



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES**

TESIS

**DISEÑO, SINTESIS Y CARACTERIZACION DE VIDRIOS
METALICOS EN VOLUMEN**

**Que para obtener el grado de Doctor en Metalurgia y
Ciencia de los Materiales**

PRESENTA

M. C. Carlos Ernesto Borja Soto

ASESORES

Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Morelia, Michoacán, enero de 2018

Dedicatoria

El presente proyecto es dedicado a mi familia, especialmente a mis padres, Verónica y Eduardo, por todo lo que me han enseñado. También a mis queridos familiares Paulina, Ralf y Noah a quienes les tengo gran cariño. Dedicado a todas las personas que me han compartido su tiempo y amistad conmigo, especialmente a las familias Soto, Vega y Silva, las cuales tuvieron a bien recibirme amablemente en su hogar durante las estancias de investigación que realicé en la Ciudad de México.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Jorge A. Verduzco, quien me ha obsequiado su amistad y por motivarme a iniciar mis estudios en el área de la Metalurgia y Ciencia de Materiales. También, le agradezco por aceptarme como alumno de posgrado al considerar mi participación en la realización del presente proyecto de investigación.

Agradezco al Dr. Ignacio A. Figueroa, por compartir generosamente su amistad y apoyo académico, también por su interés para la realización del presente proyecto de investigación. Agradezco su disposición y esfuerzo para asistir a las reuniones de trabajo mensuales, mismas que se llevaron a cabo en el centro histórico de la ciudad de Morelia y en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales.

Agradezco al Dr. G. Ángel Lara, por brindarme su amistad y las facilidades otorgadas, para llevar a cabo el trabajo experimental en el laboratorio de Materiales Metálicos Avanzados.

Agradezco al comité tutorial constituido por el Dr. Arnoldo Bedolla, Dr. José Lemus y Dr. Ricardo Morales, por sus observaciones al proyecto de tesis, las cuales han sido útiles para el mejoramiento del mismo.

Agradezco por el apoyo técnico recibido por parte de A. Tejeda-Cruz, C. Flores, J. M. García, F. García, R. Reyes, F. Silvar, C. Ramos, A. López V. y O. Novelo.

Agradezco al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por facilitar los recursos académicos y técnicos, para dar cumplimiento a los requisitos del programa de Doctorado en Metalurgia y Ciencia de Materiales.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, por aceptarme como alumno externo. También por el apoyo académico y técnico que me fue otorgado.

Agradezco a CONACYT, por el otorgamiento de la beca de estudios 232312 que me fue asignada, para dar cumplimiento a los estudios correspondientes al Programa de Doctorado en Metalurgia y Ciencia de Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Finalmente, agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT No. 101016, por el apoyo del equipo adquirido para llevar a cabo la etapa experimental.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	ix
GLOSARIO DE TÉRMINOS	xi
RESUMEN	xii
ASBTRACT	xv
JUSTIFICACIÓN	xvii
OBJETIVO	xviii
HIPÓTESIS	xix
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Vidrios metálicos	3
2.1.1 El concepto de vidrio	4
2.1.2 Diferencia entre sólidos cristalinos y vítreos	4
2.2 Habilidad de formación vítrea	5
2.2.1 Fundamentos teóricos de la formación vítrea	5
2.2.2 Termodinámica y cinética de formación vítrea	8
2.2.2.1 Estabilidad termodinámica	9
2.2.2.2 Cinética de la formación vítrea	11
2.2.3 Efecto de los elementos de aleación en la formación vítrea	16
2.2.4 Parámetros de habilidad de formación vítrea	17
2.2.4.1 Diámetro crítico	17
2.2.4.2 Parámetros de GFA basados en temperaturas de transformación	19
2.3 Vidrios metálicos en volumen	20
2.4 Modelos para el diseño vidrios metálicos	21

2.4.1 Criterio de eutéctico profundo	21
2.4.2 Índice de fragilidad	22
2.4.3 Modelos estructurales para la formación vítrea	24
2.4.3.1 Modelo de empaquetamiento eficiente de cúmulos y cálculos de composición química	33
2.4.3.1.1 Cálculo de composición química para los sistemas de aleación binario, ternario y cuaternario	35
2.4.3.1.2 Cálculo eficiencia de empaquetamiento para los sistemas de aleación binario, ternario y cuaternario	36
2.5 Propiedades mecánicas de los vidrios metálicos	41
2.5.1 Coeficiente de Poisson	42
2.5.2 Constantes elásticas y diagrama de Blackman	43
2.6 Técnicas experimentales	46
2.6.1 Técnicas experimentales para la obtención de vidrios metálicos	46
2.6.1.1 Técnica de la pistola	46
2.6.1.2 Hilado en estado líquido	47
2.6.2 Métodos de obtención de vidrios metálicos en volumen	47
2.6.2.1 Método de enfriamiento en agua	47
2.6.2.2 Método de colado a alta presión	49
2.6.2.3 Método de Colado en molde de cobre	50
2.6.2.4 Método de colado por succión	51
 CAPÍTULO III. EXPERIMENTACIÓN	 53
3.1 Diseño, obtención y caracterización de vidrios metálicos en volumen	53
3.2 Proceso para la obtención de vidrios metálicos en volumen	54
3.2.1 Cálculo y pesaje de la carga metálica	54
3.2.2 Proceso de fundición para la obtención de lingotes metálicos	54

3.3 Caracterización de vidrios metálicos en volumen	59
3.3.1 Preparación de muestras	69
3.3.2 Caracterización estructural	60
3.3.3 Caracterización microestructural	61
3.3.4 Caracterización mecánica	62
3.3.4.1 Ensayo de microdureza	63
3.3.4.2 Ensayo mecánico a la compresión	64
3.3.5 Caracterización de propiedades térmicas	65

CAPÍTULO IV. PREDICCIONES DE COMPOSICIÓN, PROPIEDADES ELÁSTICAS Y EFICIENCIA DE EMPAQUETAMIENTO PARA VIDRIOS METÁLICOS EN VOLUMEN EN SISTEMAS BINARIOS, TERNARIOS Y CUATERNARIOS

4.1 Introducción	67
4.2 Procedimiento experimental	67
4.3 Resultados y discusión	68
4.3.1 Composición química	68
4.3.2 Propiedades elásticas	64
4.3.3 Resultados experimentales	69
4.4 Conclusiones	81

CAPÍTULO V. HABILIDAD DE FORMACIÓN VÍTREA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL VIDRIO METÁLICO EN VOLUMEN $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$

5.1 Introducción	83
5.2 Procedimiento experimental	84
5.2.1 Cálculos teóricos y procedimiento experimental	84
5.2.1.1 Cálculos teóricos de composición química	84
5.2.1.2 Cálculos de eficiencia de empaquetamiento	84
5.2.1.3 Cálculo del índice de fragilidad	85

5.2.1.4 Procedimiento experimental	85
5.3 Resultados y discusión	86
5.3.1 Formación vítrea	86
5.3.2 Propiedades mecánicas	92
5.4 Conclusiones	93
CAPÍTULO VI. FORMACIÓN VÍTREA, PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE ALGUNOS VIDRIOS METÁLICOS EN VOLUMEN ZrCuAlNi	
6.1 Introducción	94
6.2 Procedimiento experimental	94
6.3 Resultados y discusión	95
6.3.1 Habilidad de formación vítrea	95
6.3.2 Propiedades mecánicas	102
6.3.3 Fractura	105
6.4 Conclusiones	108
CONCLUSIONES GENERALES	110
RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO	111
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXO	120

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 2.1 Variación del volumen específico de una aleación en estado líquido al solidificarse [7].

Figura 2.2 Variación de calor específico respecto a la temperatura [7].

Figura 2.3 Variación de la viscosidad respecto a la temperatura [7].

Figura 2.4 Diagrama $T-T-T$ [7].

Figura 2.5 Efecto de número de elementos de aleación respecto la velocidad crítica de enfriamiento [7].

Figura 2.6 Variación de diámetro crítico como función del ángulo, Θ , de la cavidad cónica del molde, para una aleación $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ [27].

Figura 2.7 Variación en D_c , como función de la temperatura de eyección de la aleación fundida $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$, la cual fue colada en un molde de cobre [27].

Figura 2.8 Tipos de eutécticos [7].

Figura 2.9 Viscosidad de diferentes sustancias cuando T tiende a T_g [19].

Figura 2.10 Red bidimensional de un cristal del tipo A_2O_3 [9].

Figura 2.11 Red bidimensional de A_2O_3 en estado vítreo [9].

Figura 2.12 “Hoyos de Bernal”: a) Prismas trigonales tapados por tres mitades de octaedro, b) Anti-prismas arquimedianos tapados por dos mitades de octaedro, c) Dodecaedros tetragonales, d) Tetraedros, e) Octaedros. [11].

Figura 2.13 Ordenamiento atómico local en dos dimensiones [15].

Figura 2.14 Esfera A y esferas de coordinación. a) Tres, b) Cuatro y c) Cinco esferas en la primera capa de coordinación. En la parte inferior de cada cúmulo puede observarse la correspondiente teselación en la esfera A [3].

Figura 2.15 Representación bidimensional de una celda de cúmulos fcc. a) Plano 100 y b) Plano 110 [5].

Figura 2.16 Porción de la celda de cúmulos con estructura $\langle 12,10,9 \rangle_{fcc}$ [3].

Figura 2.17 Dirección de las componentes de esfuerzo [20].

Figura 2.18 Técnica Melt spinning [7].

Figura 2.19 Método de colado a alta presión [7].

Figura 2.20 Método de colado en molde de cobre [7].

Figura 2.21 Método de colado por succión [7].

CAPÍTULO III

Figura 3.1 Diagrama general del desarrollo experimental.

Figura 3.2 Equipos para la obtención de aleaciones. a) Horno eléctrico de arco, b) Sistema de vacío, c) Tanque con gas argón, d) Fuente de potencia del horno eléctrico, e) Cámara de atmósfera controlada y f) Indicador de vacío.

Figura 3.3 Etapas experimentales para la obtención de aleaciones metálicas. a) Carga metálica y lingote de titanio al centro de la platina, b) Fusión del lingote de titanio, c) - d) Material incandescente, e) Lingotes metálicos enfriados, f) Aleación colada en un molde de cavidad cilíndrica, mediante la técnica de colado por succión.

Figura 3.4 Lingotes en moldes de cobre. a) Lingote cónico de 1 mm de diámetro menor, 8 mm de diámetro mayor y 30 mm de longitud, b) Lingote cilíndrico de 2 mm de diámetro x 12 mm de largo y c) Moldes de cobre.

Figura 3.5 Efecto de la diferencia de presión sobre el proceso de colado de una aleación líquida. a) $P_{succión}$ insuficiente, b) $P_{succión}$ excesiva y c) $P_{succión}$ adecuada.

Figura 3.6 Aplicación de cortes a lingotes metálicos. a) Corte transversal y b) Corte longitudinal.

Figura 3.7 Difractómetro Siemens D5000, IIM – UNAM.

Figura 3.8 MEB con detector EDS JEOL D600, IIM – UNAM.

Figura 3.9 Microdurómetro HV Shimadzu HVM-G, IIM – UNAM.

Figura 3.10 Máquina universal para ensayos mecánicos, IIMM-UMSNH.

Figura 3.11 Equipo de ATD, TA Instruments SDT Q600, IIM - UNAM.

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 Diferencia de composición química de aleaciones binarias. a) Diferencia absoluta de la predicción de composición para veinte diferentes aleaciones binarias y b) Diferencia de la predicción de solventes para veinte diferentes aleaciones binarias.

Figura 4.2 Diferencia de composición química de aleaciones ternarias. a) Predicciones de composición de solventes para veinte diferentes aleaciones ternarias y b) Diferencia de solutos de mayor tamaño en aleaciones ternarias calculadas y reportadas.

Figura 4.3 Diferencia de composición química para aleaciones cuaternarias. a) Predicciones de composición de solventes para veinte diferentes aleaciones cuaternarias y b) Diferencia entre el soluto mayor, para aleaciones calculada y reportadas.

Figura 4.4 Valores de propiedades elásticas calculadas y reportadas, para varias aleaciones. a) Módulo elástico y b) Módulo de corte.

Figura 4.5 Diagrama de Blackman de veinte aleaciones calculadas.

Figura 4.6 Patrones *DRX* obtenidos experimentalmente.

Figura 4.7 Diagrama de Blackman de los vidrios metálicos en volumen obtenidos experimentalmente.

CAPÍTULO V

Figura 5.1 Lingotes obtenidos mediante la técnica de colado por succión.

Figura 5.2 Patrones de *DRX* para aleaciones de 3 mm de sección transversal del sistema Zr-Co-Al-Ag.

Figura 5.3 Patrones de *DRX* para aleaciones de 2 mm de sección transversal del sistema Zr-Co-Al-Ag.

Figura 5.4 Mapeo *EDX* de la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ *BMG* con 2 mm de sección transversal.

Figura 5.5 Análisis térmico del vidrio Zr-Co-Al-Ag con $D_c = 2$ mm, a la velocidad de calentamiento de 0.67 K s^{-1} . a) Flujo de calor vs Temperatura y b) Derivada de flujo de calor vs Temperatura.

Figura 5.6 Microestructura del lingote cónico del vidrio $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$.

Figura 5.7 Curva esfuerzo – deformación del vidrio metálico en volumen $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ con $D_c = 2$ mm.

CAPÍTULO VI

Figura 6.1 Patrones de *DRX* obtenidos de las secciones transversales de 3 mm de las aleaciones Zr-Ni-Al-Cu.

Figura 6.4 Patrones de *DRX* obtenidos de las secciones transversales de 4 mm de las aleaciones Zr-Ni-Al-Cu estudiadas.

Figura 6.5 Microestructura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$. a) Ausencia de fases cristalinas b) Homogeneidad química.

Figura 6.6 Análisis calorimétrico de la aleación $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

Figura 6.7 Análisis calorimétrico de la aleación $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$.

Figura 6.8 Diagrama de Blackman y relación de Poisson, ν : $Zr_{53.13}Al_{11.72}Ni_{23.44}Cu_{11.72}$ (0.3424), $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ (0.3368), $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ (0.3367), $Zr_{53.13}Al_{23.44}Ni_{11.72}Cu_{11.72}$ (0.3359), $Zr_{52.23}Al_{23.88}Ni_{11.94}Cu_{11.94}$ (0.3358) y $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{21.24}Cu_{10.7}$ (0.3317).

Figura 6.9 Curvas esfuerzo – deformación de los vidrios $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$.

Figura 6.10 Ángulo de fractura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

Figura 6.11 Plano de corte del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

Figura 6.12 Vista transversal del plano de corte del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

Figura 6.13 Patrones característicos en la superficie de fractura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

Figura 6.14 Patrón tipo venas en la superficie de fractura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

Figura 6.14 Chispas incandescentes producidas al obtenerse la fractura en el ensayo mecánico de compresión.

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO II

Tabla 2.1. Tipos de óxidos

Tabla 2.2 Valores calculados de la fuerza de enlace en formadores de vidrio [10].

Tabla 2.3 Valores calculados de la fuerza de enlace en formadores de vidrio intermedios [10].

Tabla 2.4 Valores calculados de la fuerza de enlace en modificadores de vidrio [10].

CAPÍTULO IV

Tabla 4.1 Composiciones de aleaciones reportadas y calculadas, para sistemas de aleación binarios [47-60].

Tabla 4.2. Composiciones de aleaciones calculadas y reportadas, para sistemas de aleación ternarios [61-80].

Tabla 4.3. Composiciones de aleaciones calculadas y reportadas, para sistemas de aleación cuaternarios [63,64,67,69,81-87].

Tabla 4.4 Módulo de corte predicho y reportado, para varias aleaciones; aleaciones 1 - 12 [6] y 13 - 20 [88].

Tabla 4.5 Módulo de elasticidad predicho y reportado, para varias aleaciones; aleaciones 1 – 12 [6] y 13 – 20 [88].

Tabla 4.6. Relaciones de Poisson para diferentes aleaciones [6] y sus respectivas relaciones de constantes elásticas calculadas.

Tabla 4.7 Composiciones, eficiencia de empaquetamiento e índice de fragilidad cinético, calculados con la base de datos para la obtención de *BMGs*.

Tabla 4.8 Propiedades elásticas calculadas con la base de datos, para la obtención de *BMGs*.

CAPÍTULO V

Tabla 5.1 Composiciones, eficiencia de empaquetamiento e índice de fragilidad para el Sistema Zr-Co-Al-Ag.

Tabla 5.2 Temperaturas de transformación y parámetros de habilidad de formación vítrea del *BMG* $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ con $D_c = 2$ mm.

CAPÍTULO VI

Tabla 6.1 Valores calculados de eficiencia de empaquetamiento, EP %, e índice de fragilidad, m , para el sistema Zr-Al-Ni-Cu.

Tabla 6.2 Propiedades térmicas y parámetros térmicos de GFA de las aleaciones investigadas.

Tabla 6.3 Propiedades elásticas de las composiciones calculadas. Constantes elásticas, EC , y relaciones de constantes elásticas.

Tabla 6.4 Propiedades teóricas y experimentales de los vidrios metálicos base Zr investigados.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

GFA Habilidad de formación vítrea.

BMG Vidrio metálico en volumen.

BMGs Vidrios metálico en volumen.

D_c Diámetro crítico.

m Índice de fragilidad cinética.

EP Eficiencia de empaquetamiento.

JCR Journal Citation Reports: Indicador de calidad de la actividad investigadora.

RSP Procesos de solidificación rápida.

C_p Calor específico.

V Volumen.

T Temperatura.

η Viscosidad.

H Entalpia.

G Energía libre de Gibbs.

S Entropía.

R Constante universal de los gases.

R_c Velocidad crítica de enfriamiento.

T_g Temperatura de transición vítrea.

T_x Temperatura de cristalización.

T_l Temperatura *liquidus*.

T_m Temperatura *solidus*.

K Módulo bulk.

G Módulo de corte.

E Módulo de elasticidad / Young.

fcc* / *cs cúbica centrada en las caras / cúbica simple.

RESUMEN

El presente trabajo de investigación trata acerca de los fundamentos teóricos y experimentales, los cuales están relacionados para el diseño, obtención y caracterización de los vidrios metálicos.

El capítulo I es una introducción acerca del diseño de vidrios metálicos y sus propiedades; también contiene algunos parámetros térmicos relevantes para la descripción de la habilidad de formación vítrea.

El capítulo II corresponde a la revisión bibliográfica, la cual incluye varios conceptos y modelos teóricos relacionados al fenómeno de formación vítrea y aquellos criterios empíricos que han sido desarrollados y propuestos por otros investigadores. También incluye información acerca de las técnicas de obtención y caracterización de vidrios metálicos.

El capítulo III es relativo al procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de vidrios metálicos en volumen y las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los mismos.

El capítulo IV contiene información relacionada a validación de una base de datos denominada *Vitrium* [1], que fue desarrollada por Figueroa y Fonseca [1,2], con la finalidad de facilitar el diseño de los vidrios metálicos en sistemas de aleación binarios, ternarios y cuaternarios. La base de datos *Vitrium* está fundamentada en el modelo de empaquetamiento denso de cúmulos e índice de fragilidad [3-6]; también contiene información sobre el radio atómico y propiedades elásticas de los elementos químicos, mismos que son comúnmente usados en la síntesis de vidrios metálicos. La base de datos *Vitrium* permite el cálculo de composiciones químicas, eficiencia de empaquetamiento y propiedades elásticas, de aleaciones potenciales con alta habilidad de formación de vítrea. Los resultados mostrados en este capítulo, son los obtenidos por Fonseca [2] y los resultados de la presente investigación, los cuales son relativos a la obtención y caracterización estructural de tres nuevas aleaciones vítreas del sistema cuaternario.

Con el objetivo de validar la base de datos, veinte diferentes composiciones de aleaciones (en sistemas binarios, ternarios y cuaternarios), que han sido reportadas en la literatura, fueron comparadas respecto a aquellas composiciones químicas estimadas por base de datos. Los gráficos comparativos mostraron una buena aproximación en las composiciones químicas de los sistemas cuaternarios [2]. La base de datos permite obtener los valores calculados de las constantes elásticas,

las cuales fueron usadas en la construcción de diagramas de Blackman, los cuales fueron útiles para saber el comportamiento mecánico de las aleaciones vítreas al ser expuestas a esfuerzos mecánicos.

En el capítulo V es reportado y discutido el efecto de la sustitución parcial de Al por Ag en la habilidad de formación vítrea (*GFA*) en la familia de aleaciones $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{21.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12, \text{ y } 14 \%$ at.). Lingotes cónicos y cilíndricos fueron obtenidos usando la técnica de colado por succión. Se encontró que la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ mostró estructura vítrea con un diámetro crítico, D_c , de 2 mm y $\Delta T_x = 41$ K. La aleación de vidrio metálico en volumen $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ fue examinada usando microscopio electrónico de barrido, análisis térmico diferencial y ensayo mecánico a la compresión. La cual mostró un módulo de Young (E) de 76.4 GPa y esfuerzo máximo (σ_y) de 1.58 GPa. La habilidad de formación vítrea de la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ fue explicada en términos del modelo de empaquetamiento denso de cúmulos y el índice de fragilidad vítrea.

El capítulo VI presenta la habilidad de formación vítrea, propiedades mecánicas y térmicas de algunos vidrios metálicos en volumen Zr-Al-Ni-Cu. Las composiciones de las aleaciones fueron determinadas teóricamente con los modelos de modelo de empaquetamiento denso e índice de fragilidad. Lingotes cilíndricos y cónicos fueron producidos usando la técnica de colado por succión. Se encontró que las aleaciones vítreas $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$ y $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$ tienen un diámetro crítico, D_c , de 3mm. Los parámetros térmicos de los vidrios obtenidos, tales como el parámetro, γ , región líquida subenfriada, ΔT_x , y la temperatura de transición vítrea, T_{rg} ; indicaron alta habilidad de formación vítrea. Ambos vidrios tienen un índice de fragilidad $m \sim 40$. Las propiedades mecánicas de las aleaciones investigadas mostraron un módulo de Young, $E \sim 83$, deformación total, $\epsilon_{total} \sim 5\%$, esfuerzo máximo, $\sigma_y = 1.6$ GPa y dureza, $H = 4$ GPa. Las muestras vítreas fueron ensayadas mecánicamente, las cuales produjeron chispas incandescentes que confirmaron el incremento de temperatura por encima de la temperatura *liquidus* durante la deformación plástica.

Los capítulos IV, V y VI contienen una sección de las conclusiones en cada uno de estos. Sin embargo, la tesis contiene una sección denominada “conclusiones generales”, la sección contiene las conclusiones acerca del todo el trabajo de investigación.

Con la finalidad de aportar los puntos clave para dar continuidad a la línea de investigación acerca de los vidrios metálicos en volumen, fue agregada la sección denominada “recomendaciones para trabajo futuro”

La sección denominada “anexo” contiene los artículos publicados en revistas especializadas, mismas que son reconocidas en *JCR*.

Palabras clave: Formación vítrea, vidrios metálicos en volumen, solidificación rápida, índice de fragilidad, aleaciones metálicas.

ABSTRACT

The present research thesis focuses on the theoretical and experimental fundamentals, which are related to the design, obtaining and characterization of metallic glasses.

Chapter I is an introduction about the design of metallic glasses and their properties; it also contains some relevant thermal parameters to the description of glass forming ability (*GFA*).

Chapter II corresponds to the literature review, which includes several concepts and theoretical models related to the phenomenon of vitreous formation and those of empirical criteria that have been developed and proposed by other researchers. It also includes information about the techniques of obtaining and characterizing metallic glasses.

Chapter III is related to the experimental procedure carried out to obtain bulk metallic glasses and the experimental techniques used for the characterizing them.

Chapter IV contains information related to the validation of a database called *Vitrium* [1], which was developed by Figueroa and Fonseca [1,2], in order to facilitate the design of the metallic glasses in binary, ternary and quaternary alloy systems. *Vitrium* database is based on the dense packed cluster model and the fragility index [3-6]; also contains information on the atomic radius and elastic properties of the chemical elements, which are commonly used in the synthesis of the metallic glasses. *Vitrium* database allows the calculation of chemical compositions, packing efficiency and elastic properties of potential alloys with high glass forming ability. The results shown in this chapter are those obtained by Fonseca [2] and the results of the present investigation, which are related to the obtaining and structural characterization of three new vitreous alloys of the quaternary system.

In order to validate the database, twenty different alloy compositions (in binary, ternary and quaternary systems), which have been reported in the literature, were compared regarding to those chemical compositions estimated by database. Comparative graphs showed a good approximation in the chemical compositions of the quaternary systems [2]. The database allows to obtain the calculated values of the elastic constants, which were used in the construction of Blackman

diagrams, which were useful to know the mechanical behavior of the glassy alloys when exposed to mechanical stresses.

Chapter V contains information about the effect of the partial substitution of Al for Ag in the glass forming ability (*GFA*) of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{21.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12, \text{ and } 14 \text{ at. } \%$) family alloy are reported and discussed. Cylindrical and conical ingots were obtained using the suction casting technique. It was found that the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloy showed a glassy structure, with a critical glassy diameter, D_c , of 2 mm and $\Delta T_x = 41 \text{ K}$. The bulk metallic glass $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloy was examined using scanning electron microscopy, differential thermal analysis and mechanical compression test, which showed a Young's modulus (E) of 76.4 GPa and yield strength (σ_y) of 1.58 GPa. The glass forming ability of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloy was explained in terms of the dense packed clusters and kinetic fragility index. The results shown in this chapter were published in a specialized scientific journal.

Chapter VI presents the glass forming ability, thermal and mechanical properties of some Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glasses. The alloy compositions were theoretically determined with the dense packing and kinetic fragility index models. Cylindrical and conical ingots were produced using the suction casting technique. It was found that $Zr_{57.2}Cu_{21.4}Al_{10.7}Ni_{10.7}$ and $Zr_{52.3}Cu_{23.9}Al_{11.9}Ni_{11.9}$ alloys have a critical glassy diameter, D_c , of 3 mm.

The thermal parameters of the obtained glasses, such as the gamma parameter, γ , supercooled liquid region, ΔT_x , and reduced glass transition temperature, T_{rg} ; indicated high glass formation ability. Both glasses have a fragility index, $m \sim 40$. The mechanical properties of the investigated alloys showed a Young's modulus, $E \sim 83$, total deformation, $\epsilon_{total} \sim 5\%$, yield strength, $\sigma_y = 1.6 \text{ GPa}$ and hardness, $H = 4 \text{ GPa}$. The glassy samples were mechanically tested, which produced incandescent sparks that confirmed the temperature increase above the *liquidus* temperature during the plastic deformation.

Chapters IV, V and VI contain a section of the conclusions in each of these. However, the thesis contains a section called "general conclusions", it contains the conclusions about the whole research work.

In order to provide the key points to continue the research on bulk metallic glasses, the section called "recommendations for future work" was added.

The section called "annex" is found after the bibliographical references section, which contains the articles published in specialized journals, which are recognized in *JCR*.

JUSTIFICACIÓN

La justificación del presente trabajo de investigación es diseñar, obtener y caracterizar nuevos vidrios metálicos en volumen, *BMGs*, también ofrecer una ruta para la obtención de nuevas aleaciones aún no han sido reportadas en la literatura. Aunque muchos sistemas de vidrios metálicos son continuamente investigados y reportados, al igual que sus aplicaciones en la ingeniería. El descubrimiento y obtención de *BMGs* sigue siendo un proceso complejo y prolongado, debido a que el fenómeno de formación vítrea actualmente no ha sido completamente comprendido [6] y actualmente no se cuenta con un modelo general que permita el diseño de aleaciones vítreas, por lo tanto, es un tema de interés en la ciencia de los materiales.

En la planeación de este proyecto, se determinó el uso del modelo de empaquetamiento denso de cúmulos y el índice de fragilidad, para el diseño de *BMGs*. El modelo de empaquetamiento denso de cúmulos hace posible el cálculo de composiciones químicas de aleaciones con alta *GFA* en sistemas binarios, ternarios y cuaternarios. Otro parámetro de *GFA* es el índice de fragilidad, *m*, el cual indica la habilidad de formación vítrea de una sustancia. El parámetro “*m*” puede ser calculado a partir de la composición química y el uso de las constantes elásticas de los elementos de aleación.

La comparación entre las composiciones calculadas con modelo de empaquetamiento denso (determinadas con *Vitrium*) respecto a las reportadas en la literatura es necesaria [2], debido a que los resultados de dicha comparación son importantes para determinar la efectividad del modelo. En el mismo sentido, la validación de la base de datos *Vitrium* mediante la obtención y caracterización de *BMGs* toma gran relevancia.

En aplicaciones de ingeniería es necesario conocer el comportamiento dúctil o frágil de los *BMGs* cuando estos son expuestos a determinadas condiciones de esfuerzo mecánico; es por esto, la gran importancia de la caracterización de este tipo de aleaciones. La caracterización es relativa en lo que respecta a sus propiedades, tales como mecánicas, microestructurales, térmicas, entre otras; para que puedan ser determinadas sus aplicaciones potenciales.

OBJETIVO

El objetivo general del presente proyecto de investigación es diseñar, obtener y caracterizar vidrios metálicos en volumen.

Objetivos particulares

- Validar una base de datos, la cual está basada en el modelo de empacamiento denso de cúmulos e índice de fragilidad mediante la comparación de las composiciones químicas calculadas y propiedades elásticas, respecto a las reportadas en la literatura.
- Obtener y caracterizar al menos tres aleaciones cuyas composiciones correspondan a las calculadas por la base de datos.
- Llevar a cabo una investigación acerca de la formación vítrea en el sistema ZrCoAlAg, mediante la sustitución parcial de Al por Ag en la familia de aleaciones $Zr_{157.52}Co_{21.24}Al_{21.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12, \text{ y } 14 \%$ at.).
- Caracterizar las aleaciones vítreas del sistema ZrCoAlAg, en cuanto a sus propiedades mecánicas, térmicas, estructurales y microestructurales.
- Obtener vidrios metálicos del sistema de aleación ZrAlNiCu y caracterizarlos en cuanto a la habilidad de formación vítrea, propiedades mecánicas, microestructurales, estructurales y térmicas.
- Comparar y discutir en términos del modelo de empaquetamiento denso de cúmulos e índice de fragilidad los resultados experimentales obtenidos.

HIPÓTESIS

La base de datos *Vitrium* será útil para el cálculo de composiciones químicas para la obtención de aleaciones metálicas con alta *GFA*. La base de datos fue diseñada en función de los modelos de empaquetamiento denso de cúmulos e índice de fragilidad.

El modelo de empaquetamiento denso de cúmulos será más efectivo para sistemas cuaternarios respecto a sistemas binarios y ternarios, ya que una mayor cantidad de elementos químicos en la composición química y la diferencia de tamaños atómicos entre estos, aumentan la eficiencia de empaquetamiento de cúmulos. Termodinámicamente, lo anterior está relacionado al incremento de entropía en la estructura que favorece la retención de la estructura desordenada en la aleación metálica.

Respecto al índice de fragilidad, el modelo será de utilidad para determinar los sistemas de aleación que tienen la capacidad para la formación de una estructura desordenada. Dicho parámetro está relacionado a la velocidad del incremento de la viscosidad de una sustancia cuando esta alcanza la temperatura de transición vítrea. De acuerdo al modelo mencionado existen sustancias que presentan alta o nula capacidad para la formación de un vidrio.

Los modelos mencionados podrán ser usados como una ruta alternativa en el diseño y obtención de vidrios metálicos; la efectividad de estos podrá ser corroborada mediante el trabajo experimental, en el cual incluye el cálculo de composiciones químicas de aleaciones de alta *GFA*, la obtención de vidrios metálicos en volumen mediante una técnica de solidificación rápida y la caracterización de los mismos.

Respecto a la obtención de vidrios metálicos en volumen, la técnica de solidificación rápida de “colado por succión” resultará adecuada, debido a que las aleaciones metálicas procesadas con esta técnica pueden alcanzar velocidades de solidificación suficientes para retener la fase vítrea en su estructura. La velocidad de enfriamiento en las aleaciones es relevante, ya que la formación vítrea es un fenómeno completamente cinético, en el cual es evitada la formación de fase cristalina durante el proceso de solidificación.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos en volumen, existen modelos matemáticos que permiten relacionar las diferentes propiedades mecánicas de los BMGs, principalmente las obtenidas a partir de los ensayos de esfuerzo - deformación y dureza.

En relación a lo anterior, el uso de los diagramas de Blackman permitirá predecir el comportamiento mecánico dúctil – frágil de las aleaciones que serán obtenidas experimentalmente, ya que han sido usados para el análisis de diversos materiales. Los diagramas de Blackman están basados en las relaciones constantes elásticas relativas a la estructura de los materiales.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

A la fecha han sido reportados una gran cantidad de aleaciones con estructura vítrea en sistemas multicomponentes, así como sus propiedades físicas y químicas, entre muchas otras. Sin embargo, la comprensión exacta de la formación vítrea es considerada como uno de los problemas más difíciles de la física, química y la ciencia de los materiales [6].

La obtención de vidrios metálicos representa un reto, ya que actualmente no existe un modelo general para el diseño y obtención de dichos materiales. Por lo tanto, muchos modelos teóricos y empíricos han sido desarrollados con la finalidad de diseñar aleaciones con alta habilidad de formación vítrea; por ejemplo, el criterio de eutéctico profundo.

El criterio de eutéctico profundo indica que las composiciones químicas de aleaciones próximas o cercanas al punto eutéctico (eutéctico profundo) son potenciales formadoras de vidrio. Dicho criterio es útil, pero no puede ser aplicado a todos los sistemas de aleación, debido a que frecuentemente los diagramas de equilibrio para sistemas multicomponentes no se encuentran disponibles o no han sido determinados [7].

Entre los modelos que tratan de explicar el fenómeno de formación vítrea se encuentran los modelos estructurales, en los cuales es considerado de mayor importancia el acomodo de los átomos en una estructura determinada [3, 8-17]. Las características de la estructura dependen del tamaño de los átomos y sus posibles posiciones o acomodamientos.

El modelo de empaquetamiento denso de cúmulos es un modelo del tipo estructural [3-5] que está basado en un arreglo de cúmulos de esferas rígidas, las cuales simulan cúmulos o agrupaciones de átomos. Mediante dicho modelo es posible llevar a cabo los cálculos de composiciones químicas en sistemas binarios, ternarios y cuaternarios. Los cálculos de composición química dependen de los tamaños atómicos de los elementos químicos involucrados en un sistema de aleación determinado y las posiciones de los átomos en la formación de los diferentes tipos de cúmulos. Cabe mencionar que los diferentes tipos de cúmulos de átomos constituyen la celda de cúmulos, esta última no constituye una celda cristalina, aunque en el modelo se usen algunos términos cristalográficos convencionales.

Por otra parte, el índice de fragilidad, m , es un parámetro que puede ser usado en la estimación de la habilidad de formación vítrea de una sustancia [18,19]. El valor numérico de m , puede ser

calculado para las diferentes composiciones químicas de vidrios metálicos. En el cálculo de m es necesario el uso de la regla de mezclas y los valores de las propiedades elásticas de los átomos constituyentes de un sistema de aleación determinado.

La habilidad de formación vítrea, GFA , es una de las características sobresalientes de las aleaciones con estructura vítrea, por esto han sido propuestos varios criterios o parámetros con la finalidad de caracterizar dicha propiedad. Entre los principales criterios de GFA se encuentran aquellos que son obtenidos a partir de las temperaturas de transformación del material vítreo. Las temperaturas de transformación son obtenidas a partir de ensayos de calorimetría y son usadas en la determinación de los parámetros térmicos de GFA .

Entre aquellos que frecuentemente son usados se encuentran los siguientes: parámetro gamma, $\gamma = T_x / (T_g + T_x)$; parámetro de región líquida superenfriada, $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ y el parámetro de temperatura reducida de transición vítrea, $T_{rg} = T_g / T_l$, en donde T_x , T_g y T_l representan las temperaturas de cristalización, transición vítrea y *liquidus*, respectivamente. Cabe mencionar que estos parámetros solo pueden ser determinados a partir de vidrios que previamente han sido obtenidos.

Otro parámetro ampliamente reportado, para describir la GFA es el parámetro de diámetro crítico, D_c , que corresponde al espesor máximo que una aleación puede alcanzar manteniendo la fase vítrea. El valor de D_c está directamente relacionado a la GFA , es decir, un vidrio metálico tendrá mayor habilidad de formación vítrea cuanto mayor sea su diámetro crítico. En el estudio de vidrios metálicos en volumen, comúnmente es reportado el parámetro " D_c " en términos de diámetro (mm), debido a que en el trabajo experimental comúnmente son obtenidos lingotes cilíndricos y cónicos.

Por otra parte, existen modelos que predicen algunas de las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos en volumen, tales como el módulo de elasticidad, E , dureza H , esfuerzo máximo σ_y , entre otras. El comportamiento mecánico dúctil - frágil resulta de interés en el diseño de nuevos materiales, de ahí la relevancia del uso de la relación de Poisson y el uso de diagramas de Blackman. Una de las ventajas al diseñar vidrios metálicos es que existen modelos matemáticos que permiten predecir algunas de sus propiedades, tales como las mecánicas; debido a que dichos materiales son considerados como sólidos isotrópicos [6,20].

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidrios metálicos

Las aleaciones metálicas vítreas son materiales sin orden atómico de largo alcance, también son conocidas como aleaciones no cristalinas; estas son obtenidas por medio de diferentes técnicas de solidificación rápida, *RSP*, por sus siglas en inglés. Estas técnicas promueven la rápida solidificación de una aleación en fase líquida.

Históricamente, las primeras aleaciones metálicas vítreas fueron obtenidas por Duwez et al. [21,22] entre los años de 1959 y 1960. Dicho investigador obtuvo la aleación $Au_{75}Si_{25}$ en estado vítreo usando una técnica de solidificación rápida conocida como “la pistola”. La técnica consiste en propulsar una gota de aleación líquida de forma tangencial sobre un sustrato con alta conductividad térmica, para permitir que el líquido se extienda en forma de una hoja delgada sobre la superficie de un sustrato. El contacto entre la aleación líquida y el sustrato favorece la extracción rápida del calor, por lo tanto, genera altas velocidades de solidificación entre $10^4 - 10^{10} Ks^{-1}$ [7].

De acuerdo con Inoue et al. [7] Los vidrios metálicos pueden ser clasificados en dos tipos: aleaciones vítreas metal - metaloide y aleaciones metal - metal. En el caso de los vidrios del tipo metal-metaloide los átomos metálicos constituyen cerca del 80% y los átomos metaloide 20%, aproximadamente. Algunos de los metaloides más comunes que se encuentran presentes en sistemas de aleación son B, C, P y Si, entre otros. Los átomos metálicos pueden ser de uno o varios tipos o una combinación de diferentes metales, pero la cantidad total de átomos metálicos, por lo general es del 80%, aproximadamente. En el caso de los átomos del tipo metaloide también pueden ser de diferentes tipos, pero la cantidad total en la aleación es cercana a 20%. Por ejemplo los vidrios $Pd_{80}Si_{20}$, $Pd_{77}Cu_6Si_{17}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $Ni_{75}Si_{8}B_{17}$, $Ni_{49}Fe_{29}B_6P_{14}Si_2$.

Los vidrios metálicos presentan excelentes propiedades, cualitativamente tienen alta resistencia a la tensión y compresión, un amplio límite de elasticidad, alta dureza, excelente resistencia a la corrosión. Los vidrios metálicos con propiedades magnéticas suaves son aquellos que contienen elementos ferromagnéticos en su composición química, ya que esta propiedad es influenciada por la cantidad de dominios magnéticos. La variedad de propiedades que presentan los vidrios metálicos los hace aptos para aplicaciones estructurales, electrónicas, magnéticas, entre muchas otras.

2.1.1 El concepto de vidrio

El concepto de vidrio es definido como:

Un vidrio es cualquier sólido no cristalino obtenido por enfriamiento continuo a partir de una sustancia en estado líquido.

A diferencia de la definición anterior, el término “amorfo” se refiere a cualquier sólido no cristalino, que puede ser obtenido por un método que no incluye al enfriamiento continuo a partir de una sustancia en estado líquido, por ejemplo, el proceso de aleado mecánico, entre otros [7].

Aunque la definición de “vidrio” enunciada anteriormente parece convincente es necesario precisar que los denominados vidrios metálicos son aquellos que presentan únicamente fase vítrea en su estructura. Sin embargo, existen vidrios metálicos que presentan microestructura compuesta que está constituida por fase vítrea y cristalina, por lo tanto, estos no cumplen con la definición o concepto de vidrio. Con la finalidad de evitar imprecisiones estas aleaciones son denominadas como vidrios metálicos de microestructura compuesta.

2.1.2 Diferencia entre sólidos cristalinos y vítreos

Los metales y aleaciones metálicas son comúnmente considerados sólidos cristalinos. En ambos materiales, sus constituyentes atómicos están arreglados de manera periódica en tres dimensiones para dar origen a diferentes tipos de redes cristalinas. El arreglo de átomos en un sólido cristalino es simétrico, debido a las grandes fuerzas de atracción que existen entre ellos. Por esta razón se generan arreglos regulares de largo alcance, los cuales forman redes atómicas. A diferencia de los sólidos cristalinos, los sólidos vítreos exhiben estructura atómica irregular o desordenada, de corto alcance. En el ordenamiento de los átomos, existen tres tipos de organización: desorden, orden de corto alcance y orden de largo alcance.

El desorden lo presentan los gases de elementos nobles. El orden de corto alcance se presenta en sustancias con enlaces del tipo covalente, por lo tanto, el ordenamiento de átomos es direccional. En el caso del ordenamiento de largo alcance, el arreglo atómico se repite en un volumen, generando un patrón repetitivo, para formar una red espacial, este tipo de ordenamiento los presentan las aleaciones cristalinas, entre otros materiales [7].

Los vidrios metálicos poseen orden de corto alcance debido a la formación de moléculas, donde el arreglo es direccional por la formación de enlaces covalentes que generan ángulos constantes entre átomos vecinos. Los vidrios son considerados líquidos de gran viscosidad y también son denominados como líquidos subenfriados.

2.2 Habilidad de formación vítrea

El concepto de habilidad de formación vítrea, *GFA*, se define como la capacidad de una sustancia para formar un sólido con estructura vítrea.

Los vidrios metálicos no son diferentes en esencia a otros tipos de vidrios, tales como los vidrios cerámicos. El mecanismo exacto de la formación vítrea es aún desconocido. Sin embargo, existen fundamentos teóricos que tratan acerca de la estabilidad termodinámica y las propiedades físicas relacionadas a dicho fenómeno [7,23], los cuales serán tratados más adelante.

2.2.1 Fundamentos teóricos de la formación vítrea

La figura 2.1 muestra la variación de volumen específico respecto a la temperatura durante el proceso de solidificación de un líquido.

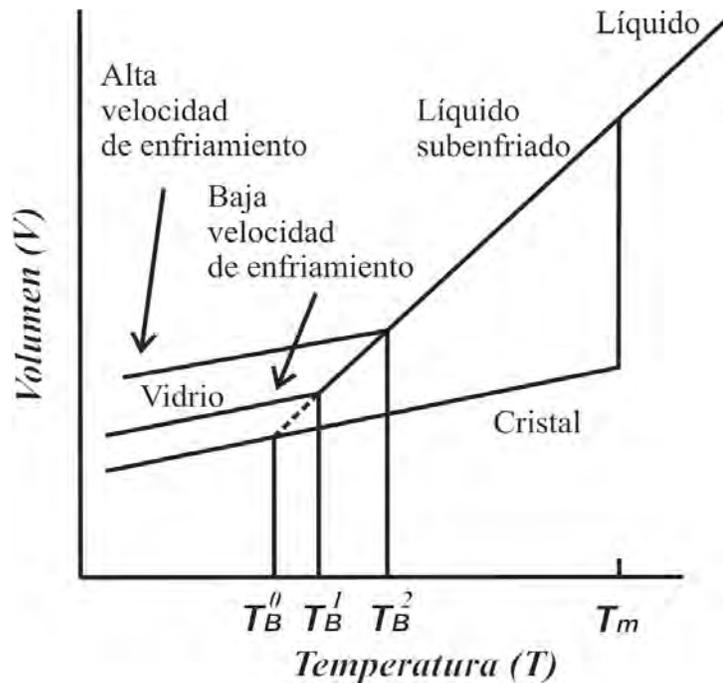


Figura 2.1 Variación del volumen específico de una aleación en estado líquido al solidificarse [7].

En la formación de un sólido cristalino, se puede observar que al disminuir la temperatura, el volumen disminuye hasta llegar a la temperatura de solidificación, T_m .

A la temperatura T_m , existe una caída precipitada en el volumen específico. Al disminuir la temperatura por debajo de T_m (T_B^0 , T_B^1 y T_B^2) se presenta una lenta disminución del volumen específico del sólido cristalino. Es importante hacer notar que el volumen específico depende del coeficiente de expansión térmica.

Una aleación en estado líquido se subenfriaría antes de que ocurra la cristalización, debido a la existencia de una resistencia energética; ya que esta última debe ser superada antes de que los núcleos sólidos puedan formarse. El grado de subenfriamiento depende de factores tales como la viscosidad inicial del líquido, la velocidad del aumento de viscosidad a medida que disminuye la temperatura, la energía en la interface entre el metal líquido y el cristal, la energía libre de Gibbs del metal líquido subenfriado, la velocidad de enfriamiento impuesta al líquido y la eficiencia de nucleación de agentes heterogéneos.

Cabe mencionar que el valor real del subenfriamiento es diferente para cada metal y aleación dependiendo de las propiedades físicas, dicho fenómeno ha sido ampliamente investigado en relación al proceso de solidificación de aleaciones cristalinas convencionales.

La figura 2.1 muestra dos trayectorias para la formación de un vidrio a partir de un líquido, las cuales corresponden a la velocidad de enfriamiento alta y baja. El líquido puede ser significativamente subenfriado mediante una alta velocidad de enfriamiento y la remoción de sitios de nucleación heterogénea. El volumen de un líquido formador de vidrio disminuye aún en la zona de subenfriamiento y su viscosidad continúa aumentando a una temperatura regularmente por debajo de T_m . La viscosidad se vuelve tan grande que da lugar a la formación de un sólido vítreo.

La temperatura de transición vítrea, T_g , es aquella a la cual la viscosidad del líquido subenfriado alcanza un valor de 10^{12} Pa s. Es importante entender que esta transición no es propiamente una transición termodinámica de fase, porque su origen es estrictamente cinético. Cabe mencionar que el valor de T_g varía con la velocidad de enfriamiento, misma que depende de la técnica *RSP* usada en el procesamiento de aleaciones; por lo tanto, no existe una temperatura exacta a la cual ocurre la transición vítrea. Esto puede ser corroborado en forma inversa al realizar análisis de calorimetría

DSC, para la identificación de T_g , ya que el valor de esta temperatura cambia en función de la velocidad de calentamiento de la muestra de *BMG*.

La figura 2.2 muestra la variación del calor específico, C_p , respecto a la temperatura. Se puede observar que la capacidad calorífica incrementa con el descenso de la temperatura, también que la diferencia de C_p del líquido subenfriado incrementa hasta T_g . A la temperatura de transición vítrea existe una caída repentina en el valor C_p del líquido subenfriado, lo cual, es una manifestación de los menores grados de libertad, esto es debido a la solidificación del líquido. Una vez que el vidrio se forma, hay muy poca diferencia en el C_p entre las fases cristalina y vítrea.

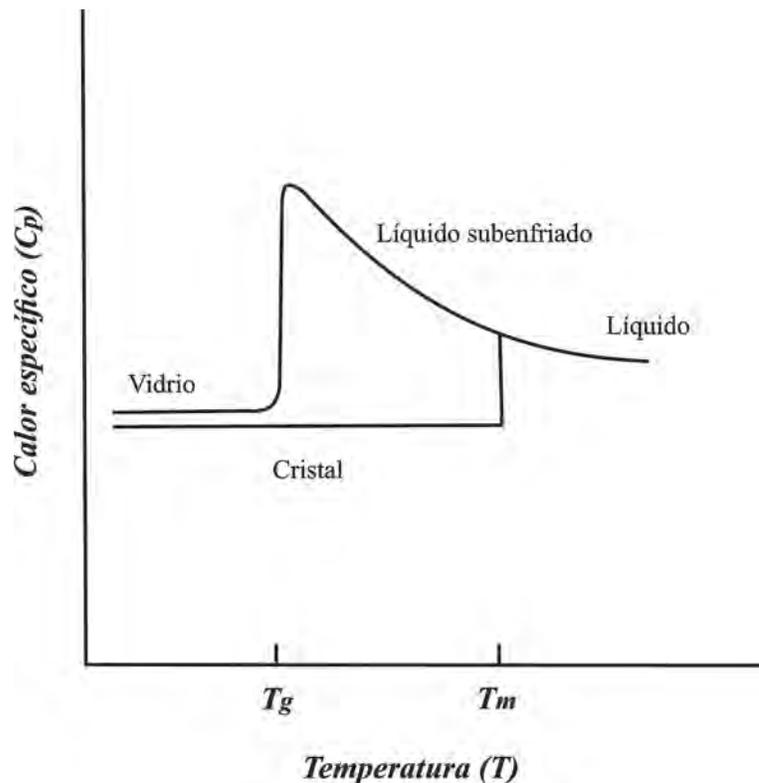


Figura 2.2 Variación de calor específico respecto a la temperatura [7].

La figura 2.3 muestra la variación de viscosidad, η , respecto a la temperatura. La viscosidad de una sustancia aumenta con el decremento de la temperatura. A la temperatura de solidificación, la viscosidad del material aumenta repentinamente en aproximadamente 15 órdenes de magnitud. En el caso de un líquido formador de vidrio, la viscosidad aumenta gradualmente en el estado líquido al disminuir su temperatura. Sin embargo, esa tendencia continúa cuando la temperatura se encuentra por debajo del punto de solidificación. La velocidad del aumento de viscosidad del

líquido es más rápida a medida que la velocidad de enfriamiento es cualitativamente mayor. Cuando se alcanza la temperatura T_g , la viscosidad es tan alta que el material se encuentra en estado sólido.

Los vidrios metálicos presentan a menudo una transición reversible líquido - vidrio a la temperatura T_g , que se manifiesta en cambios significativos en el calor específico, C_p , y viscosidad, η . Durante el recalentamiento de las muestras vítreas, hay un aumento repentino en el C_p y simultáneamente hay una disminución en la viscosidad. Estos cambios reversibles sugieren que los vidrios metálicos pueden volver al estado líquido subenfriado sin cristalización. Existe una diferencia en el comportamiento de transformación de los sólidos cristalinos y vítreos al incrementar su temperatura. Un sólido cristalino se transforma en el estado líquido a la temperatura de fusión, por otra parte, un sólido vítreo primero se transforma en el estado líquido subenfriado a la temperatura T_g , y luego al estado cristalino a la temperatura de cristalización, T_x , posteriormente transformará al estado líquido [7].

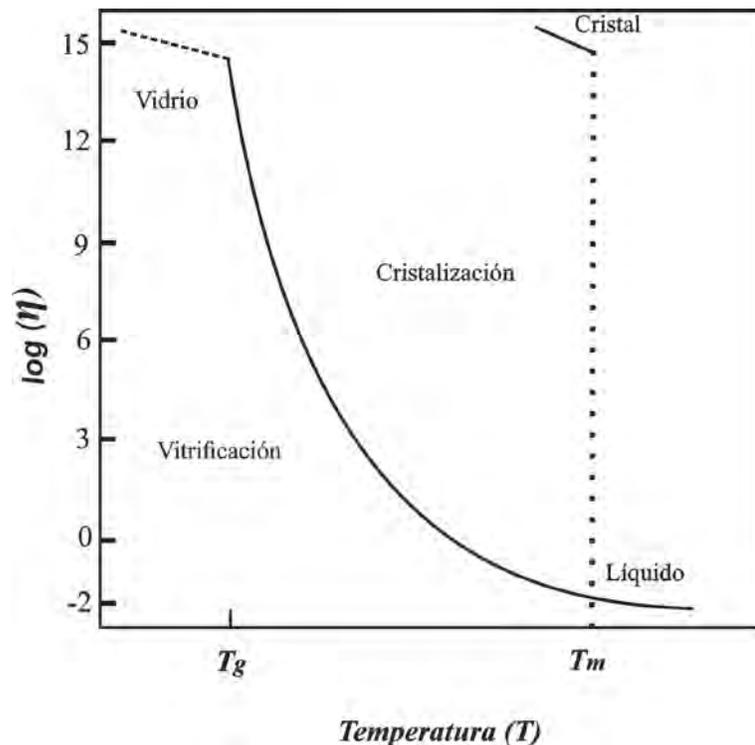


Figura 2.3 Variación de la viscosidad respecto a la temperatura [7].

2.2.2 Termodinámica y cinética de formación vítrea

Los vidrios metálicos se encuentran fuera del equilibrio termodinámico, es decir, un estado termodinámicamente inestable. Desde el punto de vista de la física, los vidrios metálicos están en un estado excitado y su cristalización es dependiente del tiempo, por lo tanto, los vidrios metálicos se relajarán y eventualmente se transformarán al estado cristalino. Dependiendo de la estabilidad térmica y mecánica de los vidrios, la cristalización de los mismos se lleva a cabo a diferentes velocidades. El tiempo necesario para que un vidrio cristalice puede llevarse a cabo rápidamente (minutos) y en el caso contrario, podría tardar hasta miles de años.

Algunos de los principios de la termodinámica que son aplicables a sistemas estables, también pueden ser aplicados a sistemas metaestables. La termodinámica puede ser usada en el estudio de los vidrios metálicos, con la finalidad de determinar los parámetros termodinámicos, tales como la entropía, energía libre, entre otros.

2.2.2.1 Estabilidad termodinámica

La estabilidad termodinámica de un sistema a presión y temperatura constante está determinada por la energía libre de Gibbs [23], como lo indica la Ec 1.

$$G = H - TS \quad \text{Ec. 1}$$

Donde

H es la entalpia

T es la temperatura absoluta

S es la entropía

Termodinámicamente, un sistema estará en equilibrio estable cuando no sea transformado en otras fases, a determinadas condiciones de temperatura y presión. A partir de la Ec. 1, se puede inferir que un sistema será más estable al incrementarse la entropía y al disminuir la entalpia e incluso con ambas condiciones [7].

Los sólidos metálicos cristalinos tienen enlaces atómicos fuertes y en consecuencia, la entalpia, H ; de las fases sólidas son las más estables a temperaturas bajas.

Por otra parte, el valor del término $-TS$ es relevante, para sistemas estables a altas temperaturas. Cuando es incrementada la temperatura de una sustancia, la frecuencia de vibración de los átomos

se eleva, al igual que las distancias interatómicas, por lo tanto, la entropía es alta a temperaturas elevadas. De acuerdo con la Ec. 1, el producto de la temperatura y la entropía aumenta.

Un vidrio se vuelve más estable cuando su energía libre de Gibbs, G_v , es menor, respecto a la energía libre de Gibbs correspondiente a la formación de fase cristalina, G_c . La energía libre del sistema se expresa matemáticamente como: $G = G_v - G_c$, y el cambio de energía libre del sistema esta descrito en la Ec. 2.

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad \text{Ec. 2}$$

De acuerdo con Ec. 2, un sistema se vuelve estable cuando ΔG se vuelve negativo; entonces, un valor negativo de ΔG puede obtenerse al disminuir el valor de ΔH_f , incrementar el valor de ΔS_f e incluso ambos términos.

La estabilidad termodinámica de aleaciones multicomponentes es mayor a medida que aumentan la cantidad de elementos en la composición química, esto es porque la entropía está relacionada al grado de ordenamiento atómico y su valor será mayor a medida que incremente el número de elementos químicos involucrados. De tal forma, que si el término ΔH_f permaneciera constante, la energía libre sería menor, por el aumento de la entropía. Sin embargo, el valor de ΔH_f no permanece constante, debido a las interacciones químicas entre los elementos. La energía libre de un sistema también puede disminuirse a temperatura constante, en casos de bajo potencial químico, debido a la baja entalpía y la gran energía interfacial entre la fase líquida y la sólida. Debido a que resulta difícil controlar a voluntad ambos parámetros, la manera más fácil para conseguir disminuir la energía libre en un sistema de aleación se consigue al promover el aumento de su ΔS_f , mediante el incremento del número de componentes en la aleación.

La aplicación del enfriamiento rápido a una aleación líquida en estado de equilibrio tiene como objetivo evitar el proceso de cristalización del líquido, es decir, suprimir los fenómenos de formación de núcleos críticos y su crecimiento, para evitar la formación de cristales. Las aleaciones vítreas tienen una fuerza motriz de cristalización baja; por consecuencia, tienen bajas velocidades de nucleación y alta GFA . La diferencia de la energía libre de Gibbs entre el líquido subenfriado y el sólido cristalino, ΔG_{l-s} , puede ser determinada con el uso de análisis térmicos. Se ha encontrado que una alta GFA se ve favorecida con valores pequeños de ΔG_{l-s} , los cuales pueden calcularse

integrando la diferencia de la capacidad calorífica específica $\Delta C_p^{l-s}(T)$, como se indica en la Ec. 3 [7].

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - T_0 \Delta S_f - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad \text{Ec. 3}$$

donde

T_0 es la temperatura a la que el cristal y el líquido están en equilibrio.

ΔH_f es la entalpía de fusión a la temperatura T_0 .

ΔS_f es la entropía de fusión a la temperatura T_0 .

La disminución de ΔG_{l-s} , indica el decremento en el término ΔH_f e incremento ΔS_f . El alto valor de ΔS_f es asociado con las aleaciones multicomponentes. Tal efecto, es consistente respecto a la primera regla empírica de Inoue [7].

2.2.2.2 Cinética de la formación vítrea

La cinética de la cristalización fue tratada por Turnbull [24], al considerar las siguientes suposiciones:

- La composición química de los cristales que se forman es la misma que en el líquido.
- Los transitorios de nucleación no son importantes.
- Los cambios de energía libre en el volumen que están asociados a la transformación del líquido subenfriado a la fase cristalina que corresponden a $\Delta G_v = \Delta H_f * \Delta T_r$, donde H_f es la entalpia molar de fusión y ΔT_r es el subenfriamiento reducido $\Delta T_r = (T_l - T)/T_l$, donde T_l es la temperatura *liquidus*.

La Ec. 4 expresa la velocidad de nucleación homogénea, I , misma que está íntimamente relacionada a la formación de núcleos cristalinos a partir de una masa fundida subenfriada, la cual, no tiene sitios de nucleación heterogénea [24]. Los parámetros α y β están expresados en las ecuaciones 5 - 6.

$$I = \frac{k_n}{\eta(T)} \exp \left[-\frac{b \alpha^3 \beta}{T_r (\Delta T_r)^2} \right] \quad \text{Ec. 4}$$

donde

b es un factor de forma (= $16\pi/3$ para núcleos esféricos).

K_n es una constante cinética.

$\eta(T)$ es la viscosidad al corte de un líquido a temperatura T .

T_r es la temperatura reducida ($T_r = T/T_l$).

ΔT_r es el subenfriamiento reducido ($\Delta T_r = 1 - T_r$).

α y β son parámetros adimensionales relacionados a la energía interfacial líquido - sólido, σ y a la entropía molar de fusión, ΔS_f , respectivamente.

$$\alpha = \frac{(N_A V^2)^{1/3} \sigma}{\Delta H_f} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\beta = \frac{\Delta S_f}{R} \quad \text{Ec. 6}$$

donde

N_A es el número de Avogadro.

V es el volumen molar del cristal.

R es la constante universal de los gases.

σ es energía interfacial líquido - sólido.

En la ecuación 4 se puede observar que la velocidad de nucleación homogénea a una temperatura y η dada, el factor $\alpha^3 \beta$ aumenta y la velocidad de nucleación disminuye abruptamente; el aumento de α y β significa un aumento en σ y ΔS_f y una disminución en ΔH_f , todo consistente con el enfoque termodinámico de aumento de la capacidad de formación de vidrio explicado anteriormente.

Uno de los varios parámetros térmicos de *GFA* es la temperatura reducida de transición vítrea, T_{rg} ($= T_g / T_l$), mismo que está relacionado con $\alpha^3\beta$; ya que ambos dependen en parte de la viscosidad, además T_{rg} y $\alpha^3\beta$ determinan la estabilidad térmica del líquido subenfriado.

De acuerdo con los resultados experimentales, se ha estimado que el valor de $\alpha\beta^{1/3}$, para fundiciones metálicas es estimado en 0.5, aproximadamente. La importancia de $\alpha^3\beta$ puede apreciarse a partir de los ejemplos siguientes: Cuando $\alpha\beta^{1/3} > 0.9$, el líquido colado no cristalizará a ninguna velocidad de enfriamiento por nucleación homogénea. El vidrio seguirá siendo estable, a menos que la nucleación de cristales tenga lugar en sitios heterogéneos. Por otra parte, cuando $\alpha\beta^{1/3} \leq 0.25$, sería imposible suprimir la cristalización. Por lo tanto, cuanto más alto es el valor $\alpha\beta^{1/3}$, será más fácil evitar la cristalización y así, lograr la formación de fase vítrea. El valor de $\alpha\beta^{1/3}$ para las aleaciones metálicas es aproximadamente 0.5 [7].

La velocidad de crecimiento de un cristal en un líquido subenfriado, U , es expresada en la Ec. 7 [7].

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta T_x \Delta H_f}{RT}\right) \right] \quad \text{Ec. 7}$$

donde

f representa la fracción de sitios en las superficies de cristal en donde puede ocurrir la fijación atómica ($= 1$ para cristales compactos y $0.2 \Delta T_x$ para cristales facetados).

De acuerdo a la Ec. 7, U disminuye a medida que η aumenta, lo cual favorece la formación vítrea. También puede observarse que la velocidad de nucleación homogénea y la velocidad de crecimiento de un cristal varían a cualquier temperatura. Sin embargo, la cristalización puede ser evitada mediante el incremento de los parámetros de ΔT_r , α y β .; de igual forma, la reducción del valor de f a través de reordenamientos atómicos (ordenamiento local) también disminuiría la velocidad de crecimiento de cristales [7].

Davies [25] calculó la fracción de la transformación de fase, x , en un tiempo t , mediante la Ec. 8, misma que resulta de la combinación de I y U .

$$x = \frac{1}{3} \pi I U^3 t^4 \quad \text{Ec. 8}$$

Es posible sustituir los valores de I y U en la Ec. 8, los cuales pueden ser obtenidos de las ecuaciones 4 y 7. El tiempo para conseguir una pequeña fracción de cristales a partir de la fundición puede ser determinado con la Ec 9.

$$t = \frac{9.3 \eta a_o^2 x}{k T f^3 N_v} \left[\frac{\exp\left(\frac{1.07}{\Delta T_r^2 T_r^3}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_f \Delta T_r}{RT}\right)\right]^3} \right]^{1/4} \quad \text{Ec. 9}$$

donde

a_o es el diámetro atómico medio.

N_v es la concentración media en volumen de los átomos, todos los demás parámetros fueron descritos anteriormente.

Por otra parte, la velocidad crítica de enfriamiento, R_c , para obtener fase vítrea es expresada en la Ec. 10.

$$R_c = \frac{\Delta T}{t_n} \quad \text{Ec. 10}$$

donde

ΔT es el subenfriamiento.

t_n es el tiempo en la nariz de la curva $T-T-T$ (Para determinar la velocidad crítica de enfriamiento es necesaria la construcción de un diagrama $T-T-T$).

La figura 2.4 muestra diagrama tiempo - temperatura - transformación ($T-T-T$) de una aleación hipotética. Por medio del diagrama es fácil comprender la velocidad crítica de enfriamiento.

Cuando una aleación líquida es enfriada a partir de temperatura por encima de la temperatura *liquidus*, T_l , a una velocidad indicada por la curva “1”, la solidificación comienza en la temperatura T_1 a un tiempo t_1 , esta trayectoria originará un sólido cristalino. Sin embargo, si la misma aleación líquida es enfriada a mayor velocidad, como es indicado por la curva “2”, el líquido tendrá un estado subenfriado y cuando la temperatura sea igual a T_g , podrá ser obtenido un sólido de estructura vítrea. La curva de enfriamiento indicada por la curva “2” es referida como la velocidad crítica de enfriamiento, R_c [7].

Una aleación líquida debe ser enfriada a una velocidad mayor que la velocidad crítica de enfriamiento; con la finalidad de que la aleación alcance una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea y vitrifique.

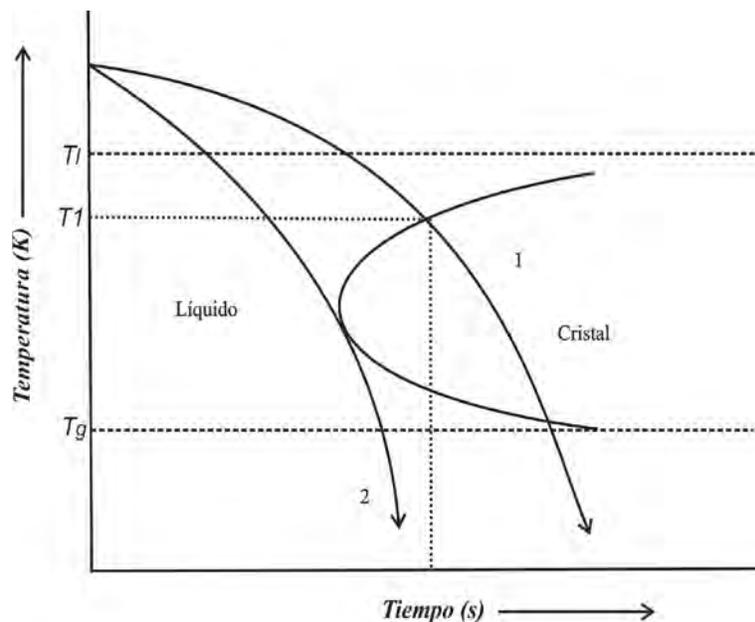


Figura 2.4 Diagrama T-T-T [7].

Lin y Johnson [26] obtuvieron una ecuación para estimar el enfriamiento crítico, para la formación de una estructura vítrea a partir del líquido, como se expresa en Ec. 11.

$$R_c = \frac{10}{d^2} \quad \text{Ec. 11}$$

donde

d es el espesor o en su caso diámetro de la muestra en cm.

El valor de R_c es característico para cada aleación. La formación vítrea en metales puros es complicada, debido a que son necesarios valores muy grandes de $R_c > 10^{10} - 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$, los cuales son muy difíciles de alcanzar, por lo tanto, no ha sido posible la obtención de metales puros con estructura vítrea. En el caso de las aleaciones multicomponentes son requeridas velocidades de enfriamiento menores, por ejemplo, el parámetro R_c para una aleación del sistema PdCuNiP es de $1.3 \times 10^{-2} \text{ Ks}^{-1}$ [7].

2.2.3 Efecto de los elementos de aleación en la formación vítrea

El efecto de los elementos de aleación en la formación vítrea es sumamente importante, ya que las velocidades críticas de enfriamiento disminuyen a medida que son agregados diferentes tipos de átomos a la composición química a un sistema de aleación determinado.

La figura 2.5 muestra que la zona de estabilización de fase cristalina se recorre hacia la derecha y la zona de estabilización de la fase vítrea se hace más amplia, esto es consecuencia del incremento en número de elementos involucrados en el sistema de aleación y un incremento en la GFA de la aleación.

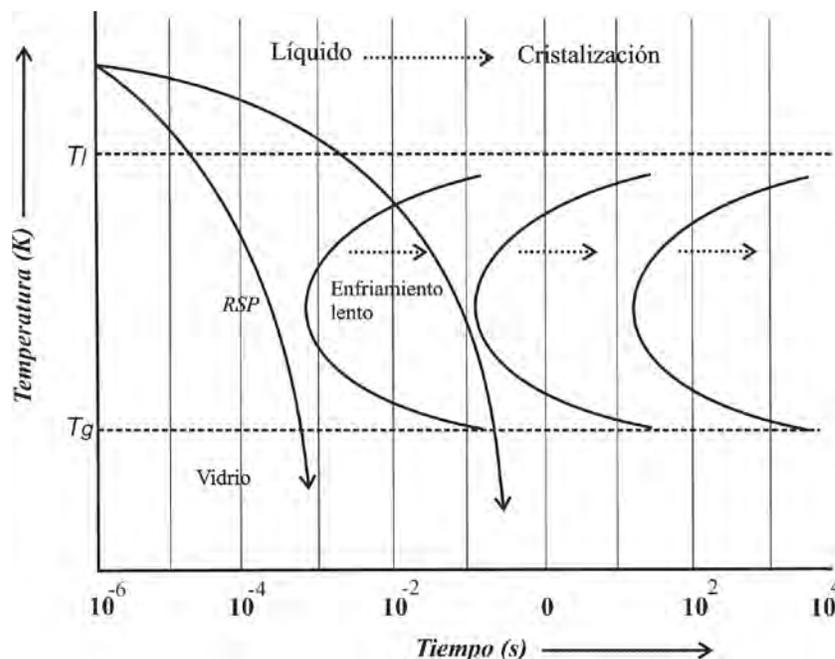


Figura 2.5 Efecto de número de elementos de aleación respecto la velocidad crítica de enfriamiento [7].

También en la figura 2.5, se puede observar el efecto del uso de técnicas de solidificación rápida, *RSP*, ya que estas generan altas velocidades de enfriamiento, en muchos casos son superiores a las velocidades críticas [7]. Con la finalidad de obtener aleaciones con estructura vítrea, los sistemas de aleación no deben cumplir en lo posible con las reglas de Hume-Rothery y así, aumentar la entropía del sistema. Por lo tanto, la formación vítrea de un sistema de aleación aumentará cuando la diferencia entre los radios atómicos de los elementos del sistema sea superior al 15%, la electronegatividad de los elementos del sistema sea diferente, los elementos involucrados no tengan la misma estructura cristalina y la valencia con que actúan no sea la misma.

2.2.4 Parámetros de habilidad de formación vítrea

Con la finalidad de describir la habilidad de formación vítrea de diversas aleaciones, varios criterios han sido propuestos, tales como el criterio de diámetro crítico y criterios basados en las temperaturas de transformación de los vidrios. Los parámetros más comunes en la descripción de la *GFA* son definidos a continuación.

2.2.4.1 Diámetro crítico

El parámetro de diámetro crítico es definido como el diámetro máximo que puede ser alcanzado al obtenerse una aleación vítrea. La figura 2.6 muestra los tipos de microestructuras que pueden ser obtenidas al colar en el interior de un molde de cobre una aleación del sistema $ZrAlCuNiPd$.

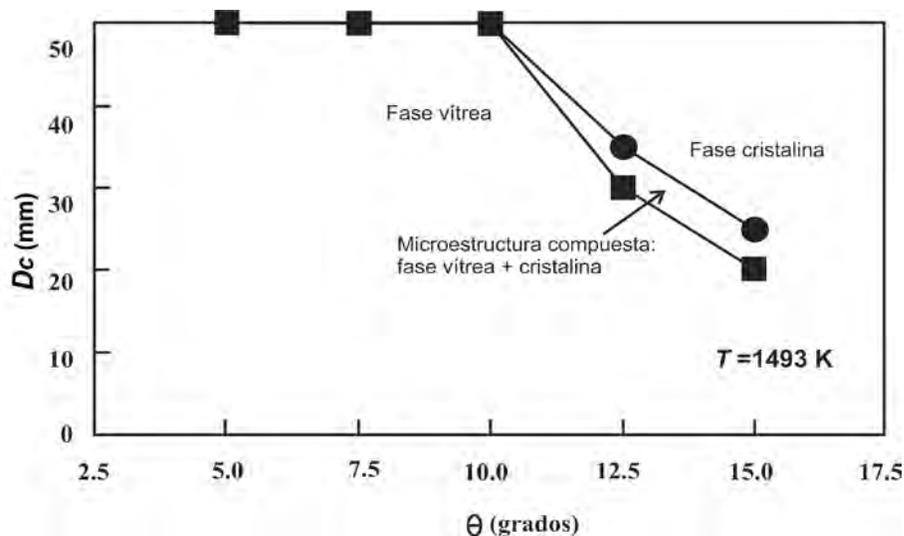


Figura 2.6 Variación de diámetro crítico como función del ángulo, Θ , de la cavidad cónica del molde, para una aleación $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ [27].

La figura 2.6 también muestra la variación del diámetro crítico respecto a variaciones del ángulo de la cavidad cónica del molde. Las fases que pueden ser obtenidas en función del ángulo de la cavidad cónica del molde son la vítrea, compuesta y cristalina.

La variación de microestructuras en un lingote cónico, está relacionada directamente al fenómeno de transferencia de calor. Las velocidades de enfriamiento en las secciones del lingote de la aleación son diferentes, debido a los gradientes en la transferencia de calor. La importancia del colado de aleaciones en moldes con cavidad cónica es generar gradientes térmicos y con ello, determinar el diámetro cónico de una aleación.

La figura 2.7 muestra la variación de microestructura en función del diámetro de la sección transversal del lingote cónico en la aleación $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ [27], la cual fue colada en molde de cobre en un rango de temperatura de 1273 K a 1573 K. La obtención de alguna de las fases mostradas en el diagrama, depende del subenfriamiento al que sea expuesta la aleación. El espesor de la muestra con fase vítrea es mayor a medida que el subenfriamiento es incrementado en el proceso de solidificación del líquido. Cuando el subenfriamiento no es suficiente, son obtenidas aleaciones cristalinas y aleaciones con microestructura compuesta.

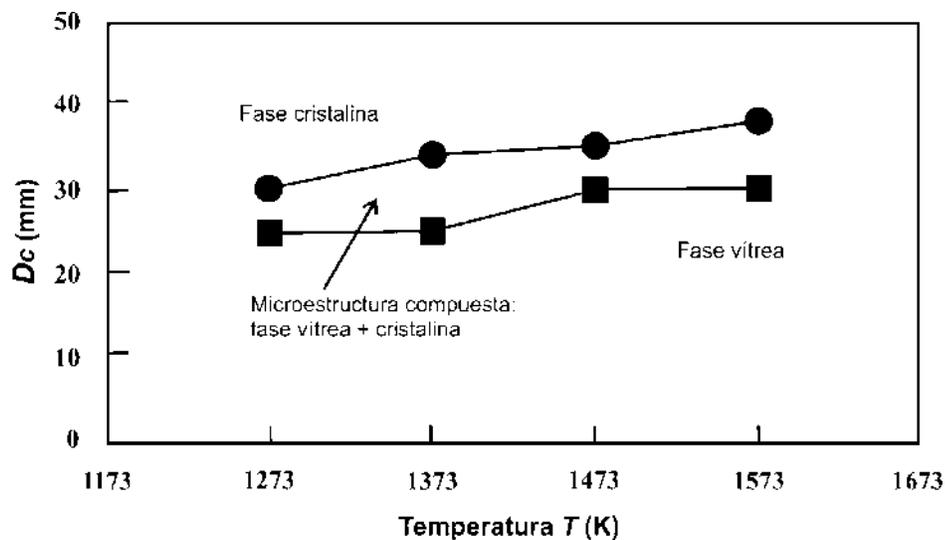


Figura 2.7 Variación en D_c , como función de la temperatura de eyección de la aleación fundida $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$, la cual fue colada en un molde de cobre [27].

2.2.4.2 Parámetros de GFA basados en temperaturas de transformación

Turnbull et al. [24] reportó que cuando un líquido es enfriado desde el estado líquido hasta una temperatura por debajo de la transición vítrea, T_g , la viscosidad llega a un valor de 10^{12} Pa s. También propuso la relación de la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura *liquidus* de la aleación, T_l , con la finalidad de que el parámetro sirviera como un indicador de la GFA. Cualitativamente, el alto valor numérico del parámetro T_{rg} un y la alta viscosidad de una aleación fundida, puede facilitar la obtención de fase vítrea a baja velocidad crítica de enfriamiento. El parámetro T_{rg} es expresado matemáticamente en la Ec. 12. Cualitativamente, una aleación con T_g alto y T_l bajo, promueve fácilmente la formación de fase vítrea.

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad \text{Ec. 12}$$

Los líquidos para los que $T_{rg} > 2/3$ pueden ser rápidamente retenidos en estado vítreo; mientras que si $T_{rg} = 0.5$, una velocidad de enfriamiento de 10^6 Ks^{-1} es requerida para obtener una aleación en estado vítreo. Aunque experimentalmente, se ha encontrado un valor aproximado de $T_{rg} = 0.4$ para la obtención de vidrios [24]. Las ecuaciones 13 - 18 expresan varios parámetros de GFA, los cuales están basados en las temperaturas de transformación de los vidrios, estos solamente pueden ser determinados a partir de aleaciones vítreas previamente obtenidas [7, 24, 27-32].

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad \text{Ec. 13}$$

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad \text{Ec. 14}$$

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad \text{Ec. 15}$$

$$\alpha = \frac{T_x}{T_l} \quad \text{Ec. 16}$$

$$\beta = 1 + \frac{T_x}{T_l} = 1 + \alpha \quad \text{Ec. 17}$$

$$\delta = \frac{T_x}{T_l - T_g} \quad \text{Ec. 18}$$

2.3 Vidrios metálicos en volumen

Los vidrios metálicos en volumen, *BMGs*, son sólidos no cristalinos que son obtenidos a partir del enfriamiento continuo de una aleación en estado líquido; los cuales tienen secciones transversales de pocos milímetros. Los vidrios metálicos en volumen son vidrios metálicos con espesor igual o mayor a 1 mm. Los vidrios metálicos que no entran en la clasificación de *BMGs*, son aleaciones vítreas con espesores críticos que no superan 1 mm; por esa razón, comúnmente son obtenidos con formas de cintas, alambres y polvos.

De acuerdo a Inoue [7] existen cuatro características empíricas para la formación de *BMGs*. La primera regla indica que los sistemas de aleación tienen un mínimo de tres constituyentes atómicos en su composición química. Por lo general, el número de constituyentes en los sistemas de aleación es mayor, a tales sistemas se les nombra como sistemas multicomponentes. La segunda regla indica que vidrios metálicos en volumen pueden ser obtenidos a bajas velocidades de solidificación, las cuales son de 10^3 Ks^{-1} o menores. La tercera regla afirma que los vidrios metálicos exhiben una región de líquido subenfriado grande, es decir un valor alto de ΔT_x . Finalmente, la cuarta regla determina que los vidrios metálicos en volumen exhiben espesores o diámetros con un mínimo de 1 mm.

De las cuatro características mencionadas arriba, la cuarta regla toma gran relevancia, debido a que los vidrios metálicos pueden cumplir las tres primeras. Por otra parte, los vidrios metálicos en volumen cumplen con esta última. Los sistemas de aleación de los *BMGs* comúnmente tienen tres o más componentes en su composición química (sistemas multicomponentes). Sin embargo, también existen vidrios obtenidos en sistemas binarios. Las velocidades de solidificación para obtener *BMGs* son inferiores a 10^3 Ks^{-1} , en contraste a la velocidad de enfriamiento de 10^6 Ks^{-1} , que corresponde a vidrios con forma de cinta o alambres cuyo espesor es de 50 μm [7].

2.4 Modelos para el diseño vidrios metálicos

El diseño de composiciones químicas de aleaciones con alta *GFA* representa un reto, ya que actualmente no existe un modelo que sea aplicable a todos los sistemas de aleación. Sin embargo, han sido desarrollados diversos modelos teóricos y empíricos, algunos de los más relevantes son descritos a continuación.

2.4.1 Criterio de eutéctico profundo

La temperatura de *liquidus*, T_l , de una aleación generalmente disminuye con el aumento del contenido de soluto en la mayoría de los sistemas de aleación. Sin embargo, existen algunos diagramas de fases en donde las curvas *liquidus* caen fuertemente con contenido de soluto. Un sistema de aleación que exhibe una temperatura eutéctica, que es significativamente inferior a los puntos de fusión de los componentes individuales es conocido como un sistema eutéctico "profundo". En tales casos, el valor de T_{rg} ($= T_g/T_l$) es muy sensible a la composición química de la aleación. La aleación de composición eutéctica "profunda" puede ser enfriada rápidamente y obtenida en el estado vítreo. De acuerdo al criterio de Turnbull un alto valor de T_{rg} converge en composiciones eutécticas profundas [24]. La figura 2.8 muestra dos sistemas binarios hipotéticos que presentan composición eutéctica.

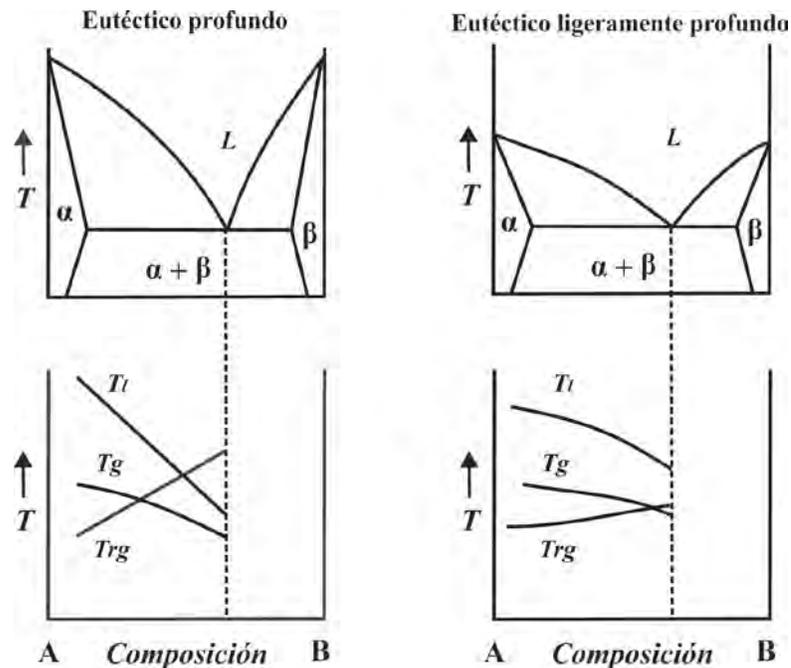


Figura 2.8 Tipos de eutécticos [7].

El eutéctico mostrado en la parte izquierda de la figura 2.8 es un “eutéctico profundo”. La diferencia entre las temperaturas *liquidus* del eutéctico y las correspondientes de los elementos A y B, es sobresaliente. También es posible observar que cuando la composición química de A y B, se aproximan a la composición eutéctica, el valor de T_{rg} incrementa. En el caso de un sistema con eutéctico profundo, el incremento de T_{rg} es mucho mayor respecto a sistemas con eutéctico ligeramente profundo [7].

2.4.2 Índice de fragilidad

El concepto de fragilidad es definido como:

La velocidad del incremento de la viscosidad de un líquido subenfriado a la temperatura de transición vítrea.

El índice de fragilidad cinético, m , fue propuesto como un buen indicador de la formación vítrea. La magnitud de m , está definida en términos de viscosidad como se muestra en la Ec.19 [6,18,19,33].

$$m = \left. \frac{\partial \log \eta(T)}{\partial \log(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad \text{Ec. 19}$$

donde

η es la viscosidad.

T es la temperatura de la sustancia.

Por lo tanto, m es un parámetro que indica la rapidez con que la viscosidad aumenta mientras la temperatura de una sustancia se aproxima a T_g , por lo tanto, si la viscosidad del líquido aumenta rápidamente es posible retener una estructura vítrea en estado sólido.

La figura 2.9 muestra algunas curvas del comportamiento de la viscosidad de diferentes sustancias cuando su temperatura se aproxima a la temperatura de transición vítrea. En el proceso de enfriamiento, los fuertes formadores de vidrio aumentan su viscosidad a mayor velocidad, (por ejemplo el óxido de silicio) a diferencia de las sustancias del tipo frágil.

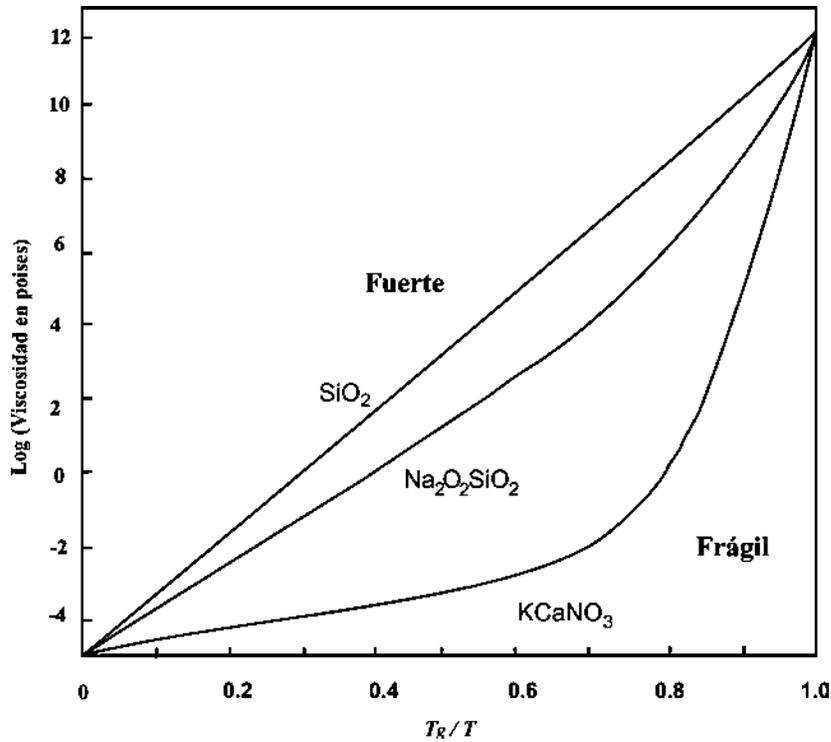


Figura 2.9 Viscosidad de diferentes sustancias cuando T tiende a T_g [19].

Los investigadores Novicov y Lafi [33], han reportado la existencia de la correlación entre el índice fragilidad cinético y la relación K/G , por lo tanto, la fragilidad de un líquido está completamente determinada por el coeficiente de Poisson del vidrio correspondiente. El índice de fragilidad cinético puede ser determinado a partir de Ec. 20 [6,33].

$$m = 12\left(\frac{K}{G} + 0.67\right) \quad \text{Ec. 20}$$

donde

K es el módulo bulk (GPa).

G es el módulo de corte (GPa).

A partir de los valores de m , los líquidos son clasificados como frágiles y fuertes formadores de vidrio. Los valores del límite superior e inferior de tal parámetro fueron estimados en 16 para sustancias que son consideradas “fuertes” formadoras de vidrio y 200 para sustancias “frágiles”, es decir, sistemas con baja GFA [18,19].

2.4.3 Modelos estructurales para la formación vítrea

Los modelos estructurales han sido desarrollados para tratar de explicar la formación vítrea [3,8-17]. En el año de 1926, Goldschmidt [8,9] correlacionó la habilidad de formación vítrea para óxidos A_mO_n al establecer relación de radios r_A/r_O . Encontró que la relación de radios en los vidrios que obtuvo fue entre 0.2 - 0.4, aproximadamente. Dicho investigador, estableció que el rango de la relación de radios corresponde necesariamente a una disposición tetraédrica de átomos de oxígeno alrededor del átomo A.

Por otro lado, Zachariasen [9] realizó una investigación basada en datos empíricos. En la cual, indicó que el valor de la relación de radio para el óxido BeO es casi el mismo respecto a la relación de radios correspondiente al óxido SiO₂, sin embargo, reporta que nunca se ha preparado BeO en la forma vítrea. Tal observación, le permitió concluir que la relación de radios establecida por Goldschmidt [8,9] no es precisa.

Respecto a la formación vítrea, Zachariasen [9] propuso que los átomos de un vidrio están unidos entre sí por fuerzas esencialmente iguales a las de los cristales, también que los mismos están oscilando alrededor de posiciones de equilibrio definidas al igual que en los cristales y deben formar redes tridimensionales extendidas.

Las figuras 2.10 y 2.11 son representaciones bidimensionales del modelo estructural elaborado por Zachariasen [9]. La figura 2.10 muestra la red de un cristal bidimensional con composición química A₂O₃. La figura 2.11 representa la red aleatoria continua, CNR, del vidrio del mismo compuesto.

El carácter isotrópico del vidrio es una consecuencia de la ausencia de simetría en la red, por esto, la disposición atómica será estadísticamente igual en todas las direcciones. En la red atómica del vidrio no hay dos átomos que puedan ser estructuralmente equivalentes; por lo tanto, la energía de un vidrio tenderá a ser más alta en comparación a la energía de un cristal con la misma composición química. Lo anterior puede ser corroborado, debido a la tendencia de los vidrios a cristalizar o desvitrificar [9].

Zachariasen [9] proporcionó una serie de requisitos que deben satisfacerse para que un óxido forme un vidrio con una energía comparable a su contraparte cristalina. Las cuales se listan a continuación:

- Un átomo de oxígeno está ligado a no más de dos átomos A.
- El número de átomos de oxígeno que rodean a los átomos A debe ser pequeño.
- Los poliedros de oxígeno comparten esquinas entre sí, no con bordes o caras.

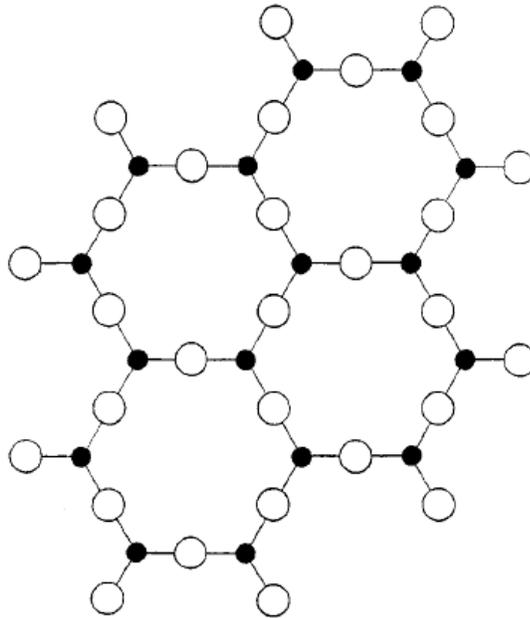


Figura 2.10 Red bidimensional de un cristal del tipo A_2O_3 [9].

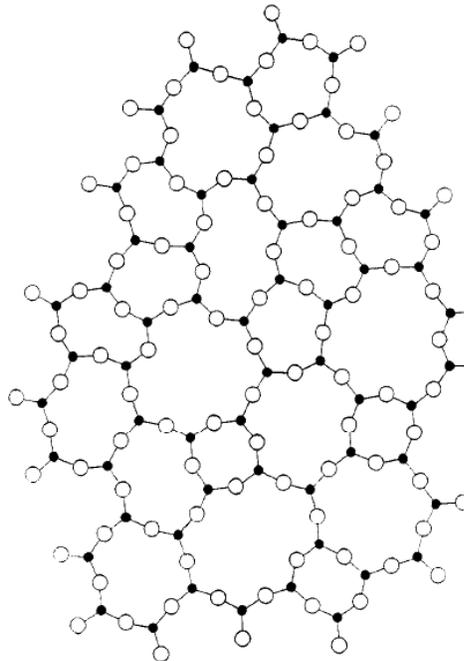


Figura 2.11 Red bidimensional de A_2O_3 en estado vítreo [9].

Encontramos fácilmente que los requisitos son satisfechos por los óxidos: A_2O_3 , si los átomos de oxígeno forman triángulos alrededor de cada átomo A; AO_2 y A_2O_5 si los átomos de oxígeno forman tetraedros alrededor de cada átomo A; AO_3 , A_2O_7 y AO_4 , si los átomos de oxígeno forman octaedros alrededor de cada átomo A; AO_4 , si los átomos de oxígeno forman cubos alrededor de cada átomo A. No se puede decidir fácilmente si todos estos óxidos satisfacen el requisito expresado en la regla 2. Sin embargo, como no se habían preparado óxidos del tipo AO_3 , A_2O_7 o AO_4 en el estado vítreo, Zachariasen consideró tal circunstancia como una indicación de que la formación de triángulos y tetraedros de oxígeno, está de acuerdo con la regla 2 [9].

Se puede esperar que los siguientes óxidos se produzcan en formas vítreas: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Cb_2O_5 , Ta_2O_5 . Análogamente se deduce que BeF_2 es el único fluoruro que puede prepararse como vidrio. De manera similar, se encuentra que un vidrio de óxido del tipo general debe contener cantidades apreciables de uno o más de los siguientes tipos de cationes: B^{+3} , Si^{+4} , Ge^{+4} , P^{+5} , As^{+5} , P^{+3} , Sb^{+3} , V^{+5} , Sb^{+5} , Cb^{+5} , Ta^{+5} [9].

K. H. Sun [10] ha investigado acerca de las condiciones fundamentales para la formación de vidrios en óxidos. El cálculo de la energía de enlaces de varios óxidos ha sido el criterio considerado por dicho investigador. Sun reporta que la condición fundamental, para la formación de un vidrio es la existencia de grandes cadenas de átomos fuertemente unidas (redes de átomos) en el material líquido. Las cuatro reglas establecidas por Sun, para asegurar la formación de cadenas largas de átomos son las siguientes:

- La fuerza de unión de los átomos en las cadenas o redes debe ser muy fuerte.
- La formación de pequeños anillos de estos átomos fuertemente unidos debe ser mínima.
- Las cadenas formadas por varios átomos o redes, debe ser tal, que al menos una cadena continua sea configurativa y estructuralmente posible.
- Los números de coordinación de los átomos deben ser tan pequeños como sea posible para mantener el enlace fuerte.

Los vidrios del tipo óxido han sido clasificados en tres clases, basándose en la función de sus componentes en la estructura, dicha clasificación se describe a continuación [10].

- Los formadores de vidrio: Constituyen la columna vertebral del vidrio y pueden ser obtenidos con técnicas de laboratorio ordinarias.

- Los modificadores: No forman un vidrio en condiciones normales, pero se introducen en un vidrio para modificar sus propiedades. Los modificadores suelen debilitar la estructura de vidrio.
- Los intermedios: Ocupan una posición en algún lugar entre los formadores de vidrio y los modificadores.

La tabla 2.1 contiene algunos ejemplos de tipos de óxidos que corresponden a la clasificación anterior.

Tabla 2.1. Tipos de óxidos

Tipo de óxido	Ejemplos de óxido
Los formadores de vidrio	B ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ , ZrO ₂ , P ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ y Bi ₂ O ₃ .
Los modificadores	Na ₂ O, K ₂ O, CaO, SrO y BaO.
Los intermedios	Al ₂ O ₃ , BeO, ZnO, CdO, PbO y TiO ₂ .

Puede hacerse una analogía con el campo de los plásticos con respecto a tal clasificación. Las sustancias de formación de cadena larga, tales como el estireno y los derivados de vinilo, corresponden a los formadores de vidrio; Los plastificantes a los modificadores y los vulcanizadores, hasta cierto punto, a los intermedios.

Puesto que, en un vidrio, desaparece la identidad de las formas de óxido. De acuerdo a lo anterior, los denominados formadores de vidrio están por encima de 80 kilocalorías por enlace Avogadro, la energía de enlace de los intermedios está entre 60 y 80, y en el caso de los modificadores por debajo de 60 [10].

Las tablas 2.2 - 2.4 contienen datos acerca de la energía de enlace y número de coordinación de varios óxidos. Algunos de los elementos formadores, modificadores e intermedios de vidrio corresponden a las tablas 2, 3 y 4, respectivamente.

Tabla 2.2 Valores calculados de la fuerza de enlace en formadores de vidrio [10].

Formadores de vidrio				
M en				
MO _k	Valencia	E. Disociación (Kcal)	No. Coordinación	Fuerza de enlace simple B _M -O (Kcal)
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106

Tabla 2.3 Valores calculados de la fuerza de enlace en formadores de vidrio intermedios [10].

Intermedios				
M en				
MO _k	Valencia	E Disociación (Kcal)	No. Coordinación	Fuerza de enlace simple B _M -O (Kcal)
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	2	72

Tabla 2.4 Valores calculados de la fuerza de enlace en modificadores de vidrio [10].

Modificadores				
M en				
MO _k	Valencia	E Disociación (Kcal)	No. Coordinación	Fuerza de enlace simple B _M -O (Kcal)
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58

Bernal [11] propuso el modelo de empaquetamiento denso aleatorio, *DRP*, de esferas rígidas. El modelo consiste en diferentes estructuras atómicas, las cuales generan un conjunto de hoyos poliédricos, llamados “hoyos de Bernal”.

La figura 2.12 muestra las estructuras idealizadas por Bernal. De acuerdo al modelo *DRP*, los átomos de la estructura se encuentran en los vértices y las longitudes son 15% mayores que el diámetro de los átomos.

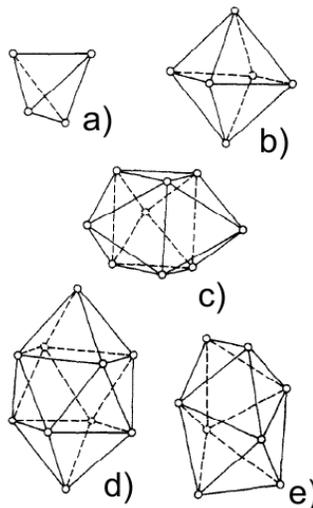


Figura 2.12 “Hoyos de Bernal”: a) Prismas trigonales tapados por tres mitades de octaedro, b) Anti-prismas arquimedianos tapados por dos mitades de octaedro, c) Dodecaedros tetragonales, d) Tetraedros, e) Octaedros. [11].

Polk [12] realizó una investigación acerca de sistemas de estructura desordenada del tipo metal - metaloide. Dicha investigación indica que los huecos de las estructuras *DRP* (hoyos de Bernal) pueden ser ocupados por átomos del tipo metaloide; así, los átomos más pequeños pueden quedar atrapados en la estructura.

La introducción de los metaloides en los orificios de la estructura de Bernal, tienen el efecto de estabilizar la estructura y reducir los ordenamientos atómicos por difusión en estructura. La relación aproximada del metal y el metaloide es de 80% y 20%, respectivamente, tal relación conduce a la estabilización de la fase vítrea. Los metales constituyentes de un sistema de aleación pueden ser metales nobles y metales de transición.

Los vidrios metal - metaloide exhiben eutécticos profundos en sus diagramas de equilibrio en la composición química cercana al 80 % atómico del metal. Estos eutécticos son mucho más profundos de lo que cabría esperar de la teoría de la solución regular. Es probable que la composición eutéctica dependa de una propiedad, mediante la cual, la fase amorfa pueda alcanzar una estabilidad inusual en las composiciones próximas al eutéctico. Así pues, el efecto estabilizador puede deberse a consideraciones estructurales que dependen de la relación de tamaño del metal y metaloide [7,12].

Egami et al. [13] indicó que “generalmente, las aleaciones forman vidrio fácilmente, no porque la aleación estabilice un vidrio, sino porque es desestabilizado un cristal”. También determinó la concentración mínima de soluto, C_B^{min} necesaria, para una aleación del sistema binario y así, obtener una fase amorfa estable, mediante el enfriamiento rápido.

La expresión matemática relacionada a C_B^{min} se muestra en Ec. 21 [13].

$$\left| \frac{(V_B - V_S)}{V_S} \right| C_B^{min} = 0.1 \quad \text{Ec. 21}$$

donde

V_S es el volumen atómico del solvente.

V_B es el volumen atómico del soluto.

En relación a la estructura, Egami [15] realizó un análisis del empaquetamiento local en dos dimensiones, en donde determina el número de coordinación de esferas en función de su tamaño. Dicho investigador basó su modelo en dos dimensiones o bidimensional, al definir el número de coordinación que puede generarse al tener contacto dos circunferencias, las cuales corresponden al solvente y al soluto, para saber la cantidad de átomos de soluto con radio r_s pueden estar en contacto con un átomo A de radio r_A .

La figura 2.13 muestra las circunferencias correspondientes a los átomos A y S y el ángulo formado desde el origen en el centro del átomo A. La abertura del ángulo corresponde a la periferia del átomo S.

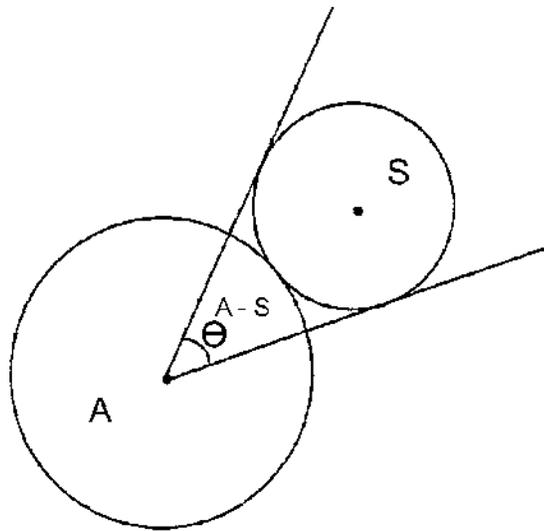


Figura 2.13 Ordenamiento atómico local en dos dimensiones [15].

De acuerdo a dicho investigador, si $r_A = r_s$, el número de coordinación local, N^T es seis. En caso de que los radios sean diferentes, se deben hacer los cálculos del número de coordinación con la ecuación 22.

$$N^T = \frac{2\pi}{\theta_{A-S}} = \frac{\pi}{\sin^{-1}\left(\frac{r_s}{r_A + r_s}\right)} \quad \text{Ec. 22}$$

De acuerdo a la Ec. 22, N^T es un número real que depende del cociente de los radios atómicos r_A/r_S , el mismo parámetro, también representa el número de átomos enteros y fracciones de átomos que pueden colocarse alrededor del átomo A. Por otra parte, el número de coordinación debe ser un número entero, N . El valor de N se obtiene al definir la cantidad calculada de N^T al número entero menor más próximo.

Egami [15], también realizó un modelo para un sistema tridimensional, para la obtención del número de coordinación, al relacionar el parámetro de relación de radios, R , con la finalidad de obtener N^T , como lo indica la Ec. 23.

$$N^T = \frac{4\pi \left(1 - \frac{3^{\frac{1}{2}}}{2}\right)}{1 - \frac{(R(R+2))^{\frac{1}{2}}}{R+1}} \quad \text{Ec. 23}$$

La Ec. 23 tiene límite en el cálculo del número de coordinación N^T , es decir, un valor máximo de 11.27. Debido a la existencia de empaquetamientos con número de coordinación 12, lo que hace que el modelo no sea preciso.

Miracle [3] propuso un modelo para la obtención del número de coordinación en un sistema tridimensional.

La figura 14 muestra el área superficial de la esfera central A que está asociada con una esfera de referencia S_{ref} . Con la finalidad de determinar el número de coordinación de superficie q , es necesario llevar a cabo una teselación en la superficie de A. el número de coordinación de superficie es definido como el número de esferas S en la primera capa de coordinación de A y que también están en contacto con S_{ref} . El análisis geométrico del modelo relacionado al modelo puede ser consultado en la referencia [3].

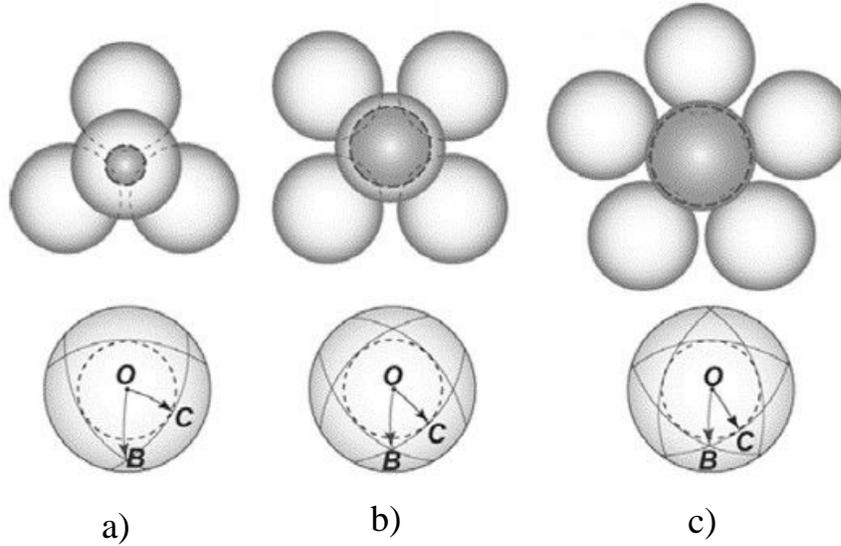


Figura 2.14 Esfera A y esferas de coordinación. a) Tres, b) Cuatro y c) Cinco esferas en la primera capa de coordinación. En la parte inferior de cada cúmulo puede observarse la correspondiente teselación en la esfera A [3].

Las ecuaciones 24-26 son los modelos propuestos por Miracle [3], para la obtención del número de coordinación N^T , las cuales dependen del tamaño atómico de los átomos involucrados en un sistema de aleación. Respecto al empaquetamiento de cúmulos, este es más eficiente cuando el valor de la relación de radios, R , es incrementado.

$$N^T = \frac{4\pi}{6 \arccos\left(\sin\left(\frac{\pi}{3}\right)\left[1 - \frac{1}{(R+1)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right)} - \pi \quad 0.225 \leq R < 0.414 \quad \text{Ec. 24}$$

$$N^T = \frac{4\pi}{8 \arccos\left(\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)\left[1 - \frac{1}{(R+1)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right)} - 2\pi \quad 0.414 \leq R < 0.902 \quad \text{Ec. 25}$$

$$N^T = \frac{4\pi}{10 \arccos\left(\sin\left(\frac{\pi}{5}\right)\left[1 - \frac{1}{(R+1)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right)} - 3\pi \quad 0.902 \leq R \quad \text{Ec. 26}$$

2.4.3.1 Modelo de empaquetamiento eficiente de cúmulos y cálculos de composición química

La eficiencia de empaquetamiento de cúmulos se obtiene a través de un modelo propuesto por Miracle [3] que consiste en una celda idealizada de cúmulos empacados. La determinación de la eficiencia de empaquetamiento permite realizar el cálculo de composición química de sistemas de aleación con estructura vítrea. La celda de cúmulos está constituida por cúmulos del tipo cúbico centrado en las caras, *fcc* y cúbico simple, *cs*. La figura 2.15 muestra representaciones bidimensionales en donde se muestran las características básicas del modelo de empaquetamiento de cúmulos. A partir de la figura 2.15, es posible observar que el átomo soluto de mayor tamaño es denominado como α .

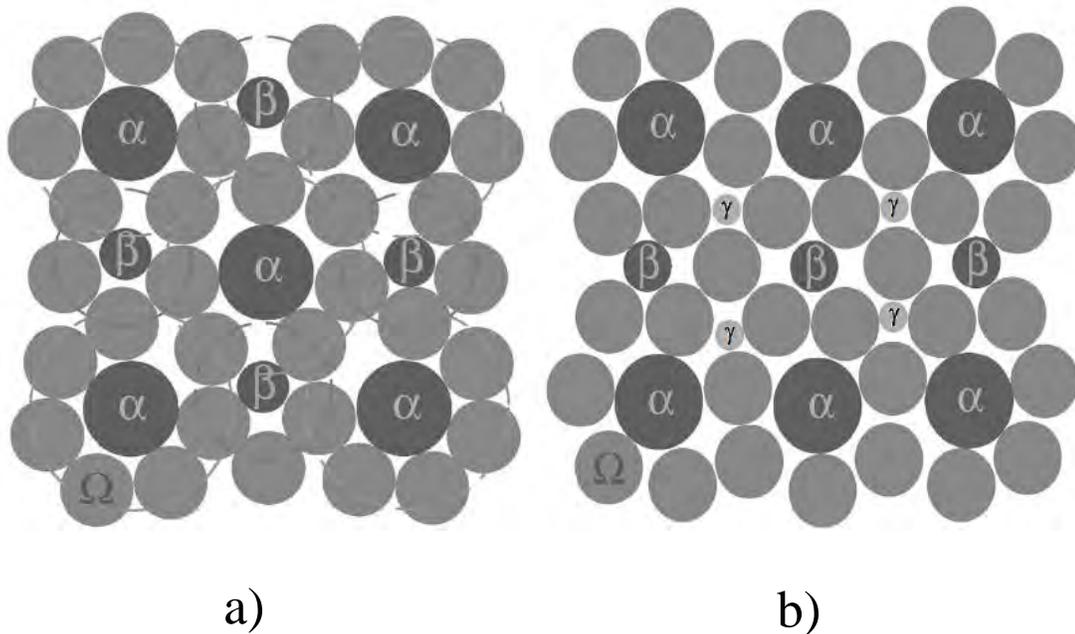


Figura 2.15 Representación bidimensional de una celda de cúmulos *fcc*. a) Plano 100 y b) Plano 110 [5].

El átomo α al ser rodeado de átomos del tipo solvente, Ω , constituye un agrupamiento llamado cúmulo α o cúmulo primario. De manera similar ocurre con los átomos de soluto con menor tamaño respecto al átomo α , denominados como átomo β y γ . De acuerdo a la descripción de la celda de cúmulos los solutos β y γ ocupan sitios con geometría octaédrica y tetraédrica, respectivamente. En cuanto a la aplicabilidad del modelo, este puede ser usado para el cálculo de composiciones químicas de vidrios de hasta cuatro constituyentes [3-5].

El modelo de empaquetamiento indica que la determinación de la eficiencia de empaquetamiento es posible cuando se alcanzan valores específicos de la relación de radios en la primera capa de coordinación, por ejemplo, las relaciones de radios para obtener los números de coordinación 3, 4, 5 y 10, son 0.155, 0.225, 0.3362 y 0.884, respectivamente.

Otra característica importante en el modelo es que los átomos constituyentes con una diferencia de tamaños de $\pm 2\%$ son equivalentes, por lo tanto, pueden ocupar posiciones equivalentes. Debido a la diferencia de tamaños atómicos de los átomos constituyentes en la estructura se generan diferentes tipos de estructuras las cuales pueden ser designadas de acuerdo a una nomenclatura, por ejemplo en un sistema o estructura en donde los solutos α ocupan sus posiciones en la celda de cúmulos *fcc* con $R_\alpha \approx 0.902$, $R_\beta \approx 0.799$ y $R_\gamma \approx 0.710$, para las cuales los números de coordinación son $N_\beta \approx 10$ y $N_\gamma \approx 9$, respectivamente; el arreglo es denominado como $\langle 12,10,9 \rangle_{fcc}$. La figura 2.16 muestra el cúmulo correspondiente a la estructura $\langle 12,10,9 \rangle_{fcc}$ [5].



Figura 2.16 Porción de la celda de cúmulos con estructura $\langle 12,10,9 \rangle_{fcc}$ [3].

Una de las características más relevantes para la determinación de la composición química es el cálculo del tamaño de celda de cúmulos, la cual es calculada a partir del cálculo de las longitudes, A_{hkl} . Las longitudes vectoriales unitarias, A_{hkl} , para cúmulos empaquetados con simetría *fcc* con compartición de átomos en caras adyacentes en donde los sitios α , β y γ están ocupados por sus respectivos solutos, son determinadas por las ecuaciones descritas en la referencia 5, en donde

también fueron consideradas las variaciones del vector A_{hkl} , debido a la compartición de bordes y vértices entre cúmulos adyacentes en la estructura [5].

2.4.3.1.1 Cálculo de composición química para los sistemas de aleación binario, ternario y cuaternario

En esta sección se describe la metodología para llevar a cabo los cálculos correspondientes a la determinación de composiciones químicas, para sistemas de aleación binarios, ternarios y cuaternarios. Dicha metodología fue desarrollada por Figueroa y Fonseca [1,2] al basarse en el modelo de empaquetamiento denso [3-5], con la cual, desarrollaron una base de datos denominada *Vitrium* [1,2]. La base de datos es una herramienta que resulta de gran utilidad para el cálculo de composiciones químicas de sistemas multicomponentes de hasta 4 constituyentes atómicos y la determinación de los cálculos de eficiencia de empaquetamiento.

A continuación se muestra un ejemplo acerca del cálculo de composición química para un sistema de aleación binario. En el caso del cálculo de composición para sistema de aleación PdSi.

Primero es necesario calcular la relación de radios atómicos entre los elementos Pd y Si, por lo tanto, con $r_{Si} = 0.11530$ nm y $r_{Pd} = 0.13754$ nm; la relación de radios r_{Si} / r_{Pd} es $R_{\alpha} = 0.8383$. En este caso, el valor está dentro del intervalo $0.414 \leq R < 0.902$, por esto, el número de coordinación N^T es calculado con la ecuación 25. A partir del valor de relación de radios R se calcula N^T , como se indica en las ecuaciones 24-26. Así, el valor calculado de $N^T = 10.4576$ corresponde a $R_{\alpha} = 0.8383$. Dado que N^T debe de ser un número entero este es redondeado al número entero más próximo, en este caso $N_{\alpha} = 10$. El número total de átomos es el calculado con la Ec. 27 + 1 átomo α [1-2]. De acuerdo a lo anterior, el número total de átomos es 5.87 y el número de átomos solvente es 4.870; por lo tanto, la composición química es $Pd_{82.96}Si_{17.04}$, resulta de dividir el número de átomos de cada uno de los constituyentes atómicos del sistema sobre el número total de átomos en el sistema [2].

$$N_{\Omega} = \frac{N_{\alpha}}{1 + \frac{12}{N_{\alpha}}} \quad \text{Ec. 27}$$

Con la finalidad de describir los cálculos de composiciones ternarias, a continuación se muestra un ejemplo acerca del sistema de aleación CuZrAl.

Primeramente deben calcularse las relaciones de radio R_α y R_β , con $r_{Cu} = 0.12780$ nm, $r_{Zr} = 0.16025$ nm y $r_{Al} = 0.14317$ nm; las relaciones de radios para el Zr y Al son $R_\alpha = 1.254$ y $R_\beta = 1.120$, respectivamente. El número de coordinación N^T se calcula de la misma forma que en el ejemplo anterior. De acuerdo a la metodología [2] el número total de átomos puede ser estimado para tres condiciones: cuando los sitios γ se consideran vacíos (valor obtenido de Ec. $27 + 1 \alpha + 1 \beta$), cuando la mitad de los sitios γ son ocupados (valor obtenido de Ec. $27 + 1 \alpha + 1 \beta + 1 \beta$) y cuando son ocupados por completo valor obtenido de Ec. $27 + 1 \alpha + 1 \beta + 2 \beta$ [2]. La composición calculada cuando los sitios γ están vacíos es 83.29 % Cu, 8.36 % Zr y 8.36 % Al; cuando la mitad de los sitios γ están ocupados la composición es 76.86 % Cu, 7.71 % Zr y 15.43 % Al y en el caso cuando los sitios γ están ocupados completamente la composición química en porcentaje atómico es $Cu_{71.36}Zr_{7.16}Al_{21.48}$.

En el cálculo de composiciones para sistemas ternarios se considera que cada posición en la celda de cúmulos será ocupada por los átomos correspondientes, es decir, los átomos α , β y γ . En el caso del sistema cuaternario MgYGdCu, las relaciones de radios calculadas son $R_\alpha = 1.13$, $R_\beta = 1.12$ y $R_\gamma = 0.80$. El número de coordinación N^T es calculado como en los casos anteriores y el número total de átomos se obtiene del valor calculado con Ec. $27 + 1 + 1 \alpha + 1 \beta + 2 \gamma$ [2]. La composición química en porcentaje atómico para el sistema cuaternario calculada para el sistema MgYGdCu a partir del número de átomos totales (12.44) y el número de átomos del solvente (8.44) es $Mg_{67.84}Y_{8.04}Gd_{8.04}Cu_{16.08}$. De acuerdo a la nomenclatura para sistemas calculados con el modelo de empaquetamiento de cúmulos [5], el sistema anterior corresponde a una estructura $\langle 15,15,9 \rangle$.

2.4.3.1.2 Cálculo eficiencia de empaquetamiento para los sistemas de aleación binario, ternario y cuaternario

El cálculo de la eficiencia de empaquetamiento de cúmulos es importante, debido a que se considera que una aleación tendrá mayor *GFA* a medida que la celda de cúmulos es más compacta. En esta sección se mostrarán las ecuaciones propuestas por Miracle [3-5], para el cálculo de la eficiencia de empaquetamiento y la metodología llevada a cabo por Figueroa y Fonseca [2] en el desarrollo de la base de datos *Vitrium* [1].

La eficiencia de empaquetamiento es definida como la fracción ocupada por los átomos en una celda de cúmulos y puede calcularse al dividir el volumen ocupado por los átomos entre el volumen

de la celda, Λ_{hkl}^3 . La longitud vectorial Λ_{hkl} depende del tamaño atómico de los átomos que constituyen los sistemas de aleación y la presencia de defectos anti estructura. En la metodología llevada a cabo por Figueroa y Fonseca [1,2] para el cálculo del tamaño de la celda [2], fue implementado el valor mayor de Λ_{hkl} de acuerdo al tipo de sistema, es decir, binario, ternario y cuaternario. La base de datos *Vitrium* desarrollada por Figueroa y Fonseca contiene las ecuaciones relacionadas a los defectos anti estructura, los cuales modifican el valor de Λ_{hkl} , tal como es indicado en modelo de empaquetamiento de cúmulos [5].

A continuación se muestran las ecuaciones desarrolladas por Miracle [5], para la determinación de las longitudes Λ_{hkl} , mismas que fueron aplicadas para el desarrollo de la base de datos *Vitrium*.

Las longitudes Λ_{hkl} , para celdas de cúmulos con simetría *fcc* en donde existe compartición de átomos en caras adyacentes y los sitios α , β y γ están ocupados, son determinadas por las ecuaciones 28 – 31 [2-5].

$$\Lambda_{100,f}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - 4/3} \right) \quad \text{Ec. 28}$$

$$\Lambda_{110,f}^{fcc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} \right) \quad \text{Ec. 29}$$

$$\Lambda_{110,f}^{fcc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} \right) \quad \text{Ec. 30}$$

$$\Lambda_{111,f}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - 4/3} + 2\sqrt{(R_{\gamma} + 1)^2 - 4/3} \right) \quad \text{Ec. 31}$$

Cuando se considera que los cúmulos adyacentes tienen en común un borde deben usarse las ecuaciones 32-34 [2,5].

$$\Lambda_{100,e}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - 1} \right) \quad \text{Ec. 32}$$

$$\Lambda_{110,e}^{fcc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} \right) \quad \text{Ec. 33}$$

$$\Lambda_{111,e}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 1 + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2} - 1 + 2 \sqrt{(R_{\gamma} + 1)^2} - 1 \right) \quad \text{Ec. 34}$$

Cuando se considera el caso de la compartición de vértices, deben aplicarse las ecuaciones 35-37 [2,5].

$$\Lambda_{100,v}^{fcc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + R_{\beta} + 2) \quad \text{Ec. 35}$$

$$\Lambda_{110,v}^{fcc} = 4r_{\Omega}(R_{\alpha} + 1) \quad \text{Ec. 36}$$

$$\Lambda_{111,v}^{fcc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + R_{\beta} + 2R_{\gamma} + 4) \quad \text{Ec. 37}$$

Las ecuaciones 38 - 45 son aplicables a una estructura donde todos los sitios γ están vacantes [2,5].

$$\Lambda_{100,f}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 4/3 + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2} - 4/3 \right) \quad \text{Ec. 38}$$

$$\Lambda_{110,f}^{fcc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 4/3 \right) \quad \text{Ec. 39}$$

$$\Lambda_{111,f}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 4/3 + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2} - 4/3 + \left(2\sqrt{2}/3 \right) \right) \quad \text{Ec. 40}$$

$$\Lambda_{100,e}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 1 + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2} - 1 \right) \quad \text{Ec. 41}$$

$$\Lambda_{110,e}^{fcc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 1 \right) \quad \text{Ec. 42}$$

$$\Lambda_{111,e}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 1 + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2} + \sqrt{2} \right) \quad \text{Ec. 43}$$

$$\Lambda_{110,v}^{fcc} = 4r_{\Omega}(R_{\alpha} + 1) \quad \text{Ec. 44}$$

$$\Lambda_{111,v}^{fcc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + R_{\beta} + 2R_{\gamma} + 4) \quad \text{Ec. 45}$$

Cambios similares fueron hechos para sitios vacantes de β y γ , por lo que resultan las ecuaciones 46 - 54 [2,5].

$$\Lambda_{100,f}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{2}/\sqrt{3} \right) \quad \text{Ec. 46}$$

$$\Lambda_{110,f}^{fcc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} \right) \quad \text{Ec. 47}$$

$$\Lambda_{111,f}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + 3\sqrt{2}/\sqrt{3} \right) \quad \text{Ec. 48}$$

$$\Lambda_{100,e}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} + 1/\sqrt{2} \right) \quad \text{Ec. 49}$$

$$\Lambda_{110,e}^{fcc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} \right) \quad \text{Ec. 50}$$

$$\Lambda_{111,e}^{fcc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} + 3/\sqrt{2} \right) \quad \text{Ec. 51}$$

$$\Lambda_{100,v}^{fcc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + 2) \quad \text{Ec. 52}$$

$$\Lambda_{110,v}^{fcc} = 4r_{\Omega}(R_{\alpha} + 1) \quad \text{Ec. 53}$$

$$\Lambda_{111,v}^{fcc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + 4) \quad \text{Ec. 54}$$

Las ecuaciones 59 -66 fueron desarrolladas para empacamiento de cúmulos cúbico simple, *cs*, para estructuras en donde los sitios α y β están ocupados completamente por sus respectivos solutos [2,3].

$$A_{100,f}^{sc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 4/3 \right) \quad \text{Ec. 59}$$

$$A_{110,f}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 4/3 + (\sqrt{2})/3 \right) \quad \text{Ec. 60}$$

$$A_{111,f}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 4/3 + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2} - 4/3 \right) \quad \text{Ec. 61}$$

$$A_{100,e}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 1 \right) \quad \text{Ec. 62}$$

$$A_{110,e}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 1 + 1/\sqrt{2} \right) \quad \text{Ec. 63}$$

$$A_{111,e}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 1 + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2} - 1 \right) \quad \text{Ec. 64}$$

$$A_{110,v}^{sc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + 1) \quad \text{Ec. 65}$$

$$A_{111,v}^{sc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + R_{\beta} + 2) \quad \text{Ec. 66}$$

Las ecuaciones 67 - 75 corresponden a las estructuras donde los sitios β están vacantes, estas ecuaciones resultan útiles para sistemas de aleación metal - metaloide [2,3].

$$A_{100,f}^{sc} = 4r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2} - 4/3 \right) \quad \text{Ec. 67}$$

$$A_{110,f}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{2}/\sqrt{3} \right) \quad \text{Ec. 68}$$

$$A_{111,f}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{2}/\sqrt{3} \right) \quad \text{Ec. 69}$$

$$A_{100,f}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} \right) \quad \text{Ec. 70}$$

$$A_{110,f}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} + 1/\sqrt{2} \right) \quad \text{Ec. 71}$$

$$A_{111,f}^{sc} = 2r_{\Omega} \left(\sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 1} + 1/\sqrt{2} \right) \quad \text{Ec. 72}$$

$$A_{100,v}^{sc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + 1) \quad \text{Ec. 73}$$

$$A_{110,v}^{sc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + 2) \quad \text{Ec. 74}$$

$$A_{100,v}^{sc} = 2r_{\Omega}(R_{\alpha} + 2) \quad \text{Ec. 75}$$

La base de datos *Vitrium* realiza los cálculos de eficiencia de empaquetamiento de acuerdo a las ecuaciones anteriores y la metodología están descritas completamente en la referencias [2,3].

2.5 Propiedades mecánicas de los vidrios metálicos

El estudio de las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos resulta interesante ya que son más elevadas respecto a su contraparte cristalina, tales como dureza, resistencia a compresión, resistencia a la tensión, entre otras. Por ejemplo, las aleaciones vítreas base Zr, Ti y Mg, entre otras; tienen más del doble de resistencia a la tensión y dureza. Lo anterior descrito es debido a que los vidrios metálicos presentan estructura atómica de corto alcance y la ausencia de defectos cristalinos.

El comportamiento mecánico las aleaciones cristalinas depende de la presencia de defectos estructurales, por ejemplo, defectos puntuales, lineales y volumétricos. En el caso de los vidrios metálicos, estos no tienen fases cristalinas, por lo tanto, la ausencia de defectos puntuales y lineales que tiene como consecuencia la alta resistencia mecánica y bajo porcentaje de deformación. Cabe mencionar, que los *BMGs* son considerados como sólidos isotrópicos, por esto, los valores de propiedades mecánicas pueden ser calculados mediante el uso de la regla de mezclas [6].

2.5.1 Coeficiente de Poisson

En el diseño de vidrios metálicos, la relación de Poisson es un criterio que sirve para saber si un material tendrá un comportamiento frágil o dúctil [6]. La relación de Poisson está definida como el cambio de una longitud situada de manera perpendicular al plano en el cual es aplicada una carga dividido entre la longitud final que fue producida a consecuencia de la aplicación de la carga.

La relación coeficiente de Poisson puede ser usado para saber de antemano el comportamiento mecánico de las aleaciones vítreas al ser expuestas a esfuerzos, ya que puede ser determinado, a partir de la Ec. 76 [6].

$$\nu = \frac{1}{2}(3B - 2G)/(3B + G) \quad \text{Ec. 76}$$

donde

ν es el coeficiente de Poisson.

B es el módulo bulk.

G es el módulo de corte.

La validez del uso de la Ec. 76 ha sido corroborada mediante la recopilación de datos experimentales obtenidos de la caracterización de vidrios metálicos, llevada a cabo por otros investigadores [6].

La transición entre los regímenes frágil y dúctil es $\nu_{crit} = 0.31 - 0.32$ [6]. En otras palabras, cuanto mayor sea el valor de ν , más dúctil será el *BMG*; cabe mencionar que pequeñas variaciones en el valor de ν significarán cambios de ductilidad [6].

Con la finalidad de realizar predicciones acerca del comportamiento mecánico de aleaciones vítreas [2], la base de datos *Vitrium* [1] puede realizar los cálculos la relación de Poisson mediante la Ec. 76, para sistemas binarios, ternarios y cuaternarios; ya que contiene información acerca de las constantes elásticas de los elementos químicos, que resultan necesarios en los cálculos correspondientes a la regla de mezclas y finalmente sea determinado el parámetro ν .

2.5.2 Constantes elásticas y diagrama de Blackman

En el caso de un sólido elástico lineal isotrópico, el esfuerzo y la deformación en un cuerpo sólido son resueltos mediante seis componentes, de las cuales tres pueden ser a compresión o dilatación y tres de corte. Lo anterior es válido independientemente del historial del material, la temperatura, velocidad de deformación y dirección de la carga; solamente dependerá de las tensiones aplicadas. Las componentes de esfuerzo son identificadas como σ_{ij} y pueden ser identificadas mediante la figura 2.17. En la cual es posible observar que el primer subíndice indica la dirección del esfuerzo y el segundo indica la dirección perpendicular al plano en el cual el esfuerzo está actuando.

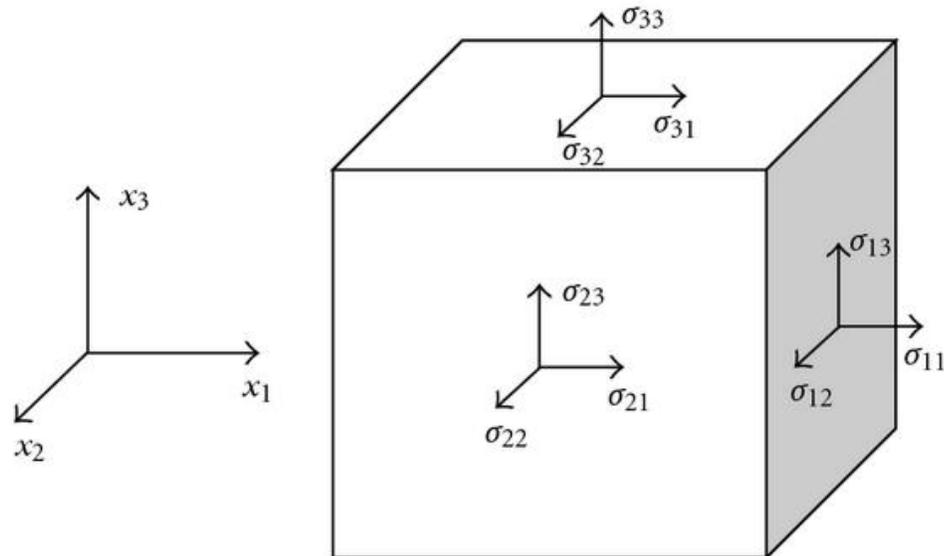


Figura 2.17 Dirección de las componentes de esfuerzo [20].

De acuerdo a la ley de Hooke el esfuerzo es proporcional a la deformación, para pequeños desplazamientos. En forma generalizada, este principio de proporcionalidad se extiende a seis esfuerzos y seis deformaciones. La ley de Hooke generalizada puede ser escrita como se muestra

en las ecuaciones (77-82) [20]; dichas ecuaciones describen todos los esfuerzos normales y cortantes correspondientes al elemento diferencial mostrado en la figura 2.17.

$$\sigma_{xx} = C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}\varepsilon_{yy} + C_{13}\varepsilon_{zz} + C_{14}\varepsilon_{yz} + C_{15}\varepsilon_{zx} + C_{16}\varepsilon_{xy} \quad \text{Ec. 77}$$

$$\sigma_{xy} = C_{21}\varepsilon_{xx} + C_{22}\varepsilon_{yy} + C_{23}\varepsilon_{zz} + C_{24}\varepsilon_{yz} + C_{25}\varepsilon_{zx} + C_{26}\varepsilon_{xy} \quad \text{Ec. 78}$$

$$\sigma_{zz} = C_{31}\varepsilon_{xx} + C_{32}\varepsilon_{yy} + C_{33}\varepsilon_{zz} + C_{34}\varepsilon_{yz} + C_{35}\varepsilon_{zx} + C_{36}\varepsilon_{xy} \quad \text{Ec. 79}$$

$$\sigma_{yz} = C_{41}\varepsilon_{xx} + C_{42}\varepsilon_{yy} + C_{43}\varepsilon_{zz} + C_{44}\varepsilon_{yz} + C_{45}\varepsilon_{zx} + C_{46}\varepsilon_{xy} \quad \text{Ec. 80}$$

$$\sigma_{zx} = C_{51}\varepsilon_{xx} + C_{52}\varepsilon_{yy} + C_{53}\varepsilon_{zz} + C_{54}\varepsilon_{yz} + C_{55}\varepsilon_{zx} + C_{56}\varepsilon_{xy} \quad \text{Ec. 81}$$

$$\sigma_{xy} = C_{61}\varepsilon_{xx} + C_{62}\varepsilon_{yy} + C_{63}\varepsilon_{zz} + C_{64}\varepsilon_{yz} + C_{65}\varepsilon_{zx} + C_{66}\varepsilon_{xy} \quad \text{Ec. 82}$$

donde

σ_{ij} es el esfuerzo.

c_{ij} es la constante elástica.

ε es la deformación.

Las ecuaciones (77-82), dan origen a una matriz de módulos formada por 36 constantes elásticas. Sin embargo, la matriz de módulos depende de las características de estructura cristalina, por consecuencia, la matriz de módulos debe resolverse para cada una de estas. Las constantes elásticas equivalentes se anulan cuando los tensores en la estructura son opuestos, es decir, cuando constantes elásticas, $c_{ij} = c_{ji}$. En el caso de un cristal cúbico la matriz de módulos tiene tres constantes elásticas, c_{11} , c_{12} y c_{44} como puede observarse en la Ec. 83 [20].

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad \text{Ec. 83}$$

En el caso de una estructura *fcc* las constantes c_{11} , c_{12} y c_{44} , se determinan a partir de las ecuaciones 77-79 [6,18]. Los valores de B y G , pueden ser estimados mediante la regla de mezclas para un sistema de aleación determinado.

$$c_{11} = B + \frac{4}{3}G \quad \text{Ec. 84}$$

$$c_{12} = B - \frac{2}{3}G \quad \text{Ec. 85}$$

$$c_{44} = G \quad \text{Ec. 86}$$

donde

c_{11} , c_{12} y c_{44} son constantes elásticas.

G es el módulo de resistencia al corte.

B es el módulo bulk

A través de la construcción de diagramas de Blackman es posible determinar el comportamiento mecánico de un material frágil - dúctil. Blackman descubrió que al graficar las constantes elásticas reducidas del sistema cúbico, es decir, c_{12}/c_{11} respecto a c_{44}/c_{11} , los materiales con enlace químico similar caían dentro de la misma región del diagrama [20].

Blackman también describió cómo su diagrama contiene el criterio común de estabilidad mecánica. En los diagramas de Blackman puede observarse que los materiales que presentan un enlace atómico similar, estarán agrupados en una zona específica del diagrama.

En cuanto al diseño de un material, los diagramas de Blackman permiten determinar el comportamiento plástico de materiales que no han sido calculados u obtenidos. De acuerdo a Blackman [20] si los valores calculados de las relaciones de las constantes elásticas c_{12} / c_{11} y c_{44} / c_{11} , son altos y bajos, respectivamente; los puntos correspondientes en diagrama se localizarían en la esquina superior izquierda del diagrama, lo cual indicaría que el material presentaría un comportamiento dúctil.

En la referencia 20 pueden ser consultados los diagramas de Blackman para varios materiales conocidos, por ejemplo, óxidos y metales.

Por otro lado, existen relaciones matemáticas obtenidas a partir de la recopilación de datos experimentales que permiten determinar algunas de las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos, cuando se dispone de un determinado valor experimental de alguna de ellas. Por ejemplo, la relación entre el módulo elástico y el esfuerzo máximo, E/σ_y , es 50, la relación entre el módulo elástico y la microdureza, E/H_v , es 20 y la relación entre microdureza y esfuerzo máximo H_v/σ_y , es 2.5., aproximadamente [6].

2.6 Técnicas experimentales

2.6.1 Técnicas experimentales para la obtención de vidrios metálicos

Las aleaciones metálicas vítreas han sido obtenidas a través de una gran variedad de técnicas de solidificación rápida, *RSP*, por sus siglas en inglés. Actualmente existen diversos métodos que pueden ser usados para solidificar aleaciones líquidas en forma rápida. A continuación se presentan algunas de las técnicas para la obtención de vidrios metálicos y sus características más relevantes.

2.6.1.1 Técnica de la pistola

Esta técnica *RSP* fue la utilizada por Pol Duwez [21,22], para producir el primer vidrio metálico. La técnica de la pistola consiste en propulsar una pequeña cantidad de aleación líquida mediante una onda de choque, la cual acelera y atomiza el líquido. Lo anterior tiene como finalidad que se

lleve a cabo el contacto entre las gotas del líquido con un sustrato de cobre, este último a temperatura ambiente. Cabe mencionar que la carga metálica es fundida dentro de un crisol no reactivo inmerso en una atmósfera inerte.

El tamaño de las gotas se encuentra en el orden de los micrómetros, por lo tanto, pueden ser enfriadas a grandes velocidades de enfriamiento. Las velocidades de enfriamiento de las laminillas (gotas esparcidas en el sustrato) varían según su espesor, aunque se reporta que estas pueden encontrarse entre los $10^6 - 10^9 \text{ Ks}^{-1}$.

2.6.1.2 Hilado en estado líquido

La técnica de hilado en estado líquido o “Melt spinning” es un método que fue desarrollado por Liebermann et al. [34], con la finalidad de solidificar aleaciones a velocidades altas de solidificación de entre $10^5 - 10^6 \text{ Ks}^{-1}$. Las aleaciones procesadas con este método pueden ser obtenidas con forma de cintas. El proceso consiste en extraer metal fundido que se encuentra depositado en un crisol (fabricado de alúmina, grafito, cuarzo, entre otros), el cual tiene un pequeño orificio (50 - 1250 μm) en su parte inferior. En la figura 2.18 se muestra de forma ilustrativa la configuración de la técnica tratada en esta sección.

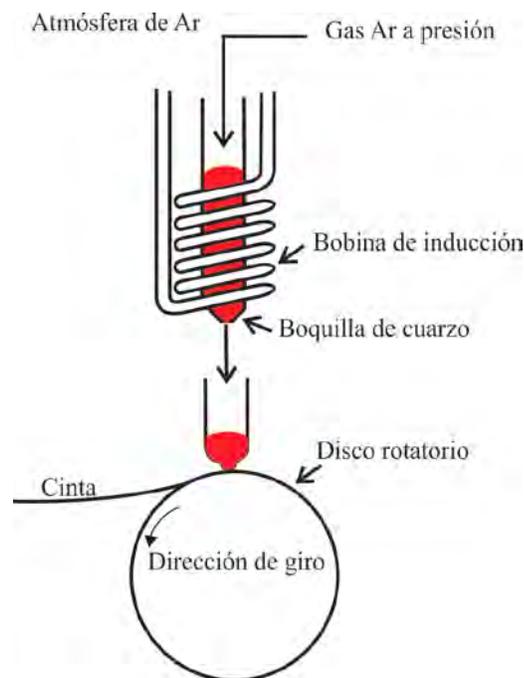


Figura 2.18 Técnica Melt spinning [7].

Cuando el líquido metálico sale del orificio del crisol a una presión determinada; el líquido entre en contacto con una rueda giratoria de alta conductividad térmica que puede ser de Cu, acero inoxidable, etc.; y así se logra la solidificación rápida del líquido. Cabe mencionar que la superficie de contacto de la rueda que entra en contacto con el charco de metal líquido es pulida previamente, dado que la superficie de contacto queda como una réplica en el metal solidificado.

La fuente de aporte térmico consiste es una bobina de inducción que es energizada mediante y una fuente de radiofrecuencia; esta última puede ser de baja o alta frecuencia. Además, el proceso es llevado dentro de una cámara de atmosfera inerte para evitar la oxidación del material durante su procesamiento.

2.6.2 Métodos de obtención de vidrios metálicos en volumen

Existen varios tipos de métodos para la obtención de vidrios metálicos en volumen. A continuación son descritas algunas de las técnicas de solidificación rápida que actualmente se encuentran disponibles, para la obtención de aleaciones con sección transversal mayor a 1 mm.

2.6.2.1 Método de enfriamiento en agua

El método de enfriamiento en agua o “*Water quenching*” consiste en el enfriamiento de aleaciones que requieren velocidades de enfriamiento bajas. Es decir, su velocidad crítica de enfriamiento, R_c , se encuentra entre 10 - 100 Ks^{-1} . Aunque las velocidades de enfriamiento alcanzadas con la técnica son aproximadas a $10^2 Ks^{-1}$.

El método consiste en el enfriamiento indirecto de una aleación fundida en un medio de enfriamiento (agua). El metal es fundido mediante la técnica de arco eléctrico o mediante inducción magnética, posteriormente el material es fundido junto con el fundente (B_2O_3) en el interior de un contenedor cilíndrico de cuarzo. Posteriormente el contenedor es colocado en un flujo de agua. El proceso puede ser llevado a cabo con contenedores de diferentes diámetros internos, con la finalidad de determinar el diámetro crítico de la aleación investigada. Debido a las características de la técnica, esta resulta útil en el procesamiento de aleaciones con alta habilidad de formación vítrea.

2.6.2.2 Método de colado a alta presión

El método de colado a alta presión cumple los requisitos para ser una técnica de *RSP*, además es un método ampliamente aplicado en la industria, para obtener piezas de fundición de una amplia gama de aleaciones. La velocidad de enfriamiento que puede ser alcanzada al procesar aleaciones es de 10^3 Ks^{-1} , aproximadamente.

La figura 2.19 muestra esquemáticamente la configuración del método de colado a alta presión. El método consiste en introducir a presión una aleación en estado líquido dentro de un molde metálico de cobre que es refrigerado con agua. El dispositivo que introduce al líquido a presión, es un émbolo accionado por un sistema hidráulico.

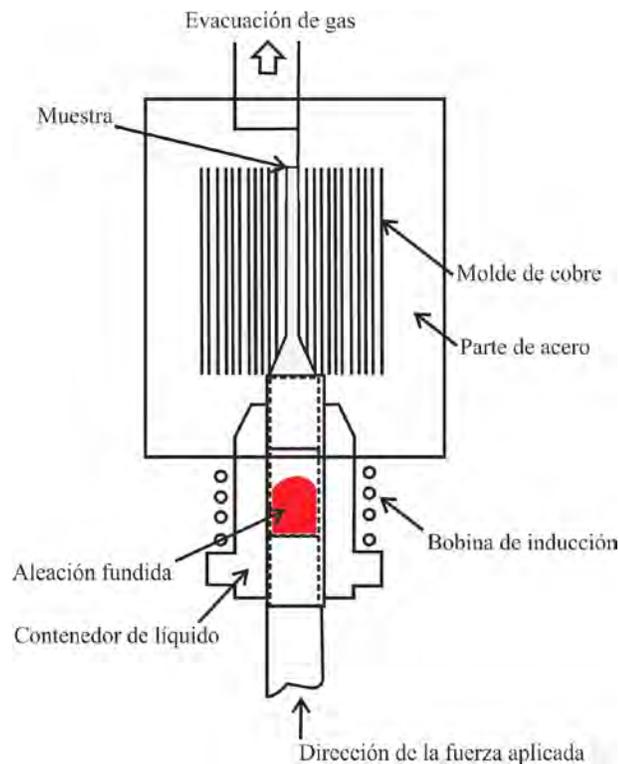


Figura 2.19 Método de colado a alta presión [7].

Este método presenta excelentes ventajas respecto al colado en moldes de arena, dado que resulta más rápida la elaboración de piezas complejas y la extracción de calor se da a mayor velocidad, debido al uso de moldes metálicos. El método también ha sido utilizado por varios investigadores con la finalidad de obtener vidrios metálicos en volumen en los diferentes sistemas de aleación [7].

La aleación líquida solidifica en el interior del molde y debido al contacto entre la aleación líquida y el molde se favorece la extracción de calor. La operación de colado dura unos pocos segundos, es por ello que la contracción volumétrica es reducida considerablemente. La aleación es preparada en atmósfera inerte y los dispositivos de inyección son colocados en una cámara de vacío; con finalidad evitar defectos en la fundición, tales como oxidación y porosidades. El uso de esta técnica resulta útil para la obtención de *BMGs* con forma de barras y hojas delgadas.

2.6.2.3 Método de Colado en molde de cobre

La técnica de colado en molde de cobre es muy popular en la obtención de *BMGs* en diferentes tipos de aleaciones [35,36]. El método consiste en colocar una aleación líquida de manera rápida en el interior de un molde de cobre. El material a procesar es colocado dentro de un crisol de cuarzo (también puede estar fabricado de nitruro de boro, grafito, entre otros), el cual tiene un orificio de tamaño adecuado en su parte inferior. El crisol y la aleación a procesar, son calentados mediante inducción magnética. El medio para fundir la aleación consiste en una bobina de inducción que rodea al crisol, misma que es energizada por una fuente de potencia. Generalmente, la presión para eyectar el líquido al molde de cobre es de 50 kPa, aproximadamente. La figura 2.20 muestra un esquema del equipo para llevar a cabo esta técnica experimental.

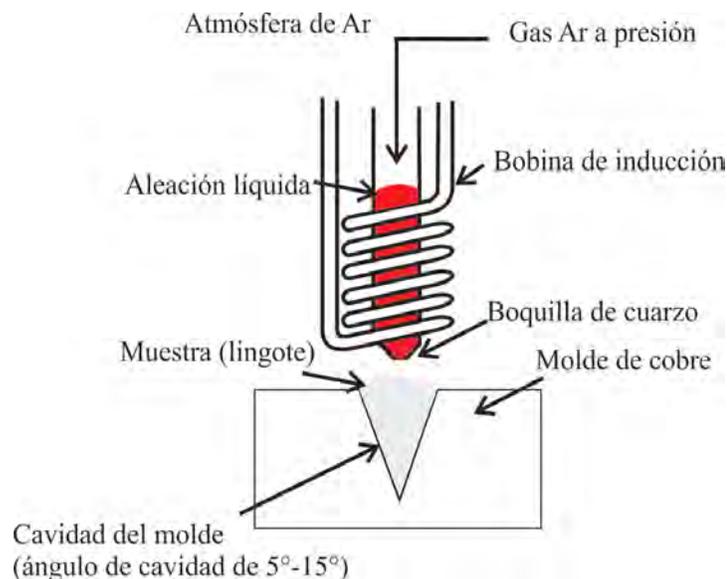


Figura 2.20 Método de colado en molde de cobre [7].

Con la finalidad de obtener homogeneidad química en los materiales procesados, la aleación es fundida en varias ocasiones. Dicho método resulta útil en la obtención vidrios con forma cilíndrica y cónica (conos con ángulos de entre 5 y 15°) [7].

2.6.2.4 Método de colado por succión

El método de colado por succión es una técnica *RSP* que consiste en la fundición de una aleación, mediante la técnica de arco eléctrico. La figura 2.21 muestra un esquema ilustrativo de las partes principales de un equipo para llevar a cabo el método de colado por succión. La fundición es llevada a cabo en la cámara de atmósfera controlada que a menudo contiene gas inerte. El uso de una cámara y gas inerte, tiene como objetivo evitar la oxidación del material que se encuentra en estado líquido debido al incremento de temperatura. Cuando la carga metálica se encuentra en estado líquido es forzada a introducirse dentro de la cavidad de un molde de cobre, el cual es refrigerado por agua.

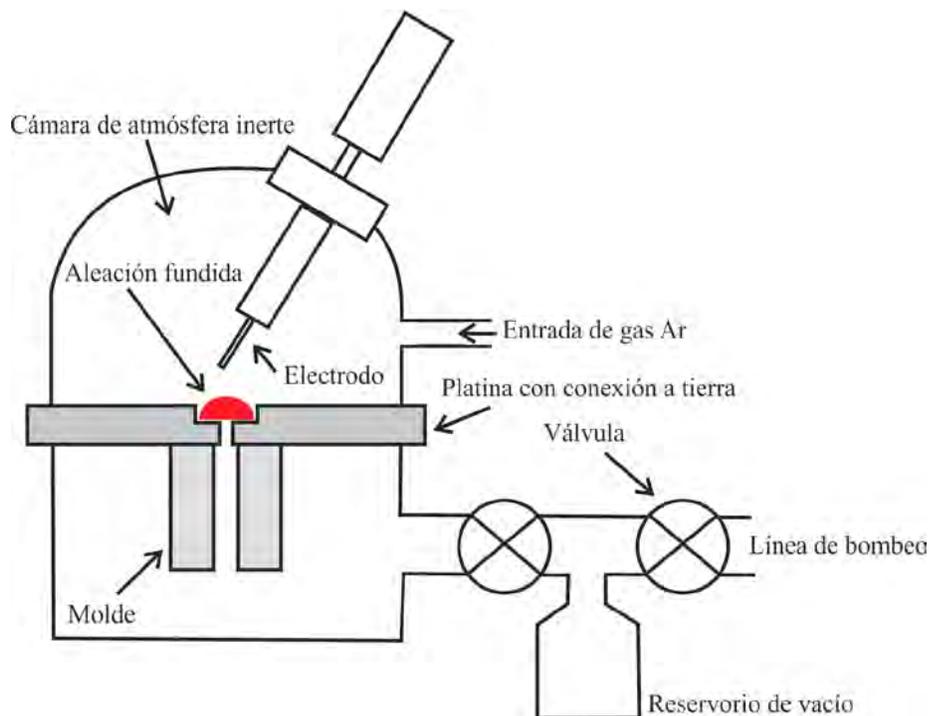


Figura 2.21 Método de colado por succión [7].

El flujo del material en estado líquido es provocado por la diferencia de presión que existe entre la cámara con atmósfera inerte y el reservorio de vacío, por lo tanto, el líquido es succionado y solidificado en el interior del molde.

Mediante esta técnica es posible la obtención de lingotes solidificados rápidamente. Los lingotes que pueden ser obtenidos dependen de geometría de la cavidad interior del molde. En el caso del presente estudio de los vidrios metálicos en volumen, los son obtenidos lingotes con forma de barras cilíndricas y cónicas; con la finalidad de obtener muestras con la forma adecuada que permita llevar a cabo los diferentes tipos de ensayos relativos a la caracterización de dichos materiales.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTACIÓN

3.1 Diseño, obtención y caracterización de vidrios metálicos en volumen

La figura 3.1 muestra un diagrama que contiene las etapas llevadas a cabo en el proceso experimental.

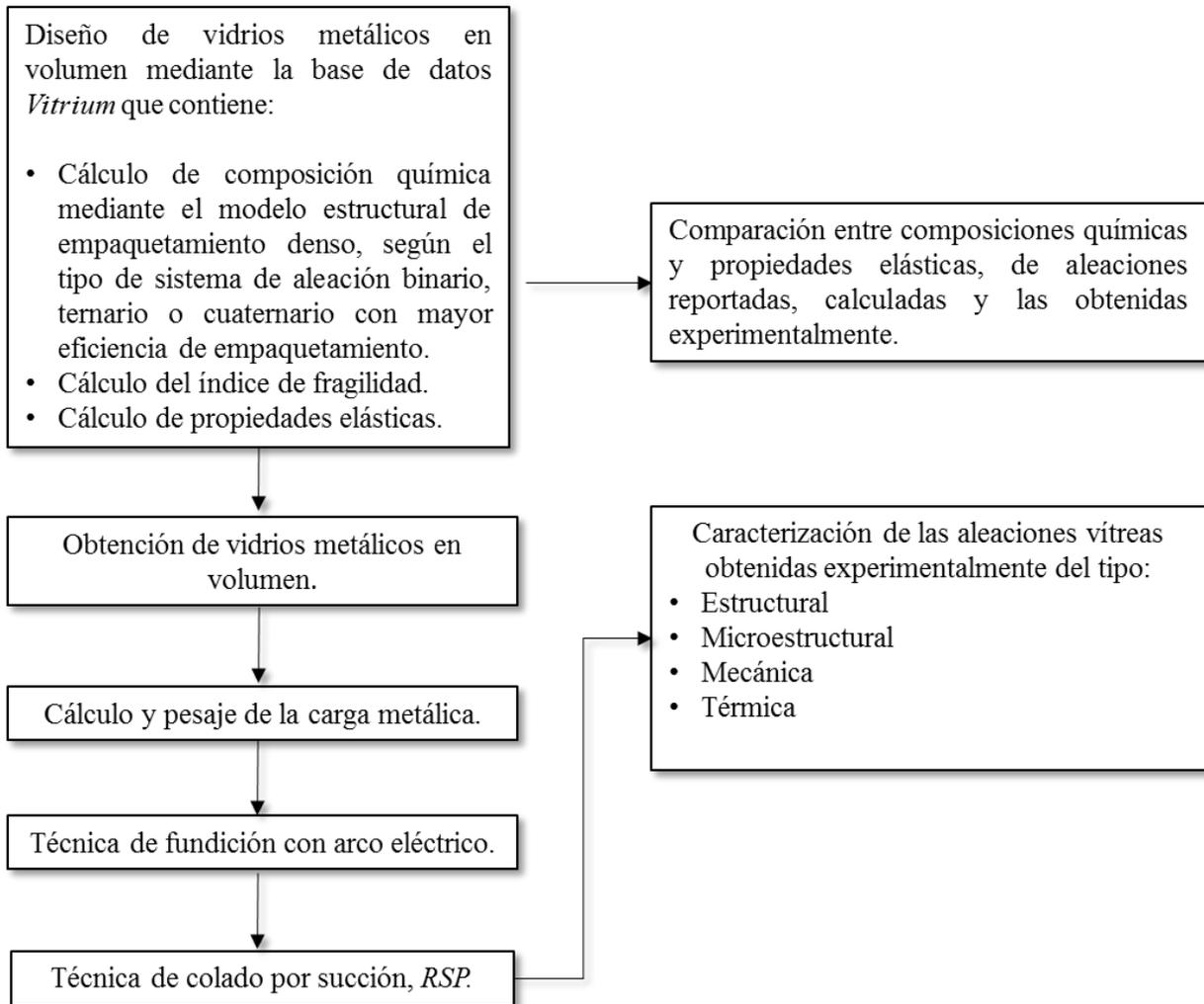


Figura 3.1 Diagrama general del desarrollo experimental.

El cálculo de composición química, eficiencia de empaquetamiento, índice de fragilidad, relación de Poisson y constantes elásticas fue obtenido por medio de la base de datos, *Vitrium* [1,2]. A partir de las composiciones químicas calculadas se llevó a cabo el pesaje de materiales para ser procesados en un horno eléctrico de atmósfera controlada y así obtener las aleaciones vítreas por

medio de la técnica de colado por succión. Las aleaciones obtenidas fueron caracterizadas de acuerdo a la figura 3.1.

Los valores calculados de propiedades elásticas fueron obtenidos mediante la base datos. Los mismos fueron comparados con los valores de algunas de las propiedades mecánicas obtenidas experimentalmente.

Los datos de constantes elásticas obtenidas con la base de datos fueron útiles para la construcción de diagramas de Blackman.

3.2 Proceso para la obtención de vidrios metálicos en volumen

3.2.1 Cálculo y pesaje de la carga metálica

En la obtención de aleaciones metálicas vítreas fueron usados elementos con pureza mayor al 99.9%. La pureza de los materiales fue corroborada mediante la técnica *FRX* mediante el equipo *Bruker Titan S1*.

La cantidad de materiales para llevar a cabo la fundición y la obtención de lingotes de aleaciones metálicas, fue determinada de acuerdo al cálculo de composición química, para cada aleación que fue obtenida. Al realizar el cálculo de composición química con el modelo estructural mediante la base de datos *Vitrium* se obtuvieron composiciones en porcentaje atómico, por lo tanto, fue necesario realizar los cálculos necesarios para obtener composiciones en términos de peso. El peso total en gramos de los materiales a fundir fue determinado para que la cavidad de los moldes de cobre fuesen llenados completamente.

3.2.2 Proceso de fundición para la obtención de lingotes metálicos

La figura 3.2 muestra el horno eléctrico de arco que fue usado para la obtención de aleaciones metálicas; también muestra las partes principales del equipo y los dispositivos auxiliares. Dicho equipo resultó útil para obtener lingotes con forma de barras con geometría cilíndrica y cónica.

El horno de arco eléctrico cuenta con dos platinas de cobre que en condiciones de operación son refrigeradas por agua. Una de las platinas es usada para la obtención de aleaciones mediante la fundición de la carga metálica. La otra platina es usada para llevar cabo la técnica de colado por

succión, ya que tienen una cavidad para la colocación de moldes de cobre en su centro. Los moldes permiten obtener lingotes solidificados a altas velocidades de enfriamiento.

El sistema de vacío que es útil para evacuar el aire de la cámara del horno. El sistema de vacío está constituido por una bomba mecánica y una bomba difusora, que son capaces de generar un vacío en la cámara del horno de 10^{-2} y 10^{-4} Torr, respectivamente. Después de la evacuación del aire de la cámara, esta última es aislada del sistema de vacío mediante una válvula y finalmente el sistema se abre a la línea de gas inerte para permitir el paso de argón a la cámara del horno. El control sobre la atmósfera de la cámara del horno tiene la finalidad de evitar la oxidación de los materiales durante su procesamiento. El horno descrito en esta sección se encuentra en el Laboratorio de Materiales Metálicos Avanzados perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.



Figura 3.2 Equipos para la obtención de aleaciones. a) Horno eléctrico de arco, b) Sistema de vacío, c) Tanque con gas argón, d) Fuente de potencia del horno eléctrico, e) Cámara de atmósfera controlada y f) Indicador de vacío.

Con la finalidad de evitar la oxidación de los materiales, la cámara del horno fue evacuada hasta lograr un vacío 1×10^{-4} Torr; después fue llenada con gas argón de alta pureza (99.9 %). Además, en la preparación de la atmósfera de la cámara del horno, se realizaron tres purgas de gas argón en tres ocasiones para cada operación de fundición y finalmente se realizaron las aleaciones en atmósfera de argón.

Antes de llevar a cabo la fundición de la carga de materiales para la obtención de aleaciones, primero se procedió a fundir un lingote de titanio dentro de la cámara y promover la formación de TiO_2 , de tal forma que el Ti fue usado como material, para disminuir la cantidad del oxígeno en la atmósfera y evitar la oxidación de los materiales a procesar.

La figura 3.3a) muestra una pieza de titanio en el centro de la platina de cobre. La figura 3.3b) muestra la aplicación del arco eléctrico para incrementar la temperatura del titanio y así conseguir fundirlo. Las figuras 3.3 c) - d) muestran el enfriamiento de los materiales metálicos después de la aplicación del arco eléctrico, las figuras corresponden al enfriamiento de titanio y metales para la formación de aleaciones, respectivamente. La figura 3.3 e) muestra los materiales procesados con forma de “botón”.

Las aleaciones obtenidas fueron fundidas en cinco ocasiones para lograr la homogeneidad química en las mismas. Posteriormente, las aleaciones fueron fundidas y coladas al interior de un molde de cobre mediante la técnica de colado por succión, como se muestra en la figura 3.3 f). Por otra parte, con finalidad de conservar la composición química, la diferencia en peso entre la carga metálica inicial cargada al horno y el peso de las aleaciones obtenidas no superó <0.1 g.

La figura 3.4 muestra dos lingotes que fueron obtenidos experimentalmente mediante la técnica de colado por succión y los moldes de cobre que fueron usados en cada caso.

El volumen necesario para llenar la cavidad cónica del molde de cobre es 0.42 cm^3 y en el caso de molde de cavidad cilíndrica 0.15 cm^3 , ambos son mostrados en la figura 3.4.

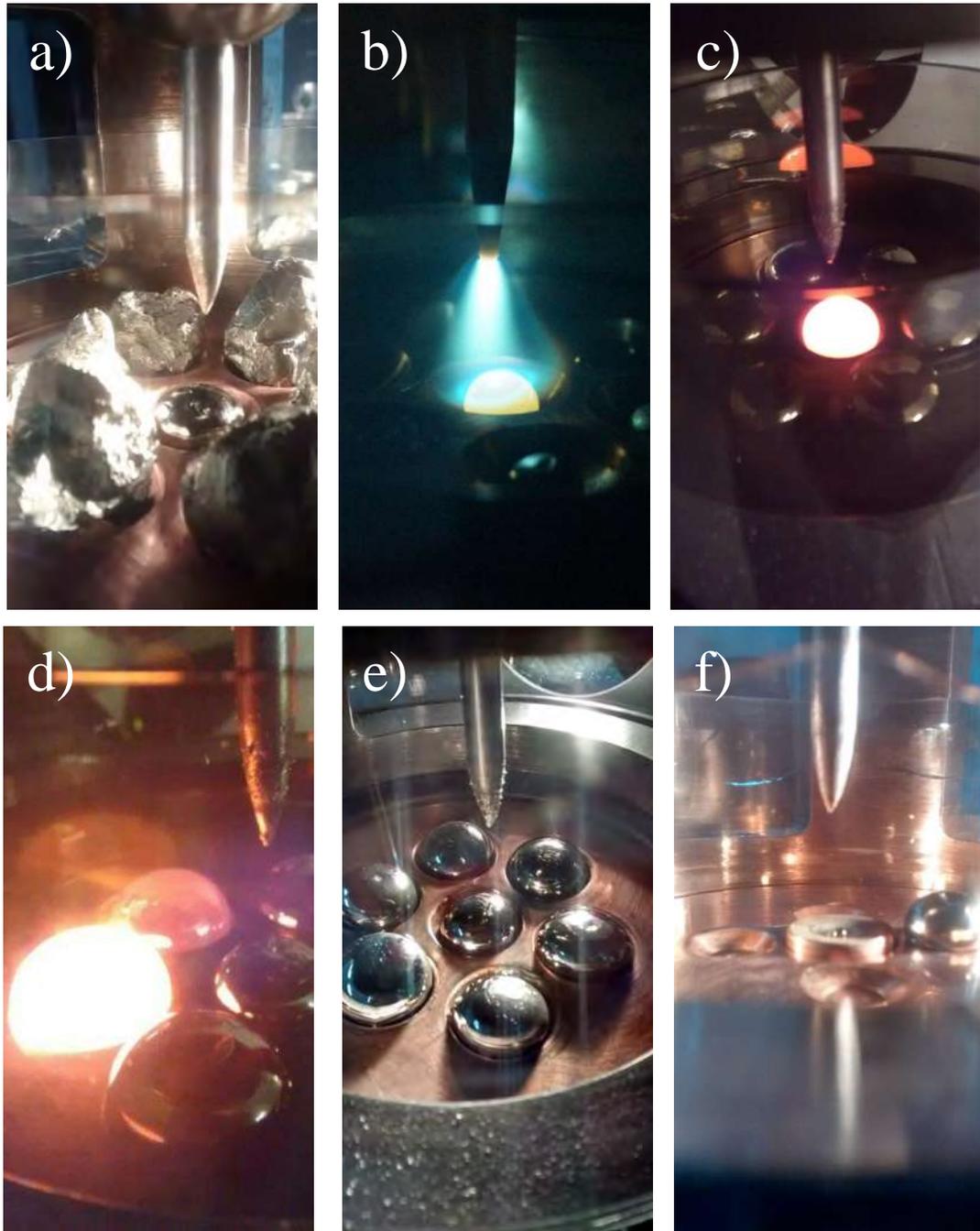


Figura 3.3 Etapas experimentales para la obtención de aleaciones metálicas. a) Carga metálica y lingote de titanio al centro de la platina, b) Fusión del lingote de titanio, c) - d) Material incandescente, e) Lingotes metálicos enfriados, f) Aleación colada en un molde de cavidad cilíndrica, mediante la técnica de colado por succión.

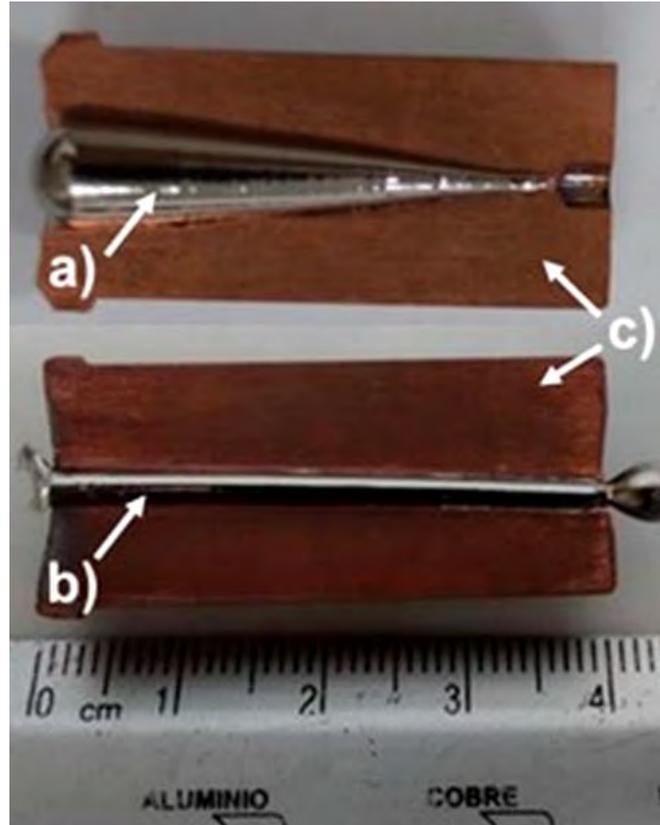


Figura 3.4 Lingotes en moldes de cobre. a) Lingote cónico de 1 mm de diámetro menor, 8 mm de diámetro mayor y 30 mm de longitud, b) Lingote cilíndrico de 2 mm de diámetro x 12 mm de largo y c) Moldes de cobre.

Los moldes de cobre fueron diseñados y fabricados de acuerdo a los requerimientos geométricos de los lingotes a obtener (lingotes cónicos y cilíndricos) y las características de la platina para realizar el colado por succión. Los lingotes cónicos fueron usados para determinar el diámetro crítico de las aleaciones vítreas y los lingotes cilíndricos fueron usados para realizar ensayos mecánicos y térmicos. La diferencia de presión entre la cámara del horno y el reservorio de vacío, $P_{succión}$, debe ser adecuada para generar la succión de la aleación líquida hacia la cavidad del molde y así, lograr para la obtención de lingotes solidificados rápidamente.

La figura 3.5 muestra el efecto de la diferencia de presión en la succión de una aleación. La figura 3.5 a) muestra un lingote, el cual no pudo ser colado a la cavidad del molde de cobre, debido a que

$P_{succión}$, para la succión del líquido fue insuficiente, es por ello que puede observarse una ligera protuberancia. La figura 3.5 b) muestra una pieza que presenta una cavidad interior. La cavidad en la pieza indica que la diferencia de presión es mayor a la requerida, en consecuencia, la mayor cantidad del líquido pasa a través del molde sin depositarse completamente. Finalmente, la figura 3.5 c) muestra un lingote colado en forma adecuada.



Figura 3.5 Efecto de la diferencia de presión sobre el proceso de colado de una aleación líquida. a) $P_{succión}$ insuficiente, b) $P_{succión}$ excesiva y c) $P_{succión}$ adecuada.

3.3 Caracterización de vidrios metálicos en volumen

3.3.1 Preparación de muestras

La preparación de las muestras a partir de los lingotes es imprescindible para llevar a cabo la caracterización de las aleaciones metálicas.

La figura 3.6 muestra los cortes aplicados a los lingotes metálicos con la finalidad de obtener piezas de tamaños adecuados para la realización de las diferentes técnicas de caracterización. En la figura 3.6a) puede observarse un corte del tipo transversal y en 3.6b) se muestra el corte del tipo

longitudinal. La mordaza de la figura 3.6b) fue diseñada y fabricada especialmente para la sujeción de los lingotes cónicos.

La velocidad de rotación del disco abrasivo para el corte de las muestras fue de 80 rpm, en la realización de los cortes fue aplicado líquido refrigerante, para evitar incrementar la temperatura de las muestras y por lo tanto un posible cambio estructural.

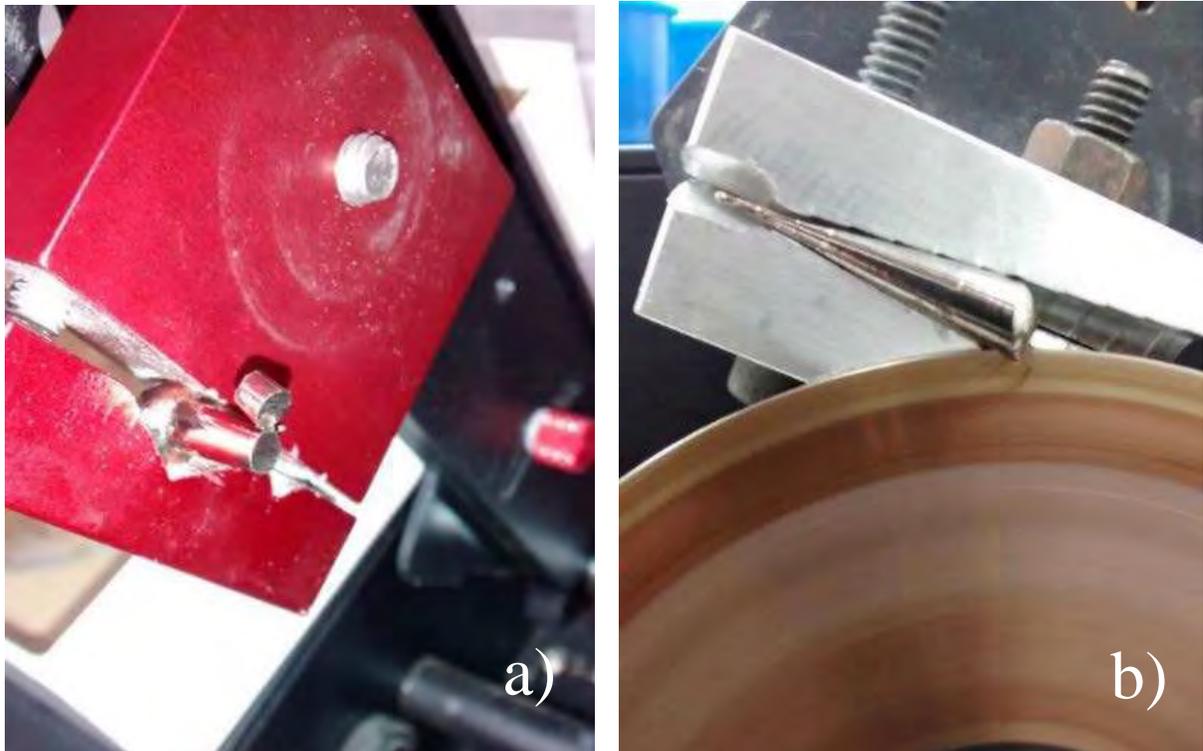


Figura 3.6 Aplicación de cortes a lingotes metálicos. a) Corte transversal y b) Corte longitudinal.

3.3.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las aleaciones vítreas fue llevada a cabo mediante ensayos de difracción de rayos X en un equipo Siemens D5000, usando radiación $K\alpha$, el cual tiene la configuración del tipo Bragg - Brentano, como se muestra en la figura 3.7. El difractómetro se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales, *IIM*, de la Universidad Nacional Autónoma de México, *UNAM*.



Figura 3.7 Difractómetro Siemens D5000, IIM – UNAM.

3.3.3 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de las muestras de aleaciones vítreas fue llevada a cabo en un microscopio electrónico de barrido, mismo que es mostrado en la figura 3.8. El *MEB* está equipado con la técnica *EDS*. Cabe mencionar que en el estudio microestructural de vidrios metálicos es útil, debido a que es posible determinar la homogeneidad química de las aleaciones en estudio.

Con la finalidad de llevar a cabo el análisis por *MEB*, fue necesaria la preparación de muestras, está consistió en generar una superficie plana en cada muestra, mediante el corte longitudinal de los lingotes (sección 3.3) y finalmente, llevar a cabo los procesos de lijado y pulido de la superficie. En el proceso del lijado fueron usadas lijas de SiC hasta el número 2200. En el proceso de pulido fue usado un disco giratorio a 100 rpm, sobre el cual se colocó un paño de acuerdo al tipo de abrasivo a usar.

Los abrasivos usados para pulir fueron alúmina alfa y pasta con partículas de diamante de hasta $1\ \mu\text{m}$. Los polvos de alúmina fueron preparados para formar una suspensión con agua y la pasta con partículas de diamante fue aplicada con el lubricante recomendado por el fabricante.

Los análisis microestructurales, fueron llevados a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.



Figura 3.8 MEB con detector EDS JEOL D600, IIM – UNAM.

3.3.4 Caracterización mecánica

A continuación se describen los detalles acerca de los ensayos mecánicos realizados para la caracterización de las muestras de aleaciones vítreas. Mediante los ensayos de microdureza y ensayos mecánicos a compresión fueron obtenidos datos de propiedades mecánicas de los vidrios obtenidos experimentalmente. Los datos obtenidos resultan de gran utilidad, ya que pueden compararse respecto a los datos reportados para otras aleaciones vítreas y también pueden ser contrastados con los valores calculados en la etapa de diseño.

3.3.4.1 Ensayo de microdureza

La figura 3.9 muestra el equipo que fue usado para realizar las mediciones de microdureza a las muestras vítreas que fueron obtenidas experimentalmente.



Figura 3.9 Microdurómetro *HV* Shimadzu HVM-G, IIM – UNAM.

El microdurómetro para obtención de durezas *HV*, el cual está comunicado a una computadora, lo cual facilita la adquisición y tratamiento de los datos que resultan de las mediciones.

Respecto a la preparación de muestras para llevar a cabo las mediciones de dureza, los lingotes cilíndricos de 2 mm fueron cortados por la sección longitudinal. La sección plana que se generó por el corte fue lijada y pulida. Posteriormente, las muestras fueron embebidas en resina polimérica con la finalidad de facilitar la colocación de la muestra en el dispositivo de sujeción y con ello, evitar el movimiento de las muestras durante el ensayo. Fueron llevadas a cabo 10 indentaciones por cada muestra y se realizó el promedio de las mismas. Las indentaciones fueron realizadas con

una separación de 1 mm entre las mismas. La carga aplicada fue de 1.96 N durante 15 segundos y para definir la zona de indentación fue usada una lente de 5X.

3.3.4.2 Ensayo mecánico a la compresión

En la etapa de caracterización de propiedades mecánicas fueron llevados a cabo ensayos mecánicos a la compresión en una máquina universal de ensayos mecánicos marca *Zwick Roell*, la cual se muestra en la figura 3.10.



Figura 3.10 Máquina universal para ensayos mecánicos, *IIMM-UMSNH*.

Las muestras ensayadas por esta técnica fueron barras cilíndricas con estructura vítrea con 2 mm de diámetro y 5 mm de longitud, las cuales fueron obtenidas con el método descrito en la sección 3.2 que está relacionado al método de obtención de aleaciones. La preparación de las muestras consistió en cortar transversalmente los lingotes cilíndricos y rectificar la superficie plana mediante un proceso de lijado. En el rectificado de las caras de los cilindros, se usó un dispositivo de sujeción de acero, con la finalidad de mantener las caras cada cilindro en posición paralela. Después de la preparación de muestras se llevaron a cabo los ensayos.

La máquina para ensayos mecánicos tiene adaptados los dispositivos para la realización de ensayos mecánicos a la compresión que fueron usados para los ensayos de compresión. Los ensayos fueron realizados con una velocidad de deformación de 0.016 s^{-1} a temperatura ambiente.

Los ensayos mecánicos a la compresión fueron realizados en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, *IIMM*, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, *UMSNH*.

3.3.5 Caracterización de propiedades térmicas

El equipo mostrado en la figura 3.11, fue usado para la determinación de las temperaturas de transformación de los vidrios metálicos obtenidos experimentalmente.



Figura 3.11 Equipo de ATD, TA Instruments SDT Q600, IIM - UNAM.

El equipo de análisis térmicos diferencial *ATD* tiene una interface de comunicación con una computadora que registra las lecturas en tiempo real. Los datos adquiridos por la computadora son procesados y mediante el programa informático *TA Universal Analysis* es posible visualizar los gráficos correspondientes a las curvas de flujo de calor vs temperatura, el mismo programa tiene herramientas que facilitan la identificación de las temperaturas de transformación.

Los análisis térmicos de las muestras vítreas fueron llevados a cabo a velocidades de calentamiento en el rango de 0.5 - 0.83 Ks⁻¹. Los análisis térmicos en el equipo *ATD* fueron llevados a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la *UNAM*.

CAPÍTULO IV. PREDICCIONES DE COMPOSICIÓN, PROPIEDADES ELÁSTICAS Y EFICIENCIA DE EMPAQUETAMIENTO PARA VIDRIOS METÁLICOS EN VOLUMEN EN SISTEMAS BINARIOS, TERNARIOS Y CUATERNARIOS

4.1 Introducción

El objetivo de la realización de la investigación presentada en este capítulo es ofrecer una vía alternativa para diseñar *BMGs* y obtener aleaciones metálicas con habilidad de formación vítrea, además predecir sus propiedades elásticas teóricas, de las cuales se puede obtener alguna indicación de plasticidad.

Este capítulo contiene información relacionada a la validación de la base de datos *Vitrium* que ha sido desarrollada por Figueroa y Fonseca et al. [1,2]. La base de datos permite la obtención de composiciones químicas para la obtención de vidrios metálicos mediante el modelo de empaquetamiento de cúmulos, eficiencia de empaquetamiento e índice de fragilidad. También realiza las estimaciones de constantes elásticas [2], las cuales resultan necesarias para la construcción de diagramas de Blackman [20]. La validación de la base de datos consistió en la comparación de composiciones de vidrios metálicos reportadas en literatura y las calculadas por la base de datos. La utilidad de la base de datos fue corroborada mediante la obtención de tres aleaciones vítreas de sistema cuaternario, mismas que fueron caracterizadas estructuralmente.

4.2 Procedimiento experimental

Con la finalidad de validar la base de datos, fueron calculadas veinte diferentes composiciones químicas, para cada sistema del tipo binario, ternario y cuaternario. Las composiciones calculadas fueron comparadas con aquellas que se encuentran reportadas en la literatura, también fue llevada a cabo la comparación de las propiedades elásticas de las aleaciones cuya composición química fue obtenida a partir de la base de datos.

Con la finalidad de determinar el comportamiento mecánico de las aleaciones calculadas, fue construido un diagrama de Blackman a partir de las relaciones de las constantes elásticas c_{11} , c_{12} y c_{44} ; en el mismo sentido, fueron estimados los valores de la relación de Poisson para cada aleación.

Experimentalmente, las aleaciones metálicas $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$, $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Hf_{60.22}Al_{9.95}Cu_{9.95}Ni_{19.89}$, fueron obtenidas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1

que trata acerca del diseño, obtención y caracterización de vidrios metálicos en volumen. Las muestras con dichas composiciones nominales fueron caracterizadas estructuralmente y mecánicamente, mediante análisis de *DRX* (sección 3.3.2) y ensayos de microdureza (sección 3.3.4.1), respectivamente. Los detalles acerca del proceso experimental llevado a cabo con ambas técnicas, consulte la sección 3.2.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Composición química

La predicción de composición química para el sistema de aleación binaria Pd-Si, referida como aleación 1 en la tabla 4.1, siendo las composiciones Pd₈₂Si₁₈ y Pd_{82.96}Si_{17.04}, las composiciones reportada y calculada, respectivamente, muestran una buena aproximación. Otros ejemplos son las composiciones de los sistemas binarios Co-B, Al-Cu, Co-Zr, Au-Si, donde la diferencia de composición entre la reportada y la calculada fue pequeña.

Tabla 4.1 Composiciones de aleaciones reportadas y calculadas, para sistemas de aleación binarios [37-50].

Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	EP %	Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	EP %
1	Pd ₈₂ Si ₁₈	Pd _{82.96} Si _{17.04}	44.76	11	Al ₉₁ Er ₉	Al _{91.22} Er _{8.78}	41.38
2	Pd ₈₁ Si ₁₉	Pd _{82.96} Si _{17.04}	44.76	12	Au _{81.4} Si _{18.6}	Au _{81.98} Si _{18.02}	41.69
3	Pd ₈₀ Si ₂₀	Pd _{82.96} Si _{17.04}	44.76	13	Au ₈₃ Si ₁₇	Au _{81.98} Si _{18.02}	41.69
4	Ca _{66.4} Al _{33.6}	Ca _{79.86} Al _{20.14}	44.76	14	Au ₈₀ Si ₂₀	Au _{81.98} Si _{18.02}	41.69
5	Ni _{59.5} Nb _{40.5}	Ni _{89.69} Nb _{10.31}	45.75	15	Au ₇₅ Si ₂₅	Au _{81.98} Si _{18.02}	41.69
6	Cu _{64.5} Zr _{35.5}	Cu _{90.94} Zr _{9.06}	42.22	16	Ba ₇₂ Al ₂₈	Ba _{77.7} Al _{22.3}	51.85
7	Cu ₉₀ Zr ₁₀	Cu _{90.94} Zr _{9.06}	42.22	17	Ba ₇₆ Ga ₂₄	Ba _{77.05} Ga _{22.95}	50.37
8	Co ₇₇ B ₂₃	Co _{77.61} B _{22.39}	51.65	18	Ba ₇₆ Zn ₂₄	Ba _{77.09} Zn _{22.91}	50.46
9	Al _{82.7} Cu _{17.3}	Al _{84.22} Cu _{15.78}	41.75	19	Ca _{87.5} Ag _{12.5}	Ca _{80.06} Ag _{19.94}	46.17
10	Co ₉₁ Zr ₉	Co _{91.22} Zr _{8.78}	41.14	20	Fe ₇₈ B ₂₂	Fe _{77.79} B _{22.21}	52.07

De las veinte aleaciones binarias investigadas, cerca de cinco mostraron una diferencia significativa entre las composiciones reportadas y calculadas. Las predicciones de composición para las veinte diferentes aleaciones binarias fueron obtenidas, estas aleaciones están listadas en la tabla 4.1. Se puede observar que la eficiencia de empaquetamiento calculada para la mayoría de las aleaciones fue de 40%, aproximadamente. La eficiencia de empaquetamiento para las aleaciones binarias

$\text{Co}_{77.61}\text{B}_{22.39}$, $\text{Ba}_{77.7}\text{Al}_{22.3}$, $\text{Ba}_{77.09}\text{Zn}_{22.91}$, $\text{Ba}_{77.09}\text{Zn}_{22.91}$ y $\text{Fe}_{77.79}\text{B}_{22.21}$ fue cerca de 50%. La figura 4.1 muestra la diferencia absoluta entre las composiciones calculadas y las reportadas. La diferencia absoluta de composición química para la mayoría de las aleaciones es menor al 14%. Los sistemas binarios Ni-Nb y $(\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$, $\text{Ni}_{89.69}\text{Nb}_{10.31}$, $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ y $\text{Cu}_{90.94}\text{Zr}_{9.06}$) muestran 30% de diferencia, aproximadamente.

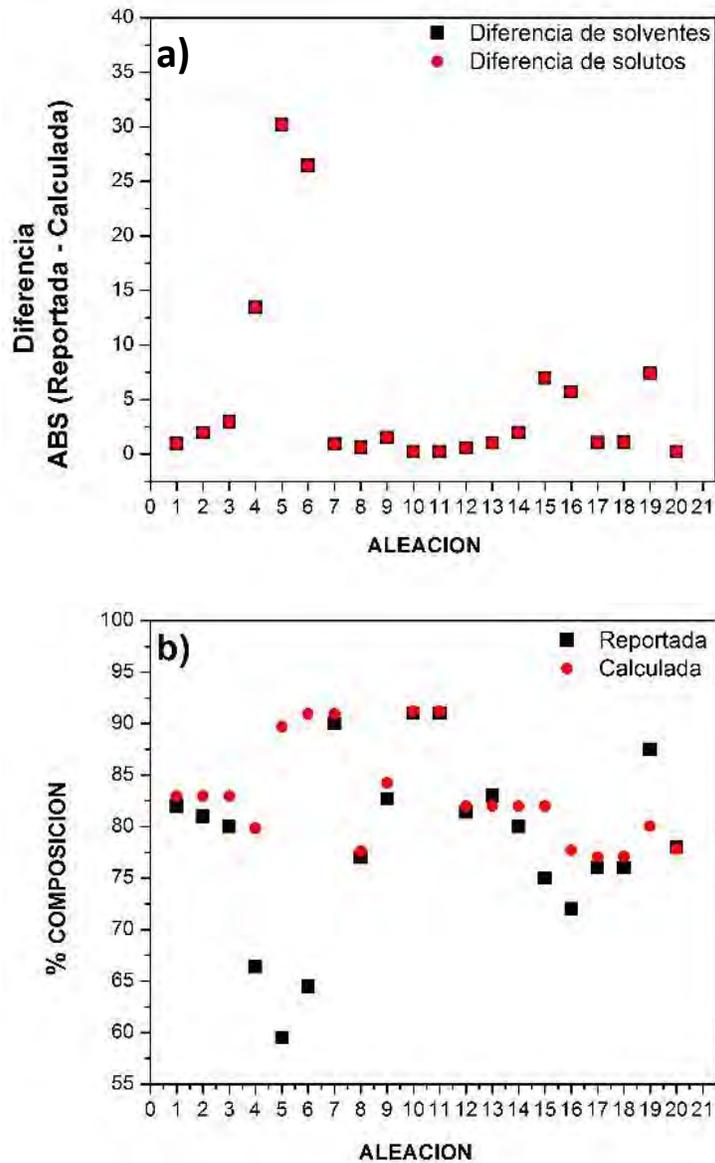


Figura 4.1 Diferencia de composición química de aleaciones binarias. a) Diferencia absoluta de la predicción de composición para veinte diferentes aleaciones binarias y b) Diferencia de la predicción de solventes para veinte diferentes aleaciones binarias.

La tabla 4.2 muestra 20 composiciones reportadas de vidrios metálicos ternarios, incluye las composiciones y eficiencia de empaquetamiento calculadas con la base de datos. Los sistemas de aleación 4, 5, 7, 11, 15 y 20, muestran una buena aproximación entre las composiciones ternarias calculadas y reportadas, tal como se muestran en la figura 4.2. Sin embargo, en los sistemas de aleación ternarios Cu-Zr-Al, Mg-Gd-Cu y Cu-Zr-Be, una diferencia fue evidente. Por otra parte, la eficiencia de empaquetamiento calculada para la aleación Fe_{75.76}Y_{6.06}B_{18.18} fue excepcional, es decir 96.41%. Además, la diferencia entre las composiciones calculada y reportada fue muy pequeña.

La tabla 4.3 muestra composiciones cuaternarias de *BMGs* reportadas y calculadas. La figura 4.3 muestra una buena aproximación de composiciones cuaternarias. La diferencia entre las composiciones químicas de las aleaciones reportadas y calculadas, fue menor a 10% en la mayoría de las aleaciones estudiadas.

Tabla 4.2. Composiciones de aleaciones calculadas y reportadas, para sistemas de aleación ternarios [51-70].

Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	EP %	Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	EP %
1	Gd ₅₅ Al ₂₀ Co ₂₅	Gd _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64	11	Sm ₆₀ Al ₁₀ Fe ₃₀	Sm _{60.24} Al _{13.25} Fe _{26.51}	65.64
2	Cu ₄₆ Zr ₄₆ Al ₈	Cu _{76.86} Zr _{7.71} Al _{15.43}	60.64	12	Gd ₅₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64
3	Mg ₆₅ Gd ₂₅ Cu ₁₀	Mg _{73.53} Gd _{8.11} Cu _{24.32}	59.28	13	Gd ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	Gd _{60.24} Al _{13.25} Ni _{26.51}	65.64
4	Mg ₇₅ Gd ₁₀ Ni ₁₅	Mg _{73.53} Gd _{8.82} Ni _{17.65}	71.81	14	Nd ₆₀ Al ₁₀ Co ₃₀	Nd _{56.81} Al _{10.8} Co _{32.39}	45.7
5	Zr ₅₈ Al ₁₂ Co ₃₀	Zr _{56.81} Al _{10.8} Co _{32.39}	45.7	15	Ce ₇₀ Al ₁₀ Cu ₂₀	Ce _{69.44} Al _{15.28} Cu _{15.28}	61.57
6	Cu _{47.5} Zr ₄₀ Be _{12.5}	Cu _{76.86} Zr _{7.71} Be _{15.43}	69.74	16	Pr ₆₀ Al ₁₀ Fe ₁₀	Pr _{63.68} Al _{12.11} Fe _{24.21}	67.15
7	Zr ₅₈ Al ₁₂ Cu ₃₀	Zr _{56.81} Al _{10.8} Cu _{32.39}	45.7	17	Tb ₆₅ Al ₁₀ Fe ₂₅	Tb _{60.24} Al _{13.25} Fe _{26.51}	60.59
8	Hf ₆₂ Al ₁₃ Ni ₁₅	Hf _{66.67} Al _{11.11} Ni _{22.22}	67.22	18	Y ₅₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Y _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.52}	65.64
9	Fe ₇₂ Y ₆ B ₂₂	Fe _{75.76} Y _{6.06} B _{18.18}	96.41	19	Fe ₈₀ P ₁₁ C ₉	Fe _{72.46} P _{13.77} C _{13.77}	37.79
10	Sm ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Sm _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64	20	La ₆₂ Al ₁₄ Cu ₂₄	La _{60.24} Al _{13.25} Cu _{26.51}	65.64

Tabla 4.3. Composiciones de aleaciones calculadas y reportadas, para sistemas de aleación cuaternarios [53,54,57,59,71-77].

Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	EP %	Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	EP %
1	Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3}	Pt _{60.76} Cu _{9.81} Ni _{9.81} P _{19.62}	50.2	11	Zr ₅₃ Ag ₉ Al _{23.5} Co ₁	Zr _{57.52} Ag _{10.6} Al _{10.62} Co ₂₁	45.3
	P _{22.5}		3		4.5	.24	7
2	Ce ₆₈ Al ₁₀ Nb ₂	Ce _{52.56} Al _{11.86} Nb _{11.86} Cu _{23.72}	46.6	12	Gd ₅₅ Al ₂₀ Mn ₃ Ni ₂₂	Gd _{53.01} Al _{11.75} Mn _{11.75} Ni _{23.49}	48.2
	Cu ₂₀		4				7
3	Mg _{58.5} Y ₂ Gd ₉	Mg _{67.83} Y _{8.04} Gd _{8.04} Cu _{16.09}	52.9	13	Zr ₆₁ Ti ₂ Al ₁₂ Cu ₂₅	Zr _{60.39} Ti _{9.9} Al _{9.9} Cu _{19.8}	48.3
	Cu _{30.5}		2				9
4	Mg ₇₄ Gd ₁₀	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{6.09}	58.1	14	Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ B ₃	Ni _{67.18} Pd _{8.2} P _{8.2} B _{16.41}	66.9
	Ag ₁ Ni ₁₅		3				5
5	Mg ₇₃ Gd ₁₀	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{6.09}	58.1	15	Fe _{67.7} Dy ₆ Mo _{3.76} B	Fe _{75.68} Dy _{6.08} Mo _{6.08} B _{12.1}	61.5
	Ag ₂ Ni ₁₅		3		22.6	6	1
6	Mg ₇₁ Gd ₁₀	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{6.09}	58.1	16	Fe ₆₈ Y ₆ W ₄ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} W _{5.96} B _{11.92}	61.7
	Ag ₄ Ni ₁₇		3				8
7	Mg ₇₀ Gd ₁₀	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{6.09}	58.1	17	Zr ₄₆ Ag _{8.4} Al ₈	Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Cu _{1.24}	44.7
	Ag ₅ Ni ₁₅		3		Cu _{37.6}		
8	Mg ₆₉ Gd ₁₀	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{6.09}	58.1	18	Fe ₆₈ Y ₆ Mo ₄ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Mo _{5.96} B _{11.92}	61.9
	Ag ₆ Ni ₁₅		3				4
9	Mg ₆₈ Gd ₁₀	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{6.09}	58.1	19	Fe ₇₀ Y ₆ Ni ₂ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Ni _{5.96} B _{11.92}	66.4
	Ag ₇ Ni ₁₅		3				8
10	Zr ₅₃ Ag ₅	Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.3	20	Fe ₆₆ Y ₆ Co ₆ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Co _{5.96} B _{11.92}	66.2
	Al _{23.5} Co _{18.5}		7				7

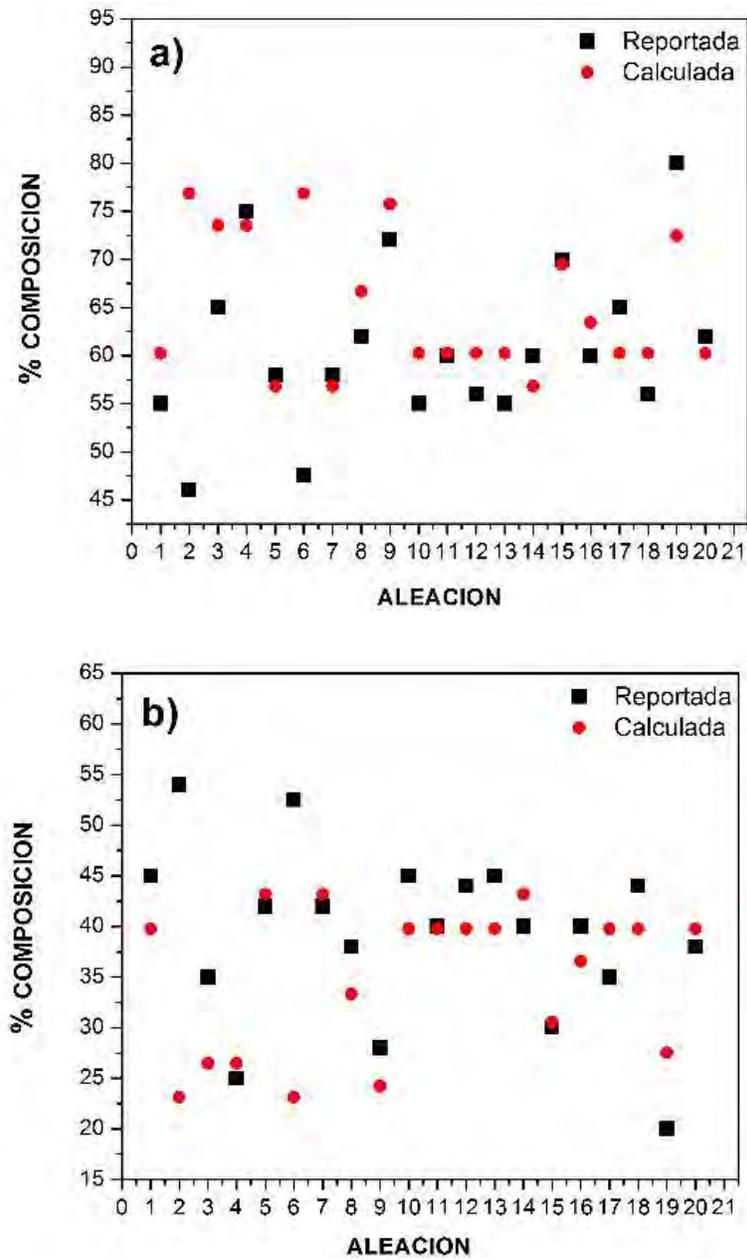


Figura 4.2 Diferencia de composición química de aleaciones ternarias. a) Predicciones de composición de solventes para veinte diferentes aleaciones ternarias y b) Diferencia de solutos de mayor tamaño en aleaciones ternarias calculadas y reportadas.

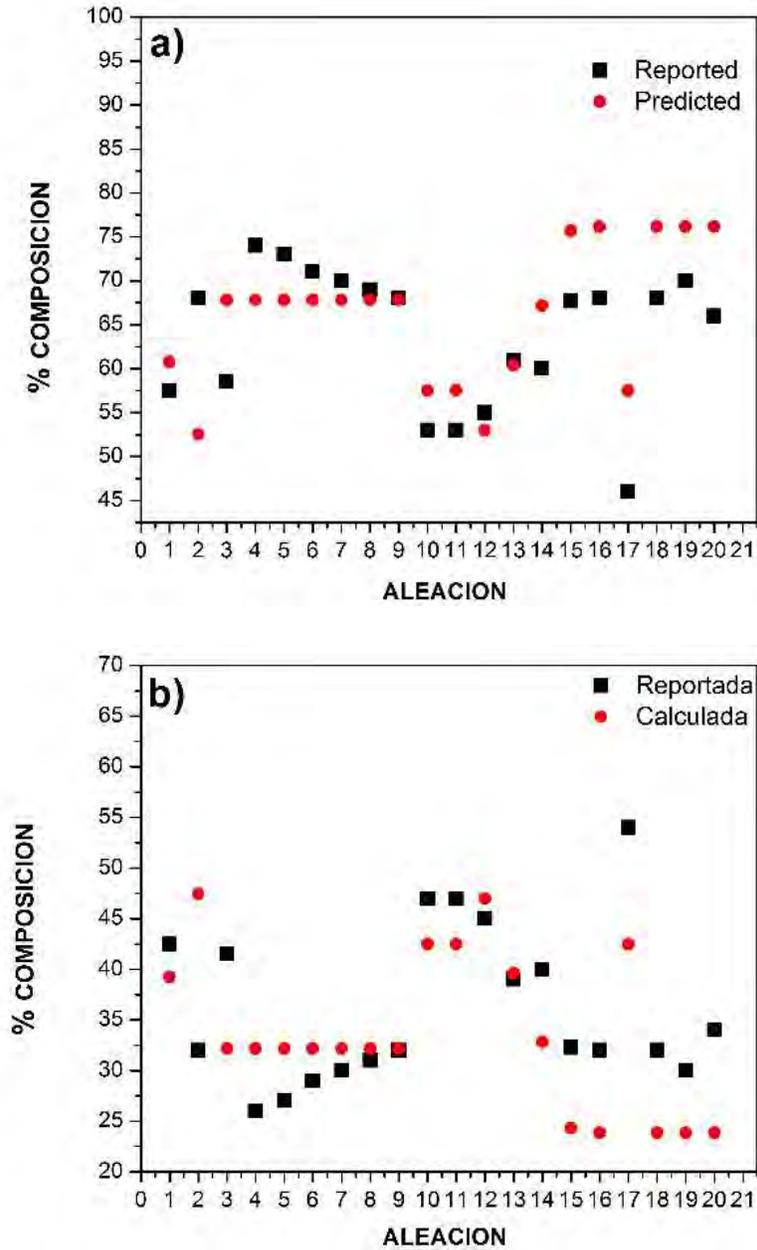


Figura 4.3 Diferencia de composición química para aleaciones cuaternarias. a) Predicciones de composición de solventes para veinte diferentes aleaciones cuaternarias y b) Diferencia entre el soluto mayor, para aleaciones calculada y reportadas.

4.3.2 Propiedades elásticas

La estimación del módulo elástico, E , y el módulo de corte, G , para veinte diferentes aleaciones fue también calculado y comparado con aquellos valores reportados en la literatura. Las aleaciones correspondientes están listadas en las tablas 4.4 y 4.5, respectivamente y graficadas en la figura 4.4.

Tabla 4.4 Módulo de corte predicho y reportado, para varias aleaciones; aleaciones 1 - 12 [6] y 13 - 20 [78].

Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	G (GPa) Reportado	G (GPa) Calculado
1	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	Cu _{70.99} Zr _{14.51} Hf _{7.25} Ti _{7.25}	36.9	44.2
2	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	Mg _{79.03} Cu _{10.48} Tb _{10.48}	19.6	20.8
3	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	23.5	27.3
4	Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	Er _{64.61} Al _{17.7} Co _{8.85} Y _{8.85}	27	31.8
5	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	Ca _{69.44} Mg _{15.28} Zn _{15.28}	10.1	14.3
6	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	26.2	30.5
7	Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Ho _{51.61} Al _{32.26} Co _{16.13}	25.42	34.1
8	Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Er _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	27.08	34.4
9	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Gd _{9.68}	19.3	20.5
10	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	19.4	20.8
11	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.7} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	8.95	16.4
12	Ni ₆₀ Nb ₃₅ Sn ₅	Ni _{71.36} Nb _{21.48} Sn _{7.16}	66.3	63.7
13	Mg _{58.8} Cu _{30.5} Y ₁₁	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	20.4	20.8
14	Fe ₆₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	Fe _{66.99} Mo _{8.25} C _{16.51} B _{8.25}	73	79
15	Zr _{46.25} Cu _{46.25} Al _{7.5}	Zr _{56.81} Cu _{32.39} Al _{10.8}	34.3	37.1
16	Mg ₅₇ Cu ₃₁ Y _{6.6} Nd _{5.4}	Mg _{67.84} Cu _{16.08} Y _{8.04} Nd _{8.04}	20.7	22.6
17	Hf ₅₀ Ni ₂₅ Al ₂₅	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	47	43.4
18	Hf ₅₅ Ni ₂₅ Al ₂₀	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	43.7	43.4
19	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	35.7	42.2
20	Zr ₆₄ Cu ₂₆ Al ₁₀	Zr _{63.68} Cu _{24.21} Al _{12.11}	28.7	35.8

Tabla 4.5 Módulo de elasticidad predicho y reportado, para varias aleaciones; aleaciones 1 – 12 [6] y 13 – 20 [78].

Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	<i>E</i> (GPa) Reportado	<i>E</i> (GPa) Calculado
1	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	Cu _{70.99} Zr _{14.51} Hf _{7.25} Ti _{7.25}	101.1	117.7
2	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	Mg _{79.03} Cu _{10.48} Tb _{10.48}	51.3	54.8
3	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	62.2	70.3
4	Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	Er _{64.61} Al _{17.7} Co _{8.85} Y _{8.85}	71.1	81.7
5	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	69.1	78.4
6	Tm ₃₉ Zr ₁₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tm _{64.65} Zr _{8.84} Al _{17.68} Co _{8.84}	75	86.5
7	Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	Yb _{54.13} Zn _{11.47} Mg _{22.94} Cu _{11.47}	26.5	50.3
8	Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Pr _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	45.9	71.9
9	Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Ho _{51.61} Al _{32.26} Co _{16.13}	66.64	89
10	Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Er _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	70.72	90.2
11	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Gd _{9.68}	50.6	54
12	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.7} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	23.4	41.5
13	Mg _{58.8} Cu _{30.5} Y ₁₁	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	53.9	54
14	Zr _{46.25} Cu _{46.25} Al _{7.5}	Zr _{56.81} Cu _{32.39} Al _{10.8}	93.81	99
15	Mg ₅₇ Cu ₃₁ Y _{6.6} Nd _{5.4}	Mg _{67.84} Cu _{16.08} Y _{8.04} Nd _{8.04}	54.4	59.5
16	Hf ₅₀ Ni ₂₅ Al ₂₅	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	125.6	113.8
17	Cu ₄₇ Zr ₄₇ Al ₆	Cu _{67.57} Zr _{24.32} Al _{8.11}	92.4	113.6
18	Hf ₅₅ Ni ₂₅ Al ₂₀	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	117.63	113.8
19	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	97.3	112.8
20	Zr ₆₄ Cu ₂₆ Al ₁₀	Zr _{63.68} Cu _{24.21} Al _{12.11}	78.85	95.5

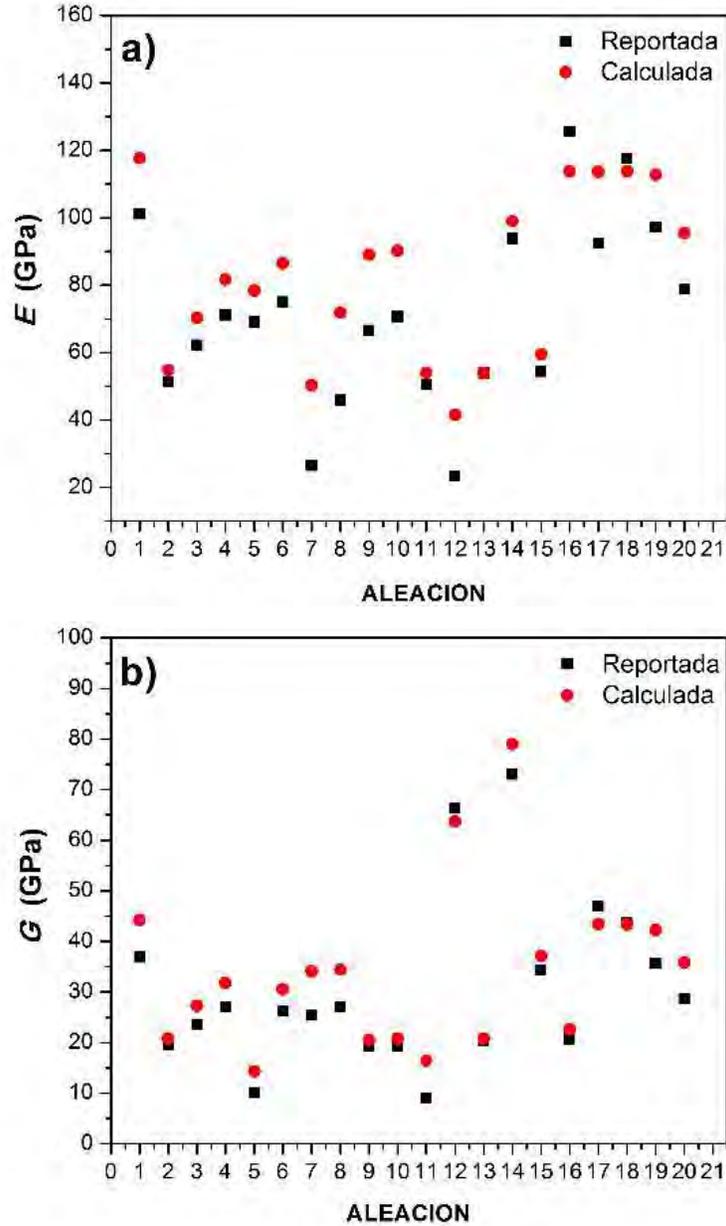


Figura 4.4 Valores de propiedades elásticas calculadas y reportadas, para varias aleaciones. a) Módulo elástico y b) Módulo de corte.

Respecto al módulo de Young, E , de la aleación reportada $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ es 51.3 GPa, mientras que el valor calculado fue de 54.8 GPa; para la aleación reportada $Hf_{55}Ni_{25}Al_{20}$ es 117.63 GPa [6] y el valor calculado es 113.8 GPa ($Hf_{60}Ni_{30}Al_{10}$). En general, la similitud entre los módulos reportados y los calculados es bastante buena. Sin embargo, se puede observar que en algunas de las composiciones calculadas, aunque mostraron una ligera desviación respecto a aquellos reportados en la literatura, mantuvieron una correlación estrecha con respecto a los valores de los

módulos. Las predicciones de propiedades elásticas también mostraron una buena correlación con los correspondientes datos experimentales reportados (tablas 4.4, 4.5 y figura 4.4). Las predicciones de propiedades elásticas también mostraron buena correlación con los datos experimentales reportados. El módulo de corte, G , del sistema ternario $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ es 19.6 [6] y el correspondiente valor calculado es 20.8 GPa ($Mg_{79.03}Cu_{10.48}Tb_{10.48}$); para la aleación cuaternaria se reporta G de 23.5 GPa y el valor calculado es 27.3 GPa ($Gd_{63.7}Y_{9.08}Al_{18.15}Co_{9.08}$).

Las estimaciones de relación de Poisson para veinte diferentes aleaciones también fueron calculadas y comparadas con aquellas reportadas en la literatura. Las aleaciones correspondientes están listadas en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Relaciones de Poisson para diferentes aleaciones [6] y sus respectivas relaciones de constantes elásticas calculadas.

Nº. aleación	Composición reportada	Composición calculada	ν Reportada	ν Calculada	ν Diferencia Abs %	c_{12}/c_{11} Calculada	c_{44}/c_{11} Calculada
1	Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	0.355	0.374	5.1	0.598	0.268
2	Nd ₆₀ Al ₁₀ Co ₁₀ Fe ₂₀	Nd _{56.36} Al _{10.91} Co _{10.91} Fe _{21.82}	0.306	0.346	11.6	0.528	0.315
3	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	Pd ₇₅ Cu _{12.5} Si _{12.5}	0.411	0.403	2.0	0.676	0.216
4	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	0.321	0.340	5.6	0.515	0.324
5	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	Ca _{69.44} Mg _{15.28} Zn _{15.28}	0.300	0.337	11.0	0.509	0.328
6	Ce ₇₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀	Ce _{52.56} Al _{11.86} Ni _{23.72} Cu _{11.86}	0.313	0.356	12.1	0.552	0.299
7	Pr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	Pr _{56.14} Al _{10.97} Ni _{10.97} Cu _{21.93}	0.360	0.363	0.8	0.571	0.286
8	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	0.319	0.328	2.7	0.489	0.341
9	Tm ₄₀ Zr ₁₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tm _{64.65} Zr _{8.84} Al _{17.68} Co _{8.84}	0.307	0.330	7.0	0.492	0.339
10	Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	Yb _{54.13} Zn _{11.47} Mg _{22.94} Cu _{11.47}	0.276	0.368	25.0	0.582	0.279
11	La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	La _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.327	0.356	8.1	0.553	0.298
12	Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Pr _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	0.324	0.359	9.7	0.560	0.294
13	Tb ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tb _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.302	0.347	13.0	0.533	0.311
14	Dy ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Dy _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.304	0.343	11.4	0.523	0.318
15	Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Ho _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.311	0.340	8.5	0.513	0.325
16	Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Er _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	0.306	0.343	10.8	0.521	0.319
17	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{67.57} Cu _{24.32} Gd _{8.11}	0.310	0.373	16.9	0.596	0.270
18	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	Mg _{67.57} Cu _{24.32} Y _{8.11}	0.329	0.372	11.6	0.593	0.271
19	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.7} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	0.307	0.329	6.7	0.490	0.340
20	Ni ₆₀ Nb ₃₅ Sn ₅	Ni _{71.36} Nb _{21.48} Sn _{7.16}	0.385	0.371	3.8	0.590	0.274

La tabla 4.6 también incluye las relaciones de constantes elásticas (c_{44}/c_{11} y c_{12}/c_{11}) calculadas con la base de datos. La diferencia absoluta de la relación de Poisson en la mayoría de las aleaciones comparadas en este trabajo fue entre 3.8% - 12%. Las composiciones 3, 7 y 8, muestran valores menores al 3%, debido a la similitud de composición química. Las composiciones 10 y 17, muestran un valor mayor a 13%, debido a la discrepancia entre las composiciones reportadas y calculadas.

La figura 4.5 muestra un diagrama de Blackman construido al usar los datos calculados de veinte diferentes aleaciones (listadas en la tabla 4.6) con la relación de Poisson. Respecto a la estimación de tenacidad para las veinte aleaciones calculadas, en la mayoría de las aleaciones, la relación de Poisson fue consistente para un comportamiento mecánico dúctil. Estos resultados podrían proporcionar una visión del comportamiento dúctil - frágil que un sistema podría presentar. Los valores en la esquina superior izquierda, tales como: Pd₇₅Cu_{12.5}Si_{12.5} (0.216, 0.676, 0.403; c_{44}/c_{11} , c_{12}/c_{11} , relación de Poisson, respectivamente) y Ni_{71.36}Nb_{21.48}Sn_{7.16} (0.274, 0.590, 0.371) que corresponden a altos valores de relación Poisson (bajo c_{44}/c_{11} y alto c_{12}/c_{11}), y por lo que se espera que dichos sistemas muestren un comportamiento dúctil.

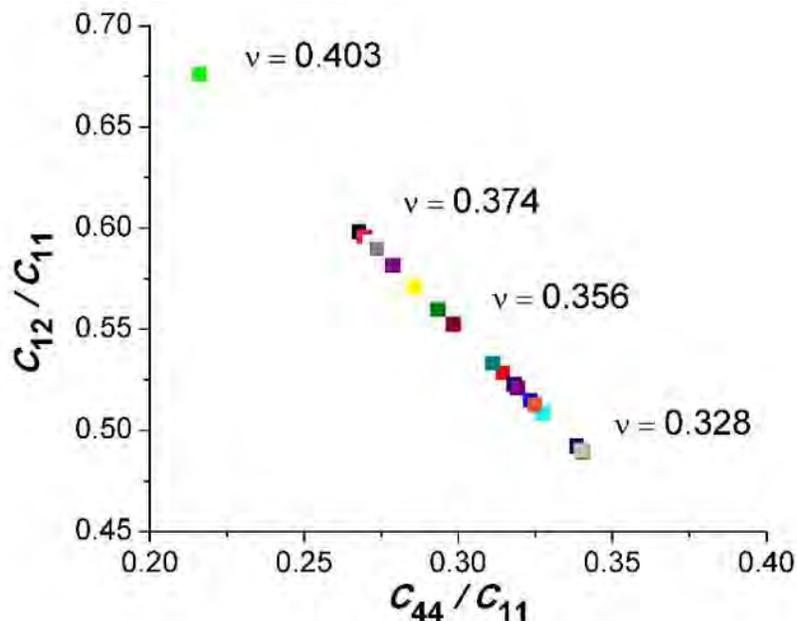


Figura 4.5 Diagrama de Blackman de veinte aleaciones calculadas.

La relación de Poisson reportada y calculada para la aleación Ho₃₉Al₂₅Co₂₀Y₁₆ son 0.319 y 0.0328, respectivamente. Tales valores están sobre en la parte inferior derecha del diagrama de Blackman

y en la zona de transición de comportamiento frágil - dúctil $\nu \sim 0.32$, lo cual es consistente con lo reportado en la ref. 20.

El índice de fragilidad cinético recientemente sirve para predecir si una aleación presentará alta o baja *GFA* [33] Dado que los módulos elásticos pueden estar potencialmente correlacionados con una amplia gama de propiedades físicas, mecánicas y térmicas en los *BMGs*, la opción de haber usado la base de datos puede considerarse un punto de partida para su implementación en futuros estudios. Además, la base de datos realiza tres predicciones de composición diferentes para los sistemas ternarios, la primera considera que los sitios γ están vacíos, otra en donde los sitios gamma están ocupados parcialmente por los defectos anti-sitio $\beta\gamma$ y el último que asume que todos los sitios gamma están ocupados por la presencia de defectos $\beta\gamma$ antisitio. Por lo tanto, las mejor aproximaciones de predicción fueron elegidas para ser comparadas con los datos reportados para los sistemas ternarios.

4.3.3 Resultados experimentales

Con la finalidad de probar la base de datos, algunos *BMGs* fueron experimentalmente obtenidos. La figura 4.6 muestra los patrones de difracción de rayos X de las aleaciones $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$, $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Hf_{60.22}Al_{9.95}Cu_{9.95}Ni_{19.89}$. Los patrones *DRX* están constituidos por un pico difuso (localizado entre $2\theta \sim 35 - 55^\circ$) característico de los vidrios metálicos. Estos resultados confirman la utilidad del trabajo presentado en este manuscrito, donde fue posible diseñar, modelar y producir vidrios metálicos en volumen a priori, reduciendo el tiempo de trabajo experimental asociado al proceso experimental estándar.

La tabla 4.7 muestra los valores de eficiencia de empaquetamiento e índice de fragilidad, m , de las aleaciones obtenidas. Los valores de eficiencia de empaquetamiento fueron entre 45% y 50%. Los líquidos pueden ser clasificados en líquidos fuertes y frágiles, dependiendo de su fragilidad. Los límites superior e inferior del parámetro es estimado entre 16 para sistemas fuertes y 200 para sistemas frágiles [18-19]. Las aleaciones obtenidas son sistemas fuertes con alta habilidad de formación vítrea.

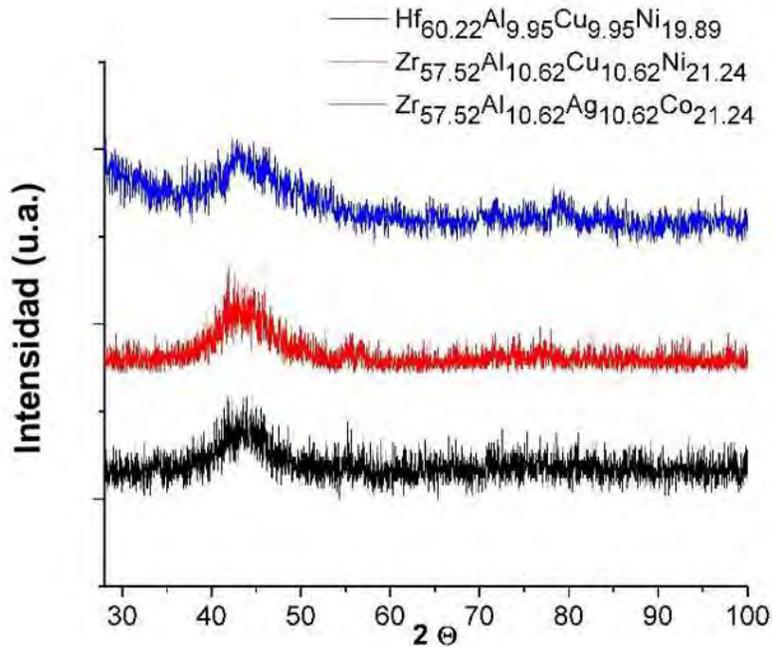


Figura 4.6 Patrones DRX obtenidos experimentalmente.

Tabla 4.7 Composiciones, eficiencia de empaquetamiento e índice de fragilidad cinético, calculados con la base de datos para la obtención de *BMGs*.

Aleación	% Eficiencia de empaquetamiento	Índice de fragilidad cinético, <i>m</i>
Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.37	40.1
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	46.56	40.8
Hf _{60.22} Al _{9.95} Cu _{9.95} Ni _{19.89}	49.8	46

La tabla 4.8 muestra las composiciones calculadas con la base de datos, las propiedades elásticas y relación de constantes elásticas (c_{44}/c_{11} y c_{12}/c_{11}). Las propiedades elásticas (E , G y K) de Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} (71.4, 40.9, 109.3), Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} (83.8, 40.1, 109.5) y Hf_{60.22}Al_{9.95}Cu_{9.95}Ni_{19.89} (77.8, 37.8, 119.5), corresponden a las composiciones calculadas para vidrios metálicos en volumen.

Los *BMGs* tienen un módulo de Young $E \sim 25$ GPa - 250 GPa, módulo de corte $G \sim 9$ GPa - 88 GPa y un módulo bulk $K \sim 20$ GPa - 243 GPa [6]. Las relaciones de constantes elásticas fueron

usadas para graficar un diagrama de Blackman (figura 4.7) de las aleaciones mencionadas anteriormente, en donde también se indican los valores correspondientes de la relación de Poisson. El diagrama muestra los valores posicionados en la esquina superior izquierda (bajo c_{44}/c_{11} y alto c_{12}/c_{11}). Los altos valores de la relación de Poisson que sugieren comportamiento mecánico dúctil.

Tabla 4.8 Propiedades elásticas calculadas con la base de datos, para la obtención de *BMGs*.

Aleación	Propiedades elásticas (GPa)			Relaciones entre constantes elásticas	
	<i>E</i>	<i>G</i>	<i>K</i>	c_{12} / c_{11}	c_{44} / c_{11}
Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	71.4	40.9	109.3	0.591	0.272
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	83.8	40.1	109.5	0.597	0.268
Hf _{60.22} Al _{9.95} Cu _{9.95} Ni _{19.89}	77.8	37.8	119.5	0.640	0.240

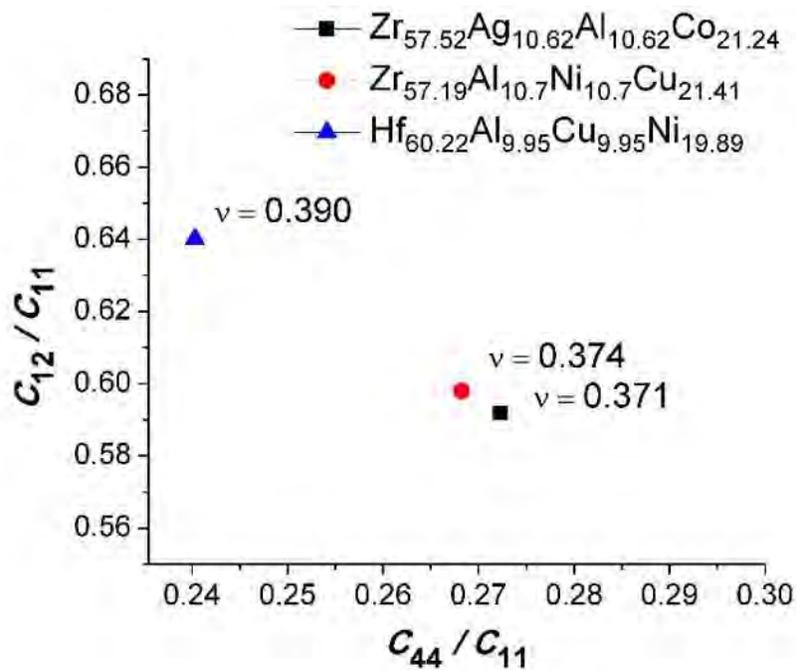


Figura 4.7 Diagrama de Blackman de los vidrios metálicos en volumen obtenidos experimentalmente.

4.4 Conclusiones

Los resultados de la base de datos presentados aquí, para la estimación de composición química y propiedades elásticas en vidrios metálicos, han sido capaces de aproximarse a aquellos determinados experimentalmente y los reportados en la literatura. Además, proporcionan información valiosa sobre el comportamiento mecánico que estas aleaciones podrían presentar,

esto ilustra la utilidad de estos modelos teóricos. En relación con los cálculos de eficacia de empaquetamiento, particularmente los obtenidos para los sistemas cuaternarios, puede observarse que algunos otros factores tales como afinidad química, unión y / o entalpías de mezcla, deben desempeñar un papel clave en los sistemas de formación de *BMGs*. Se ha desarrollado la base de datos que contiene los métodos utilizados en este trabajo; incorpora las constantes elásticas elementales para los elementos de aleación más comunes, así como su información de radios atómicos.

Las aleaciones cuaternarias obtenidas experimentalmente son sistemas fuertes con alta capacidad de formación vítrea, lo cual es consistente con el modelo de Miracle y el índice de fragilidad cinética, *m*. Además, se calcularon las propiedades mecánicas. La relación de Poisson y el diagrama de Blackman, sugieren el comportamiento dúctil de los *BMGs* obtenidos.

CAPÍTULO V. HABILIDAD DE FORMACIÓN VÍTREA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL VIDRIO METÁLICO EN VOLUMEN $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$

5.1 Introducción

Los vidrios metálicos en volumen base Zr están caracterizados por su alta resistencia (1.5 GPa), límite elástico (~ 2%), módulo de Young relativamente bajo (50 - 100 GPa) y excelente resistencia a la corrosión. Estas aleaciones tienen el potencial de aplicación en la industria [7]. Por otra parte, la alta resistencia a la corrosión y baja citotoxicidad *in vitro* de los vidrios metálicos en volumen Zr-Co-Al-Ag sugieren una biocompatibilidad inicial para aplicaciones biocompatibles [79].

Zhang et al. [80] ha reportado la sustitución parcial del Co por Ag en $Zr_{53}Co_{23.5-x}Al_{23.5}Ag_x$ ($x = 0, 1, 3, 5, 7, 9$ % at.) al usar la técnica en colado en molde de cobre. Ellos encontraron la mejor habilidad de formación vítrea (*GFA*) con $x = 5$ ($Zr_{53}Co_{18.5}Al_{23.5}Ag_5$), la cual tiene un diámetro crítico, D_c , de 10 mm, pero con contenidos de Ag mayores, el D_c decrecía a 5 mm, para $x = 7$ y $x = 9$. Esto demostró la sensibilidad de pequeños cambios en la composición química sobre la habilidad de formación vítrea.

Con la finalidad de explicar la habilidad de formación vítrea han sido propuestos los criterios basados en las temperaturas de transformación, tales como el parámetro $\Delta T_x = T_x - T_g$ y muchos otros [24,28,81]. Sin embargo, tales parámetros solo pueden ser calculados después de que la fase vítrea ha sido obtenida experimentalmente. También formulaciones teóricas han sido propuestas para explicar y calcular la formación vítrea en sistemas de aleación, tal como el modelo de empaquetamiento denso de cúmulos [3-5].

El modelo topológico está basado en un esquema de empaquetamiento de esferas (cúmulos de soluto centrado ocupando una celda unitaria *fcc*) e incluye el cálculo del número de coordinación N^T en tres dimensiones, el cual es obtenido a partir de la relación de radios, R , para una máxima eficiencia de empaquetamiento [3-5].

El índice fragilidad también ha sido propuesto con la finalidad de describir la habilidad de formación vítrea que presentaría una sustancia, dicho parámetro ha sido ampliamente tratado en la sección 2.2.4.2.

El modelo topológico de empaquetamiento denso de cúmulos y el índice de fragilidad cinético, m , ha sido usado en el diseño de BMG en sistemas de aleación cuaternarios [82]. Basados sobre estos modelos, varias aleaciones Zr-Co-Al-Ag fueron calculadas, y el efecto de la sustitución parcial de Al por Ag en la habilidad de formación vítrea fue investigada experimentalmente.

En este trabajo, la *GFA* es explicada en términos del modelo topológico de empaquetamiento denso de cúmulos, índice de fragilidad cinético y parámetros térmicos. Además, las propiedades mecánicas de la aleación vítrea $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ son presentadas.

5.2 Procedimiento experimental

5.2.1 Cálculos teóricos y procedimiento experimental

5.2.1.1 Cálculos teóricos de composición química

Las composiciones químicas del sistema Zr-Co-Al-Ag fueron calculadas usando el modelo topológico de empaquetamiento denso de cúmulos [3-5]. Primero fueron llevados a cabo los cálculos de relación de radios, $R = r_i/r_\Omega$, entre átomos soluto r_i , ($i = \alpha, \beta$ y γ) y átomos solvente, r_Ω . Dependiendo del valor de R , el número de coordinación, N^T , fue calculado con las ecuaciones 24-26. El número de átomos solvente N_Ω fue calculado con la ecuación 27. La composición química fue obtenida de la sumatoria de $N_\Omega + 1\alpha + 1\beta + 2\gamma$, porque en un empaquetamiento *fcc*, existe 1β y 2γ por cada sitio α . Las concentraciones de α y β son las mismas y es posible obtener varias composiciones químicas al considerar las diferentes posiciones de los átomos solutos en la celda de cúmulos.

5.2.1.2 Cálculos de eficiencia de empaquetamiento

Con la finalidad de determinar el volumen de la celda, V_{cell} , para cada composición calculada, las ecuaciones 28-31 fueron usadas. Las distancias $d_{\langle 100 \rangle}$, $d_{\langle 110 \rangle}$ y $d_{\langle 111 \rangle}$ fueron calculadas y la distancia de mayor magnitud, A_o , fue usada para calcular el volumen de la celda de cúmulos A_o^3

La eficiencia de empaquetamiento, EP , es directamente proporcional a la habilidad de formación vítrea. El valor de EP es calculado como el volumen atómico de los átomos de la celda de cúmulos sobre el volumen de la celda de cúmulos.

5.2.1.3 Cálculo del índice de fragilidad

El índice de fragilidad fue calculado con las ecuaciones 24-26. Los valores de módulo bulk K (GPa) y módulo de corte G (GPa) fueron determinados con la regla de mezclas y finalmente, las composiciones calculadas fueron clasificadas de acuerdo al valor resultante de m , obtenido de la Ec. 20.

5.2.1.4 Procedimiento experimental

Las aleaciones con composición nominal $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{21.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12$ and 14 % at) fueron preparadas a partir de los elementos puros Zr, Co, Al, Ag, mediante la técnica de fundición de arco eléctrico y en una atmósfera inerte de gas argón de alta pureza (>99.9).

Fueron obtenidos lingotes cónicos con las siguientes dimensiones: 1 mm de diámetro menor, 8 mm de diámetro mayor y 30 mm de longitud. También fueron obtenidos lingotes cilíndricos de 2 mm de diámetro y 37 mm de longitud. La metodología para la obtención de las aleaciones y la obtención de barras cilíndricas y cónicas se encuentra descrita en la sección 3.2.

Los lingotes cónicos fueron cortados transversalmente (sección 3.3.1) en 2 y 3 mm, las cuales fueron analizadas por difracción de rayos X, *DRX* (sección 3.3.2) con la finalidad de determinar el valor el diámetro crítico, D_c .

Las muestras cilíndricas fueron usadas para ensayos mecánicos de compresión en una máquina de ensayos mecánicos (sección 3.3.4.2) a temperatura ambiente. La caracterización microestructural y mapeo elemental (homogeneidad química) fue usada la técnica de microscopía electrónica de barrido, *SEM*, de acuerdo a lo descrito en la sección 3.3.3.

El comportamiento térmico fue investigado en un calorímetro diferencial de barrido en una atmósfera con flujo de argón a una velocidad de calentamiento de 0.67 K s^{-1} (sección 3.3.5).

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Formación vítrea

La figura 5.1 muestra los lingotes del tipo cilíndrico y cónico, los cuales fueron obtenidos mediante la técnica de colado por succión. La técnica de colado por succión es normalmente usada con la finalidad de obtener una fase vítrea y ha sido usada por otros científicos [83,84]. Los lingotes muestran brillo metálico, el cual indica que el proceso de preparación previno la oxidación de las aleaciones. La barra cilíndrica de la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ fue útil para realizar los ensayos mecánicos y los lingotes cónicos fueron útiles para determinar el diámetro crítico, D_c .

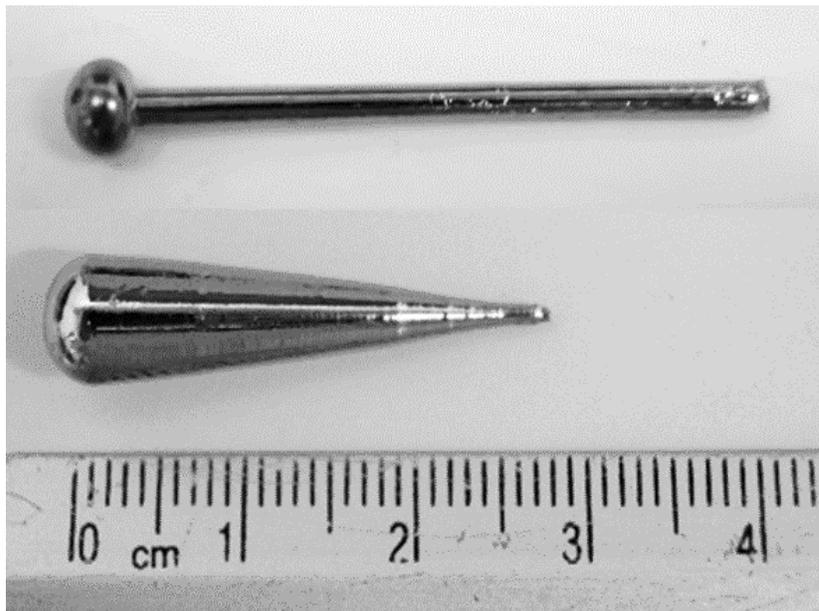


Figura 5.1 Lingotes obtenidos mediante la técnica de colado por succión.

La figura 5.2 muestra los patrones de dirección de rayos X de las aleaciones con 3 mm de sección transversal. Los patrones de *DRX* muestran la presencia de picos agudos en $2\theta \sim 30^\circ - 50^\circ$, lo que indica que las aleaciones analizadas tienen estructura parcialmente cristalina.

La figura 5.3 muestra los patrones de *DRX* de las aleaciones con 2 mm de sección transversal. La aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ muestra un patrón de difracción difuso localizado entre $2\theta \sim 35^\circ - 50^\circ$ sin detectarse picos de Bragg. Por lo tanto, esta aleación puede ser considerada como un *BMG* con un diámetro crítico de 2 mm. Eso indicó que la sustitución de Al por Ag incrementa la formación vítrea para un contenido de plata de 12%. Sin embargo, el resto de las aleaciones poseen estructura parcialmente cristalina.

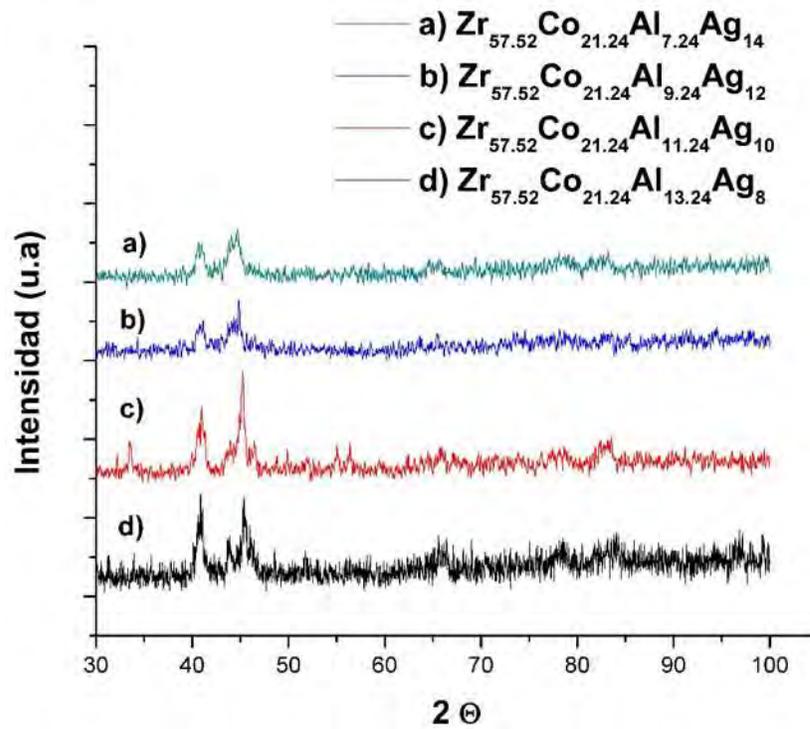


Figura 5.2 Patrones de DRX para aleaciones de 3 mm de sección transversal del sistema Zr-Co-Al-Ag.

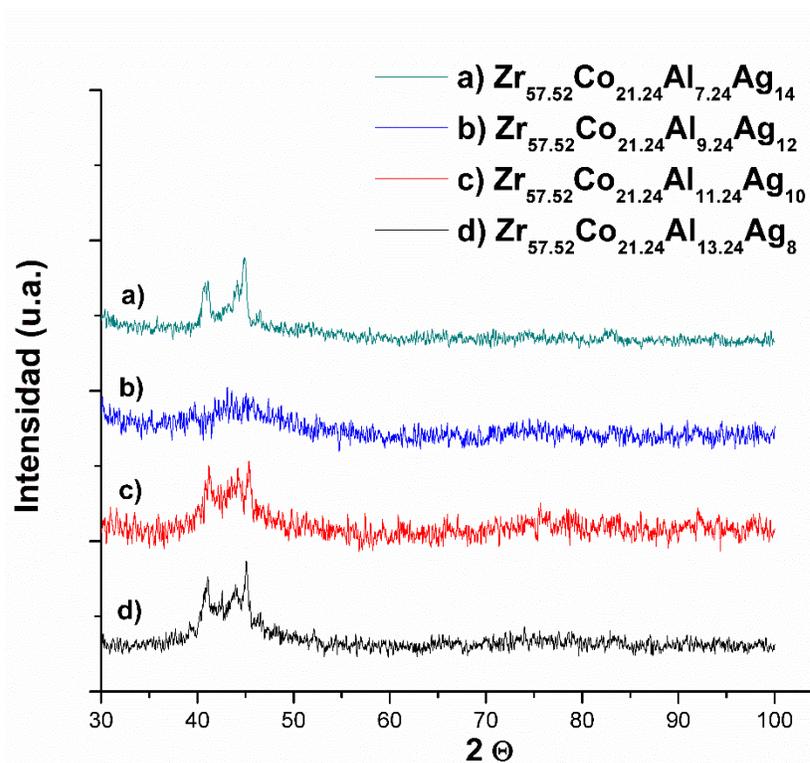


Figura 5.3 Patrones de DRX para aleaciones de 2 mm de sección transversal del sistema Zr-Co-Al-Ag.

La figura 5.4 muestra un mapeo elemental *EDS* obtenido en microscopio electrónico de barrido. Los análisis *EDX* indicaron la homogeneidad química en la zona inferior del lingote de la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ (2 mm de diámetro). A partir de esta figura, es evidente que no fue encontrada segregación atómica. Además, el mapeo presenta una distribución atómica homogénea en la muestra del vidrio metálico.

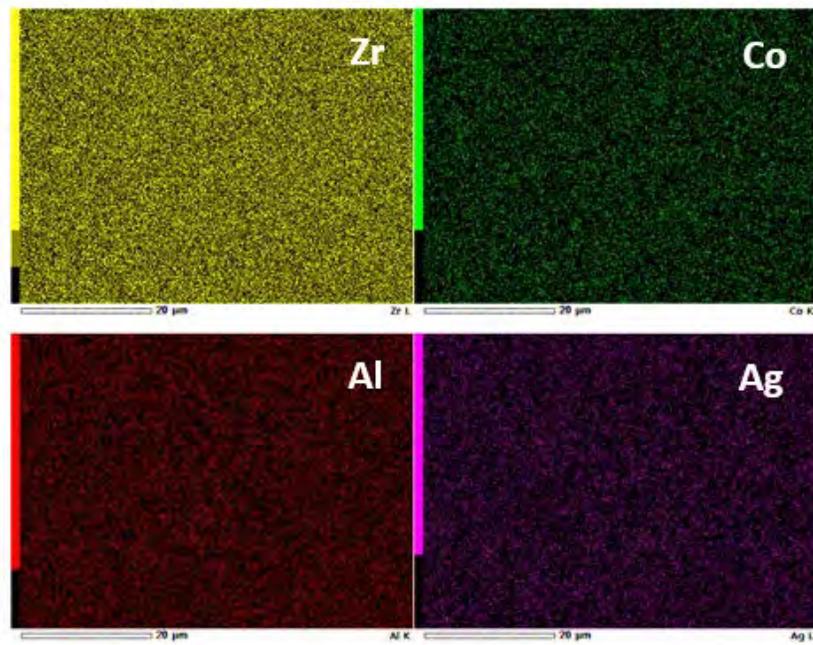


Figura 5.4 Mapeo *EDX* de la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ *BMG* con 2 mm de sección transversal.

La tabla 5.1 muestra los valores de eficiencia de empaquetamiento, *EP*, para las composiciones calculadas con el modelo topológico reportado en las referencias 3-5. Las diferentes composiciones resultaron del intercambio de posiciones de los átomos en la celda de cúmulos. La tabla 5.1 también incluye los valores calculados correspondientes al índice de fragilidad. La composición $Zr_{57.52}Al_{10.62}Ag_{10.62}Co_{21.24}$ mostró un alto valor de eficiencia de empaquetamiento, *EP*, (45.35) y un valor de índice de fragilidad cercano a 16. Por lo tanto, la aleación $Zr_{57.52}Al_{10.62}Ag_{10.62}Co_{21.24}$ puede ser clasificada dentro de la categoría de líquidos fuertes, de acuerdo a la clasificación de líquidos formadores de vidrios [18,19].

Tabla 5.1 Composiciones, eficiencia de empaquetamiento e índice de fragilidad para el Sistema Zr-Co-Al-Ag.

Composiciones químicas	Eficiencia de empaquetamiento <i>EP</i> %	Índice de fragilidad <i>m</i>
Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.37	40.1
Zr _{57.19} Al _{10.70} Ag _{10.70} Co _{21.41}	44.96	41.1
Zr _{57.52} Ag _{10.62} Co _{10.62} Al _{21.24}	43.37	40.1
Zr _{57.19} Al _{10.70} Co _{10.70} Ag _{21.41}	42.86	41.6
Zr _{52.38} Co _{11.91} Ag _{11.91} Al _{23.81}	37.9	41.1
Zr _{52.38} Co _{11.91} Al _{11.91} Ag _{23.81}	37.8	41.6

Las composiciones calculadas Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} y Zr_{57.52}Ag_{10.62}Co_{10.62}Al_{21.24} tienen el mismo índice de fragilidad (40.1). Sin embargo, para la aleación Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} el valor de *EP* fue mayor (45.37 *EP* %). Esto indica que la composición Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} puede tener una mayor *GFA*. Por otra parte, las composiciones calculadas Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} y Zr_{57.19}Al_{10.70}Ag_{10.70}Co_{21.41} son prácticamente las mismas, Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} tiene ligeramente mayor *GFA*, de acuerdo a los parámetros *EP* y *m*.

Los índices de fragilidad para los vidrios Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} (50), Zr₃₅Ti₃₀Cu_{8.25}Be_{26.75} (60) y Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} (44) son mayores que las calculadas para el sistema Zr-Ag-Al-Co (40.1). Esto indica que las composiciones investigadas tienen alta *GFA*. Los valores de *m*, normalmente se encuentran en el rango de 20 a 70, para *BMGs* [7].

La composición calculada Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} es aproximada a Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag₁₂ que fue experimentalmente obtenida. Además, existe significativa similitud de composición, respecto al Zr y Co entre la composición calculada Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24} y la composición ternaria reportada Zr₅₆Al₁₆Co₂₈ con composición cercana al eutéctico [80].

La figura 5.5a) muestra el análisis térmico de la aleación vítrea con composición Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag₁₂. En la cual se muestran las temperaturas de transformación, tales como la temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, temperatura de fusión y temperatura *liquidus*. Los picos de cristalización son claramente mostrados. El primer pico de cristalización es evidente en la curva de la derivada del flujo de calor, como se muestra en la figura 5.6b).

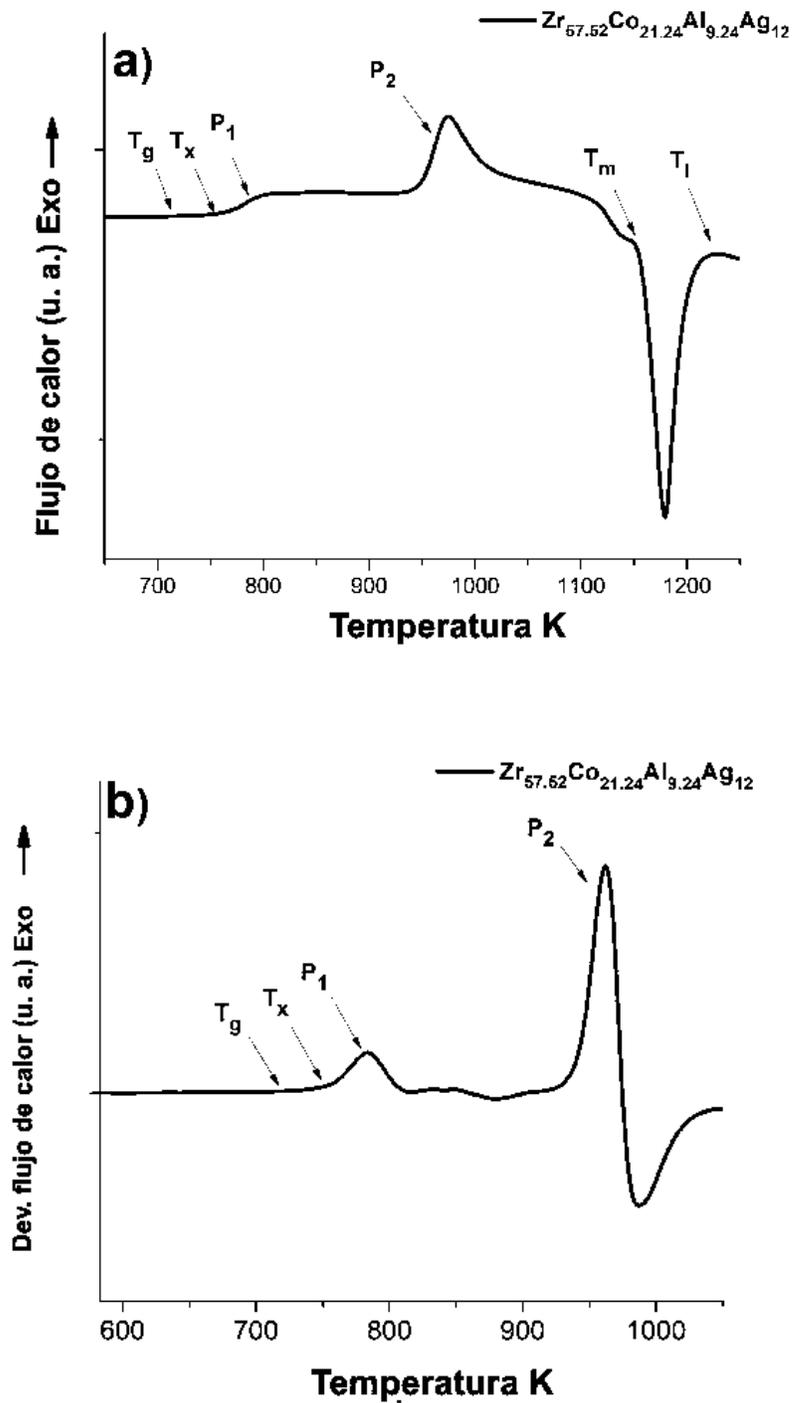


Figura 5.5 Análisis térmico del vidrio Zr-Co-Al-Ag con $D_c = 2$ mm, a la velocidad de calentamiento de 0.67 K s^{-1} . a) Flujo de calor vs Temperatura y b) Derivada de flujo de calor vs Temperatura.

La tabla 5.2 muestra los valores de las temperaturas de transformación y los parámetros de habilidad de formación vítrea. Los valores de ΔT_x y D_c de la aleación son 41 K y 2 mm, respectivamente. La aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ tiene menor *GFA* con respecto a los vidrios reportados del mismo sistema, tales como la familia de aleaciones $Zr_{53}Co_{23.5-x}Al_{23.5}Ag_x$ ($x = 0, 1, 3, 5, 7, 9$), cuyos valores son $\Delta T_x = 52-69$ K y $D_c = 3-10$ mm [80]. Sin embargo, la *GFA* de $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ es muy similar respecto al *BMG* $Zr_{67}Co_{18}Al_7Pd_5Nb_3$ con $\Delta T_x = 37$ K.

Tabla 5.2 Temperaturas de transformación y parámetros de habilidad de formación vítrea del *BMG* $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ con $D_c = 2$ mm.

Temperaturas de transformación				Parámetros de <i>GFA</i>	
T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_i (K)	ΔT_x (K)	D_c (mm)
710	751	1146	1197	41	2

La figura 5.6 muestra la evolución microestructural de la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12.13}$, la cual depende del diámetro del lingote cónico. En la misma figura es posible observar cualitativamente la supresión de fases cristalinas al disminuir la sección longitudinal debido al incremento de velocidad de enfriamiento. La ventaja del colado en moldes de interior cónico es que la velocidad de enfriamiento varía desde la parte superior a la inferior, es decir, la velocidad es mucho más rápida en secciones delgadas que en las más gruesas., por lo tanto, el estudio del diámetro crítico es más preciso. De acuerdo a Figueroa [83], la velocidad de enfriamiento en secciones de 2 mm se encuentra entre $770 - 885$ Ks^{-1} , para una aleaciones Al-Cu, la velocidad de enfriamiento fue medida por la medición del espacio entre dendritas secundarias (γ^2). Es importante notar que aunque las aleaciones investigadas en este trabajo son diferentes, la velocidad de enfriamiento reportada para la aleación basada en Al podría dar una buena aproximación del actual sistema. En otras palabras, la velocidad de enfriamiento es una función de la composición de la aleación y los parámetros de fundición utilizados; por lo tanto, esta velocidad es solamente una aproximación de la velocidad de enfriamiento alcanzable en la fundición de *BMGs*.

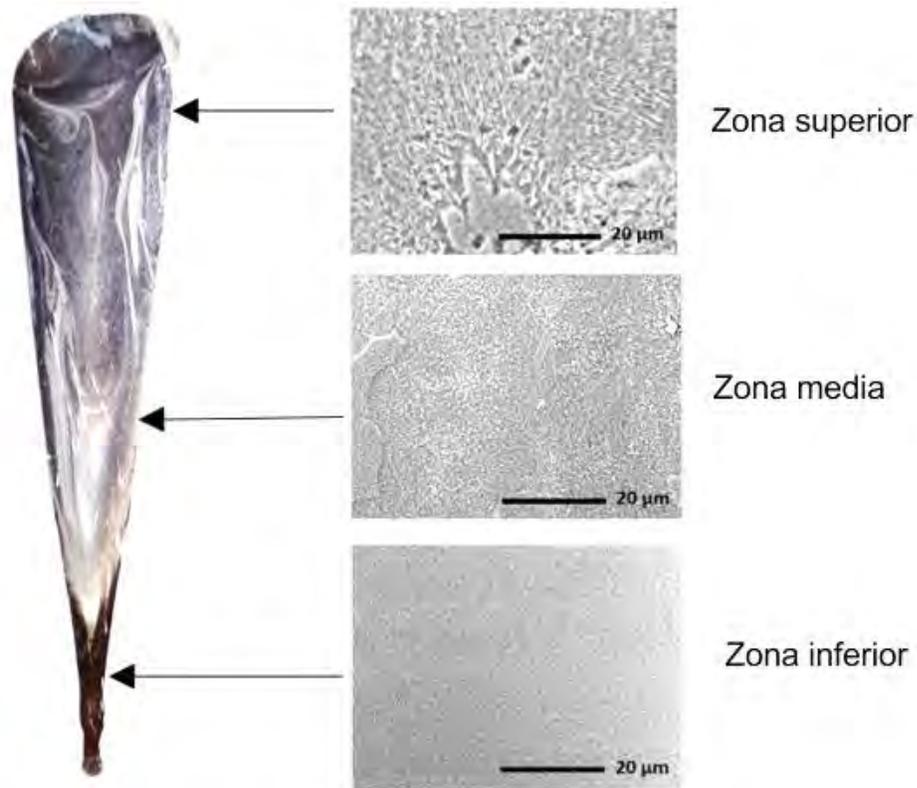


Figura 5.6 Microestructura del lingote cónico del vidrio $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$.

5.3.2 Propiedades mecánicas

La figura 5.7 muestra una curva de esfuerzo - deformación durante un ensayo de resistencia a la compresión del vidrio metálico en volumen $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$. El límite a la cedencia del $BMG Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ es similar a aquellos vidrios base Zr que han sido reportados (1.58 GPa). Los valores experimentales obtenidos del módulo a compresión y deformación fueron 76.4 GPa y 2 %, respectivamente.

El módulo de Young fue calculado con la regla de mezclas (80.2) [6], el cual es aproximado al valor experimental (80.2). Ambos valores de límite de cedencia y módulo de Young fueron bastante parecidos a aquellos reportados para aleaciones multicomponentes base Zr: $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$ (1.4, 80), $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ (1.8, 96), $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (1.7, 97) - valores en GPa.

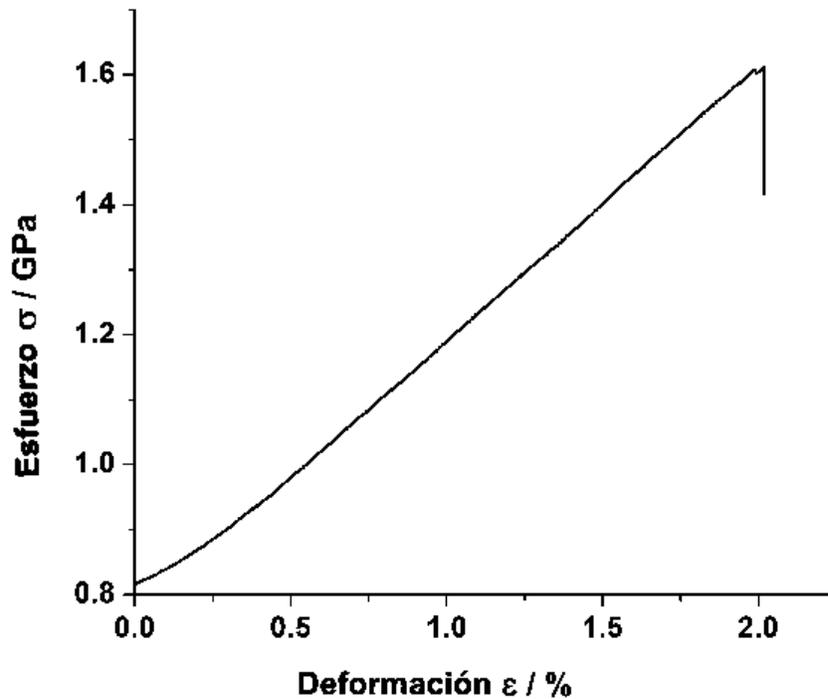


Figura 5.7 Curva esfuerzo – deformación del vidrio metálico en volumen $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ con $D_c = 2$ mm.

5.4 Conclusiones

Fue posible obtener la aleación $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ con estructura vítrea con la sustitución del Al por Ag en la familia de aleaciones $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{21.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12$ y 14 % at.). El diámetro crítico y ΔT_x de la aleación vitrificada obtenida fueron 2 mm y 41 K, respectivamente. El criterio de modelo de empaquetamiento compacto fue útil para determinar el rango de composición para obtener el *BMG*. La composición $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{10.62}Ag_{10.62}$ calculada teóricamente con este modelo presentó alta eficiencia de empaquetamiento, la cual fue encontrada entre la aleación parcialmente cristalina $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{11.24}Ag_{10}$ y la aleación completamente vítrea $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$, obtenidas experimentalmente. En este trabajo, el uso del criterio de índice de fragilidad resultó muy útil en el diseño de composición química para la obtención de vidrios metálicos en volumen.

CAPÍTULO VI. FORMACIÓN VÍTREA, PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE ALGUNOS VIDRIOS METÁLICOS EN VOLUMEN ZrCuAlNi

6.1 Introducción

Los vidrios metálicos en volumen, *BMGs*, son materiales interesantes, los cuales pueden tener propiedades excepcionales o combinaciones de propiedades que no pueden ser alcanzadas por sus contrapartes cristalinos [7]. Los vidrios metálicos base Zr tienen excelentes propiedades mecánicas, módulo de Young, E , y resistencia a la tensión, σ_y , ~ 1.5 GPa y ~ 80 , respectivamente.

Las excelentes propiedades mecánicas de los vidrios metálicos en volumen base Zr han sido explotadas comercialmente, por ejemplo en raquetas de tenis y palos de golf, etc. [7]. Además, varios de estos materiales han mostrado propiedades por las cuales son considerados serios candidatos para aplicaciones como biomateriales [7,85].

Muchos criterios han sido usados para describir la *GFA*, por ejemplo, el diámetro crítico y los criterios basados en las temperaturas de transformación de los vidrios, los cuales ya han sido presentados en las secciones 2.2.4 y que solo pueden ser obtenidos a partir de un material con fase vítrea previamente obtenido.

En este capítulo se presenta el diseño, obtención y caracterización de aleaciones vítreas del sistema ZrAlNiCu, partir del modelo de empaquetamiento denso de cúmulos e índice de fragilidad que han sido tratados en los capítulos II, IV y V. Basados en ambos modelos, varias aleaciones del sistema cuaternario ZrAlNiCu fueron calculadas y las aleaciones con alta eficiencia de empaquetamiento fueron investigadas experimentalmente.

En este trabajo, la *GFA* de varias aleaciones base Zr son explicadas en términos del modelo topológico de empaquetamiento denso de cúmulos, índice de fragilidad, diámetro crítico y parámetros térmicos. Además, son presentadas las propiedades microestructurales y mecánicas de las aleaciones vítreas investigadas.

6.2 Procedimiento experimental

Las aleaciones con composición nominal $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ fueron preparadas a partir de los elementos puros Zr, Al, Ni y Cu (pureza > 99.8) mediante la técnica de fundición de arco eléctrico

Fueron obtenidos lingotes cónicos con las siguientes dimensiones: 1 mm de diámetro menor, 8 mm de diámetro mayor y 30 mm de longitud. También fueron obtenidos lingotes cilíndricos de 2 mm de diámetro y 37 mm de longitud.

La metodología para la obtención de las aleaciones y la obtención de barras cilíndricas y cónicas se encuentra descrita en la sección 3.2.

Mediante la técnica de succión fueron obtenidos lingotes cónicos con las siguientes dimensiones: 1 mm de diámetro menor, 8 mm de diámetro mayor y 30 mm de longitud. También lingotes cilíndricos de 2 mm de diámetro y 37 mm de longitud. Los lingotes cónicos fueron cortados transversalmente (sección 3.3.1) en 3 y 4 mm, las cuales fueron analizadas por difracción de rayos X, *DRX* (sección 3.3.2) con la finalidad de determinar el valor el diámetro crítico, D_c .

Las muestras cilíndricas fueron usadas para ensayos mecánicos de compresión en una máquina de ensayos mecánicos (sección 3.3.4.2) a temperatura ambiente. La caracterización microestructural y mapeo elemental (homogeneidad química) fue usada la técnica de microscopía electrónica de barrido, *SEM*, de acuerdo a lo descrito en la sección 3.3.3.

El comportamiento térmico fue investigado en un calorímetro diferencial de barrido en una atmósfera con flujo de argón a las velocidades de calentamiento de 0.5, 0.67 y 0.83 K s⁻¹ (sección 3.3.5).

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Habilidad de formación vítrea

Las composiciones $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ fueron calculadas mediante el modelo de empaquetamiento denso [3-5].

La tabla 6.1 muestra las composiciones químicas calculadas con el modelo topológico. La eficiencia de empaquetamiento cambia de acuerdo a las posiciones centrales de cúmulos α , β , γ y Ω . De acuerdo al modelo la concentración atómica es 10% α , 10% β , 20% γ y 60% Ω [3], aproximadamente.

Tabla 6.1 Valores calculados de eficiencia de empaquetamiento, *EP* %, e índice de fragilidad, *m*, para el sistema Zr-Al-Ni-Cu.

Composición química	Eficiencia de empaquetamiento <i>EP</i> %	Índice de fragilidad <i>m</i>
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{21.24} Cu _{10.7}	46.98	39.7
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	46.56	40.8
Zr _{53.13} Al _{11.72} Ni _{23.44} Cu _{11.72}	41.91	39.6
Zr _{52.23} Al _{11.94} Ni _{11.94} Cu _{23.88}	40.57	40.8
Zr _{53.13} Al _{23.44} Ni _{11.72} Cu _{11.72}	40.13	40.7
Zr _{52.23} Al _{23.88} Ni _{11.94} Cu _{11.94}	39.21	40.6

Los valores de porcentaje de eficiencia de empaquetamiento, *EP* %, y composición química de Zr_{57.19}Ni_{21.24}Al_{10.7}Cu_{10.7} (46.98) y Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} (46.56) son muy similares, por lo tanto su GFA también es similar. Sin embargo, con la finalidad de mejorar la velocidad de enfriamiento en el proceso de solidificación, dado que el coeficiente de transferencia de calor, *k*, del Cu (398 W m⁻¹K⁻¹) es mayor que el del Al y Ni (237 y 91 Wm⁻¹K⁻¹, respectivamente) [86].

Las composiciones Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} y Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88} fueron seleccionadas para ser obtenidas experimentalmente. El valor calculado del índice de fragilidad de las composiciones elegidas Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} y Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88} fue 40.8, indicando la posibilidad de que ambas aleaciones formarán fase vítrea.

La figura 3.4 muestra los lingotes del tipo cilíndrico y cónico que fueron obtenidos mediante la técnica de colado por succión.

La técnica de succión es usada normalmente para obtener materiales de fase vítrea (> 1mm en diámetro), el cual ha sido ampliamente usado [87-90]. Los lingotes muestran brillo metálico, lo cual indica que en el proceso de preparación fue prevenida la oxidación de las aleaciones. Los lingotes cilíndrico fueron útiles para llevar a cabo ensayos mecánicos y los lingotes cónicos fueron obtenidos para determinar el diámetro crítico de las aleaciones.

La figura 6.1 muestra los patrones de *DRX* de las aleaciones con 3 mm de sección transversal que fueron investigadas. Ambas aleaciones tienen un patrón de difracción difuso localizado entre 2 Θ ~ 30° - 50°, sin la detección de algún pico de Bragg.

Las aleaciones estudiadas pueden ser consideradas como *BMGs* con un diámetro crítico, D_c , de 3 mm. Lo anterior confirma la utilidad del uso de los modelos teóricos usados para el diseño de vidrios metálicos en volumen en el sistema de estudio.

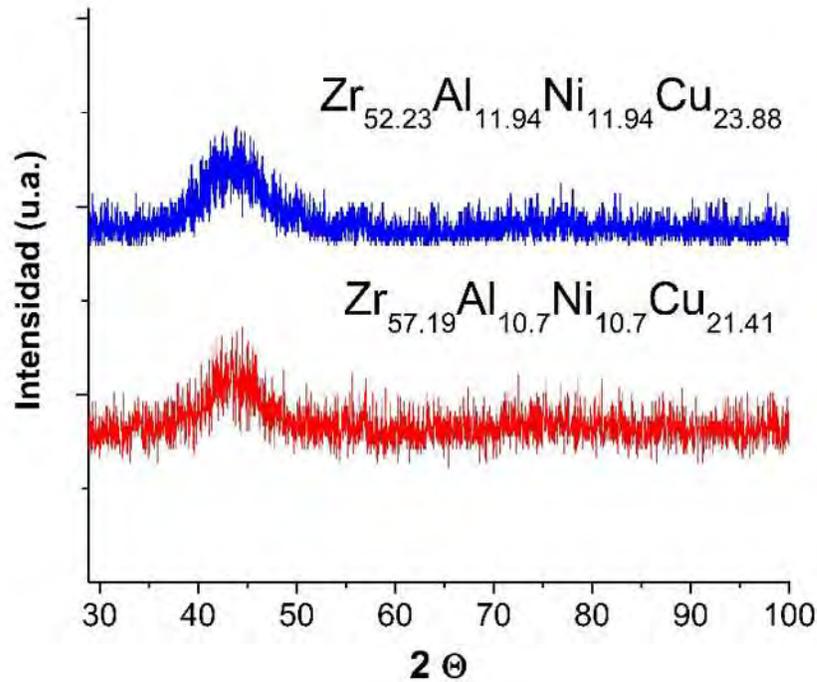


Figura 6.1 Patrones de *DRX* obtenidos de las secciones transversales de 3 mm de las aleaciones Zr-Ni-Al-Cu.

La figura 6.4 muestra los patrones de difracción de rayos X para las mismas aleaciones, pero ahora en una sección de 4 mm. Los patrones muestran la presencia de picos agudos en $2\theta \sim 30^\circ - 100^\circ$, lo cual indica que las aleaciones analizadas tienen estructura parcialmente cristalina. Es importante mencionar que la fase vítrea disminuyó de manera considerable, la mayoría de las fases completamente vítreas tienen la relación de estructura cristalina y vítrea de 20/80.

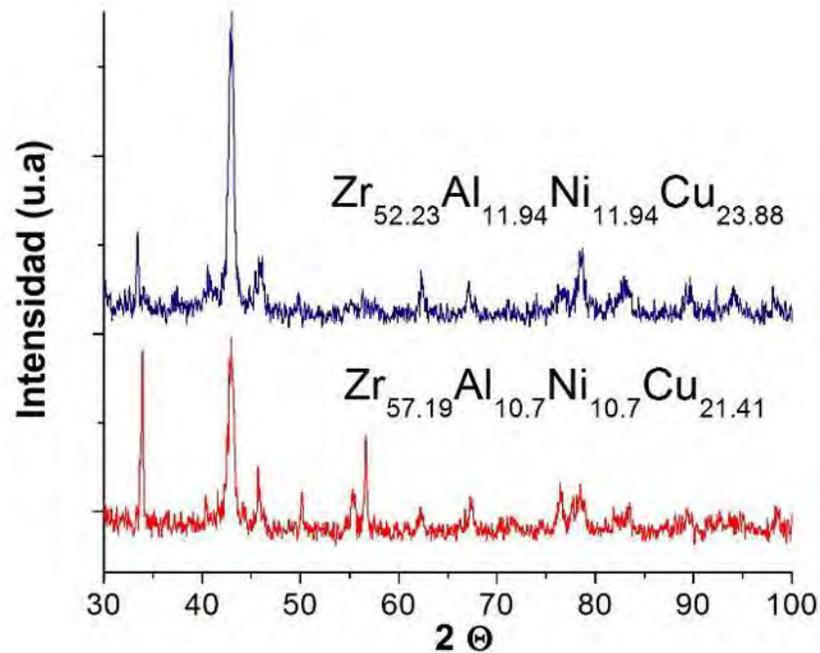


Figura 6.4 Patrones de *DRX* obtenidos de las secciones transversales de 4 mm de las aleaciones Zr-Ni-Al-Cu estudiadas.

La figura 6.5 muestra una micrografía y mapeo elemental *EDS* obtenido con microscopio electrónico de barrido de las aleaciones vítreas aquí reportadas.

El análisis *EDS* indicó la homogeneidad química de la aleación $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$. Lo cual resultó evidente, dado que no se encontró segregación de elementos, el mapeo muestra una distribución homogénea de elementos en los lingotes colados. Es importante mencionar que la microestructura y homogeneidad fueron idénticas para las aleaciones base Zr obtenidas experimentalmente.

Las figuras 6.6 y 6.7 muestran los termogramas obtenidos a diferentes temperaturas de calentamiento de los vidrios $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$. Los picos exotérmicos fueron graficados hacia arriba y los endotérmicos hacia abajo. La intensidad de los picos y temperaturas de transformación, tales como la temperatura de transición vítrea, T_g , cristalización, T_x , *solidus*, T_m y *liquidus*, T_l , varían en función de la velocidad de calentamiento, H_{rate} .

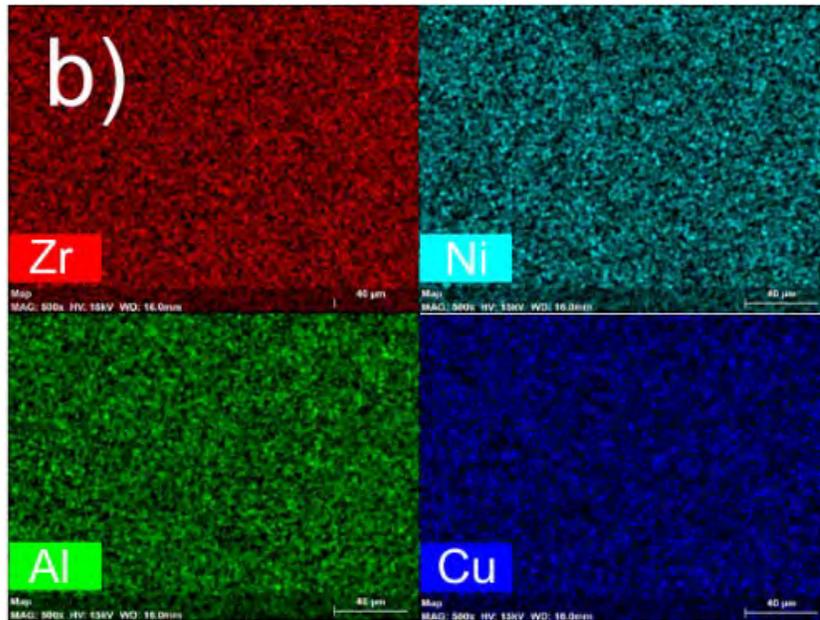
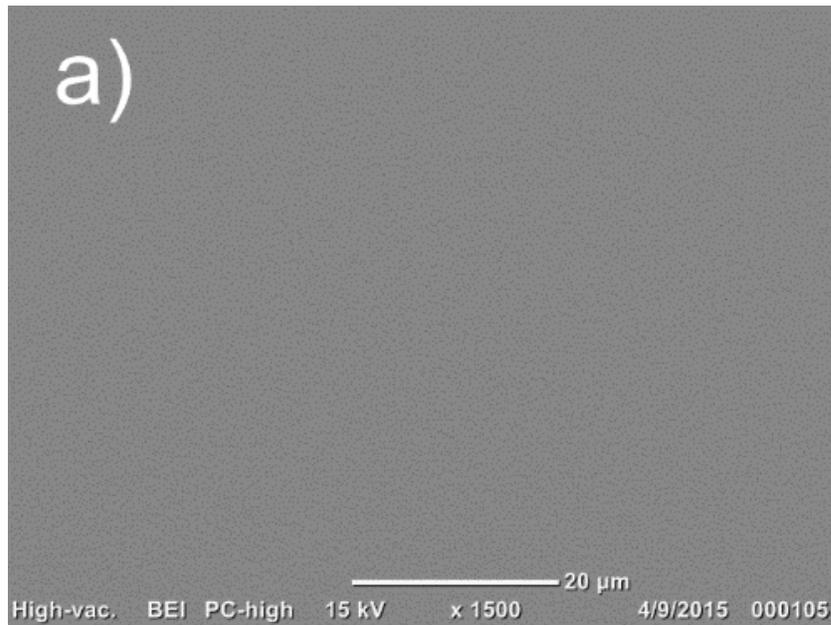


Figura 6.5 Microestructura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$. a) Ausencia de fases cristalinas b) Homogeneidad química.

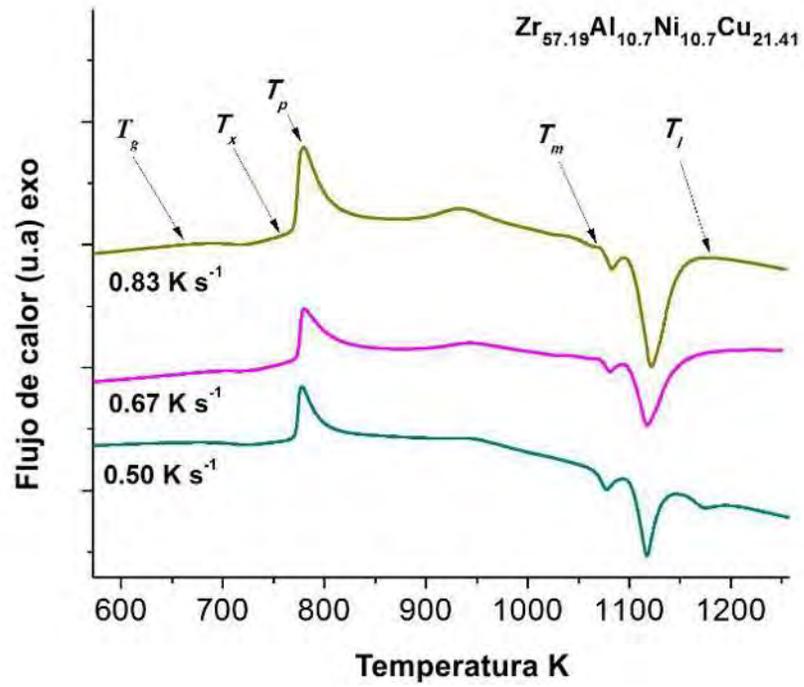


Figura 6.6 Análisis calorimétrico de la aleación $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

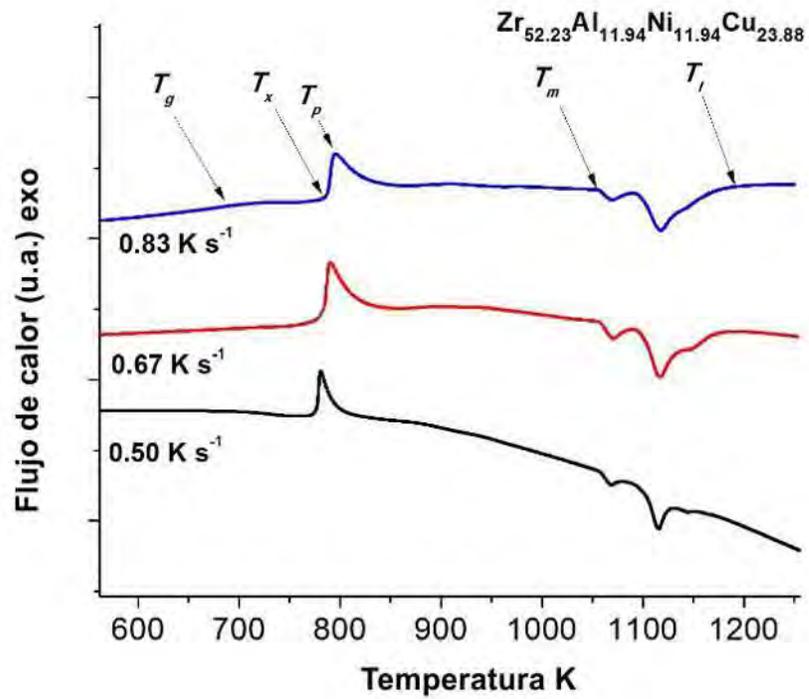


Figura 6.7 Análisis calorimétrico de la aleación $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$.

La tabla 6.2 muestra los valores de las temperaturas de transformación obtenidas de las curvas de calorimetría diferencial de barrido mostradas en las figuras 6.6 y 6.7. La Tabla 6.2 incluye los valores de los parámetros de *GFA* de las aleaciones vítreas. El valor del parámetro ΔT_x del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$, es ligeramente mayor respecto a la aleación $Zr_{52.23}Ni_{11.94}Al_{11.94}Cu_{23.88}$ a las diferentes velocidades de calentamiento. Aunque la diferencia de ΔT_x es mínima, el porcentaje de eficiencia de empaquetamiento juega un papel importante en la magnitud de este parámetro, dado que al aumentar el *EP* % la difusión atómica decrece, afectando la magnitud de la región de líquido subenfriado.

Tabla 6.2 Propiedades térmicas y parámetros térmicos de GFA de las aleaciones investigadas.

Vidrio	H_{rate} (Ks ⁻¹)	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	$\Delta T_x = T_x - T_g$ (K)	$T_{rg} = T_g / T_m$	$\gamma = T_x / (T_g + T_l)$
$Zr_{57.19}Al_{10.70}Ni_{10.70}Cu_{21.41}$	0.83	665	765	1067	1170	98.5	0.624	0.416
	0.67	659	763	1064	1154	104.2	0.619	0.42
	0.5	653	762	1059	1145	108.7	0.617	0.423
$Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$	0.83	693	784	1058	1145	91.4	0.654	0.426
	0.67	689	779	1053	1143	90.6	0.654	0.425
	0.5	685	774	1047	1140	89.7	0.653	0.424

Las temperaturas de transformación a la velocidad de calentamiento de 0.67 Ks⁻¹ para los vidrios $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ son similares para aquellos vidrios reportados del sistema Zr-Al-Ni-Cu a la misma velocidad de calentamiento [91].

Respecto al parámetro temperatura reducida de transición vítrea T_{rg} , Turnbull sugiere que a un valor de $T_{rg} > 0.66$, la nucleación homogénea de la fase cristalina es completamente suprimida. Comúnmente ha sido encontrado un valor de $T_{rg} \cong 0.4$ necesario para generar estructura vítrea. Un valor más alto de T_{rg} facilita la formación de un vidrio [7].

Los valores promedio de T_{rg} para $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ son 0.62 y 0.65, respectivamente, coincidiendo con el criterio T_{rg} . De acuerdo al parámetro γ , los *BMGs* pueden ser obtenidos con un valor de gamma $\gamma > 0.35$, lo cual es consistente con los valores de γ obtenidos experimentalmente para las aleaciones vítreas $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$.

Por otra parte, la velocidad de enfriamiento en secciones de 3 mm se estima entre 770 y 885 Ks⁻¹, la cual es mayor que en secciones de 4 mm (540 – 620 Ks⁻¹), cuando la colada es en moldes de

cobre refrigerados por agua. Eso también explica la obtención de estructura vítrea de las aleaciones investigadas con D_c de 3 mm [92].

6.3.2 Propiedades mecánicas

La tabla 6.3 muestra las constantes elásticas de las composiciones químicas calculadas con el modelo de empaquetamiento denso [3-5], para el sistema Zr-Al-Ni-Cu. El módulo de Young, módulo de corte y módulo bulk fueron calculados con la regla de mezclas. La tabla también incluye los valores de constantes elásticas c_{11} , c_{12} y c_{44} correspondientes al sistema cúbico, las cuales fueron calculadas con las ecuaciones 84 - 86.

Tabla 6.3 Propiedades elásticas de las composiciones calculadas. Constantes elásticas, EC , y relaciones de constantes elásticas.

Composición química	Constantes elásticas EC (GPa)						Relaciones EC	
	E	G	K	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{12}/C_{11}	C_{44}/C_{11}
Zr _{57.19} Al _{10.7} Cu _{10.7} Ni _{21.24}	76.1	43.1	113.7	156.8	92.2	43.1	0.5881	0.2746
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	83.8	40.1	109.5	149.5	89.4	40.1	0.5981	0.2679
Zr _{53.13} Cu _{11.72} Al _{11.72} Ni _{23.44}	75.4	37.5	106.5	144	87.8	37.5	0.6098	0.2601
Zr _{52.23} Ni _{11.94} Al _{11.94} Cu _{23.88}	83.9	40.9	111.6	152.5	91.2	40.9	0.5978	0.2681
Zr _{53.13} Cu _{11.72} Ni _{11.72} Al _{23.44}	90.7	38.2	103.7	141.9	84.6	38.2	0.5966	0.269
Zr _{52.23} Ni _{11.94} Cu _{11.94} Al _{23.88}	90.8	38.3	103.9	142.2	84.8	38.3	0.5965	0.269

La figura 6.8 muestra un diagrama de Blackman de las composiciones teóricamente calculadas con el modelo de empaquetamiento. La cual muestra los valores en la esquina superior izquierda (bajo c_{44}/c_{11} y alta c_{12}/c_{11}), lo que indica comportamiento mecánico dúctil [20]. Los valores teóricos de la relación de Poisson de las composiciones calculadas al diagrama de Blackman. Los valores calculados de la relación de Poisson de todas las composiciones son mayores al valor crítico ($\nu \sim 0.32$), el cual sugiere comportamiento mecánico dúctil [6]. La relación de Poisson, ν , de las aleaciones Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} y Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88} es 0.336 que indica el mismo comportamiento mecánico.

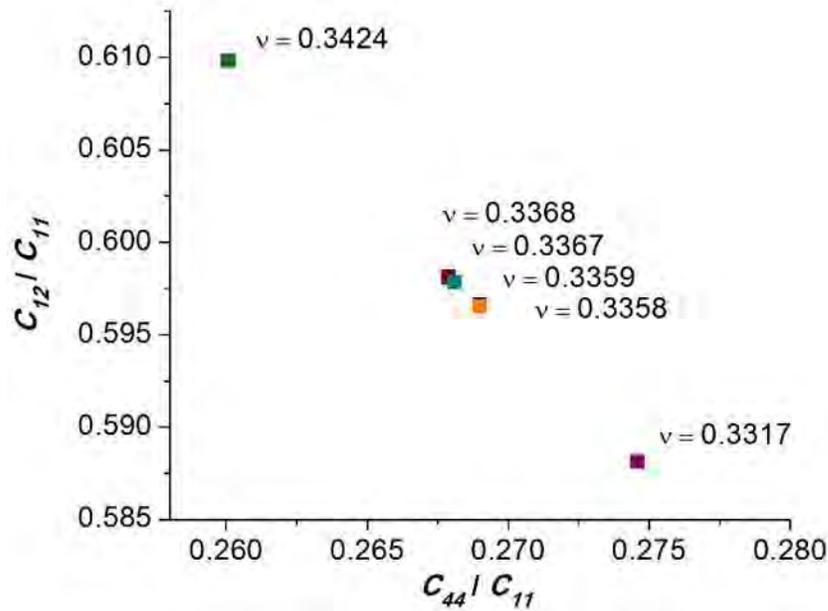


Figura 6.8 Diagrama de Blackman y relación de Poisson, ν : Zr_{53.13}Al_{11.72}Ni_{23.44}Cu_{11.72} (0.3424), Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} (0.3368), Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88} (0.3367), Zr_{53.13}Al_{23.44}Ni_{11.72}Cu_{11.72} (0.3359), Zr_{52.23}Al_{23.88}Ni_{11.94}Cu_{11.94} (0.3358) y Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{21.24}Cu_{10.7} (0.3317).

La figura 6.9 muestra las curvas de esfuerzo - deformación de las aleaciones investigadas. El comportamiento de ambas aleaciones es muy similar, coincidiendo con el criterio de la relación de Poisson y el diagrama de Blackman.

La cantidad de deformación plástica obtenido confirmó que los cálculos teóricos coinciden con los resultados experimentales, dado que el porcentaje de deformación total es el doble de los valores típicos para *BMGs* (< 2%).

La tabla 6.4 muestra los valores de las propiedades mecánicas de los *BMGs* obtenidos experimentalmente; la dureza, H , deformación, ε % y límite de elasticidad, σ_y , fueron obtenidos a temperatura ambiente. La tabla 18 también incluye los valores de módulo de Young, E^* , y dureza, H^* , que fueron calculados con las relaciones $EH_v^{-1} \sim 2.5$ y $E\sigma_f^{-1} \sim 50$ [6]. Como fue mencionado, la deformación plástica de Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} y Zr_{52.23}Ni_{11.94}Al_{11.94}Cu_{23.8} es casi el triple de los valores estándar de los vidrios metálicos (5.2 y 5%, respectivamente). El módulo de Young calculado con la regla de mezclas y la relación $E\sigma_f^{-1} \sim 50$ de los vidrios Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} (83.8 y 85.0 GPa) y Zr_{52.23}Ni_{11.94}Al_{11.94}Cu_{23.8} (83.9 y 85.0 GPa) fueron iguales.

Un comportamiento serrado de los *BMGs* $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ fue observado en la cresta de las curvas esfuerzo - deformación. De acuerdo con Suryanarayana e Inoue [7], cuando las bandas de corte se forman y propagan, una repentina caída es observada en la curva esfuerzo deformación. Los alrededores del material se recuperan elásticamente y detienen la propagación de las bandas de corte. Cuando este proceso se repite puede ser obtenido un flujo serrado.

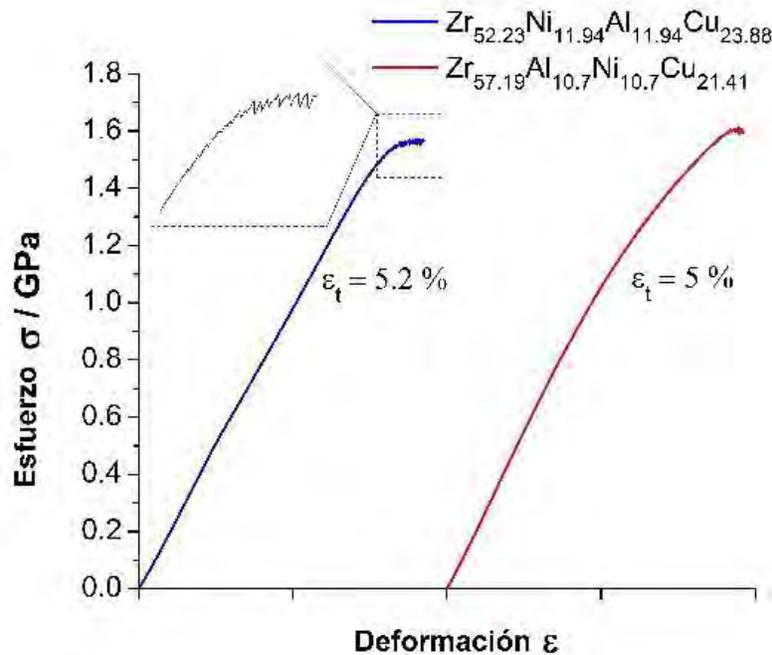


Figura 6.9 Curvas esfuerzo - deformación de los vidrios $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$.

Tabla 6.4 Propiedades teóricas y experimentales de los vidrios metálicos base Zr investigados.

Composición química	Esfuerzo máximo σ_y (GPa)	Dureza H (GPa)	Deformación ϵ %	$E^* = 50\sigma_y$ (GPa)	$H^* = 2.5\sigma_y$ (GPa)
$Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$	1.6	4.0	5.2	85	4.2
$Zr_{52.23}Ni_{11.94}Al_{11.94}Cu_{23.88}$	1.57	4.0	5.0	85	4.2

6.3.3 Fractura

Las figuras 6.10 – 6.13 muestran las características de la fractura de la muestra $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ ensayada mecánicamente. El ángulo de fractura del plano de corte para los vidrios $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ fue de 45° , aproximadamente; como se muestra en la figura 6.10. El ángulo de fractura de 45° corresponde al modo de fractura por corte y al fenómeno de deformación no homogénea. El modo de fractura por corte se presenta a menudo en BMGs dúctiles (tales como en aquellos base Zr, Cu, Ti y metales nobles) [92]. Las figuras 6.11 y 6.12 muestran el plano de corte obtenido al generarse la fractura. La figura 6.13 muestra los patrones característicos en la fractura de los vidrios metálicos base Zr. Los patrones tipo venas y regiones suaves, son claramente observados. Finalmente, la figura 6.14 muestra a detalle el patrón tipo venas y la presencia de gotas de material solidificado que se encontró en estado líquido por el incremento de temperatura.

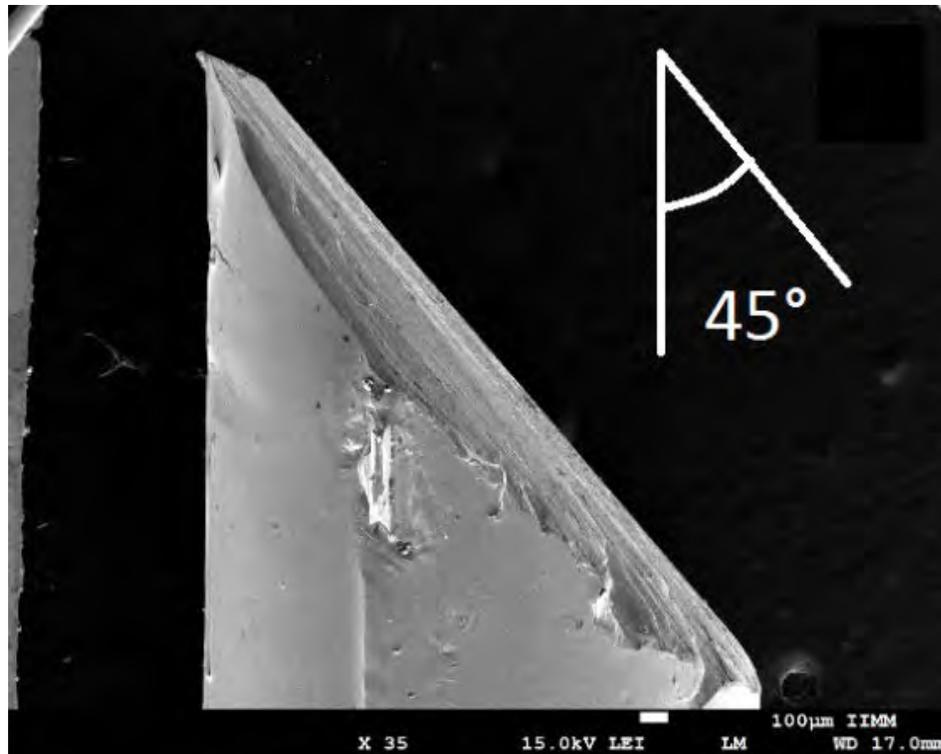


Figura 6.10 Ángulo de fractura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

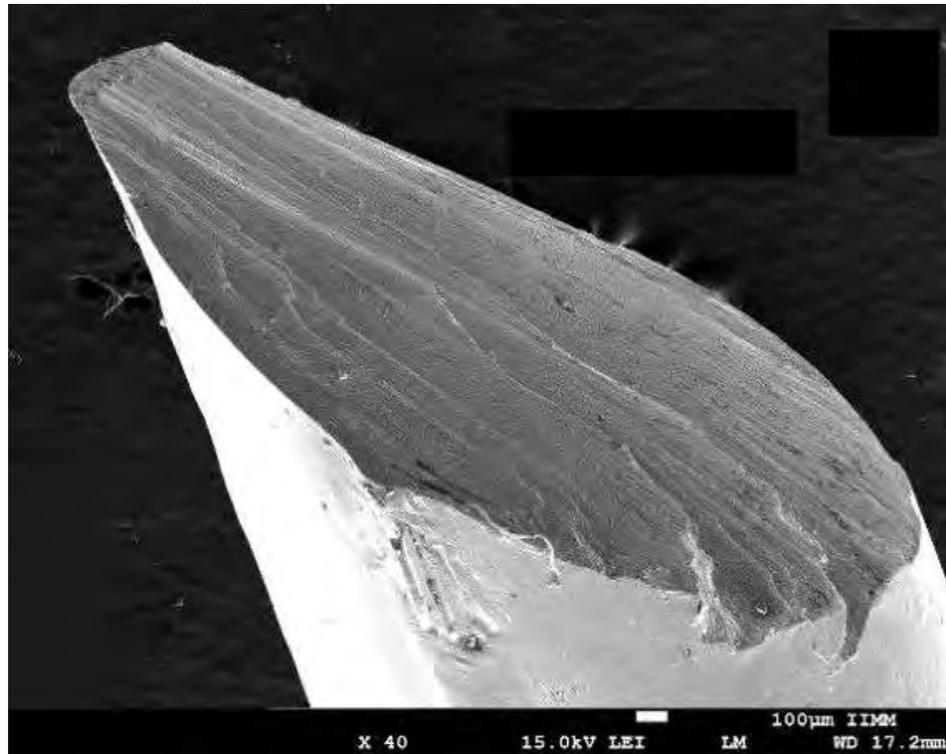


Figura 6.11 Plano de corte del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

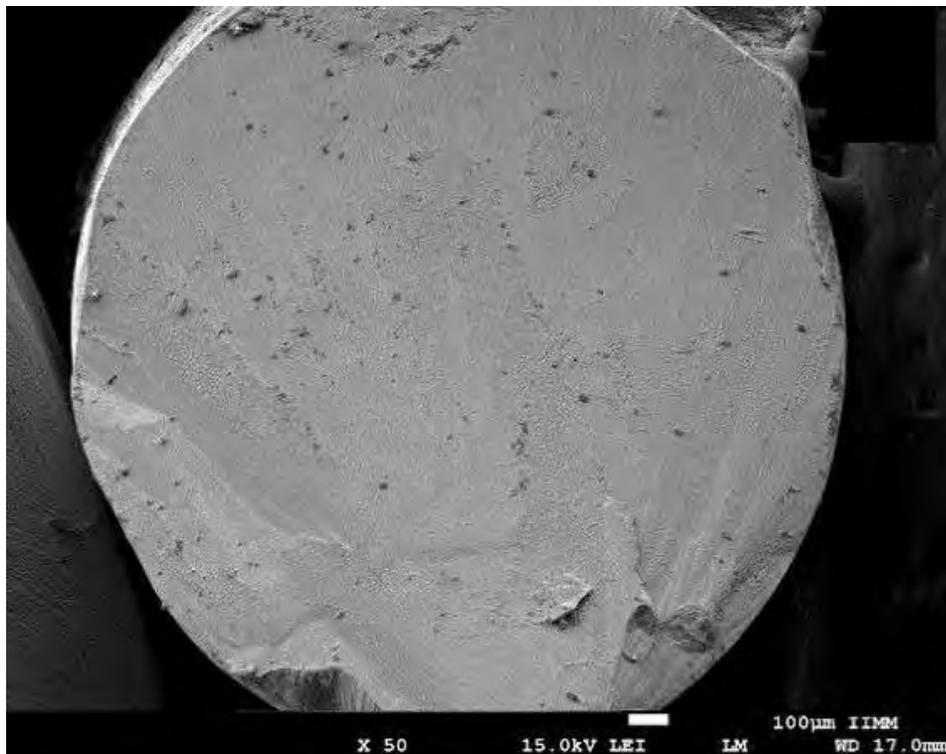


Figura 6.12 Vista transversal del plano de corte del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

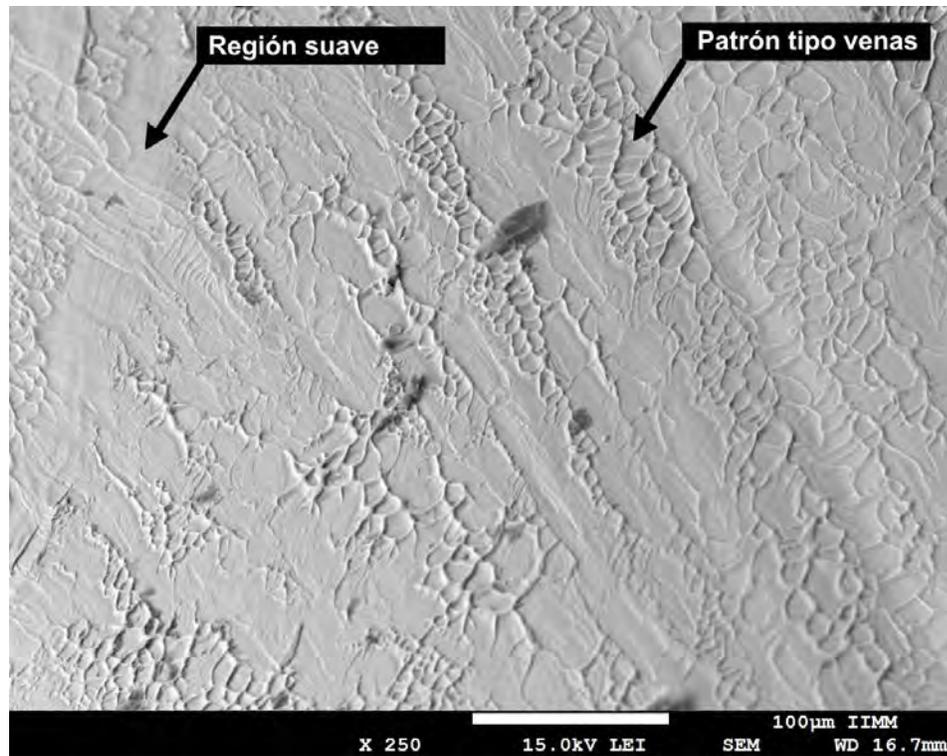


Figura 6.13 Patrones característicos en la superficie de fractura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

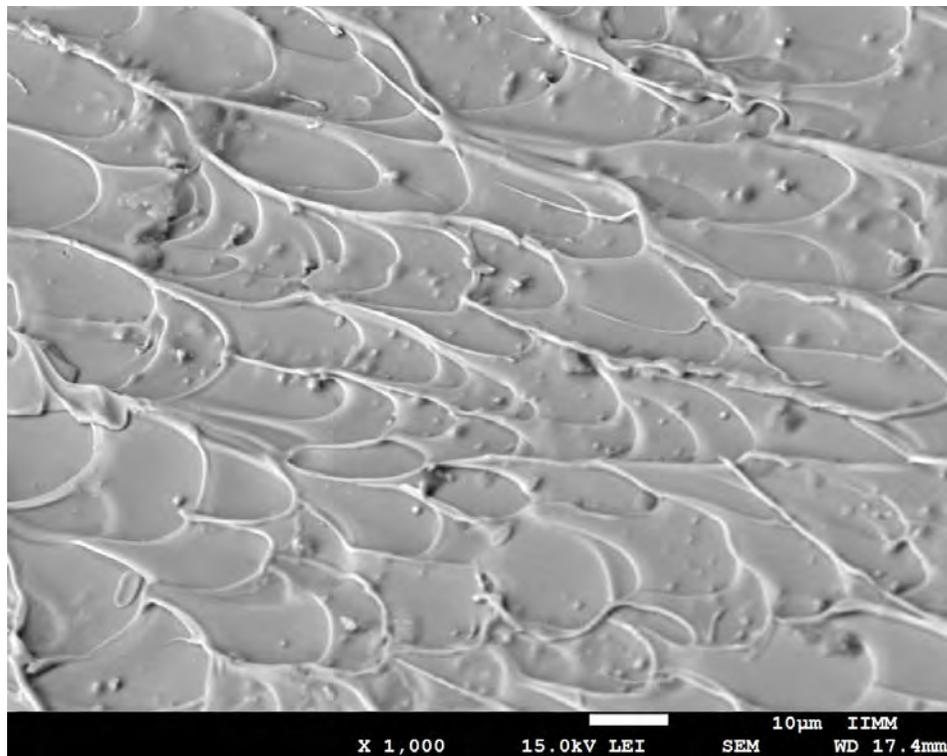


Figura 6.14 Patrón tipo venas en la superficie de fractura del vidrio $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$.

Lewandowski y Greer [93] reportaron un método experimental que indica el incremento de temperatura durante unos pocos nanosegundos durante la deformación plástica. Esa investigación también menciona que tal incremento de temperatura podría ser tan alto como unos pocos miles de grados kelvin. La figura 6.14 muestra el vidrio metálico en volumen de $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ ensayado mecánicamente. En la cual se observa la generación de chispas incandescentes cuando las muestras vítreas se ensayaron mecánicamente. A partir de esto, se puede suponer que el incremento de temperatura en la superficie de fractura fue mucho mayor que el de la temperatura de *liquidus* de las aleaciones investigadas, por lo cual, puede ser la formación del patrón tipo venas en las superficies fracturadas.

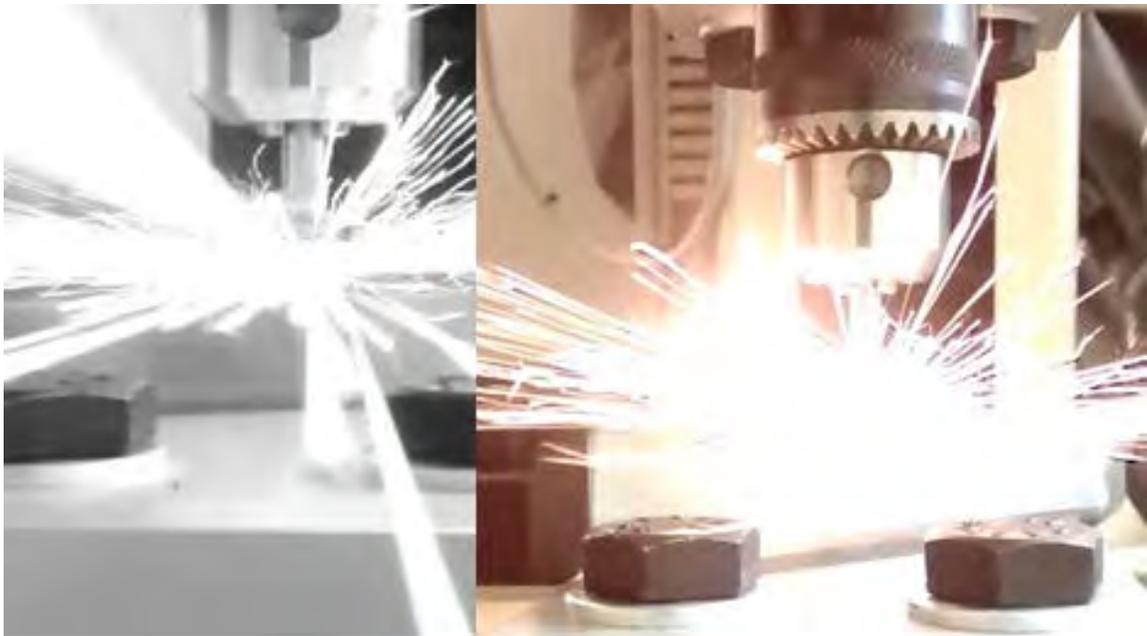


Figura 6.14 Chispas incandescentes producidas al obtenerse la fractura en el ensayo mecánico de compresión.

6.4 Conclusiones

La eficiencia de compactación e índice de fragilidad fueron de gran utilidad en el diseño de composiciones químicas de aleaciones base Zr con habilidad de formación vítrea y ductilidad. El diámetro crítico para los *BMGs* $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$, fue 3 mm.

La habilidad de formación vítrea de las aleaciones investigadas fue confirmada por los resultados de los parámetros térmicos obtenidos: ΔT_x , T_{rg} y γ . La cantidad de deformación plástica obtenida

para ambas aleaciones confirmó la predicción de los cálculos teóricos, dado que el porcentaje de deformación total obtenida experimentalmente casi triplica la deformación plástica reportada para los *BMGs* convencionales ($\geq 5\%$). Durante la compresión de las muestras vítreas fueron producidas chispas incandescentes, lo que confirma el incremento de temperatura por encima de la temperatura *liquidus* de las aleaciones durante el proceso de deformación plástica.

CONCLUSIONES GENERALES

La realización de este trabajo de investigación científica permitió el diseño, obtención y caracterización de vidrios metálicos en volumen.

De acuerdo al trabajo de investigación presentado en el capítulo IV se puede concluir que la base de datos *Vitrium* que está basada en modelos teóricos fue validada con datos reportados en la literatura y la obtención de aleaciones metálicas con estructura vítrea.

En relación a los criterios de relación de Poisson y diagramas de Blackman, estos pueden ser de gran utilidad para conocer de forma aproximada el comportamiento mecánico de un material durante la etapa de diseño.

A partir de la investigación presentada en el capítulo V se concluye que fue posible la obtención de una aleación vítrea $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ con $D_c = 2$ mm. Los valores calculados de eficiencia de empaquetamiento e índice de fragilidad de las composiciones químicas calculadas, dieron la pauta para la selección del rango de composiciones químicas de las aleaciones investigadas. Ambos criterios resultaron de utilidad, debido a la sensibilidad de las aleaciones en su *GFA* respecto a las variaciones de composición química.

La investigación realizada acerca de las aleaciones metálicas del sistema Zr-Cu-Al-Ni que corresponde al capítulo VI, permitió la obtención de los *BMGs* $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ y $Zr_{52.23}Al_{11.94}Ni_{11.94}Cu_{23.88}$ con $D_c = 3$ mm y deformación plástica de 5 %, aproximadamente. Los criterios teóricos considerados para el diseño de propiedades mecánicas resultaron adecuados, debido a que los valores de propiedades calculadas son muy próximos a los obtenidos mediante experimentación.

La metodología que fue llevada a cabo para la obtención y caracterización de las aleaciones con estructura vítrea fue acertada, debido a que permitió la comparación de los valores de propiedades mecánicas calculados respecto a aquellos obtenidos experimentalmente.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

La continuidad del estudio de los vidrios metálicos es importante, debido a que es un área de los materiales relativamente nueva. El modelo de empaquetamiento denso de cúmulos es un modelo estructural, el cual ha servido para la obtención de aleaciones vítreas en volumen en el presente trabajo. Sin embargo, el estudio de la habilidad de formación vítrea de las aleaciones metálicas requiere que sean abordados los aspectos relacionados a las entalpías de mezclado y energía de enlace; debido a la inevitable interacción química entre los componentes de los sistemas de aleación.

Por otra parte, se sugiere que sea estudiado el proceso de desvitrificación de los vidrios metálicos que fueron obtenidos en el presente trabajo, en primera instancia mediante la determinación de la energía de activación que necesaria para que dicha transformación se lleve a cabo. La energía de activación puede ser determinada a partir de análisis de calorimetría y el uso de los modelos reportados en la literatura.

En cuanto al estudio de propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas, existe la posibilidad que estas sean obtenidas con forma de cinta mediante la técnica “*melt spinning*”; debido a que las velocidades de enfriamiento son mayores respecto a las alcanzadas por la técnica de “colado por succión”. Las cintas pueden ser usadas para obtener los valores relativos ensayos de resistencia a la fatiga, resistencia a la tensión, entre otras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FIGUEROA I A, FONSECA J R. Software para predecir y diseñar aleaciones metálicas vítreas y sus propiedades elásticas. Instituto Nacional de Derechos de Autor, perteneciente a la Secretaría de educación Pública. Registro 03-2012-033013402300-01, 2012.
- [2] FONSECA J. Diseño y formación de aleaciones metálicas vítreas. Tesis de maestría. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Méx. 2013.
- [3] MIRACLE D B. A structural model for metallic glasses. *Nature Mater.* 3 697-702, 2004.
- [4] MIRACLE D B, SANDERS W S, SENKOV O N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. *Philos. Mag.* 83(20), 2409-2428, 2003.
- [5] MIRACLE D B. The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses. *Acta Mater.* 54(16), 4317-4336, 2006.
- [6] WANG W H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* 57, 487-656, 2012.
- [7] SURYANARAYANA C, INOUE A. Bulk metallic glasses. Florida, USA. CRC Press Taylor & Francis Group. 2011.
- [8] GOLDSCHMIDT V M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII. Oslo. Skrifter Norske Videnkaps. 1926.
- [9] ZACHARIASEN W H. The atomic arrangement in glass. *J. of the American Chemical Society.* 54(10), 3841-3851, 1932.
- [10] SUN K H. Fundamental condition of glass formation. *J. of the American Ceramic Society.* 30(9), 277-281, 1947.
- [11] BERNAL J D, MASON J. Packing of spheres: coordination of randomly packed spheres. *Nature.* 188(4754), 910-911, 1960.
- [12] POLK D. The structure of glassy metallic alloys. *Acta Metallurgica.* 20(4), 485-491, 1972.
- [13] EGAMI T, WASEDA Y J. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *J. of Non-Crystalline Solids.* 64(1-2), 113-134, 1984.

- [14] GRANATO A V. Thermodynamic properties of liquid and amorphous monatomic metals from an interstitialcy model. *J. of Non-Crystalline Solids*. 156, 402-406, 1993.
- [15] EGAMI T. Universal criterion for metallic glass formation. *Materials Science and Engineering*. 226, 261-267, 1997.
- [16] SENKOV O N, Miracle D B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Materials Research Bulletin*. 36(12), 2183-2198, 2001.
- [17] EGAMI T. Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation. *J. of Non-Crystalline Solids*. 317(1-2), 30-33, 2003.
- [18] ANGELL C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*. 267(5206), 1924-1935, 1995.
- [19] BÖHMER R, NGAI K L, ANGELL C A, Plazek D J. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *J. Chem. Phys.* 99(5), 4201-4209, 1993.
- [20] LEDBETTER H. Handbook of elastic properties of solids, liquids and gases. Vol. 2. New York, USA. Academic Science. 2001.
- [21] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold - silicon alloys. *Nature*. 187, 869-870, 1960.
- [22] DUWEZ P. Metallic glasses-historical background. *Glassy Metals I*. Berlin, Germany. Springer, 1981.
- [23] GASKELL D R. Introduction to the Thermodynamics of Materials. New York: Taylor & Francis Group, 2008.
- [24] TURNBULL D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Phys.* 10, 473-488, 1969.
- [25] DAVIES H A. Metallic glass formation. In *Amorphous Metallic Alloys*. London, U.K. Butterworths. 1983.
- [26] LIN X H, JOHNSON W L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic. *J. of Applied Physics*. 78, 6514, 1995.

- [27] INOUE A, SHINOHARA[†] Y, YOKOYAMA Y, MASUMOTO T. Solidification Analyses of Bulk $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ glass produced by casting into wedge-shape copper mold. *Materials Transactions, JIM*, 36 (10) 1276 - 1281, 1995.
- [28] INOUE A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates. *Mater. Trans.* 36, 866-875, 1995.
- [29] LU Z P, LIU C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Mater.* 50, 3501-3512, 2002.
- [30] LU Z P, LIU C T. Glass formation criterion for various glass-forming systems. *Phys. Rev. Lett.* 91, 115505-1 - 115505-4, 2003.
- [31] MONDAL K, MURTY B S. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids. *J. Non-Cryst. Solids.* 351, 1366-1371, 2005.
- [32] CHEN Q J, SHEN J, ZHANG D, FAN H B, SUN J F, MCCARTNEY D G. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A* 433, 155-160, 2006.
- [33] LAFI O A, IMRAN M. Compositional dependence of thermal stability, glass-forming ability and fragility index in some Se-Te-Sn glasses. *J. of Alloys and Compounds.* 509 (16), 5090-5094, 2011.
- [34] LIEBERMANN H H, GRAHAM C. *IEEE Trans. on Magnets.* 12, 921-923, 1976.
- [35] NISHIYAMA N, INOUE A. Glass-forming ability of bulk $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ alloy. *Mater. Trans.* 37, 1531-1539, 1996.
- [36] PARK E S, KIM D H. Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold. *J. Mater. Res.* 19, 685-688, 2004.
- [37] YAO K F, CHEN N. Pd-Si binary bulk metallic glass. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy.* 51(4), 414-420, 2008.
- [38] GUO F Q, POON S J, SHIFLET G J. CaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability. *Applied Physics Letters.* 84(1), 37-39, 2004.

- [39] LEONHARDT M, LÖSER W, LINDENKREUZ H G. Solidification kinetics and phase formation of undercooled eutectic Ni-Nb melts. *Acta Materialia*. 47(10), 2961-2968, 1999.
- [40] WANG D, LI Y, SUN B, SUI M L, LU K, MA E. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system. *Applied Physics Letters*. 84(20), 4029-4031, 2004.
- [41] K.H. BUSCHOW. Thermal stability of amorphous Zr-Cu alloys. *J. of Applied Physics*. 52(5), 3319-3323, 1981.
- [42] WASEDA Y, CHEN H S. A structural study of metallic glasses containing boron Fe-B, Co-B and Ni-B. *Physica Status Solidi*. 49(1), 387-392, 1978.
- [43] DAVIES H A, HULL J B. Some aspects of splat-quenching in an inert atmosphere and of the formation of non-crystalline phases in Al-17.3 at. % Cu, germanium and tellurium. *J. of Materials Science*. 9 707-717, 1974.
- [44] NOSE M, MASUMOTO T. Characteristics of (Fe, Co and/or Ni)-Zr amorphous alloys. *Science Reports of the Research Institute Tohoku University Ser A, Physics, chemistry and metallurgy*. 28A, 222-236, 1980.
- [45] CHEN H S, JACKSON K A. The Influence of alloy composition on glass formation and properties. *Metallic Glasses*. Ohio, USA. Metals Park, 1978.
- [46] PREDECKI P, GIESSEN B C, GRANT N J. New metastable alloy. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 233(7), 1438-1439, 1965.
- [47] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*. 187, 869-870, 1960.
- [48] SOMMER F, DUDDEK G, PREDEL B. New glassy alloys. *Zeitschrift Metallkunde*.; 69, 587-590, 1978.
- [49] AMAND R, GEISSEN B C. Easy glass formation in simple metal alloys: amorphous metals containing calcium and strontium. *Scripta Metallurgica*. 12(11), 1021-1026, 1978.
- [50] R. HASEGAWA, R. RAY. Iron-boron metallic glasses. *J. of Applied Physics*. 49, 4174-4178, 1978.

- [51] LU S, TANG M B, XIA L. Excellent magnetocaloric effect of a $Gd_{55}Al_{20}Co_{25}$ bulk metallic glass. *Physica B: Condensed Matter*. 406(18), 3398-3401, 2011.
- [52] YU P, CHAN K C, CHEN W, XIA L. Elastic moduli and mechanical properties of bulk metallic glasses after quasi-static compression. *J. of Alloys and Compounds*. 509(34), 8518-8521, 2011.
- [53] SOUBEYROUX J L, PUECH S, BLANDIN J. Effect of silver on the glass forming ability of MgCuGdY bulk metallic glasses. *J. of Alloys and Compounds*. 483(1-2), 107-111, 2009.
- [54] PENG H., LI S S, QI Y P, HUANG T Y. Mg-Ni-Gd-Ag bulk metallic glass with improved glass-forming ability and mechanical properties. *Intermetallics*. 19(7), 829-832, 2011.
- [55] WADA T, QIN F X, WANG X M, YOSHIMURA M, INOUE A, SUGIYAMA N. Formation and bioactivation of Zr-Al-Co bulk metallic glasses. *J. of Materials Research*. 24(9), 2941-2948, 2009.
- [56] PARK E S, CHANG H J, KIM D H. Effect of addition of Be on glass-forming ability, plasticity and structural change in Cu-Zr bulk metallic glasses. *Acta Materialia*. 56(13), 3120-3131, 2008.
- [57] HE Q, CHENG Y Q, MA E, XU J. Locating bulk metallic glasses with high fracture toughness: Chemical effects and composition optimization. *Acta Materialia*. 59(1), 202-215, 2011.
- [58] ZHANG L, CHENG Y Q, CAO A J, XU J, MA E. Bulk metallic glasses with large plasticity: Composition design from the structural perspective. *Acta Materialia*. 57(4), 154-1164, 2009.
- [59] HUANG X M, CHANG C T, CHANG Z Y, WANG X D, CAO Q P, SHEN B L. Formation of bulk metallic glasses in the Fe-M-Y-B (M = transition metal) system. *J. of Alloys and Compounds*. 460(1-2), 708-713, 2008.
- [60] GUO G, BIAN X, MENG Q, ZHAO Y, LI X, ZHANG S. Ternary Sm-Al-Co bulk metallic glass with high glass-forming ability. *J. of Alloys and Compounds*. 431(1-2), 167-170, 2007.
- [61] KONG H Z, LI Y, DING J. Magnetic hardening in amorphous alloy $Sm_{60}Fe_{30}Al_{10}$. *Scripta Materialia*. 44(5), 829-834, 2001.

- [62] LI S, WANG R J, PAN M X, ZHAO D Q, WANG W H. Heavy rare earth based bulk metallic glasses with high thermal stability. *Intermetallics*. 14, 592-595, 2006.
- [63] JO C L, XIA L, DING D, DONG Y D. Glass formation ability and kinetics of the $Gd_{55}Al_{20}Ni_{25}$ bulk metallic glass. *Chinese Physics Letters*. 23(3), 672-674, 2006.
- [64] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 29(11), 1702-1706, 1957.
- [65] ZHANG B, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H, GREER A L. Amorphous metallic plastic. *Physical Review Letters*. 94, 205502, 2005.
- [66] TAKEUCHI A, INOUE A. Size dependence of soft to hard magnetic transition. *Materials Science and Engineering: A* 375-377, 1140-1144, 2004.
- [67] WANG Y T, XI X K, FANG Y K, ZHAO D Q, PAN M X, HAN B S. Tb nanocrystalline array assembled directly from alloy melt. *Applied Physics Letters*. 85(24), 5989-5991, 2004.
- [68] GUO F Q, POON S J, SHIFLET G J. Metallic glass ingots based on yttrium. *Applied Physics Letters*. 83(13), 2575-2577, 2003.
- [69] WANG J, LI R, HUA N, HUANG L, ZHANG T. Ternary Fe-P-C bulk metallic glass with good soft-magnetic and mechanical properties. *Scripta Materialia*. 65(6), 536-539, 2011.
- [70] JIANG Q K, ZHANG G Q, YANG L, WANG X D, SAKS K, FRANZ H. La-based bulk metallic glasses with critical diameter up to 30 mm. *Acta Materialia*. 55(13), 4409-4418, 2007.
- [71] SCHROERS J, JOHNSON W L. Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system. *Applied Physics letters*. 84(18), 3666-3668, 2007.
- [72] ZHANG C, LI N, PAN J, GUO S F, ZHANG M, LIU L. Enhancement of glass-forming ability and bio-corrosion resistance of Zr-Co-Al bulk metallic glasses by the addition of Ag. *J. of Alloys and Compounds*. 504S, S163-S167, 2010.
- [73] XIA L, CHAN K C, TANG M B. Enhanced glass forming ability and refrigerant capacity of a $Gd_{55}Ni_{22}Mn_3Al_{20}$ bulk metallic glass. *J. of Alloys and Compounds*. 509(23), 6640- 6643, 2011.

- [74] KAWASHIMA A, ZENG Y, FUKUHARA M, KURISHITA H, NISHIYAMA N, MIKI H. Mechanical properties of a Ni₆₀Pd₂₀P₁₇B₃ bulk glassy alloy at cryogenic temperatures. *Materials Science and Engineering A*. 498(1-2), 475-481, 2009.
- [75] ZHANG L, CHENG Y Q, CAO A J, XU J, MA E. Bulk metallic glasses with large plasticity: Composition design from the structural perspective. *Acta Materialia*. 57(4), 1154-1164, 2009.
- [76] HUANG X M, CHANG C T, CHANG Z Y, INOUE A, JIANG J Z. Glass forming ability, mechanical and magnetic properties in Fe-W-Y-B alloys. *Materials Science and Engineering A*. 527(7-8), 1952-1956, 2010.
- [77] JIANG Q K, WANG X D, NIE X P, ZHANG G Q, MA H, FECHT H J. Zr-(Cu, Ag)-Al bulk metallic glasses. *Acta Materialia*. 56(8), 1785-1796, 2008.
- [78] PLUMMER J D, TODD I. Implications of elastic constants, fragility, and bonding on permanent deformation in metallic glass. *Applied Physics Letters*. 98(2), 021907, 2011.
- [79] HUA N, HUANG L, WANG J, CAO Y, HE W, PANG S. Corrosion behavior and in vitro biocompatibility of Zr-Al-Co-Ag bulk metallic glasses: An experimental case study. *J. of Non - Crystalline Solids*. 358(12-13), 1599-1604, 2012.
- [80] ZHANG C, LI N, PAN J, GUO S F, ZHANG M, LIU L. Enhancement of glass-forming ability and bio-corrosion resistance of Zr-Co-Al bulk metallic glasses by the addition of Ag. *J. of Alloys and Compounds*. 504, S163-S167, 2010.
- [81] KIM J H, PARK J S, LIM H K, KIM W T, KIM D H. Heating and cooling rate dependence of the parameters representing the glass forming ability in bulk metallic glasses. *J. of Non - Crystalline Solids*. 351(16-17), 1433-1440, 2005.
- [82] BORJA C E, FIGUEROA I A, FONSECA J R, LARA G A, VERDUZCO J A. Composition, elastic property and packing efficiency predictions for bulk metallic glasses in binary, ternary and quaternary systems. *Materials Research*. 19(2), 285-294, 2016.
- [83] FIGUEROA I A, CARROLL P A, DAVIES H A, JONES H, TODD I. Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting. In: *Proceedings of the Fifth Decennial International Conference on Solidification Processing*. Sheffield, UK. 479-482, 2007.

- [84] LIU G R. A step-by-step method of rule-of-mixture of fiber- and particle-reinforced composite materials. *Composite Structures*. 40(3-4), 313-322, 1997.
- [85] NAGASE T, KINOSHITA K, UMAKOSHI Y. *Mater. Trans.* 49(6), 1385-1394, 2008.
- [86] LIENHARD IV J H, LIENHARD V J H. *A Heat transfer textbook*. Massachusetts, USA. Phlogiston Press. 2016.
- [87] FIGUEROA I A, DAVIES H A, TODD I. J. Formation of Cu–Hf–Ti bulk metallic glasses. *Alloys Compd.* 434, 164-166, 2007.
- [88] GONZÁLEZ S, FIGUEROA I A, ZHAO H, DAVIES H A, TODD I, ADEVA P. Effect of mischmetal substitution on the glass-forming ability of Mg–Ni–La bulk metallic glasses *Intermetallics*. 17(11), 968-971, 2009.
- [89] FIGUEROA I A, DAVIES H A, TODD I, HAWKSWORTH P, VERDUZCO J A. Effect of titanium in Cu-Hf based bulk metallic glasses. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*. 8(2), 146-151, 2006.
- [90] BORJA C E, FIGUEROA I A, LARA G A, VERDUZCO J A. Glass Forming Ability and Mechanical Properties of $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ bulk metallic glass, *Mater. Res.* 19, 86-91, 2015.
- [91] AN-HUI C, XIANG X, YONG L, WEI-KE A, JING-YING T, YE P. Design of new Zr-Al-Ni-Cu bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*. 468, 432-437, 2009.
- [92] SUN B A, WANG W H. The fracture of bulk metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* 74, 211-307, 2015.
- [93] LEWANDOWSKI[†] J J, GREER A L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature Mater.* 5, 15-18, 2006.

ANEXO

Composition, Elastic Property and Packing Efficiency Predictions for Bulk Metallic Glasses in Binary, Ternary and Quaternary Systems

Carlos Ernesto Borja Soto^{a*}, Ignacio Alejandro Figueroa Vargas^b, José Ramón Fonseca Velázquez^b,
Gabriel Ángel Lara Rodríguez^b, Jorge Alejandro Verduzco Martínez^a

^aInstituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo – UMSNH, Fco. J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Río, C.P. 58030, Morelia, Mich., México.

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México – UNAM, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510, México, D.F., México.

Received: September 8, 2015; Revised: November 25, 2015; Accepted: December 16, 2015

The results of database based on the efficiency packed model for metallic glasses. The database contains the atomic radii information as well as elastic properties of the most commonly used alloying elements, permitting composition, packing efficiency and elastic property predictions to be made for binary, ternary and quaternary bulk metallic glasses. Twenty different alloys per system (binary, ternary and quaternary) experimentally reported in the literature were compared with those estimated by the database. Comparison charts and diagrams showed good agreement between the composition predictions and those reported from the experimentally processed metallic glasses. The elastic properties predictions could be used to elaborate Blackman diagrams in order to know, in advance, the intrinsic toughness that the investigated alloys might present. The database is intended for designing bulk metallic glasses. Finally, some quaternary alloys were experimentally produced based on the prediction obtained with the database, showing a glassy phase. The microhardness values obtained experimentally of the $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$, $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$ and $Hf_{60.22}Al_{9.95}Cu_{9.95}Ni_{19.89}$ alloys, are 3.8, 4.0 and 3.6 GPa, respectively. The Young's modulus calculated using microhardness values ($E/H_v = 20$) are closed to the values obtained by the "mixing rules".

Keywords: Bulk metallic glasses, Packing efficiency, Glass formation

1. Introduction

Despite new metallic glass systems being continuously investigated and reported, and a broadening of the number of engineering applications for this kind of material, the discovery, development and manufacture of bulk metallic glass (BMG) systems is still a complex and long process. Materials science and engineering states that when a new material is to be produced, prior to this, some properties would be expected from that new material, from its shape, component materials, structure, etc. The other way around would be, knowing the structure, component materials and production of new materials in order to fit some specification. However, for metallic glasses, the structure is still an unsolved puzzle, even though the international community has witnessed their advantageous properties and behaviour i.e. high strength, corrosion and wear resistant, chemical inertness, high toughness, among others.

In 1926, Goldschmidt¹ correlated the ability to form a glass with the value of the radius ratio r_A/r_O for oxides A_mO_n . He found that for all the oxides which had been prepared in the vitreous form, the radius ratio was around 0.2 - 0.4. Zachariasen², proposed a model where the SiO_4 polyhedron is repeated to produce a continuous random network (CRN). Regarding the study of BMG structure, different structural

models have been proposed in the past 50 years; Bernal's "dense random packing"³ model and Miracle's "efficient solute-centred cluster packing"⁴, amongst many others. The results of the latter are consistent with the high densities measured in bulk metallic glasses. Table 1 summaries some historical ideas pertaining to atomic packing and glass formation.

Packing in BMG is very dense with melt viscosities that are several orders of magnitude higher than in pure metallic melts. The dense packing accomplished by structural and chemical atomic ordering below the glass transition temperature also brings the BMG-forming liquids energetically and entropically closer to the corresponding crystalline state. These factors lead to slow crystallisation kinetics and consequentially to high glass forming ability (GFA)¹². Since GFA is an influential factor in studying the formation of BMG, the search for systems with sufficiently high GFA is a critical task in this field.

The mechanical behaviour of metallic glasses is also one of the most important topics, attracting a huge amount of research effort. Given its large practical relevance to the implementation of BMG as structural materials in real applications, it is important to know whether a material shows plastic deformation or brittle rupture under certain loading conditions. As a tool for this, the use of Blackman diagrams

*e-mail: borjas.ce@gmail.com

Table 1. Summarised historical events of atomic packing and glass formation.

Who	When	What	Related to
Goldschmidt ¹	1926	Tetrahedral configurations were necessary for the formation of a glass	Oxides of the type $A_m O_n$
Zachariasen ²	1932	Continuous random network (CRN)	SiO_4
Sun ⁵	1946	Model to obtain long range or network of atoms to form a glassy phase	Oxides of the type M-O single bond
Bernal, Mason ³	1959	Model of dense random packing (DRP) or rigid spheres	Bernal holes
Polk ⁶	1972	Model to describe transition metal – metalloid glassy systems	Metallic glasses
Egami Waseda ⁷	1984	Relation between glass formability and atomic size mismatch	Binary metallic glassy alloys
Granato ⁸	1993	The main roles of interstitial atoms is in destabilising the crystalline phase	Frozen glassy and liquid states alloys
Egami ⁹	1997	Topological instability applied to local atomic structure	Metallic elements and alloys
Senkov, Miracle ¹⁰	2001	Interstitial model for glass formation	Prediction of glass formation
Egami ¹¹	2003	Identified several conditions that would favour multicomponent bulk metallic glass formation	Prediction of BMG-formation
Miracle ⁴	2004	Model to determine the alloy constituent concentration based on a topological atomistic approach	Dense packing of atomic clusters for glass formation

have been suggested and employed¹³ to explain the tendency for permanent deformation that a system may exhibit.

The work presented in this manuscript is based on several theoretical models for metallic glasses in terms of glass formation and elastic properties, and is intended to offer an alternative route to design and obtain BMG by estimating the system with GFA from a structural perspective (densest atomic packing) and predict its theoretical elemental elastic properties, from which some indication of plasticity can be obtained. In addition to the above, quaternary alloys were experimentally produced in order to get bulk metallic glasses.

2. Experimental and theoretical calculations

2.1 Theoretical chemical composition calculation

Chemical compositions were calculated based on a sphere-packing scheme (solute-centred clusters occupying an f.c.c. cluster unit cell)⁴. The Miracle's model includes the calculation of the three-dimensional coordination number N^T , which is obtained for a radius ratio R^* for maximum packing efficiency¹⁴. The efficiency packing was calculated from the chemical composition¹⁴ and cluster unit cell length¹⁵.

2.2 Theoretical elastic properties calculation

The elastic modulus predictions were also carried out for different glassy alloys systems taken from the literature. The estimations were made by applying the "rule of mixtures" approach¹⁶⁻¹⁷ once having estimated the composition for the alloy using the efficient cluster-packing model. In the same way as before, theoretical estimations were compared to experimental values reported in the open literature. Twenty different values for Poisson's ratio for typical BMG were taken from¹⁷; for these twenty systems elastic constants c_{11} , c_{12} and c_{44} were also predicted in order to elaborate a Blackman diagram (plotting c_{12}/c_{11} vs. c_{44}/c_{11}). The elastic constants c_{ij} were calculated with 1 - 3 equations¹⁷⁻¹⁸.

$$c_{11} = K + \left(\frac{4}{3}\right)G \quad (1)$$

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

$$c_{44} = G \quad (3)$$

The transition between brittle and tough regimes is at $\nu_{crit} = 0.31 - 0.32$ ¹⁹. Higher values of ν give higher fracture energy¹⁹. In other words, the larger the ν is, the more ductile the BMG become, and small variation of ν will significantly change the ductility¹⁷. Several theoretical compositions obtained from the database were compared to those reported in the literature, and twenty different alloys per system (binary, ternary and quaternary), reported in the literature, are considered here.

2.3 Experimental method

Alloys with nominal compositions $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$, $Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}$, and $Hf_{60.22}Al_{9.95}Cu_{9.95}Ni_{19.89}$ were prepared with pure elements (purity > 99.99%). The alloys were prepared under Ti-gettered inert atmosphere of argon (high purity > 99.9) using the arc-melting technique. All the ingots were re-melted five times in order to achieve a chemical homogeneity. Then, the molten alloys were poured into a copper mold with an internal cylindrical cavity of 2 mm diameter \times 12 mm length by suction casting technique. The structure of the samples was characterized by means of X-ray diffraction with a Siemens D5000 diffractometer, using $Cu K_{\alpha}$ radiation. Finally, the hardness of the samples was carried out with a HMV-G21D hardness tester, in order to calculate the Young's modulus values.

3. Results and discussion

3.1 Chemical composition

The prediction for the binary Pd-Si, referred to in Table 2 as alloy 1, being the compositions $Pd_{82}Si_{18}$ and $Pd_{82.96}Si_{17.04}$, which are the reported and predicted, respectively, showed very good agreement. Other examples are the binaries Co-B, Al-Cu, Co-Zr, Au-Si, where the difference between

the reported and predicted composition was small. From the twenty binary alloys investigated, about five showed a significant difference between the reported and predicted compositions. Composition predictions for the twenty different binary alloys were obtained; these alloys are listed in Table 2. It can be observed that the calculated packaging efficiency for the majority of the alloys was approximately 40%. The packing efficiency for $\text{Co}_{77.61}\text{B}_{22.39}$, $\text{Ba}_{77.7}\text{Al}_{22.3}$, $\text{Ba}_{77.09}\text{Zn}_{22.91}$, $\text{Ba}_{77.09}\text{Zn}_{22.91}$ and $\text{Fe}_{77.79}\text{B}_{22.21}$ binary alloys was about 50%. Figure 1 shows the absolute difference between calculated and reported compositions alloys. The absolute difference of chemical composition for most alloys compared is less than 14%. The Ni-Nb ($\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$, $\text{Ni}_{89.69}\text{Nb}_{10.31}$, $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ and $\text{Cu}_{90.94}\text{Zr}_{9.06}$) binary system, showed 30% of difference, approximately.

Table 3 shows 20 ternary metallic glass compositions reported, it also includes the compositions and packing efficiency calculated with the database. The 4, 5, 7, 11, 15, and 20 alloy systems showed good agreement between calculated and reported ternary compositions as shown in Figure 2. However, for the Cu-Zr-Al, Mg-Gd-Cu and Cu-Zr-Be ternary alloy systems a significant difference was

evident. On the other hand, the packing efficiency calculated for the $\text{Fe}_{75.76}\text{Y}_{6.06}\text{B}_{18.18}$ alloy was exceptional, i.e. 96.41%. In addition, the difference between the calculated and reported composition was very small.

Table 4 shows the quaternary compositions of BMG reported and calculated. Figure 3 shows good agreement of quaternary compositions. The chemical compositions difference of the alloys reported and calculated was less than 10% for most of the alloy systems studied.

3.2 Elastic properties

The elastic modulus (E) and shear modulus (G) estimations for twenty different alloys were also calculated and compared with those reported in the literature. The corresponding alloys are listed in Tables 5 and 6, respectively and plotted in Figure 4. (It was possible to estimate values for bulk modulus (K), too, but these are not included in this work).

Regarding the Young's modulus, E, the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ system reports 51.3 GPa while its predicted value was 54.8 GPa; the $\text{Hf}_{55}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{20}$ reports 117.63 GPa¹³ and the predicted value is 113.8 GPa ($\text{Hf}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}$). In general, the similarity between the reported and predicted elastic

Table 2. Predicted and reported alloy compositions for binary systems²⁰⁻³³.

Nº. alloy	Reported composition	Predicted composition	%Pack. Eff.	Nº. alloy	Reported Composition	Predicted Composition	%Pack. Eff.
1	$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	$\text{Pd}_{82.96}\text{Si}_{17.04}$	44.76	11	$\text{Al}_{91}\text{Er}_9$	$\text{Al}_{91.22}\text{Er}_{8.78}$	41.38
2	$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$	$\text{Pd}_{82.96}\text{Si}_{17.04}$	44.76	12	$\text{Au}_{81.4}\text{Si}_{18.6}$	$\text{Au}_{81.98}\text{Si}_{18.02}$	41.69
3	$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	$\text{Pd}_{82.96}\text{Si}_{17.04}$	44.76	13	$\text{Au}_{83}\text{Si}_{17}$	$\text{Au}_{81.98}\text{Si}_{18.02}$	41.69
4	$\text{Ca}_{66.4}\text{Al}_{33.6}$	$\text{Ca}_{79.86}\text{Al}_{20.14}$	44.76	14	$\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$	$\text{Au}_{81.98}\text{Si}_{18.02}$	41.69
5	$\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$	$\text{Ni}_{89.69}\text{Nb}_{10.31}$	45.75	15	$\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$	$\text{Au}_{81.98}\text{Si}_{18.02}$	41.69
6	$\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$	$\text{Cu}_{90.94}\text{Zr}_{9.06}$	42.22	16	$\text{Ba}_{72}\text{Al}_{28}$	$\text{Ba}_{77.7}\text{Al}_{22.3}$	51.85
7	$\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$	$\text{Cu}_{90.94}\text{Zr}_{9.06}$	42.22	17	$\text{Ba}_{76}\text{Ga}_{24}$	$\text{Ba}_{77.05}\text{Ga}_{22.95}$	50.37
8	$\text{Co}_{77}\text{B}_{23}$	$\text{Co}_{77.61}\text{B}_{22.39}$	51.65	18	$\text{Ba}_{76}\text{Zn}_{24}$	$\text{Ba}_{77.09}\text{Zn}_{22.91}$	50.46
9	$\text{Al}_{82.7}\text{Cu}_{17.3}$	$\text{Al}_{84.22}\text{Cu}_{15.78}$	41.75	19	$\text{Ca}_{87.5}\text{Ag}_{12.5}$	$\text{Ca}_{80.06}\text{Ag}_{19.94}$	46.17
10	$\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$	$\text{Co}_{91.22}\text{Zr}_{8.78}$	41.14	20	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{22}$	$\text{Fe}_{77.79}\text{B}_{22.21}$	52.07

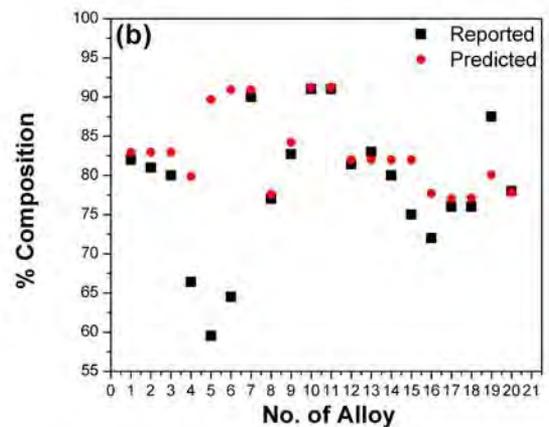
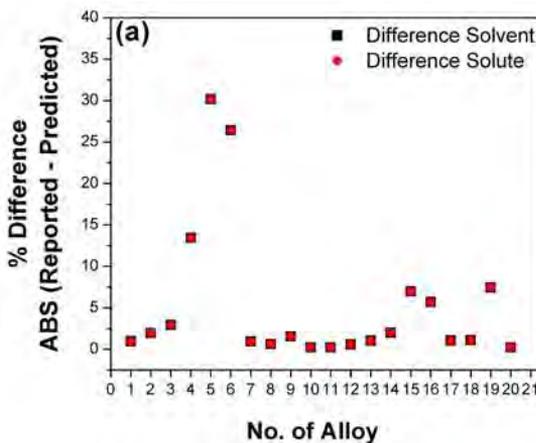
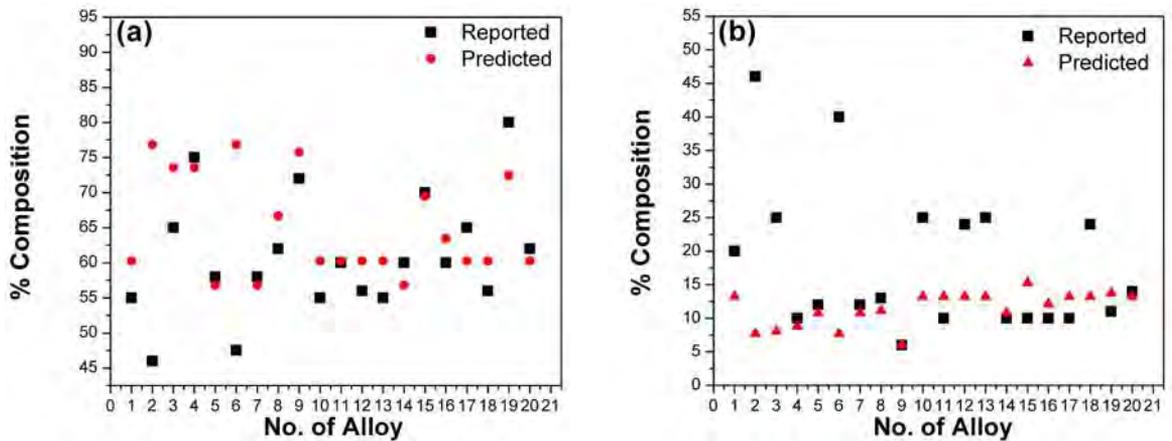


Figure 1. Difference of chemical compositions of binary alloys. (a) Absolute difference of composition predictions for twenty different binary alloys and (b) Difference of solvents predictions for twenty different binary alloys.

Table 3. Predicted and reported alloy compositions for ternary systems³⁴⁻⁵³.

N°. alloy	Reported composition	Predicted composition	%Pack. Eff.	N°. alloy	Reported composition	Predicted composition	%Pack. Eff.
1	Gd ₅₅ Al ₂₀ Co ₂₅	Gd _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64	11	Sm ₆₀ Al ₁₀ Fe ₃₀	Sm _{60.24} Al _{13.25} Fe _{26.51}	65.64
2	Cu ₄₆ Zr ₄₆ Al ₈	Cu _{76.86} Zr _{7.71} Al _{15.43}	60.64	12	Gd ₅₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64
3	Mg ₆₅ Gd ₂₅ Cu ₁₀	Mg _{73.53} Gd _{8.11} Cu _{24.32}	59.28	13	Gd ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	Gd _{60.24} Al _{13.25} Ni _{26.51}	65.64
4	Mg ₇₅ Gd ₁₀ Ni ₁₅	Mg _{73.53} Gd _{8.82} Ni _{17.65}	71.81	14	Nd ₆₀ Al ₁₀ Co ₃₀	Nd _{56.81} Al _{10.8} Co _{32.39}	45.7
5	Zr ₅₈ Al ₁₂ Co ₃₀	Zr _{56.81} Al _{10.8} Co _{32.39}	45.7	15	Ce ₇₀ Al ₁₀ Cu ₂₀	Ce _{69.44} Al _{15.28} Cu _{15.28}	61.57
6	Cu _{47.5} Zr ₄₀ Be _{12.5}	Cu _{76.86} Zr _{7.71} Be _{15.43}	69.74	16	Pr ₆₀ Al ₁₀ Fe ₁₀	Pr _{63.68} Al _{12.11} Fe _{24.21}	67.15
7	Zr ₅₈ Al ₁₂ Cu ₃₀	Zr _{56.81} Al _{10.8} Cu _{32.39}	45.7	17	Tb ₆₅ Al ₁₀ Fe ₂₅	Tb _{60.24} Al _{13.25} Fe _{26.51}	60.59
8	Hf ₆₂ Al ₁₅ Ni ₁₅	Hf _{66.67} Al _{11.11} Ni _{22.22}	67.22	18	Y ₅₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Y _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.52}	65.64
9	Fe ₇₂ Y ₆ B ₂₂	Fe _{75.76} Y _{6.06} B _{18.18}	96.41	19	Fe ₈₀ P ₁₁ C ₉	Fe _{72.46} P _{13.77} C _{13.77}	37.79
10	Sm ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Sm _{60.24} Al _{13.25} Co _{26.51}	65.64	20	La ₆₂ Al ₁₄ Cu ₂₄	La _{60.24} Al _{13.25} Cu _{26.51}	65.64

**Figure 2.** Difference of chemical compositions of ternary alloys. (a) Composition predictions of solvents for twenty different ternary alloys and (b) Difference of ternary large solutes for the predicted and calculated alloys.**Table 4.** Predicted and reported alloy compositions for quaternary systems^{36,37,40,42,54-60}.

N°. alloy	Reported composition	Predicted composition	%Pack. Eff.	N°. alloy	Reported Composition	Predicted Composition	%Pack. Eff.
1	Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3} P _{22.5}	Pt _{60.76} Cu _{9.81} Ni _{9.81} P _{19.62}	50.23	11	Zr ₅₃ Ag ₉ Al _{23.5} Co _{14.5}	Zr _{57.52} Ag _{10.6} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.37
2	Ce ₆₈ Al ₁₀ Nb ₂ Cu ₂₀	Ce _{52.56} Al _{11.86} Nb _{11.86} Cu _{23.72}	46.64	12	Gd ₅₅ Al ₂₀ Mn ₃ Ni ₂₂	Gd _{53.01} Al _{11.75} Mn _{11.75} Ni _{23.49}	48.27
3	Mg _{58.5} Y ₂ Gd ₉ Cu _{30.5}	Mg _{67.83} Y _{8.04} Gd _{8.04} Cu _{16.09}	52.92	13	Zr ₆₁ Ti ₂ Al ₁₂ Cu ₂₅	Zr _{60.39} Ti ₉ Al ₉ Cu _{19.8}	48.39
4	Mg ₇₄ Gd ₁₀ Ag ₇ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	58.13	14	Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ B ₃	Ni _{67.18} Pd _{8.2} P _{8.2} B _{16.41}	66.95
5	Mg ₇₅ Gd ₁₀ Ag ₂ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	58.13	15	Fe _{67.7} Dy ₆ Mo _{3.76} B _{22.6}	Fe _{75.68} Dy _{6.08} Mo _{6.08} B _{12.16}	61.51
6	Mg ₇₁ Gd ₁₀ Ag ₄ Ni ₁₇	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	58.13	16	Fe ₆₈ Y ₆ W ₄ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} W _{5.96} B _{11.92}	61.78
7	Mg ₇₀ Gd ₁₀ Ag ₅ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	58.13	17	Zr ₄₆ Ag _{8.4} Al ₈ Cu _{37.6}	Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Cu _{21.24}	44.7
8	Mg ₆₉ Gd ₁₀ Ag ₆ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	58.13	18	Fe ₆₈ Y ₆ Mo ₄ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Mo _{5.96} B _{11.92}	61.94
9	Mg ₆₈ Gd ₁₀ Ag ₇ Ni ₁₅	Mg _{67.83} Gd _{8.04} Ag _{8.04} Ni _{16.09}	58.13	19	Fe ₇₀ Y ₆ Ni ₂ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Ni _{5.96} B _{11.92}	66.48
10	Zr ₅₃ Ag ₅ Al _{23.5} Co _{18.5}	Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.37	20	Fe ₆₆ Y ₆ Co ₆ B ₂₂	Fe _{76.15} Y _{5.96} Co _{5.96} B _{11.92}	66.27

moduli is rather good. However, it can be noticed that some of the composition predictions, even though they did show a slight deviation from those reported in literature, kept a narrow correlation with regards to the elastic modulus values. The elastic property predictions also showed good correlation with the corresponding experimentally reported data (Tables 5, 6 and Figure 4). The Mg₆₅Cu₂₅Tb₁₀ ternary system reports a shear modulus, G, of 19.6 GPa¹³ and its

corresponding prediction gives 20.8 GPa (Mg₆₀Cu_{10.48}Tb_{10.48}); the quaternary Gd₄₀Y₁₆Al₂₄Co₂₀ reports a G of 23.5 GPa¹⁷ and its predicted value is 27.3 GPa (Gd_{63.7}Y_{9.08}Al_{18.15}Co_{9.08}).

The Poisson's ratio estimations for twenty different alloys were also calculated and compared with those reported in the literature. The corresponding alloys are listed in Table 7; it also includes the elastic constants ratios (c_{44}/c_{11} and c_{12}/c_{11}) calculated by the database. The absolute difference percentage

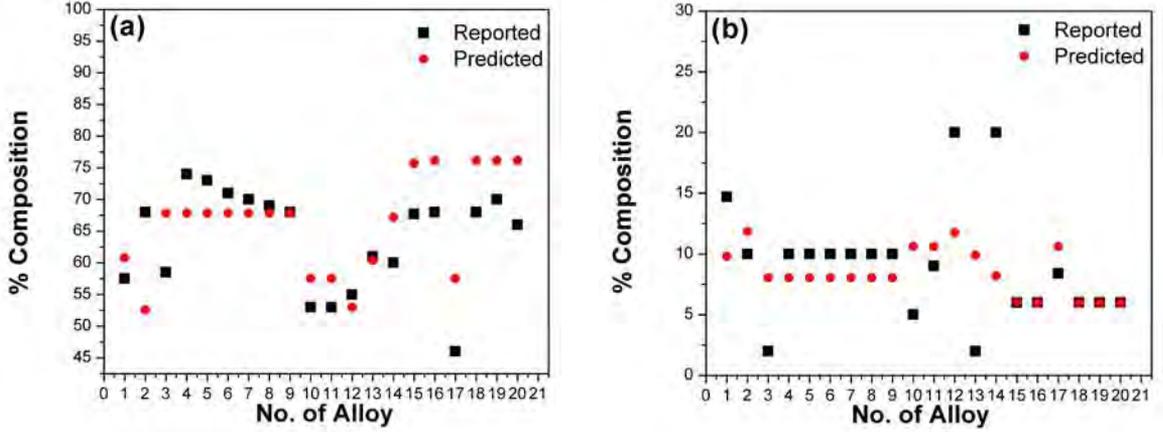


Figure 3. Difference of chemical compositions of ternary alloys. (a) Composition predictions of solvents for twenty different quaternary alloys and (b) Difference of quaternary large solutes for predicted and calculated alloys.

Table 5. Predicted and reported G for several alloys; alloys 1-12¹⁷ and 13-20¹³.

N ^o . alloy	Reported composition	Predicted composition	Reported G (GPa)	Predicted G (GPa)
1	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	Cu _{70.99} Zr _{14.51} Hf _{7.25} Ti _{7.25}	36.9	44.2
2	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	Mg _{79.03} Cu _{10.48} Tb _{10.48}	19.6	20.8
3	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	23.5	27.3
4	Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	Er _{64.61} Al _{17.7} Co _{8.85} Y _{8.85}	27	31.8
5	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	Ca _{69.44} Mg _{15.28} Zn _{15.28}	10.1	14.3
6	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	26.2	30.5
7	Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Ho _{51.61} Al _{32.26} Co _{16.13}	25.42	34.1
8	Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Er _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	27.08	34.4
9	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Gd _{9.68}	19.3	20.5
10	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	19.4	20.8
11	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.7} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	8.95	16.4
12	Ni ₆₀ Nb ₃₅ Sn ₅	Ni _{71.36} Nb _{21.48} Sn _{7.16}	66.3	63.7
13	Mg _{58.8} Cu _{30.5} Y ₁₁	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	20.4	20.8
14	Fe ₆₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	Fe _{66.99} Mo _{8.25} C _{16.51} B _{8.25}	73	79
15	Zr _{46.25} Cu _{46.25} Al _{7.5}	Zr _{56.81} Cu _{32.39} Al _{10.8}	34.3	37.1
16	Mg ₅₇ Cu ₃₁ Y _{6.6} Nd _{5.4}	Mg _{67.84} Cu _{16.08} Y _{8.04} Nd _{8.04}	20.7	22.6
17	Hf ₅₀ Ni ₂₅ Al ₂₅	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	47	43.4
18	Hf ₅₅ Ni ₂₅ Al ₂₀	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	43.7	43.4
19	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	35.7	42.2
20	Zr ₆₄ Cu ₂₆ Al ₁₀	Zr _{63.68} Cu _{24.21} Al _{12.11}	28.7	35.8

of the Poisson's ratio in most alloys compared in this work was between 3.8% - 12%. Compositions 3, 7, and 8, show smaller values than 3%, due to chemical composition similarity. Compositions 10 and 17, show a greater value than 13%, due to greater discrepancy between reported and calculated compositions.

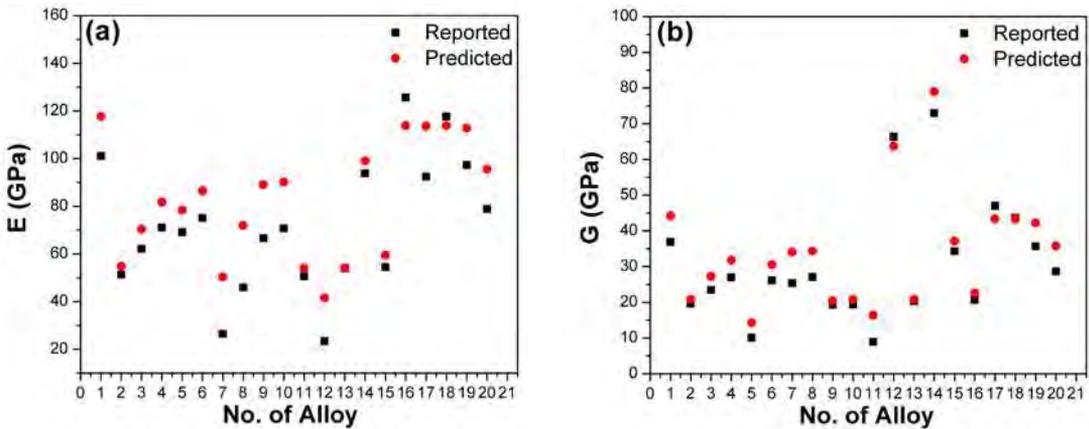
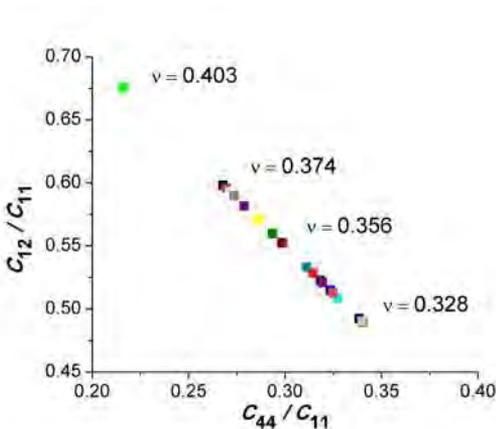
Figure 5 shows a Blackman diagram constructed using the data from twenty different predicted alloys (listed in Table 7), with the Poisson's ratio. Concerning to the intrinsic toughness estimated for the twenty different predicted alloys, the Poisson's ratio was consistent with the ductile behaviour in most of the alloys. These results could provide an insight

into the tough-brittle behaviour that the system might present. Those values at the upper left, such as: Pd₇₅Cu_{12.5}Si_{12.5} (0.216, 0.676, 0.403; c_{44}/c_{11} , c_{12}/c_{11} , Poisson's ratio, respectively) and Ni_{71.36}Nb_{21.48}Sn_{7.16} (0.274, 0.590, 0.371) corresponds to higher Poisson's ratio values (low c_{44}/c_{11} and high c_{12}/c_{11}), and so those systems would be expected to display ductile behaviour.

The Poisson's ratio reported and predicted for Ho₃₉Al₂₅Co₂₀Y₁₆ are 0.319 and 0.328, respectively. These are down to the right on the Blackman construction and the transition from brittle to tough behaviour would be expected at $\nu \sim 0.32$, which is consistent with the criterion reported.¹⁹

Table 6. Predicted and reported E for several alloys; alloys 1-12¹⁷ and 13-20¹³.

Nº. alloy	Reported composition	Predicted composition	Reported E (GPa)	Predicted E (GPa)
1	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	Cu _{70.99} Zr _{14.51} Hf _{7.25} Ti _{7.25}	101.1	117.7
2	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	Mg _{79.03} Cu _{10.48} Tb _{10.48}	51.3	54.8
3	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	62.2	70.3
4	Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	Er _{64.61} Al _{17.7} Co _{8.85} Y _{8.85}	71.1	81.7
5	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	69.1	78.4
6	Tm ₃₉ Zr ₁₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tm _{64.65} Zr _{11.84} Al _{17.68} Co _{8.84}	75	86.5
7	Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	Yb _{54.13} Zn _{11.47} Mg _{22.94} Cu _{11.47}	26.5	50.3
8	Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Pr _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	45.9	71.9
9	Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Ho _{51.61} Al _{32.26} Co _{16.13}	66.64	89
10	Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Er _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	70.72	90.2
11	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Gd _{9.68}	50.6	54
12	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.7} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	23.4	41.5
13	Mg _{58.8} Cu _{30.5} Y ₁₁	Mg _{80.65} Cu _{9.68} Y _{9.68}	53.9	54
14	Zr _{46.25} Cu _{46.25} Al _{7.5}	Zr _{56.81} Cu _{32.39} Al _{10.8}	93.81	99
15	Mg ₅₇ Cu ₃₁ Y _{6.6} Nd _{5.4}	Mg _{67.84} Cu _{16.08} Y _{8.04} Nd _{8.04}	54.4	59.5
16	Hf ₃₀ Ni ₂₅ Al ₂₅	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	125.6	113.8
17	Cu ₄₇ Zr ₄₇ Al ₆	Cu _{67.57} Zr _{24.32} Al _{8.11}	92.4	113.6
18	Hf ₅₅ Ni ₂₅ Al ₂₀	Hf ₆₀ Ni ₃₀ Al ₁₀	117.63	113.8
19	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	Zr _{45.25} Cu _{46.25} Al _{7.5} Sn ₁	97.3	112.8
20	Zr ₆₄ Cu ₂₆ Al ₁₀	Zr _{63.68} Cu _{24.21} Al _{12.11}	78.85	95.5

**Figure 4.** Predicted and reported elastic properties values for several alloys. (a) Elastic modulus and (b) Shear modulus.**Figure 5.** Blackman diagram of twenty different predicted alloys.

With the database, it was possible to make other predictions based on elastic properties, such as the kinetic fragility index, m , which was calculated with equation (4)³⁹.

$$m = 12 \left(\frac{K}{G} + 0.67 \right) \quad (4)$$

The kinetic fragility index is recently used to know whether an alloy will present high or low GFA⁶³. Since elastic moduli can be potentially correlated to a wide range of physical, mechanical and thermal properties in BMGs, the way the database has been used here may be considered a starting point for how it can be implemented in future studies. Additionally, the database performs three different composition predictions for the ternary systems, the one that considers the gamma sites to be empty, another in which gamma sites are half occupied by β_γ anti-site defects and

Table 7. Poisson's ratios for different alloys¹⁷, and their respectively predicted elastic constants ratios.

N ^o . alloy	Reported composition	Predicted composition	Reported ν	Predicted ν	ν % Difference ABS	Predicted c_{12}/c_{11}	Predicted c_{44}/c_{11}
1	Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	0.355	0.374	5.1	0.598	0.268
2	Nd ₆₀ Al ₁₀ Co ₁₀ Fe ₂₀	Nd _{56.36} Al _{10.91} Co _{10.91} Fe _{21.82}	0.306	0.346	11.6	0.528	0.315
3	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	Pd _{77.5} Cu _{12.5} Si _{12.5}	0.411	0.403	2.0	0.676	0.216
4	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	Gd _{63.7} Y _{9.08} Al _{18.15} Co _{9.08}	0.321	0.340	5.6	0.515	0.324
5	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	Ca _{69.44} Mg _{15.28} Zn _{15.28}	0.300	0.337	11.0	0.509	0.328
6	Ce ₇₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀	Ce _{32.56} Al _{11.86} Ni _{23.72} Cu _{11.86}	0.313	0.356	12.1	0.552	0.299
7	Pr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	Pr _{56.14} Al _{10.97} Ni _{10.97} Cu _{21.93}	0.360	0.363	0.8	0.571	0.286
8	Ho ₃₉ Al ₂₅ Co ₂₀ Y ₁₆	Ho _{64.4} Al _{17.8} Co _{8.9} Y _{8.9}	0.319	0.328	2.7	0.489	0.341
9	Tm ₄₀ Zr ₁₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tm _{64.65} Zr _{8.84} Al _{17.68} Co _{8.84}	0.307	0.330	7.0	0.492	0.339
10	Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	Yb _{54.13} Zn _{11.47} Mg _{22.94} Cu _{11.47}	0.276	0.368	25.0	0.582	0.279
11	La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	La _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.327	0.356	8.1	0.553	0.298
12	Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Pr _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	0.324	0.359	9.7	0.560	0.294
13	Tb ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Tb _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.302	0.347	13.0	0.533	0.311
14	Dy ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Dy _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.304	0.343	11.4	0.523	0.318
15	Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Ho _{61.54} Al _{19.23} Co _{19.23}	0.311	0.340	8.5	0.513	0.325
16	Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	Er _{56.25} Al _{29.17} Co _{14.58}	0.306	0.343	10.8	0.521	0.319
17	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	Mg _{67.57} Cu _{24.32} Gd _{8.11}	0.310	0.373	16.9	0.596	0.270
18	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	Mg _{67.57} Cu _{24.32} Y _{8.11}	0.329	0.372	11.6	0.593	0.271
19	Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	Ca _{53.3} Li _{11.58} Mg _{11.58} Zn _{23.15}	0.307	0.329	6.7	0.490	0.340
20	Ni ₆₀ Nb ₃₅ Sn ₅	Ni _{71.36} Nb _{21.48} Sn _{7.16}	0.385	0.371	3.8	0.590	0.274

the last one that assumes all gamma sites are occupied by the presence of β_γ anti-site defects. Thus, the best prediction approach was chosen to be compared with the reported data in the ternary systems.

3.3 Experimental results

In order to test the database, some glass alloys in the form of bulk were experimentally obtained. Figure 6 shows the XRD pattern of the Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}, Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41}, and Hf_{60.22}Al_{9.95}Cu_{9.95}Ni_{19.89} alloys. The XRD patterns are constituted by a single broad peak (located between $2\theta \sim 35$ and 55°) typical of a metallic glass. These results confirm the usefulness of the work presented in this manuscript, where it was possible to design, model and produce bulk metallic glasses a-priori, reducing the experimental work time associated with standard experimental processes.

Table 8 shows packing efficiency values and kinetic fragility index m of alloys produced. The efficiency packing values were between 45% and 50%. According to Angell⁶¹⁻⁶², glass-forming liquids can be classified into strong and fragile liquids, depending on their fragility. The upper and lower limits of parameter are theoretically estimated between 16 for 'strong' systems and 200 for 'fragile' systems⁶³. The alloys obtained are strong systems with high glass forming ability.

Table 9 shows compositions calculated by "mixing rules", elastic properties, and elastic constants ratios (c_{44}/c_{11} and c_{12}/c_{11}). The typical BMGs have Young's modulus $E \sim 25$ GPa - 250 GPa, shear modulus $G \sim 9$ GPa - 88 GPa, and bulk modulus $K \sim 20$ GPa - 243 GPa¹⁷.

A good correlation between microhardness, H_v , and Young's modulus, E , has been reported elsewhere¹⁷, in that work, it is reported an $E/H_v \sim 20$.

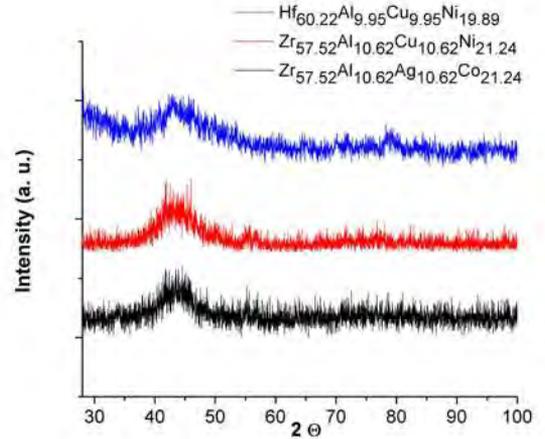


Figure 6. XRD patterns of the experimentally obtained bulk metallic glasses.

The microhardness values obtained experimentally in this work of Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}, Zr_{57.19}Al_{10.7}Ni_{10.7}Cu_{21.41} and Hf_{60.22}Al_{9.95}Cu_{9.95}Ni_{19.89} alloys, are 3.8, 4.0 and 3.6 GPa, respectively. If these values are substituted in the $E/H_v = 20$ relationship found in the previous research¹⁷, then the Young's modulus values calculated are 76, 80 and 73 GPa. These values are closed to the calculated values with the "mixing rules" (table 9).

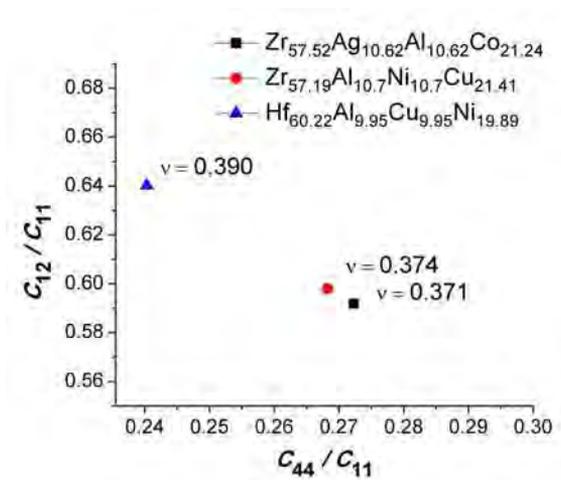
The elastic constants ratios were used to plot a Blackman diagram. Figure 7 shows the Blackman diagram of alloys mentioned above with their corresponding Poisson's ratio.

Table 8. Compositions, packaging efficiency and kinetic index of fragility, calculated with the database for the obtained BMGs.

Alloy	Efficiency packing %	Kinetic fragility index, m
Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	45.37	40.1
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	46.56	40.8
Hf _{60.22} Al _{9.95} Cu _{9.95} Ni _{19.89}	49.8	46

Table 9. Elastic properties calculated with the “mixing rules” for the obtained BMGs.

Alloy	Elastic proprieties (GPa)			Elastic constants ratios	
	E	G	K	c_{12}/c_{11}	c_{44}/c_{11}
Zr _{57.52} Ag _{10.62} Al _{10.62} Co _{21.24}	71.4	40.9	109.3	0.591	0.272
Zr _{57.19} Al _{10.7} Ni _{10.7} Cu _{21.41}	83.8	40.1	109.5	0.597	0.268
Hf _{60.22} Al _{9.95} Cu _{9.95} Ni _{19.89}	77.8	37.8	119.5	0.640	0.240

**Figure 7.** Blackman diagram of the experimentally obtained bulk metallic glasses.

It shows the values at the upper left (low c_{44}/c_{11} and high c_{12}/c_{11}) and high Poisson's ratio values, suggest ductile behaviour.

4. Conclusions

The results of the database presented here for estimating composition and elemental elastic properties in metallic glasses have been able to closely approach those experimentally

determined and reported in the literature. They additionally provide valuable information regarding the mechanical behaviour that these alloys might present. This illustrates the usefulness of these theoretical models. In relation to the packing efficiency calculations, particularly those obtained for the quaternary systems, it can be noticed that some other factors such as chemical affinity, bonding and/or the enthalpies of mixing, must play a key role in the BMG-forming systems. The database enclosing the methods used in this work has been developed; incorporates the elemental elastic constants for the most common alloying elements as well as their atomic radii information. The quaternary alloys experimentally obtained are strong systems with high glass forming ability, which is consistent with the Miracle's model and kinetic fragility index m . The Young's modulus estimated with microhardness values are closed to those calculated by the “mixing rules”. The Poisson's ratio and Blackman diagram, suggest ductile behaviour of the BMGs obtained.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from SEP CONACYT 178289 for funding the project. A. Tejeda-Cruz, S. García-Galán, J. Morales-Rosales, C. Flores-Morales, C. Delgado, G. Aramburo, O. Novelo and J. M. Garcia-León are also acknowledged for their technical support.

References

1. Goldschmidt VM. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII*. Oslo: Skrifter Norske Videnkaps; 1926.
2. Zachariasen WH. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*. 1932;54(10):3841-3851. DOI: 10.1021/ja01349a006
3. Bernal JD, Mason J. Packing of spheres: coordination of randomly packed spheres. *Nature*. 1960;188(4754):910-911. DOI: 10.1038/188910a0
4. Miracle DB. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*. 2004;3:697-702. doi:10.1038/nmat1219
5. Sun KH. Fundamental condition of glass formation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1947;30(9):277-281. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x
6. Polk D. The structure of glassy metallic alloys. *Acta Metallurgica*. 1972;20(4):485-491. Doi: 10.1016/0001-6160(72)90003-X
7. Egami T, Waseda YJ. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1984;64(1-2):113-134.
8. Granato AV. Thermodynamic properties of liquid and amorphous monatomic metals from an interstitialcy model. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993;156-158(Part 1):402-406. DOI: 10.1016/0022-3093(93)90206-D
9. Egami T. Universal criterion for metallic glass formation. *Materials Science and Engineering*. 1997;226-228:261-267. doi:10.1016/S0921-5093(97)80041-X
10. Senkov ON, Miracle DB. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Materials*

- Research Bulletin*. 2001;36(12):2183-2198. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00715-2
11. Egami T. Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003;317(1-2):30-33. doi:10.1016/S0022-3093(02)02003-3
 12. Axinte E. Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals. *Materials and Design*. 2012;35:518-556. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.09.028
 13. Plummer JD, Todd I. Implications of elastic constants, fragility, and bonding on permanent deformation in metallic glass. *Applied Physics Letters*. 2011;98(2):021907. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3540652>
 14. Miracle DB, Sanders WS, Senkov O. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. *Philosophical Magazine*. 2003;83(20):2409-2428. DOI: 10.1080/1478643031000098828
 15. Miracle DB. The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses. *Acta Materialia*. 2006;54(16):4317-4336. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.06.002
 16. Liu GR. A step-by-step method of rule-of-mixture of fiber and particle-reinforced composite materials. *Composite Structure*. 1998;40(3-4):313-322. doi:10.1016/S0263-8223(98)00033-6
 17. Wang WH. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*. 2012;57:487-656.
 18. Ledbetter H. *Handbook of elastic properties of solids liquids and gases*. New York: Academic Science; 2001. Vol. 2
 19. Lewandowski J, Wang WH, Greer AL. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*. 2005;85(2):77-87.
 20. Yao KF, Chen N. Pd-Si binary bulk metallic glass. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*. 2008;51(4):414-420. DOI: 10.1007/s11433-008-0051-4
 21. Guo FQ, Poon SJ, Shiflet GJ. CaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability. *Applied Physics Letters*. 2004;84(1):37-39. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1637940>
 22. Leonhardt M, Löser W, Lindenkreuz HG. Solidification kinetics and phase formation of undercooled eutectic Ni-Nb melts. *Acta Materialia*. 1999;47(10):2961-2968.
 23. Wang D, Li Y, Sun BB, Sui ML, Lu K, Ma E. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system. *Applied Physics Letters*. 2004;84(20): 4029-4031.
 24. Buschow KH. Thermal stability of amorphous Zr-Cu alloys. *Journal of Applied Physics*. 1981;52(5):3319-3323. DOI: 10.1063/1.329152
 25. Waseda Y, Chen HS. A structural study of metallic glasses containing boron (Fe-B, Co-B and Ni-B). *Physica Status Solidi*. 1978;49(1):387-392. DOI: 10.1002/pssa.2210490149
 26. Davies HA, Hull JB. Some aspects of splat-quenching in an inert atmosphere and of the formation of non-crystalline phases in Al-17.3 at. % Cu, germanium and tellurium. *Journal of Materials Science*. 1974;9:707-717.
 27. Nose M, Masumoto T. Characteristics of (Fe, Co and/or Ni)-Zr amorphous alloys. *Science Reports of the Research Institute Tohoku University SerA, Physics, chemistry and metallurgy*. 1980;28A:222-236.
 28. Chen HS, Jackson KA. The Influence of alloy composition on glass formation and properties. In: Polk DE, Giessen BC. *Metallic Glasses*. Ohio, USA: Metals Park; 1978. p.74-96.
 29. Predecki P, Giessen BC, Grant NJ. New metastable alloy. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965;233(7): 1438-1439.
 30. Klement W, Willens RH, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*. 1960;187:869-870.
 31. Sommer F, Duddek G, Predel B. New glassy alloys. *Zeitschrift Metallkunde*. 1978;69:587-590.
 32. St Amand R, Giessen BC. Easy glass formation in simple metal alloys: amorphous metals containing calcium and strontium. *Scripta Metallurgica*. 1978;12(11):1021-1026. Doi:10.1060/0036-9748(78)90017-0
 33. Hasegawa R, Ray R. Iron-boron metallic glasses. *Journal of Applied Physics*. 1978;49:4174-4178. <http://dx.doi.org/10.1063/1.325328>
 34. Lu S, Tang MB, Xia L. Excellent magnetocaloric effect of a Gd₅₅Al₂₀Co₂₅ bulk metallic glass. *Physica B: Condensed Matter*. 2011;406(18):3398-3401. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.006>
 35. Yu P, Chan KC, Chen W, Xia L. Elastic moduli and mechanical properties of bulk metallic glasses after quasi-static compression. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(34):8518-8521. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.113
 36. Soubeyrou JL, Puech S, Blandin J. Effect of silver on the glass forming ability of MgCuGdY bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;483(1-2) :107-111. DOI : 10.1016/j.jallcom.2008.07.234
 37. Peng H Li SS, Qi YP, Huang TY. Mg-Ni-Gd-Ag bulk metallic glass with improved glass-forming ability and mechanical properties. *Intermetallics*. 2011;19(7):829-832. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.029
 38. Wada T, Qin FX, Wang XM, Yoshimura M, Inoue A, Sugiyama N, et al. Formation and bioactivation of Zr-Al-Co bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research*. 2009;24(9):2941-2948. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2009.0348>
 39. Park ES, Chang HJ, Kim DH. Effect of addition of Be on glass-forming ability, plasticity and structural change in Cu-Zr bulk metallic glasses. *Acta Materialia*. 2008;56(13):3120-3131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.044>
 40. He Q, Cheng YQ, Ma E, Xu J. Locating bulk metallic glasses with high fracture toughness: Chemical effects and composition optimization. *Acta Materialia*. 2011;59(1):202-215. doi:10.1016/j.actamat.2010.09.025
 41. Zhang L, Cheng YQ, Cao AJ, Xu J, Ma E. Bulk metallic glasses with large plasticity: Composition design from the structural perspective. *Acta Materialia*. 2009;57 (4) :154-1164.
 42. Huang XM, Chang CT, Chang ZY, Wang XD, Cao QP, Shen BL, et al. Formation of bulk metallic glasses in the Fe-M-Y-B (M = transition metal) system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;460(1-2):708-713. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.063>
 43. Guo G, Bian X, Meng Q, Zhao Y, Li X, Zhang S. Ternary Sm-Al-Co bulk metallic glass with high glass-forming ability. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;431(1-2):167-170. doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.072
 44. Kong HZ, Li Y, Ding J. Magnetic hardening in amorphous alloy Sm₆₀Fe₃₀Al₁₀. *Scripta Materialia*. 2001;44(5): 829-834. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00652-7
 45. Li S, Wang RJ, Pan MX, Zhao DQ, Wang WH. Heavy rare earth based bulk metallic glasses with high thermal stability. *Intermetallic*. 2006;14:592-595.
 46. Jo CL, Xia L, Ding D, Dong YD. Glass formation ability and kinetics of the Gd₅₅Al₂₀Ni₂₅ bulk metallic glass. *Chinese Physics Letters*. 2006;23(3):672-674.

47. Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 1957;29(11):1702-1706.
48. Zhang B, Zhao DQ, Pan MX, Wang WH, Greer AL. Amorphous metallic plastic. *Physical Review Letters*. 2005;94:205502
49. Takeuchi A, Inoue A. Size dependence of soft to hard magnetic transition. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;375-377:1140-1144. doi:10.1016/j.msea.2003.10.201
50. Wang YT, Xi XK, Fang YK, Zhao DQ, Pan MX, Han BS, et al. Tb nanocrystalline array assembled directly from alloy melt. *Applied Physics Letters*. 2004; 85(24):5989-5991.
51. Guo FQ, Poon SJ, Shiflet GJ. Metallic glass ingots based on yttrium. *Applied Physics Letters*. 2003;83(13):2575-2577.
52. Wang J, Li R, Hua N, Huang L, Zhang T. Ternary Fe-P-C bulk metallic glass with good soft-magnetic and mechanical properties. *Scripta Materialia*. 2011;65(6):536-539.
53. Jiang QK, Zhang GQ, Yang L, Wang XD, Saks K, Franz H, et al. La-based bulk metallic glasses with critical diameter up to 30 mm. *Acta Materialia*. 2007;55(13):4409-4418. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.021
54. Schroers J, Johnson WL. Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system. *Applied Physics letters*. 2004;84(18):3666-3668.
55. Zhang C, Li N, Pan J, Guo SF, Zhang M, Liu L. Enhancement of glass-forming ability and bio-corrosion resistance of Zr-Co-Al bulk metallic glasses by the addition of Ag. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;504S:S163-S167.
56. Xia L, Chan KC, Tang MB. Enhanced glass forming ability and refrigerant capacity of a Gd55Ni22Mn3Al20 bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(23): 6640-6643. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.03.120
57. Kawashima A, Zeng Y, Fukuhara M, Kurishita H, Nishiyama N, Miki H, et al. Mechanical properties of a Ni60Pd20P17B3 bulk glassy alloy at cryogenic temperatures. *Materials Science and Engineering A*. 2008;498(1-2):475-481. DOI:10.1016/j.msea.2008.08.033
58. Zhang L, Cheng YQ, Cao AJ, Xu J, Ma E. Bulk metallic glasses with large plasticity: Composition design from the structural perspective. *Acta Materialia*. 2009;57(4):1154-1164.
59. Huang XM, Chang CT, Chang ZY, Inoue A, Jiang JZ. Glass forming ability, mechanical and magnetic properties in Fe-W-Y-B alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2010;527(7-8):1952-1956. DOI: 10.1016/j.msea.2009.11.042
60. Jiang QK, Wang XD, Nie XP, Zhang GQ, Ma H, Fecht HJ, et al. Zr-(Cu,Ag)-Al bulk metallic glasses. *Acta Materialia*. 2008;56(8):1785-1796.
61. Angell CA. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988;102(1-3):205-221.doi:10.1016/0022-3093(88)90133-0
62. Angell CA. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991;131-133(Part 1):13-31.
63. Lafi OA, Imran MM. Compositional dependence of thermal stability, glass-forming ability and fragility index in some Se-Te-Sn glasses. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(16):5090-5094.

Glass Forming Ability and Mechanical Properties of $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ bulk metallic glass

Carlos Ernesto Borja Soto^{a,*}, Ignacio Alejandro Figueroa Vargas^b, Gabriel Ángel Lara Rodríguez^b,

Jorge Alejandro Verduzco Martínez^a

^a Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo- UMSNH, Fco. J. Mújica, S/N, Col. Felicitas del Río, C.P. 58030, Morelia, Mich., México

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México - UNAM, Circuito Exterior, S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510, México, D.F., México

Received: October 13, 2015; Revised: September 06, 2016; Accepted: September 10, 2016

The effect of the partial substitution of Al for Ag in the glass forming ability (GFA) of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{21.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12,$ and 14 at. %) family alloy are reported and discussed. Cylindrical and conical ingots were obtained using the suction casting technique. It was found that the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloy showed a glassy structure, with a critical glassy diameter, D_c , of 2 mm and $\Delta T_x = 41$ K. The bulk metallic glass $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloy was examined using scanning electron microscopy, differential thermal analysis and mechanical compression test. This alloy showed a Young's modulus (E) of 76.4 GPa and yield strength (σ_y) of 1.58 GPa. The Glass Forming Ability of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ was explained in terms of the topological model of dense packed clusters and kinetic fragility index of the alloy.

Keywords: *Metallic glass, fragility index, packing efficiency, glass formation*

1. Introduction

The Zr-based bulk metallic glass alloys are characterized by high strength (1.5 GPa), high elastic strain limit (~2%) and relatively low Young's modulus (50 - 100 GPa) and excellent corrosion resistance. Therefore, these alloys have already found some potential applications in the industry¹. On other hand, the high corrosion resistance and low in-vitro cytotoxicity of Zr-Co-Al-Ag bulk metallic glasses (BMGs) suggest an initial biocompatibility for biomedical applications².

Zhang et al. reported the partial substitution Co for Ag in $Zr_{53}Co_{23.5-x}Al_{23.5}Ag_x$ ($x = 0, 1, 3, 5, 7, 9$ at %) using copper mold casting technique³. They identified the best glass forming ability (GFA) at $x = 5$ ($Zr_{53}Co_{18.5}Al_{23.5}Ag_5$), which a critical diameter (D_c) of 10 mm, but with further increments of Ag content, D_c decreased down to 5 mm, for $x = 7$ and $x = 9$. This alloy demonstrated the sensitivity of small changes in chemical composition on the glass forming ability.

In order to explain the glass forming ability in metallic glasses, criteria based on transformation temperatures have been proposed, such as $\Delta T_x = T_x - T_g$ parameter, among many others⁴⁻⁶. However, such parameters can only be calculated after the glassy phase has been experimentally obtained. Also, theoretical formulations have been proposed to explain and calculate the glass formation in alloy systems, such as the topological model of densely packed clusters⁷⁻⁹. This model has claimed to help designing the chemical compositions of any alloy with high GFA. The topological model is based on a sphere-packing scheme (solute-centered clusters occupying an fcc cluster unit cell) and includes the calculation of three-

dimensional coordination number N^T , which is obtained for a radius ratio, R, for maximum packing efficiency⁷. Base on the model the packing efficiency can be calculated from the chemical composition and cluster unit cell length^{8,9}.

On the other hand, Angell has introduced the concept of fragility, which is defined as the increasing rate of the viscosity of a supercooled liquid at the glass transition temperature, during the cooling process. From this concept, the term "kinetic fragility, m", was proposed as a good indicator of metallic glass formation. The magnitude of m, is defined in terms of the shear viscosity^{10,11}:

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

Therefore, m is an index that shows how fast the viscosity increases while approaching the structural arrest at T_g , the temperature at which the viscosity $\eta = 10^{12}$ Pa s⁵. The kinetic fragility index, m, was used as a glass forming parameter, being calculated as follows¹²:

$$m = 12 \left(\frac{K}{G} + 0.67 \right) \quad (2)$$

where, m is the kinetic fragility index, K is the bulk modulus (GPa) and G is the shear modulus (GPa).

Form the resulting value of m, the glass-forming liquids can be classified into strong and fragile liquids. The upper and lower limits of parameter are theoretically estimated between 16 for 'strong' systems with high glass forming ability and 200 for 'fragile' systems with low glass forming ability¹².

* e-mail: borjas.ce@gmail.com

The topological model of densely packed clusters and the kinetic fragility index, m , have been used in the design of BMG in quaternary alloys systems¹³. Based on these models, several Zr-Co-Al-Ag alloys were calculated, and the effect of the partial substitution of Al for Ag in the glass forming ability was experimentally investigated. In this work, the GFA is explained in terms of the topological model of densely packed clusters, kinetic fragility index and thermal parameters. In addition, the mechanical properties for the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ glassy alloy are presented.

2. Theoretical calculations and experimental procedure

2.1 Theoretical chemical compositions calculations

Chemical compositions of the Zr-Co-Al-Ag system were calculated using the topological model of densely packed clusters⁷⁻⁹. First, the calculations of atomic radii ratios, $R = r_i/r_\Omega$, between the solute atoms, r_i ($i = \alpha, \beta$ and γ) and solvent atoms, r_Ω , were carried out. Depending on the R value, the number of coordination, N^T , was calculated using equations (3-5)⁷.

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

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

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

For the quaternary system, it was considered that each atomic specie was accommodated in its corresponding place of the fcc cell clusters. Therefore, the number of solvent atoms, N_Ω , was calculated as follows⁹:

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

where, N_α is the number of coordination calculated with equation (4).

The chemical composition was obtained with the total number of atoms resulting from the sum of $N_\Omega + 1\alpha + 1\beta + 2\gamma$, because in the fcc packing, there is 1 β site and 2 γ sites for each α site⁸. The α and β concentrations are the same

and it is possible to obtain various chemical compositions considering different positions of the solute atoms in the cluster cell.

2.2. Efficiency packing calculations

In order to determine the cell cluster volume, V_{cell} , for each calculated composition, equations (7-9) were used⁹. The $d_{<100>}$, $d_{<110>}$ y $d_{<111>}$ distances were compared and the distance of greater magnitude, Λ_o , was used to calculate the cell cluster volume, Λ_o^3 .

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

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

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

where, R_α , R_β y R_γ are atomic radii ratios of r_i/r_Ω , $i = \alpha, \beta$ and γ .

The packaging efficiency value, EP, is directly proportional to the glass forming ability. EP is calculated as follows:

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

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

2.3. Fragility index calculation

The fragility index for the calculated composition was obtained with equation (2). The values of bulk modulus, K (GPa) and shear modulus, G , (GPa) were determined with the "rule of mixtures"¹⁴ and finally, the calculated compositions were classified according to the resulted m value obtained from the equation (2).

2.4. Experimental procedure

Alloy ingots with nominal composition of $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{12.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12$ and 14 at %) were prepared from elemental metals of pure Zr, Co, Al, Ag (purity > 99.8) by arc – melting, under a Ti gettered Ar atmosphere. The ingots were remelted five times to ensure chemical homogeneity. The alloy compositions represent the nominal values since the weight losses in melting were negligible (<0.1 %). Conical alloy ingots of length 30 mm, minimum diameter of 1 mm and maximum diameter of 8 mm, were produced by copper mould suction-casting within the argon arc furnace. Similarly, ingots of 2 mm in diameter and 37 mm length were produced. The conical

ingots were cut crosswise in 2 - 3 mm of diameter and verified by X-ray diffractometry by means of a Siemens D5000 diffractometer using Cu K α radiation to determine the critical glassy diameter, D_c . Cylindrical samples were used for compression test, being performed at a strain rate of 0.016 s^{-1} , using a Zwick Roell testing machine at room temperature. Scanning electron microscopy (SEM) JEOL JMS 600 equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer EDX was used for elemental mapping (chemical homogeneity) and microstructural analysis; thermal behaviour was investigated by using a differential scanning calorimeter TA instruments SDT-Q600 in a flow of argon atmosphere at a heating rate of 0.67 K s^{-1} .

3. Results and discussion

3.1. Glass formation

Figure 1 Shows the conical and cylindrical ingots obtained by the suction casting technique. The suction casting technique is normally used in order to obtain a glassy phase and has been used by other scientists^{15, 16}. The ingots showed metallic luster, which indicates that the preparation process did prevent the oxidation of the alloys. The $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ cylindrical bar was useful for mechanical testing and the conical ingots were useful for determining the critical glassy diameter.

Figure 2 displays the X ray diffraction patterns of alloys with 3 mm section. The patterns of XRD shows the presence of sharp peaks in $2\theta \sim 30^\circ - 50^\circ$, which indicates that the alloys analysed have a partly crystalline structure.

Figure 3 shows the XRD patterns of cast alloys with 2 mm cross-section. The $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloy shows a diffuse diffraction pattern localized between $2\theta \sim 35^\circ - 50^\circ$ without a detectable sharp Bragg peak. Therefore, this alloy can be considered as BMG with a critical diameter, D_c , of 2 mm. These showed that the substitution of Al for Ag increased the glass formation for a silver content of 12 at %. However, the rest of the alloys had partly crystalline structure.

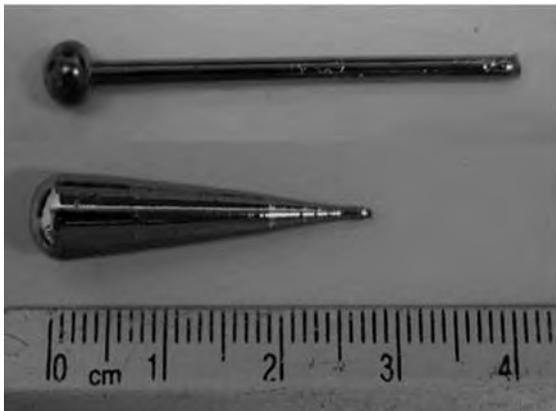


Figure 1: Conical and cylindrical ingots obtained for suction casting.

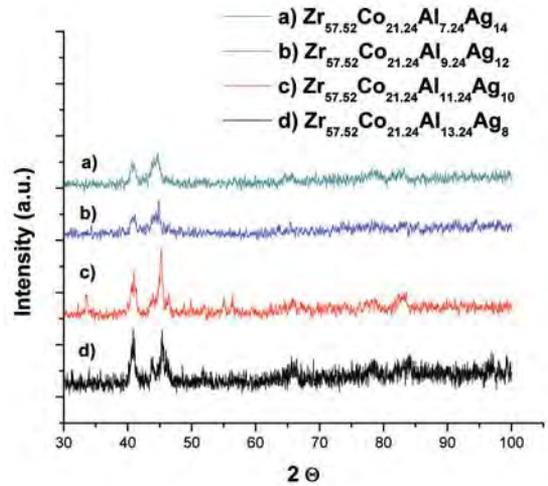


Figure 2: XRD patterns for Zr-Co-Al-Ag alloys of 3 mm cross-section.

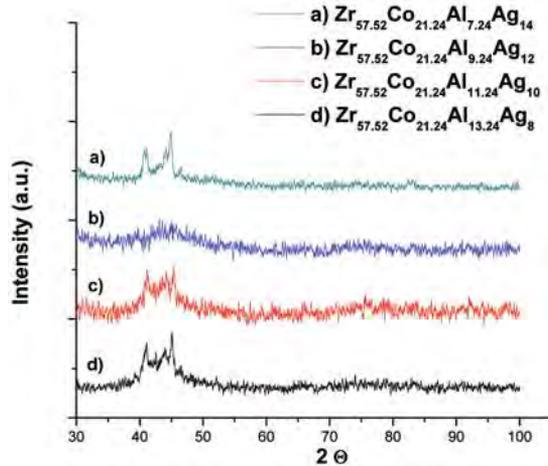


Figure 3: XRD patterns for Zr-Co-Al-Ag alloys of 2 mm cross-section.

Figure 4 shows an elemental EDS mapping taken from the scanning electron microscope. The EDX analysis indicates the chemical homogeneity in the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ lower zone ingot (2 mm diameter). From this figure, it is evident that no atomic segregation was found, the mapping shows a homogeneous atomic distribution in the as cast bulk metallic glass sample.

Table 1 shows the packing efficiency values, PE, for the calculated compositions with the topologic model reported in references 7-9. The different compositions resulted in the position interchange of the solute atoms of the cell clusters. Table 1, also includes the estimated values corresponding to the fragility index. The $Zr_{57.52}Al_{10.62}Ag_{10.62}Co_{21.24}$ calculated composition showed the highest PE value (45.35%) and a fragility index close to 16. Thus, $Zr_{57.52}Al_{10.62}Ag_{10.62}Co_{21.24}$ alloy can be classified into the category of strong liquids, according to Angell's classification^{10, 11}.

The $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$ and $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Co_{10.62}Al_{21.24}$ calculated compositions have the same fragility index

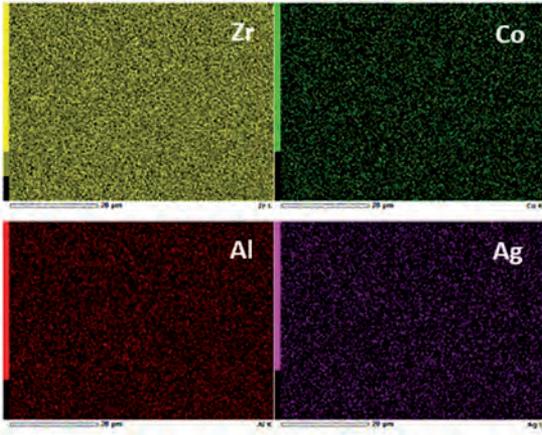


Figure 4: EDX Mapping of $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ BMG in 2 mm cross-section.

Table 1: Compositions, packaging efficiency and fragility index in Zr-Co-Al-Ag system

Chemical composition	Efficiency Packing EP %	Fragility index m
$Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$	45.37	40.1
$Zr_{57.19}Al_{10.70}Ag_{10.70}Co_{21.41}$	44.96	41.1
$Zr_{57.52}Ag_{10.62}Co_{10.62}Al_{21.24}$	43.37	40.1
$Zr_{57.19}Al_{10.70}Co_{10.70}Ag_{21.41}$	42.86	41.6
$Zr_{52.38}Co_{11.91}Ag_{11.91}Al_{23.81}$	37.9	41.1
$Zr_{52.38}Co_{11.91}Al_{11.91}Ag_{23.81}$	37.8	41.6

value (40.1). However, for the $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$ the EP value was higher (45.37 EP %). This indicates that the $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$ could have a higher GFA. On other hand, the $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$ and $Zr_{57.19}Al_{10.70}Ag_{10.70}Co_{21.41}$ calculated compositions are practically the same, but $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$ had slightly higher GFA, according to the EP % and m parameters.

The fragility index for $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (50), $Zr_{35}Ti_{30}Cu_{8.25}Be_{26.75}$ (60) and $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ (44) glasses was higher than $Zr-Ag-Al-Co$ (40.1) calculated compositions. This indicates that the investigated compositions have higher GFA. The values of m normally range from 20 to 70 for the BMGs¹⁴.

The $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$ calculated composition is closed to $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ experimentally obtained. In addition, the similarity in concentration of Zr and Co between the $Zr_{57.52}Ag_{10.62}Al_{10.62}Co_{21.24}$ calculated composition respect to $Zr_{56}Al_{16}Co_{28}$ reported ternary system with a near-eutectic composition is significant³.

Figure 5a shows the thermal analysis of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ glassy alloy composition. This indicates the transformation temperatures, such as glass transition temperature, T_g , crystallization temperature, T_x , melting temperature, T_m and liquidus temperature, T_l . The

crystallization peaks, P_1 and P_2 are clearly displayed. The first crystallization peak is evident in the derivative curve of heat flow, as shown in Figure 5b.

Table 2 shows the values of transformation temperatures and the GFA parameters. The ΔT_x and D_c values in $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ are 41 K and 2 mm, respectively. It has lower GFA regarding to reported glasses in the same system, such as $Zr_{53}Co_{23.5-x}Al_{23.5}Ag_x$ ($x = 0, 1, 3, 5, 7, 9$) family alloys, whose values are between $\Delta T_x = 52-69$ K and $D_c = 3-10$ mm³. However, the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ GFA is very similar to $Zr_{67}Co_{18}Al_7Pd_5Nb_3$ BMG with $\Delta T_x = 37$ K¹⁷.

Figure 6 shows the microstructural evolution depending on the conical diameter ingot of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloys. It is also possible to observe qualitatively the suppression of crystalline phases with decreasing longitudinal section due to increase in the cooling rate. The advantage of casting in a conical shaped mould is that the cooling rate varies for top bottom, i.e. the cooling rate is much faster at thinner sections that thicker ones, therefore, the study of the critical glassy diameter is more precise. According to Figueroa, the cooling rate for glass formation in sections of 2 mm is between 770 - 885 ks⁻¹, for an Al-Cu alloys, obtained by means of measuring the secondary dendrite arm spacing (γ_2)¹⁵. It is important to notice that although the alloys investigated in this work are different, the cooling rate reported for the Al based alloy could give a good approximation of the actual system. In other words, the cooling rate is a function of both the alloy composition and casting parameters used; therefore, these rates give only an indication of the cooling rate attainable when casting BMG's.

3.2 Mechanical properties

Figure 7 shows a compression stress-strain curve of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ bulk metallic glass. The yield stress is similar to those reported for Zr-based glassy alloys (1.58 GPa)¹. The compressive modulus and the elastic deformation values were 76.4 GPa and 2 %, respectively.

The Young's modulus (80.2 GPa) was calculated by the "rule of mixtures"¹⁴, which is closed to the experimental value (76.4 GPa). Both, the yield stress, σ_y , and the Young's modulus values were quite similar to those reported for Zr-based multicomponent glassy alloys¹⁴: $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$ (1.4, 80), $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ (1.8, 96), $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (1.7, 97) -values given in GPa-.

4. Conclusions

It was possible to obtain the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ alloy with glassy structure with the substitution of Al for Ag in $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{21.24-x}Ag_x$ ($x = 8, 10, 12, \text{ and } 14$ at. %) family alloy. The critical glassy diameter for the vitrified alloy was

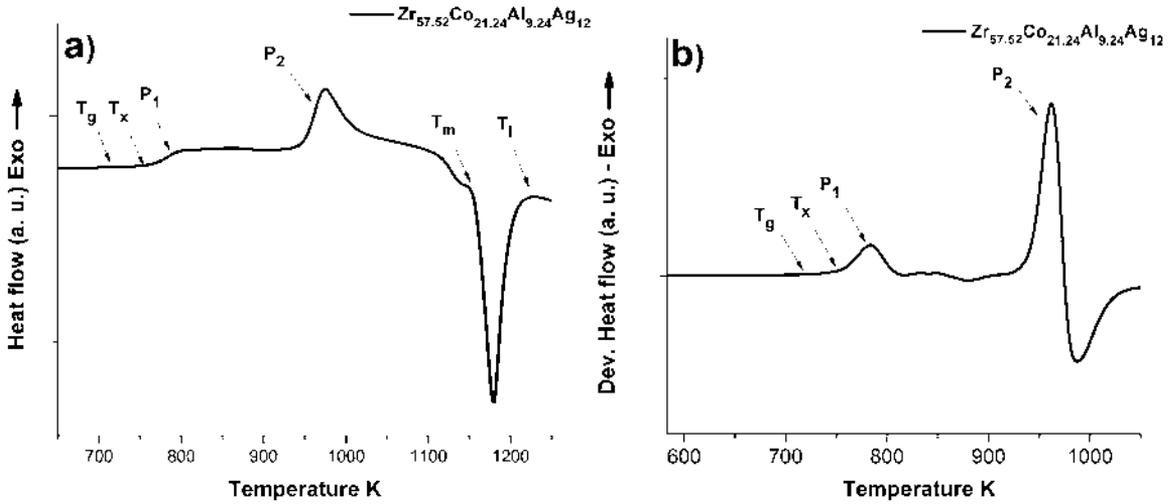


Figure 5: Thermal analysis of Zr-Co-Al-Ag BMG, with a $D_c = 2$ mm, at heating rate of 0.67 K s^{-1} .

Table 2: Transformation temperatures and GFA parameters of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ BMG, with a $D_c = 2$ mm.

Transformation temperatures				GFA parameters	
T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	ΔT_x (K)	D_c (mm)
710	751	1146	1197	41	2

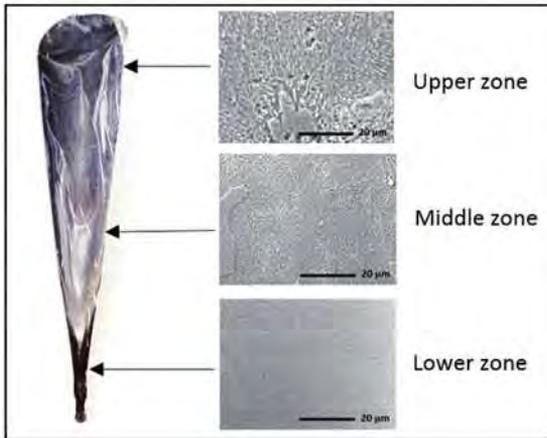


Figure 6: Conical ingot microstructures observed by scanning electron microscopy of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ BMG.

found to be 2 mm and $\Delta T_x = 41$ K. The criterion of compact packing model was useful to determine the chemical composition range in order to obtain a BMG. The $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{10.62}Ag_{10.62}$ composition, theoretically calculated with this model presented a high packing efficiency, which can be found between the experimentally obtained partly crystalline $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{11.24}Ag_{10}$ alloy and the fully $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ vitreous alloy. In this work, the usage of the compact packing criterion and fragility index resulted rather useful in designing the chemical composition for obtaining a bulk metallic glass.

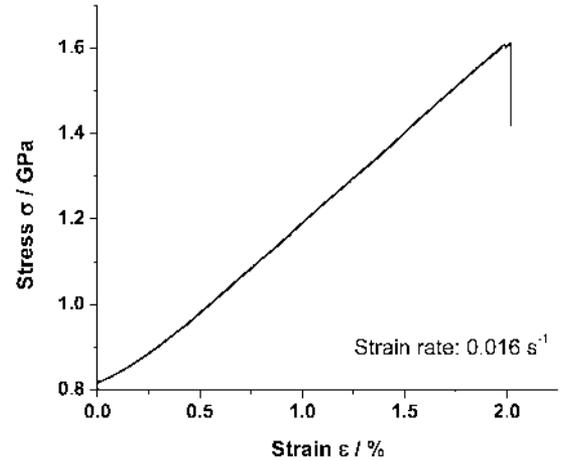


Figure 7: Stress-strain curve of the $Zr_{57.52}Co_{21.24}Al_{9.24}Ag_{12}$ bulk metallic glass ($D_c = 2$ mm).

5. Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support from SEP CONACYT through the 178289 grant. C. Soto thanks CONACYT for the 232312 scholarship grant. A. Tejada-Cruz, C. Flores, A. Lopez V. and O. Novelo are also acknowledged for their technical support.

6. References

- Suryanarayana C, Inoue A. *Bulk metallic glasses*. Boca Ratón: CRC Press Taylor & Francis Group; 2012.
- Hua N, Huang L, Wang J, Cao Y, He W, Pang S, et al. Corrosion behavior and *in vitro* biocompatibility of Zr-Al-Co-Ag bulk metallic glasses: An experimental case study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012;358(12-13):1599-1604.

3. Zhang C, Li N, Pan J, Guo SF, Zhang M, Liu L. Enhancement of glass-forming ability and bio-corrosion resistance of Zr–Co–Al bulk metallic glasses by the addition of Ag. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;504(Supp 1):S163-S167.
4. Inoue A. High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview). *Materials Transactions*. 1995;36(7):866-875.
5. Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary Physics*. 1969;10(5):473-488.
6. Kim JH, Park JS, Lim HK, Kim WT, Kim DH. Heating and cooling rate dependence of the parameters representing the glass forming ability in bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005; 351(16-17):1433-1440.
7. Miracle DB, Sanders WS, Senkov ON. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. *Philosophical Magazine*. 2003;83(20):2409-2428.
8. Miracle DB. The efficient cluster packing model – An atomic structural model for metallic glasses. *Acta Materialia*. 2006;54(16):4317-4336.
9. Miracle DB. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*. 2004;3:697-702.
10. Angell CA. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*. 1995; 267(5206): 1924-1935.
11. Böhmer R, Ngai KL, Angell CA, Plazek DJ. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*. 1993; 99(5): 4201-4209. <http://dx.doi.org/10.1063/1.466117>
12. Park ES, Na JH, Kim DH. Correlation between fragility and glass-forming ability/plasticity in metallic glass forming alloys. *Applied Physics Letters*. 2007;91:031907.
13. Borja Soto CE, Figueroa Vargas IA, Fonseca Velázquez JR, Lara Rodríguez GA, Verduzco Martínez JA. Composition, elastic property and packing efficiency predictions for bulk metallic glasses in binary, ternary and quaternary systems. *Materials Research*. 2016;19(2):285-294. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0537>.
14. Wang WH. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*. 2012; 57 487-656.
15. Figueroa IA, Carroll PA, Davies HA, Jones H, Todd I. Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting. In: *Proceedings of the Fifth Decennial International Conference on Solidification Processing*; 2007 July 23-25; Sheffield, UK. p. 479-482.
16. Liu GR. A step-by-step method of rule-of-mixture of fiber- and particle-reinforced composite materials. *Composite Structures*. 1997;40(3-4):313-322.
17. Zhu S, Guoqiang X, Qin F, Wang X, Inoue A. Ni- and Be-free Zr-based bulk metallic glasses with high glass-forming ability and unusual plasticity. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012;13:166-173.

Transactions of Nonferrous Metals Society of China

Decision Letter (TNMSC-2017-0430)

From: hyb_csu@163.com
 To: iafigueroa@unam.mx
 CC:

Subject: Transactions of Nonferrous Metals Society of China - Decision on Manuscript ID TNMSC-2017-0430

Body: 31-Jul-2017

Dear Dr. Figueroa:

Manuscript ID TNMSC-2017-0430 entitled "Glass Formation, Thermal and Mechanical Properties of some ZrCuAlNi bulk metallic glasses" which you submitted to the Transactions of Nonferrous Metals Society of China, has been reviewed. The comments of the reviewer(s) are included at the bottom of this letter.

The reviewer(s) have recommended publication, but also suggest some revisions to your manuscript. Therefore, I invite you to respond to the reviewer(s)' comments and revise your manuscript.

To revise your manuscript, log into <https://mc03.manuscriptcentral.com/tnmisc> and enter your Author Center, where you will find your manuscript title listed under "Manuscripts with Decisions." Under "Actions," click on "Create a Revision." Your manuscript number has been appended to denote a revision.

You may also click the below link to start the revision process (or continue the process if you have already started your revision) for your manuscript. If you use the below link you will not be required to login to ScholarOne Manuscripts.

*** PLEASE NOTE: This is a two-step process. After clicking on the link, you will be directed to a webpage to confirm. ***

https://mc03.manuscriptcentral.com/tnmisc?URL_MASK=27975e6c4ecb454cb5adcba9d9447fc2

You will be unable to make your revisions on the originally submitted version of the manuscript. Instead, revise your manuscript using a word processing program and save it on your computer. Please also highlight the changes to your manuscript within the document by using the track changes mode in MS Word or by using bold or colored text.

Once the revised manuscript is prepared, you can upload it and submit it through your Author Center.

When submitting your revised manuscript, you will be able to respond to the comments made by the reviewer(s) in the space provided. You can use this space to document any changes you make to the original manuscript. In order to expedite the processing of the revised manuscript, please be as specific as possible in your response to the reviewer(s).

IMPORTANT: Your original files are available to you when you upload your revised manuscript. Please delete any redundant files before completing the submission.

Because we are trying to facilitate timely publication of manuscripts submitted to the Transactions of Nonferrous Metals Society of China, your revised manuscript should be uploaded as soon as possible. If it is not possible for you to submit your revision in a reasonable amount of time, we may have to consider your paper as a new submission.

Once again, thank you for submitting your manuscript to the Transactions of Nonferrous Metals Society of China and I look forward to receiving your revision.

Sincerely,
 Dr. Yunbin HE
 Editor, Transactions of Nonferrous Metals Society of China
 hyb_csu@163.com

Reviewer(s)' Comments to Author:

Reviewer: 1

Comments to the Author

The aim of this paper is to verify the validity of the atomic dense packing model in finding the optimal glass-forming composition of Zr-Cu-Al-Ni. The authors clearly interpreted how the compositions were determined and presented essential experimental results. However, the paper must be significantly improved before publication. Several points to be considered during revision are as follow:

- (1) It should be unambiguously described how large composition range was considered in theoretically predicting the optimal glass-forming composition.
- (2) Why same compositions are listed in table 1 while different packing efficiency and fragility index were given to them?
- (3) There have been many investigations involved in Zr-Cu-Al-Ni metallic glasses. The authors should make comparison between theirs and others.
- (4) Typing errors should be corrected and English grammar should be improved.

Editor's comments:

1. A concise and factual abstract is required. It should contain the objective, methods, results and conclusions, with emphasis on the results and conclusions.
2. Make sure you use uniform letter and size of your original artworks.
3. The style of the references should be arranged according to the following examples.

[1] GAO Hai-yan, HE Yue-hui, ZOU Jin, XU Nan-ping, LIU C T. Tortuosity factor for porous FeAl intermetallics fabricated by reactive synthesis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 2179-2183. (Journal publication)

[2] UMPHREYS F J, HATHERLY M. Recrystallization and related annealing phenomena [M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. (Book)

[3] DEBERITZ J, BELE K K, SCHADE K. Method of separating NaCl from a LiCl solution: WIPO Patent, 1998019966 [P]. 1998-05-15. (Patent)

[4] WASSON A J, FUCHS G E. The effect of carbide morphologies on elevated tensile and fatigue behavior of a modified single crystal Ni-base superalloy [C]//Editors. Proc Superalloys 2008. Warrendale, PA: TMS, 2008: 489-497. (Proceedings or a chapter in an edited book)

For web references, the full URL and article title should be given and the date when the reference was last accessed. Any further information, if known (DOI, author names, dates, reference to a source publication, etc.), should also be given.

Date Sent: 31-Jul-2017

 Close Window

