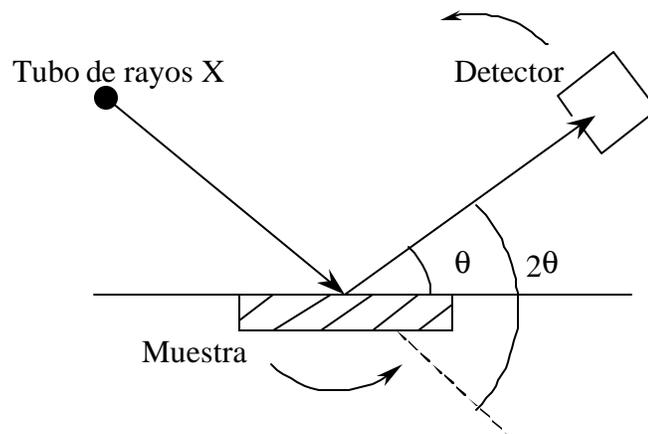


Fig.3.4: Descripción de las rotaciones de muestra y detector en el procedimiento de Bragg-Brentano.

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) y de barrido (*SEM*)

Debido al carácter casi anecdótico con que estas técnicas de análisis aparecen durante el trabajo, sólo se describirán someramente.

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) fueron realizados con un equipo JEOL 2000 FX, empleándose una tensión de aceleración de 200 kV, en modo de imagen de campo claro. Se empleó para estudiar tras la cristalización la microestructura de la aleación con un 5% at. de Ti.

Para los estudios mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM*) fue utilizado un equipo JEOL (JSM 6400), trabajando con electrones secundarios (modo *SE*) . Fueron analizadas con esta técnica las superficies de fractura de las probetas sometidas al ensayo de compresión.

3.3 Análisis mediante calorimetría diferencial (*DSC*)

Como en el transcurso de esta disertación se pondrá de manifiesto, el análisis mediante calorimetría diferencial ha jugado una baza muy importante tanto en la caracterización del material como en los posteriores tratamientos térmicos realizados. Es por esto que se realiza una introducción más profunda sobre la calorimetría que sobre cualquier otra técnica empleada.

La calorimetría de barrido diferencial (*DSC*) es una técnica que permite medir directamente los cambios de entalpía producidos en la muestra durante el transcurso de un tratamiento térmico. Un calorímetro de barrido diferencial registra la diferencia entre el cambio de entalpía que tiene lugar en la muestra y en un material inerte de referencia cuando ambos son sometidos a un mismo tratamiento térmico. La referencia y la muestra se calientan mediante elementos calefactores independientes y el sistema consta de dos controles distintos. Uno de

ellos controla la temperatura promedio, de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia aumenten a una velocidad, $dT / dt = \mathbf{b}$ predeterminada que es registrada; el segundo control tiene como función asegurar la modificación de la potencia de entrada si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en el material) con el fin de anular esta diferencia. Esto es lo que se conoce como principio de balance nulo de temperatura. De este modo, la temperatura de los dos portamuestras, se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora, siendo la señal producida , proporcional a la diferencia de potencia de entrada a la muestra y a la referencia, $dQ / dt = \Delta \mathbf{j}$. A partir de la diferencia de flujo de calor medida, se pueden obtener para la caracterización térmica importantes funciones termodinámicas, como son el calor específico C_p y la diferencia de entalpía ΔH . Particularizando el primer principio de la termodinámica para un proceso con intercambio de calor y de trabajo volumétrico:

$$dU = dQ - p dV \quad (\text{Ec. 3.2})$$

y sustituyendo en esta ecuación la derivada de la ecuación de la entalpía $H = U + pV$ para un proceso a presión constante, se obtiene la igualdad:

$$dH = dQ \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Dado que la entalpía es una magnitud de estado, se puede expresar su evolución temporal como:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \Delta \mathbf{j} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

de donde, atendiendo a la definición de $C_p = (dH / dT) \Big|_{p=cte}$, y con $T = T_0 + \mathbf{b} \cdot t$, se desprende:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \Delta \mathbf{j} dt = \int_{t_1}^{t_2} c_p dt \quad (\text{Ec. 3.5})$$

siendo c_p el calor específico por unidad de masa m :

$$c_p = \frac{\Delta \mathbf{j}}{\mathbf{b} \cdot m} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Como se comprueba a partir de esta derivación, a través de la potencia calorífica Δj suministrada por el DSC y conocida la masa de la muestra m , es posible calcular c_p y a partir de la integración de éste, la entalpía ΔH .

Las experiencias de calorimetría se realizaron en un calorímetro DSC 7 de la firma Perkin-Elmer, con compensación de potencia. Las medidas se realizaron bajo atmósfera de Ar, para evitar la oxidación excesiva de la muestra y se emplearon portamuestras de Al, ya que todas las reacciones de las aleaciones estudiadas se producían por debajo de 600 °C.

Se llevaron a cabo dos formas distintas de experimentos, así como combinaciones de ambos: registro en régimen dinámico y medidas isotérmicas.

1. En el registro en régimen dinámico, la muestra es calentada desde temperatura ambiente hasta 600 °C, empleando siempre un valor de $b = 40$ K/min, alcanzándose la cristalización completa para las dos aleaciones con las que se trabaja. Para obtener una medida más precisa, se utiliza como línea de base para la muestra amorfa la curva de flujo de calor de la muestra cristalina, para lo cual se enfría de nuevo la muestra ya cristalizada hasta la temperatura de partida y se vuelve a elevar a 600 °C con la misma velocidad de calentamiento. Este procedimiento es razonable, ya que al presentar la aleación por debajo de la temperatura de transición vítrea el mismo valor de c_p , (y por consiguiente la misma curva de flujo de calor) tanto para el estado amorfo como cristalino, la sustracción de las curvas obtenidas, además de eliminar los posibles ruidos asociados al equipo y a la propia ejecución del ensayo, nos facilita directamente el calor específico relativo de las transformaciones acaecidas en el amorfo respecto al estado cristalino. Será en esta curva resultante donde se determinen la temperatura de transición vítrea T_g , a la que evoluciona el amorfo desde sólido hasta líquido subenfriado en una transformación endotérmica, cuyo campo de temperatura se encuentra limitado por la aparición de un nuevo pico exotérmico muy escarpado, que pone de manifiesto la reacción de cristalización a la denominada temperatura de cristalización T_x . Se puede definir por tanto la zona de líquido subenfriado como la diferencia entre estos dos límites de temperatura, resultando $\Delta T_x = T_x - T_g$. Gráficamente se obtiene T_g como el punto de corte de la tangente a la horizontal (o zona

donde no ha ocurrido transformación alguna), con la tangente en el punto de inflexión del flanco ascendente de la región endotérmica. Por otra parte, T_x será la intersección de la base del pico de cristalización con la tangente al flanco izquierdo de dicho pico. El área perteneciente al pico exotérmico será la entalpía de cristalización ΔH_x .

Una imagen que aclare todos estos conceptos geométricos se suministra en la Fig. 3.5.

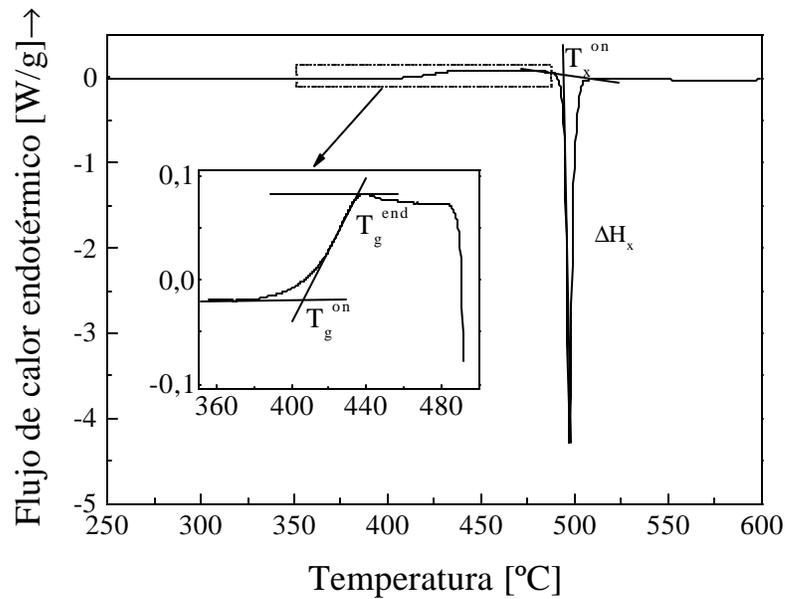


Fig.3.5: Curva dinámica de DSC típica para un vidrio metálico. Cálculo de los parámetros térmicos característicos: rango de la transición vítrea (T_g^{on}, T_g^{end}), temperatura de cristalización T_x y la entalpía de cristalización asociada ΔH_x .

2. En el segundo tipo de registro nombrado, el isotérmico, la información se refiere a la evolución temporal de la muestra (Fig. 3.6), permitiendo determinar el tiempo de incubación y la duración del proceso a la temperatura seleccionada, así como el cambio entálpico. Esta variación de entalpía estará relacionada con la fracción de volumen de la muestra transformada, que permite acceder a los parámetros característicos de la cinética de transformación isotérmica, como ya se adelantó en el apartado 2.3, en torno a la ecuación de JMA (Ec. 2.1).

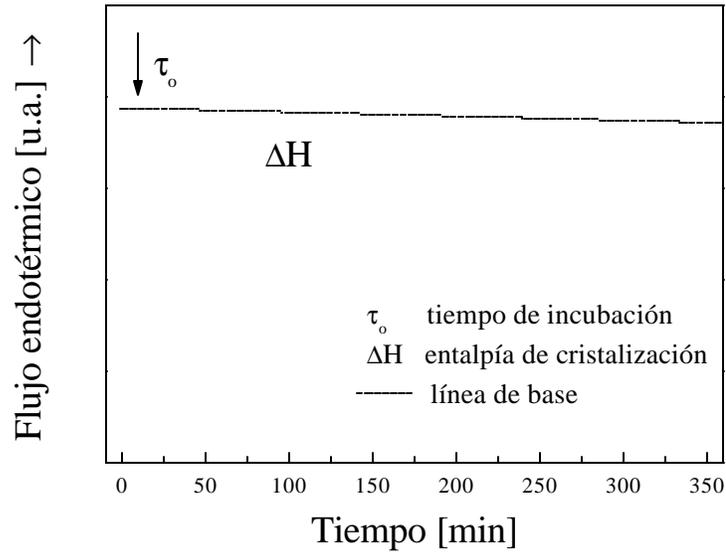


Fig.3.6: Análisis isotérmico en DSC, donde se aprecia el tiempo de incubación t_0 y la entalpía de cristalización ΔH para esa temperatura.

3.4 Propiedades mecánicas

3.4.1 Ensayo de compresión

El estudio de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente fue llevado a cabo en forma de ensayo de compresión. Las probetas fueron seccionadas de la barra obtenida por fundición, de 3 mm de diámetro con una altura inicial de 6 mm, para posteriormente limarlas y pulirlas asegurando que las dos caras opuestas permanecieran completamente paralelas. La altura final de las probetas se encontraba en un rango entre 5.2 mm y 5.7 mm, cumpliéndose la relación altura-diámetro que indica la norma para ensayos de compresión $1 \leq h_o/d_o \leq 2$, exactamente $1,73 \leq h_o/d_o \leq 1,9$. Los ensayos fueron realizados con un banco de ensayo INSTRON Typ 8562 con control por deformación. La carga aplicada y el desplazamiento fueron grabados por un ordenador de manera continua con el tiempo. Para corregir los datos medidos, se determinó la propia deformación de la

máquina con ayuda de una probeta de metal duro de dimensiones aproximadas a las de las probetas amorfas. A través de la correlación obtenida, y considerando la geometría de la muestra, es posible calcular a partir de los datos medidos el diagrama tensión-deformación de cada probeta. Se usan las ecuaciones de compresión uniaxial bajo el supuesto de deformación homogénea, es decir, se mantiene la forma y el volumen del cilindro, con lo cual se obtiene la tensión y deformación real. A continuación se exponen estas ecuaciones:

$$\mathbf{s} = F / A \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$\mathbf{e} = \Delta h_c / h_0 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$\mathbf{s} = E \cdot \mathbf{e} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde \mathbf{s} es la tensión resultante, F la fuerza aplicada y A el área instantánea del cilindro; para la ecuación (3.3) se define \mathbf{e} como la deformación en cada instante, siendo Δh_c la variación de altura correspondiente, corregida con la propia rigidez de la máquina, y h_0 la altura inicial de la probeta; por último, se incluye la Ley de Hooke como (Ec. 3.4), siendo E el módulo de Young.

3.4.2 Medidas de viscosidad

La viscosidad fue medida en un analizador termomecánico Modelo Perkin-Elmer DMA-7. En este ensayo se deposita la probeta sobre una placa de cuarzo y es presionada por un punzón también de cuarzo de diámetro 3 mm con una fuerza preseleccionada de 26 N. Este sistema es calentado a una velocidad de 20 K/min, recogiendo la variación de altura de la muestra en función de la temperatura. Mediante estos datos es posible medir la velocidad de deformación de la prueba $\dot{\mathbf{e}}$ y con ella la viscosidad \mathbf{m} . La preparación de las muestras perseguía que sus dos caras opuestas fuesen perfectamente planas y paralelas, para lo cual tras segar trozos de una altura aproximada de 800 mm , se redujo la altura de éstas h entre 500 mm y 700 mm por pulido. Ya que este montaje en principio es comparable a un pequeño ensayo de compresión uniaxial, serán las ecuaciones (Ec. 3.2) junto a la siguiente (Ec. 3.5), las que se utilicen como punto de partida:

$$\dot{\epsilon} = \frac{dh/dt}{h_0} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Con la definición de la viscosidad en el caso de carga uniaxial:

$$\mathbf{m} = \frac{\mathbf{S}}{3 \cdot \dot{\epsilon}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

y sustituyendo las expresiones (Ec. 3.2) y (Ec. 3.5), se obtiene:

$$\mathbf{m} = \frac{F \cdot h}{3 \cdot A_0 \cdot dh/dt} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

ecuación para el cálculo de la viscosidad (Ec. 3.7) en la que todas las variables que aparecen han sido previamente definidas.