



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES AMORFAS Cu-Zr-Al

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO E INGENIERO CIVIL EN MATERIALES

WILSON RODRIGO CARRASCO VALENZUELA

PROFESOR GUÍA:

ALEJANDRO ZÚÑIGA PAEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

EDUARDO DONOSO CATALÁN

AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE

MAYO 2009

RESUMEN EJECUTIVO

POR: WILSON CARRASCO V.

FECHA: 04 DE MAYO DE 2009

PROF. GUÍA: SR. ALEJANDRO ZÚÑIGA P.

“CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES AMORFAS Cu-Zr-Al”

El estudio de las aleaciones amorfas ha cobrado importancia en la actualidad debido a las singulares propiedades físicas y mecánicas que éstas presentan, como una alta resistencia a la corrosión y buena resistencia mecánica. Recientes estudios efectuados a aleaciones metálicas amorfas de CuZr muestran que éstas poseen ductilidades superiores a otras aleaciones amorfas.

El mecanismo de deformación plástica en vidrios metálicos involucra la formación de bandas de corte, y la presencia de nanocristales juega un papel importante en dicho proceso. En el presente trabajo se estudió la cristalización y formación de nanocristales en las aleaciones amorfas Cu-Zr-Al con diferentes porcentajes de aluminio (0, 2.5, 5, 7.5 y 10 % en peso). Las aleaciones producidas mediante atomización en la Universidad de California sede Davis, fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), nanoindentación y Microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM).

Los polvos con las aleaciones para los análisis fueron divididos en 2 tipos: polvos sin recocer, tal como fueron recibidos desde UC Davis, y polvos recocidos, que son los polvos posterior al análisis DSC, en que éstos fueron calentados desde temperatura ambiente hasta 550°C.

A partir de los difractogramas de polvos sin tratamiento térmico, se observó el estado inicialmente vítreo de las aleaciones. Un nuevo análisis DRX a los polvos recocidos reveló la formación de estructuras cristalinas y la presencia del compuesto $Cu_{10}Zr_7$ en todas las aleaciones.

De las curvas calorimétricas se observó que las temperaturas de transición vítrea y de cristalización aumentan con el incremento del contenido de aluminio en la aleación. La aleación que presentó el mayor tramo de líquido subenfriado y, por lo tanto, una mayor estabilidad frente a la cristalización fue aquella con un 2.5 % de aluminio. Además esta aleación fue la que liberó una mayor energía entálpica durante la reacción de cristalización, siendo la con mejor habilidad para formar una estructura vítrea. Del análisis energético se obtuvo que la energía de activación para el comienzo de la cristalización aumenta con el contenido de aluminio.

Se observó que al aumentar el contenido de aluminio en las aleaciones amorfas, la dureza aumenta. Así es como las aleaciones con 5 y 10 % en peso de aluminio presentaron durezas elevadas: 520 y 608 [HV] respectivamente. Estos valores resultan ser muy superiores a los presentados por otras aleaciones metálicas de base cobre.

De las observaciones de HR-TEM, se pudo comprobar el estado predominantemente amorfo de los polvos sin recocer a escala atómica. Sin embargo, en estas aleaciones se encontró la presencia de pequeños nanocristales de unos 5 [nm] insertos en la matriz amorfa. Los análisis de espectroscopía de rayos X confirmaron diferencias en la composición química de las zonas amorfas y las zonas cristalinas, siendo estas últimas más ricas en cobre que las zonas amorfas.

Las observaciones de los polvos recocidos con 0 y 7.5 % de Al mostraron la desaparición de la estructura amorfa y la formación de cristales de $Cu_{10}Zr_7$ en ambas aleaciones, además de la posible formación del compuesto Al_3Zr_4 en la aleación con 7.5 % en peso de Al.

Agradecimientos

Quiero agradecer y dedicar este trabajo de título a mis padres Wilson y María Soledad, y a mis hermanas Janny y Cote, quienes me han acompañado y ayudado durante estos largos años de estudio. Gracias por su amor y por estar siempre preocupados por mi.

Agradecer a mi profesor guía Alejandro Zúñiga por su apoyo y constante ayuda durante el desarrollo de este trabajo, además de los gratos momentos que compartimos junto con mi compañero Ruben Fernández y que hicieron que realmente fuera un agrado desarrollar este trabajo. Muchas gracias por su ayuda a ambos .

A los Profesores de la comisión Don Eduardo Donoso y Don Aquiles Sepúlveda por su ayuda y buena disposición para aclarar mis dudas.

A José Núñez y Gloria Neculqueo de Ciencia de los Materiales, gracias por ayudarme siempre que lo necesité. A Andrés Ibañez por su buena disposición para aclarar mis dudas con los DRX. A Maricarmen y María Eugenia de Ing. Mecánica, gracias por su gentileza y simpatía conmigo.

A todos los muchachos del Team mecánico, con los que compartimos muy gratos momentos tanto de estudio como de diversión.

A mis amigos de Universidad Álvaro, JP ,Héctor, Julio Cesar, Damián, Seba Sanhueza y mi gran compañero de luchas, desventuras y sueños en Mecánica y Materiales, Rodrigo Bórquez.

A mis grandes amigos del Instituto Nacional, con los que compartí momentos inolvidables en la Universidad y que siempre tendrán un lugar especial en mi corazón.

A mis tías Marión, Jaqueline, Nancy, a mi tío Lucho, a mi Mamina que está en el cielo, muchas gracias por recibirme en su casa y aguantarme durante tantos años. Les estaré eternamente agradecido por su generosidad.

Finalmente quiero agradecer a Dios por darme fuerza en aquellos momentos difíciles del camino , y que estoy seguro que me seguirá acompañando en los nuevos desafíos que vienen por delante.

mis mas sinceros agradecimientos a ustedes...

Índice general

Índice de tablas	III
Índice de figuras	V
1. Introducción	1
1.1. Objetivo General	2
1.2. Objetivos Específicos	2
2. Antecedentes	3
2.1. Vidrios Metálicos	3
2.1.1. Vidrios Metálicos - Habilidad de Formar Una Estructura Vítreo	5
2.1.2. Comportamiento Mecánico de Metales Amorfos	6
2.2. Técnicas de Caracterización a Emplear	6
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX) [16]	6
2.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	7
2.2.3. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HR-TEM)	13
2.2.4. Equipo HR-TEM	14
2.2.5. Mediciones de Dureza mediante Nanoindentación	15
3. Metodología	18
3.1. Diseño de la Experiencia	18
3.2. Procedimiento Experimental	19
3.2.1. Distribución de Polvos para análisis	19
3.2.2. Obtención de Muestras	19
4. Resultados y Discusiones	25
4.1. Resultados de Difracción de Rayos X	25
4.1.1. Resultados de difracción de rayos X de Polvos sin tratamiento térmico	25
4.1.2. Resultados de difracción de rayos X de polvos luego de tratamiento térmico	26
4.2. Resultados de DSC	30
4.2.1. Método de Kissinger a aleaciones $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5$ y 10)	35
4.2.2. Análisis Cinético mediante modelo de Mehl Johnson Avrami	43
4.3. Resultados de Nanoindentación	49
4.4. Resultados de Microscopía electrónica de Transmisión	51

4.4.1.	Aleación Amorfa $Cu_{50}Zr_{50}$	51
4.4.2.	Aleación Amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$	55
4.4.3.	Aleación Amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	57
4.4.4.	Aleación Amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	61
4.4.5.	Aleación Amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	65
4.4.6.	Muestras Cristalizadas	67
5.	Conclusiones	74
	Bibliografía	77
A.	Diagrama de fases sistema binario Cu-Zr	I
B.	Ángulos de difracción de Compuestos identificados	III
C.	Distancia Interplanar de Compuestos identificados	X

Índice de tablas

4.1. Valores de T_g y T_x y ΔH obtenidos a partir de curvas calorimétricas a velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min	34
4.2. Valores energéticos para peak de cristalización de $Cu_{50}Zr_{50}$	36
4.3. Kissinger modificado para peak de cristalización $Cu_{50}Zr_{50}$	36
4.4. Energía de activación y k_0 para CuZr	37
4.5. Energía de activación mediante relación de Brown y Ashby	37
4.6. Valores energéticos para peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$	38
4.7. Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$	38
4.8. Energía de activación y k_0 para CuZr2.5Al	39
4.9. Valores energéticos para peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	39
4.10. Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	39
4.11. Energía de activación y k_0 para CuZr5Al	40
4.12. Valores energéticos para primer peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	40
4.13. Valores energéticos para segundo peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	41
4.14. Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	41
4.15. Energía de activación y k_0 para CuZr7.5Al	41
4.16. Valores energéticos para peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	42
4.17. Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	42
4.19. Tabla resumen de energías de activación	43

4.18. Energía de activación y k_0 para CuZr10Al	43
4.20. Análisis cinético de aleación CuZr para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min .	44
4.21. Análisis cinético de aleación CuZr2.5Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min	45
4.22. Análisis cinético de aleación CuZr5Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min	45
4.23. Análisis cinético de aleación CuZr7.5Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min	46
4.24. Análisis cinético de aleación CuZr10Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min	47
4.25. Parámetro de Avrami de aleaciones	48
4.26. Valores promedios de módulo de elasticidad y de dureza, en H, Hv y GPa para aleaciones 0, 5 y 10 % de Al	50

Índice de figuras

2.1. Esquemas de estructuras Cristalinas y Amorfas.	4
2.2. Esquema de funcionamiento y diagrama de un difractómetro.	6
2.3. Difracción de Rayos X : (a) Constructiva (b) Destructiva	7
2.4. Esquema del calorímetro	8
2.5. Partes de una curva calorimétrica.	9
2.6. Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).	14
2.7. Curva esquemática de carga - desplazamiento para un ensayo de nanoindentación instrumentada.	16
3.1. Distribución de polvos ternarios para su caracterización.	19
3.2. Equipo de pulido Dimpling Grinder model 200 Fischione.	21
3.3. Equipo de erosión por iones: Low Angle Ion Milling & Polishing Sistem, modelo 1010.	22
3.4. Equipo DSC Q20, TA Instruments.	23
3.5. Balanza de Precisión	23
4.1. Difractograma conjunto para Polvos de Aleaciones Cu-Zr-Al sin tratamiento térmico	26
4.2. Difractograma normalizado para Aleación CuZr posterior al calentamiento hasta 550 °C	27
4.3. Difractograma para Aleación CuZr-2.5Al posterior al calentamiento hasta 550 °C .	28
4.4. Difractograma para Aleación CuZr-5Al posterior al calentamiento hasta 550 °C . .	28

4.5. Difractograma para Aleación CuZr-7.5Al posterior al calentamiento hasta 550 °C .	29
4.6. Difractograma para Aleación CuZr-10Al posterior al calentamiento hasta 550 °C .	29
4.7. Curvas DSC para polvos $Cu_{50}Zr_{50}$	30
4.8. Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$	31
4.9. Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	31
4.10. Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	32
4.11. Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	32
4.12. Curvas DSC a 10 K/min de aleaciones $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$ (x = 0, 2.5, 5, 7.5 y 10) .	34
4.13. Variación en la temperatura de transición vítrea (T_g y de la temperatura de cristalización (T_x) en función del contenido de Al de la aleación amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$ (x = 0, 2.5, 5, 7.5 y 10)	35
4.14. Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr	36
4.15. Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr2.5Al	38
4.16. Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr5Al	40
4.17. Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr7.5Al	41
4.18. Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr10Al	42
4.19. Curva de MJA de aleación CuZr para $\phi = 10$ K/min	44
4.20. Curva de MJA de aleación CuZr2.5Al para $\phi = 10$ K/min	45
4.21. Curva de MJA de aleación CuZr5Al para $\phi = 10$ K/min	46
4.22. Curva de MJA de aleación CuZr7.5Al para $\phi = 10$ K/min	47
4.23. Curva de MJA de aleación CuZr10Al para $\phi = 10$ K/min	48
4.24. Curva carga vs desplazamiento indentador $Cu_{50}Zr_{50}$	49
4.25. Curva carga vs desplazamiento indentador $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	49
4.26. Curva carga vs desplazamiento indentador $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	49
4.27. Curvas de dureza de aleaciones $Cu_{50}Zr_{50}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$, considerando todas las mediciones efectuadas	50

4.28. Patrón de difracción de zona amorfa muestra $Cu_{50}Zr_{50}$	51
4.29. Patrón de difracción de zona oxidada muestra $Cu_{50}Zr_{50}$	51
4.30. Identificación de anillos de zona cristalina de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$	52
4.31. Imagen de campo claro zona oxidada	53
4.32. Imagen de campo oscuro zona oxidada	53
4.33. Imagen de campo oscuro zona oxidada, varios cristales, los cuales son principal- mente producto de la oxidación de la muestra	53
4.34. Imagen de alta resolución de zona amorfa	54
4.35. Imagen de alta resolución de nanocrystal de tamaño cercano 5 nm dentro de matriz amorfa	54
4.36. Analisis EDS de zona amorfa	54
4.37. Análisis EDS de partícula cristalina dentro de matriz amorfa	55
4.38. Patrón de difracción amorfo, con presencia de nanocristales (señalados en los círcu- los rojos)	56
4.39. Imagen de alta resolución de matriz amorfa	56
4.40. Imagen de campo oscuro, nanocristales difractando	56
4.41. Imagen de alta resolución de nanocrystal dentro de matriz amorfa	56
4.42. Análisis EDS general de para aleación amorfa	57
4.43. Patrón de difracción muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ zona amorfa	58
4.44. Patrón de difracción de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$, zona con presencia de cristales.	58
4.45. Análisis de anillos de difracción de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ amorfa	58
4.46. Imagen de campo claro, se observan los contrastes de pequeños cristales en el borde	59
4.47. Imagen de campo oscuro en que se aprecian a los cristales difractando	59
4.48. Imagen de Alta Resolución de nanocrystal dentro de matriz amorfa	59
4.49. Transformada de Fourier , zona de nanocrystal de figura 4.48	60
4.50. Antitransformada de Fourier. Se muestran las distancias entre planos de dirección (313) y (601) del cristal de $Cu_{10}Zr_7$	60

4.51. Análisis EDS de nanocristal	60
4.52. Análisis EDS de matriz amorfa	61
4.53. Patrón de difracción de muestra de polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ en un sector amorfo de la muestra (círculo 1). De igual forma se aprecian puntos que señalan la presencia de nanocristales dentro de la matriz (círculo 2).	62
4.54. Patrón de difracción de muestra de polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ tomado en un sector de la muestra donde esta es de caracter cristalino.	62
4.55. Análisis de anillos de difracción de zona cristalina. Se identificaron anillos correspondientes a los compuestos $Cu_{10}Zr_7$, ZrO_2 y Al_2O_3	62
4.56. Imagen de campo claro de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$, zona donde se presentan cristales.	63
4.57. Imagen de campo oscuro de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$. Las zonas blancas que se aprecian representan cristales difractando	63
4.58. Imagen de alta resolución de zona amorfa de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	63
4.59. Imagen de alta resolución de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$. Los círculos demarcan algunas de las zonas de ordenamiento cristalino	63
4.60. Análisis EDS de zona amorfa	64
4.61. Análisis EDS de zona con presencia de cristales	64
4.62. Patrón de difracción de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$. Los anillos de difracción corresponden a los de un material completamente amorfo	65
4.63. Imagen de alta resolución de zona amorfa de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$. En la zona superior se aprecia la presencia de un pequeño nanocristal de tamaño aprox. 5 [nm]	66
4.64. Imagen de alta resolución de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$. Se aprecia un ordenamiento cristalino en el borde inferior	66
4.65. Imagen de alta resolución del cristal formado en el borde de la perforación generada por ion-milling	66
4.66. Análisis EDS de muestra de $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$ en zona amorfa	67
4.67. Patrón de difracción para muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ en estado cristalino. El patrón de difracción confirma la formación de policristales tras la cristalización	68

4.68. Análisis de anillos de difracción de patrón de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalina. Los anillos señalados corresponden al compuesto $Cu_{10}Zr_7$ (amarillo) y ZrO_2 (rojo)	68
4.69. Imagen de campo claro a 97000X de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalizada. Se observan zonas cuyos contrastes corresponden a cristales formados durante la cristalización .	69
4.70. Imagen de campo oscuro a 71000X en que se aprecian varios cristales difractando. El tamaño promedio de los cristales obtenido a partir de las imágenes es de 20 [nm]	69
4.71. Imagen de alta resolución de cristal en muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalizada	69
4.72. Antitransformada de Fourier de cristal mostrado en figura 4.71. La distancia interplanar de los planos de la figura es de 0.198 nm	69
4.73. Análisis EDS de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalizada	70
4.74. Patrón de difracción para muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ en estado cristalino. El patrón de difracción confirma una abundante presencia de cristales.	71
4.75. Análisis del patrón de difracción de la figura 4.74. Se identifican anillos correspondientes al compuesto $Cu_{10}Zr_7$ y otros anillos que corresponden posiblemente al compuesto Al_3Zr_4	71
4.76. Imagen de campo claro de algunos cristales observados en el patrón de difracción de figura 4.74	71
4.77. Imagen de campo oscuro de algunos cristales observados en el patrón de difracción de la figura 4.74.	71
4.78. Imagen de alta resolución de uno de los cristales formados durante la cristalización. La distancia entre planos fue estimada en 0.209 nm	72
4.79. Análisis EDS de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ cristalizada	72
A.1. Diagrama de fases del sistema Cu-Zr [32]	I
A.2. Data cristalográfica de sistema Cu-Zr	II

Capítulo 1

Introducción

Las aplicaciones de ingeniería en la actualidad requieren de nuevos materiales capaces de adaptarse a requerimientos cada vez más específicos. Es por ello que se han comenzado estudios de nuevas aleaciones como lo son las aleaciones metálicas amorfas.

El estudio de aleaciones metálicas amorfas ha atraído la atención de los investigadores en la última década debido a que éstas presentan propiedades físicas y mecánicas únicas, tales como una alta resistencia a la corrosión y una buena resistencia mecánica. Por otra parte, las aleaciones amorfas base-cobre, son de interés pues presentan una ductilidad superior a otras aleaciones metálicas amorfas. [2], [3]. [4].

La habilidad de una aleación de Cu-Zr para formar una estructura vítrea o GFA (del inglés “*glass forming ability*”), ha sido recientemente estudiada [2], [6], [7], [8] y se concluyó que el grado de amorfismo que puede alcanzar la aleación dependerá del contenido de Zr en la aleación. Con el fin de aumentar aún más el grado de amorfismo de una aleación base-cobre, se ha experimentado con la adición de variados elementos, formándose aleaciones del tipo ternarias como Cu-Zr-Al. En el caso de este tipo de aleaciones, estudios recientes muestran que agregar pequeñas cantidades de aluminio a la aleación de $Cu_{50}Zr_{50}$ provocan una mejora en la habilidad para formar una estructura amorfa [9].

El objetivo de este trabajo de título es caracterizar experimentalmente la cristalización de la aleación amorfa Cu-Zr-Al, la cual se encuentra en forma de polvo. Este material ha sido fabricado en la Universidad de California, sede Davis, Estados Unidos, mediante la técnica de atomización por gas.

Para estudiar la forma en que ocurre la cristalización y los efectos en la dureza con el aumento del contenido de aluminio, se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

- Nanoindentación
- Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HR-TEM)

El desarrollo del Trabajo de Título se enmarca dentro del Proyecto Fondecyt de Iniciación la Investigación (N° 11075008) “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Cu-based Amorphous Alloys”.

1.1. Objetivo General

Estudiar la cristalización de aleaciones Cu-Zr-Al amorfas en estado de polvos producidos mediante atomización por gas, con distinto porcentaje de Al, mediante diversas técnicas de caracterización.

1.2. Objetivos Específicos

1. Estudiar la influencia del Aluminio sobre la habilidad de formar una estructura vítrea (GFA).
2. Estudiar la estructura y fases presentes en las aleaciones amorfas, usando difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM).
3. Estudiar las transformaciones de fases (cristalización y transición vítrea) durante el calentamiento usando calorimetría diferencial de barrido (DSC).
4. Estudiar el fenómeno de cristalización mediante análisis energético y cinético a partir de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).
5. Estudiar la influencia del contenido de aluminio sobre la dureza de las aleaciones amorfas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Vidrios Metálicos

Los vidrios metálicos también conocidos como aleaciones metálicas amorfas, son materiales donde los átomos se encuentran aleatoriamente distribuidos, a diferencia de una aleación cristalina donde los átomos se encuentran ordenados periódicamente.

La solidificación de los metales líquidos o de aleaciones de bajo equilibrio termodinámico usualmente resulta en una red cristalina, con granos de variadas formas y tamaños. Sin embargo estos límites de granos son sectores débiles, en donde pueden manifestarse los fenómenos de fractura y corrosión. Así mismo, bajo cierto nivel de tensiones, los planos desalineados de átomos (dislocaciones) pueden deslizarse fácilmente, causando el movimiento de las dislocaciones. Esto explica porque los metales tienen un valor mucho más bajo de resistencia mecánica que su teórico máximo y, ya que la energía es traspasada a los átomos deslizados, la deformación es de tipo plástica y permanente. En contraste, los vidrios metálicos tienen una baja nucleación de cristales y una baja cinética de crecimiento, por lo que pueden ser enfriados por debajo del punto de fusión en donde la solidificación ocurrirá sin que ocurra cristalización [1].

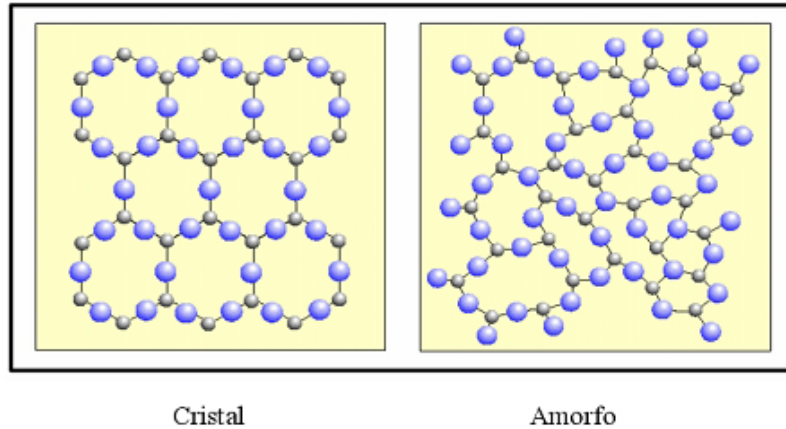


Figura 2.1: Esquemas de estructuras Cristalinas y Amorfias.

Las reglas empíricas para una baja cinética de cristalización incluyen:

- Aleación multicomponente de tres o más elementos tales que con el aumento de la complejidad y del tamaño de la celda unidad de cristal, se reduzca la ventaja energética de formar una estructura ordenada de largo rango de periodicidad
- Radios atómicos dispares entre los elementos, ya que se ha observado que un $\Delta r/r$ mayor que un 12 % conduce a una mayor densidad de empaquetamiento y a un menor volumen libre en el estado líquido en comparación con las metales fundidos, y requiere un mayor incremento de volumen para la cristalización.
- Calor negativo de la mezcla entre los elementos principales incrementa la barrera energética en la interfase líquido/sólido y reduce la difusión atómica (Incrementando el equilibrio de la viscosidad de la fase fundida en tres órdenes de magnitud por sobre las aleaciones binarias); Esto retarda el reordenamiento local atómico y la tasa de nucleación de cristales, extendiendo el rango de temperatura de la región de líquido subenfriado.
- Composición de la aleación cercana a la eutéctica, ya que así se forma un líquido estable a bajas temperaturas.

Basándose en estas reglas, se han desarrollado técnicas para la formación de metales amorfos que forman una estructura vítrea a tasas de enfriamientos tan bajas como $1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ a $100^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Debido a su estructura amorfa, estos materiales pueden llegar a ser hasta dos veces más resistentes que un acero, tienen una mayor resistencia a la corrosión, resultan ser más duros que un cerámico y tienen incluso una mayor elasticidad. Recientemente, se han producido aleaciones amorfas base-cobre, lo que abre nuevas oportunidades para el desarrollo de aleaciones de tipo estructurales.

Algunas técnicas de procesamiento se encuentran disponibles para la producción de vidrios metálicos, tales como la molienda/aleado mecánico, y la fundición. Esta última da origen a lo que

se conoce como un BMG (*Bulk metallic glasses*, Vidrio Metálico Macizo) que son pequeñas piezas de metal amorfo lo suficientemente grandes como para ser consideradas como una partícula macro y no una micro partícula. Los BMG son extremadamente atractivos desde el punto de vista de materiales estructurales debido a la posibilidad de manufacturar algunos componentes en el rango de los milímetros. La desventaja de los BMG formados a partir de amorfos base-cobre es que la pieza de material de mayor tamaño que puede obtenerse es del orden de 10 [mm], lo que limita enormemente su aplicabilidad a componentes estructurales de mayor tamaño.

2.1.1. Vidrios Metálicos - Habilidad de Formar Una Estructura Vítreo

Entre la familia de vidrios metálicos se encuentran las aleaciones en base a Zr, Fe, Ni, Pd y Mg. Recientemente se han logrado producir aleaciones amorfas en base a cobre lo que abre nuevas oportunidades para el desarrollo de aleaciones para uso en materiales estructurales. Los vidrios metálicos en base cobre resultan ser atractivos ya que estos tienen una resistencia superior, además de otras propiedades físicas tales como una buena conductividad térmica. Los siguientes factores se utilizan como parámetros para medir la habilidad de formar una estructura vítrea en una aleación amorfa:

- El tramo de líquido subenfriado: $\Delta T = T_x - T_g$.
- La temperatura reducida de transición vítrea: $T_{rg} = T_g/T_l$.

T_g es la temperatura de transición vítrea, T_x es la temperatura de cristalización y T_l es la temperatura de liquidus de la aleación. Estos parámetros son indicadores de una mayor fase estable líquida, la que promueve la formación de un vidrio metálico estable.

La habilidad de una aleación de Cu- Zr para formar una estructura vítrea ha sido bastante estudiada [2], [6], [7], [8]. Se comprobó que ésta depende directamente del contenido de Zr presente en la aleación, siendo la aleación binaria $Cu_{64}Zr_{36}$ la con mayor habilidad en formar una estructura vítrea dentro de la serie Cu_xZr_{100-x} con un espesor obtenido de 2 mm. No se encontró evidencia de cristales en la condición de material fundido. El límite de fluencia de la aleación $Cu_{64}Zr_{36}$ fue cercano a los 2000 MPa, mientras que la deformación a la fractura (principalmente elástica) fue del 2.2 %.

Con el fin de incrementar la habilidad de formar una estructura vítrea (GFA) para las aleaciones de Cu-Zr, se han logrado algunos avances, tales como la adición de un tercer elemento para formar una aleación amorfa ternaria. Es así como para la adición de Al a la aleación binaria de Cu-Zr [9], se encontró que la aleación ternaria que presentaba una mejor GFA era $(Cu_{50}Zr_{50})_{92}Al_8$, en tanto que pequeñas adiciones de Al a la aleación $Cu_{50}Zr_{50}$ incrementaban su GFA debido a que suprime la formación de la fase metaestable $Cu_{51}Zr_{14}$ durante el enfriamiento. Esto se debe a que los tamaños de átomos distribuidos uniformemente y el elevado calor negativo de fusión entre el Al y el Zr son mucho mayores que entre el Cu y el Zr. Lo anterior favorece la reacción entre el Al y el Zr reduciendo considerablemente la formación de la fase $Cu_{51}Zr_{14}$.

2.1.2. Comportamiento Mecánico de Metales Amorfos

Se ha demostrado que el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos es radicalmente distinto al de los materiales cristalinos. En general, éstos exhiben valores de resistencia más elevados que aquellos de materiales cristalinos, pero una ductilidad más limitada, especialmente a temperatura ambiente [2]

2.2. Técnicas de Caracterización a Emplear

En esta sección se presenta un resumen de conceptos y teorías que permiten comprender los mecanismos y fenómenos involucrados en el desarrollo del estudio realizado.

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX) [16]

La técnica de Difracción de Rayos X o DRX es un método utilizado principalmente para detectar la presencia de distintas fases cristalinas presentes en una muestra y otros rasgos microestructurales. La técnica consiste en bombardear la muestra a estudiar con un haz de rayos X de longitud de onda λ , variando el ángulo de incidencia de los rayos en la muestra, θ . Un esquema del funcionamiento de un difractómetro de método de polvos es presentado en la figura 2.2

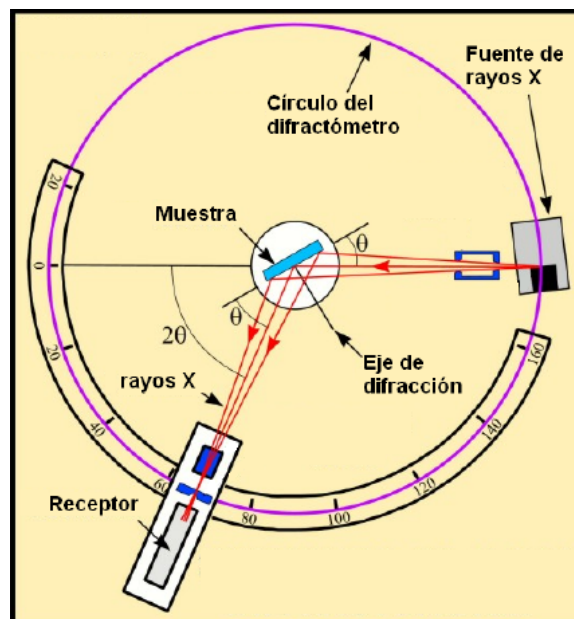


Figura 2.2: Esquema de funcionamiento y diagrama de un difractómetro.

El principio básico de funcionamiento de esta técnica consiste en que los rayos X son difracta-

dos de manera constructiva por la estructura de la muestra si es que se cumple la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

donde

- n es un entero
- λ es la longitud de onda
- d es la distancia interplanar de la estructura de la muestra.
- θ es el ángulo de incidencia de los rayos X

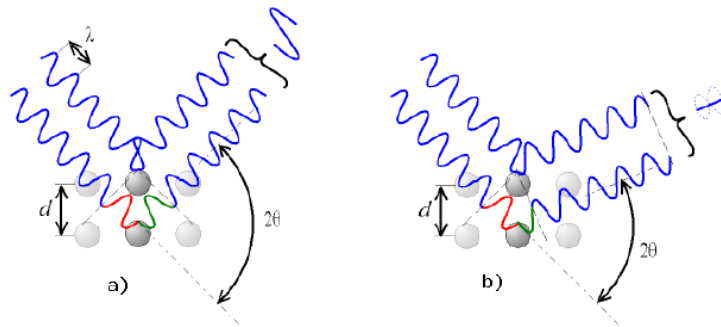


Figura 2.3: Difracción de Rayos X : (a) Constructiva (b) Destructiva

Los rayos difractados interfieren constructivamente (como se aprecia en la figura 2.3 a), y el receptor del difractómetro capta un peak energético. El conjunto de estos peak es conocido como diagrama de difracción, y es único para cada estructura cristalina. De esta forma, por comparación con diagramas tabulados se puede determinar las fases cristalinas presentes en la muestra.

Un corrimiento del centro de los peaks en el ángulo θ indica que las distancias interplanares d se han modificado. El ancho de los peaks provee la mayoría de la información acerca de la estructura de defectos de la muestra, ya que se ve afectado tanto por el tamaño de cristalita promedio L , como por la microdeformación de las distancias interplanares, $e \approx \Delta d/\bar{d}$ [20].

2.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría diferencial de Barrido es una técnica que permite analizar la evolución termodinámica de una muestra de cierto material en función del tiempo o de la temperatura [10]. Esta evolución termodinámica puede deberse a transformaciones físicas y/o químicas en la muestra estudiada.

Calorímetro

El análisis de DSC se realiza con un calorímetro, el cual requiere, además de la muestra a analizar, una muestra que sirva de patrón al análisis.

El calorímetro que se utilizará en el presente estudio es un calorímetro que basa su funcionamiento en la medición del flujo de calor que es aportado a la muestra analizada. Este flujo de calor es variable, y es aportado por el calorímetro para lograr que la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y la muestra patrón sea nula, mientras la temperatura de la celda donde se encuentran las muestras es aumentada linealmente.

La medición del flujo de calor es casi directa, pues es proporcional a la potencia que el calorímetro consume. La diferencia de temperaturas entre las muestras es medida con dos termocuplas. Un esquema básico del montaje del calorímetro es presentado en la figura 2.4

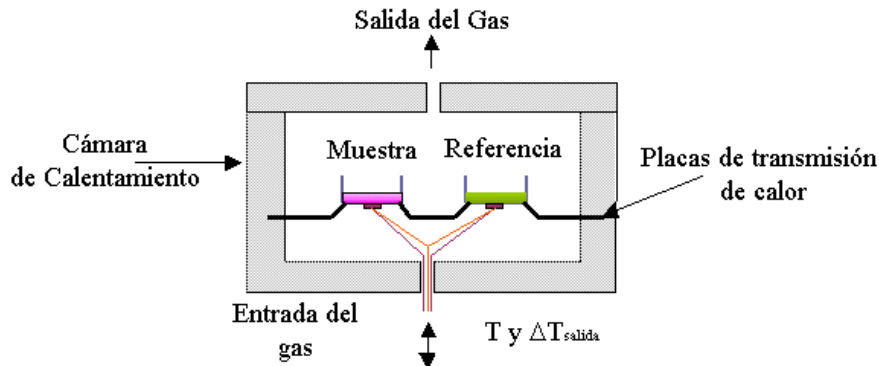


Figura 2.4: Esquema del calorímetro

Debido a que para realizar el análisis es necesario aumentar la temperatura de la muestra, es esperable que esta sufra un proceso oxidativo que altera los resultados. Para evitar este fenómeno suele utilizarse flujos de gases libres de oxígeno, tales como nitrógeno y argón [11] [12] [13], que forman una atmósfera protectora en torno a la muestra.

Como resultado del análisis DSC se obtiene un gráfico de potencia por unidad de masa (flujo de calor entregado a la muestra de masa conocida) en función de la temperatura, llamado Curva de DSC.

Curva DSC

La curva obtenida luego del DSC es llamada traza calorimétrica. Esta curva permite entre otras cosas, calcular la entalpía propia de una reacción, la que está determinada por el área bajo la curva del gráfico ΔC_p vs T . Es por esto que el método de DSC es un método cuantitativo. Otros resultados que pueden obtenerse de una curva calorimétrica son [10].

- Identificación del comportamiento de las distintas fases en función de la temperatura.
- Determinación del diagrama de fases.
- Determinación del grado de cristalinidad.
- Determinación de temperatura de transición vítrea.

Algunas de las características de la curva calorimétrica son:

- **Línea Base:** Es la curva obtenida con el instrumento sin muestras. Puede ser realizada con o sin el canastillo porta muestra, o con el mismo tipo de muestra en ambos canastillos. Para transformaciones irreversibles esta línea base puede ser obtenida repitiendo la medición calorimétrica sobre una muestra, ya que es de esperar que tras el primer análisis esta haya experimentado todos los cambios termodinámicos.
- **Peak:** Aparece cuando el estado estacionario es interrumpido por una producción o un consumo de calor en la muestra. Los peaks endotérmicos son graficados hacia abajo y los exotérmicos son graficados hacia arriba.

En la figura 2.5 se aprecia un típico peak calorimétrico, donde ϕ_m corresponde a la potencia entregada, T_p la temperatura máxima del peak y T_i y T_f las temperaturas de comienzo y fin de la transformación.

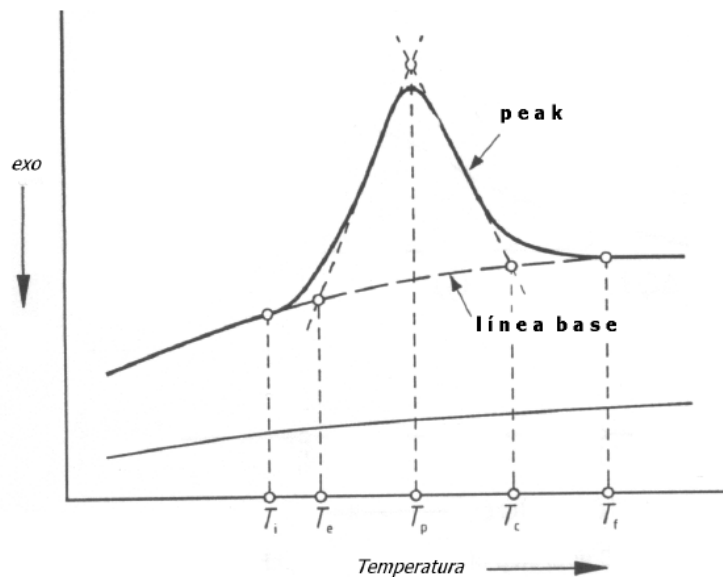


Figura 2.5: Partes de una curva calorimétrica.

Análisis de Curvas Calorimétricas

Las trazas calorimétricas entregadas por el equipo mediante análisis DSC pueden presentar variadas formas caracterizadas por la presencia de peaks, los que denotan la ocurrencia de reacciones asociadas a transformaciones de fase en el material. Estos peaks pueden ser exotérmicos ($\Delta H < 0$) o endotérmicos ($\Delta H > 0$).

Al realizar la evaluación energética y cinética de las curvas, es necesario obtener un diferencial de calor específico ΔC_p ([J/(molK)]), a partir de la potencia por unidad de masa ([W/g]) entregada por el equipo. Para tales efectos es necesario realizar una transformación que permita obtener las unidades requeridas. Esta transformación se puede obtener mediante la ecuación 2.1:

$$\frac{P}{m} \left[\frac{W}{g} \right] = \frac{P}{m} \cdot \frac{P_m}{\phi} \left[\frac{(J/s)(g/mol)}{g(K/s)} \right] = \Delta C_p \left[\frac{J}{molK} \right] \quad (2.1)$$

donde:

P = potencia,

m = masa,

P_m = peso molecular de la aleación,

ϕ = velocidad de calentamiento lineal del DSC.

A partir de las curvas DSC se puede obtener directamente el calor de reacción asociado al proceso de cristalización de la aleación, el cual corresponde al área comprendida entre el peak y la línea base. Al identificar cada uno de los peaks de las reacciones se puede obtener la energía de activación y otros parámetros asociados a la cinética de las transformación presentada.

Evaluación cinética. Modelo Mehl-Johnson-Avrami (MJA)

Por medio del modelo cinético desarrollado por Mehl-Johnson-Avrami (MJA), puede obtenerse la fracción transformada de una reacción mediante las siguientes relaciones [14] [15] [16]

$$f(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (2.2)$$

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

donde:

f = fracción instantánea transformada,

k = rapidez de reacción [s^{-1}],

n = índice de reacción, que da cuenta del orden de la reacción,
 k_0 = constante [s^{-1}],
 E_a = energía de activación,
 T = temperatura del proceso,
 R = constante universal de los gases ($R = 8,314$ [J/mol K]).

Al combinar las ecuaciones 2.2 y 2.3, es posible obtener una expresión dependiente del tiempo. Al derivar esta expresión con respecto al tiempo y reordenar los términos, se obtiene:

$$\frac{df}{1-f} = -n \left(k_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right)^n t^{n-1} dt \quad (2.4)$$

Al integrar esta ecuación entre el tiempo inicial ($t = 0$) y el tiempo requerido para completar la reacción ($t = t_f$), se obtiene:

$$f(t) = 1 - \exp \left\{ -n \int_0^{t_f} \left(k_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right)^n \cdot t^{n-1} dt \right\} \quad (2.5)$$

En una curva calorimétrica, la fracción transformada se puede expresar como el área comprendida entre la línea base y la curva hasta un cierto tiempo t , dividida por el área total bajo el peak:

$$f(t) = \frac{\int_{-\infty}^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dQ}{dt} dt} \quad (2.6)$$

En transformaciones donde ocurre superposición de fenómenos, se asume que el calor de absorción que es detectado por el instrumento corresponde a la suma del flujo calórico de cada transformación, entonces:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^n A_i \frac{dF_i}{dt} \quad (2.7)$$

donde:

A_i = área total bajo el peak del evento i ,

F_i = calor de la fracción total transformada del evento i .

Para poder utilizar el modelo de MJA en condiciones no isotermales, sin que exista dependencia del tiempo, es necesario introducir el concepto de tiempo reducido θ , el que se define como: [17]

$$\theta = \frac{RT^2}{\phi E} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.8)$$

donde ϕ es la velocidad de calentamiento para el caso no isothermal. De esta manera, la expresión para la fracción transformada y , corresponde a:

$$y = 1 - \exp(-(k_0\theta)^n) \quad (2.9)$$

la que al ser desarrollada, equivale a :

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right) = n \ln(\theta) + n \ln(k_0) \quad (2.10)$$

expresión que corresponde a la ecuación de una recta en función de $\ln(\theta)$, donde n representa la pendiente y $n \ln(k_0)$ el coeficiente de posición respectivamente.

El parámetro y es la fracción reaccionada, calculada según la siguiente razón:

$$y = \left(\frac{A_i}{A_T}\right) \quad (2.11)$$

Donde A_i es el área reaccionada hasta una cierta temperatura y A_T es el área total reaccionada del respectivo peak.

Evaluación energética. Modelo Kissinger y Kissinger modificado

Para determinar la energía de activación E_a de la reacción y el parámetro k_0 utilizado en la ecuación de MJA, se utiliza el modelo de Kissinger y Kissinger modificado por Mittemeijer [16][18].

Para determinar el valor de E_a es necesario obtener la temperatura para la cual la velocidad de reacción es máxima, es decir, donde $df/dt = 0$. También se debe considerar que la velocidad de calentamiento $\phi = dT/dt$ es constante para cada uno de los termogramas y que además se cumple que:

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (2.12)$$

con lo cual se obtiene

$$\frac{df}{dt} = n \left[k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right]^n (1-f) [-\ln(1-f)]^{1-1/n} \quad (2.13)$$

Al derivar la expresión anterior con respecto al tiempo, reemplazando df/dt , simplificando e igualando a cero, se obtiene:

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} = nk_0 \left\{ [-\ln(1 - f_p)]^{\frac{m-1}{n}} - \frac{n-1}{n} [-\ln(1 - f_p)]^{-1/n} \right\} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.14)$$

donde:

T_p = temperatura del peak,

f_p = fracción transformada para dicha temperatura.

Si se considera que f_p no varía significativamente al utilizar velocidades de calentamiento, se puede tomar el logaritmo natural en ambos miembros de la ecuación, resultando:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + B \quad (2.15)$$

lo que se conoce como método de Kissinger.

Si a este modelo se le incluye la función cinética, se obtiene el método de Kissinger modificado, que corresponde a [18]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right) \quad (2.16)$$

Al graficar $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$, se obtiene una recta de pendiente E_a/R cuyo coeficiente de posición o intersección con el eje de las ordenadas corresponde al valor $\ln(E_a/Rk_0)$, lo que permite determinar los valores de E_a y de k_0 .

2.2.3. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HR-TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. Pueden ocurrir dos situaciones básicas, que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las diferentes fuentes de dispersión que sufre el haz de electrones. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible. Este tipo de equipos permite evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando hasta 1.000.000 de aumentos sobre la muestra (TEM de alta resolución) [15].

Las muestras a estudiar requieren una preparación compleja y específica para el material a observar, además de la obtención de secciones ultrafinas mediante diversos métodos. La idoneidad de estas técnicas de preparación son decisivas en la calidad final de la imagen observada.



Figura 2.6: Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).

2.2.4. Equipo HR-TEM

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución está constituido por las siguientes partes:

- Cañón de electrones.
- Sistema de lentes.
- Pantalla fluorescente.

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Éste está constituido por un filamento de emisión por efecto de campo, FEG (field emission gun).

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores, objetivo, intermedio y proyector. El primer lente condensador, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada, mientras que el segundo controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra y limita al haz que incide sobre la muestra.

El lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerado el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en éste, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de él dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Los lentes intermedio y proyector son las encargadas de amplificar la imagen dada por el lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda visible.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión se puede estudiar la microestructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no- biológicos se puede nombrar:

- Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
- Determinación de impurezas, precipitados, etc.
- Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
- Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
- Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
- Identificación de planos cristalinos.
- Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.
- Estudios de estructuras moleculares.

2.2.5. Mediciones de Dureza mediante Nanoindentación

Se define la dureza como la resistencia que presenta un material a la deformación plástica localizada. Intrínsecamente la dureza es una condición de la superficie del material y no representa ninguna propiedad fundamental de la materia. Sin embargo, es un método muy útil para evaluar propiedades de los diferentes componentes microestructurales y estudiar mecanismos de deformación del material.

La prueba de indentación es un método que consiste esencialmente en someter a deformación controlada un material cuyas propiedades mecánicas, como el módulo de elasticidad y la dureza, no se conocen; con ayuda de un indentador más duro hecho de un material del que sí se conocen tales propiedades. La nanoindentación es una prueba de indentación en la cual las escalas de deformación están en el orden de los nanómetros (10^{-9} [m]). Durante el curso de una prueba de

nanoindentación se va registrando el desplazamiento del indentador, y el área de la indentación es determinada utilizando la geometría ya bien conocida de la punta de la herramienta. Durante la indentación es posible medir varios parámetros, tales como la carga y la profundidad de la indentación. Graficando el registro de estos parámetros se obtiene una curva de carga vs. desplazamiento, como la observada en la figura 2.7.

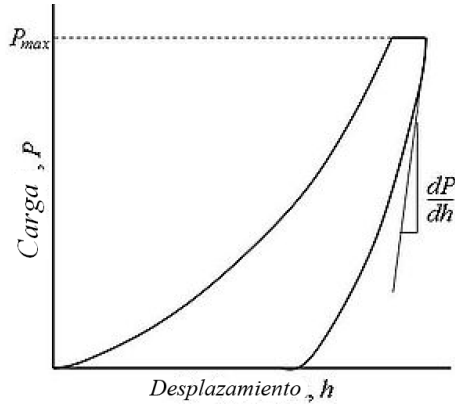


Figura 2.7: Curva esquemática de carga - desplazamiento para un ensayo de nanoindentación instrumentada.

De una curva carga - desplazamiento, es posible obtener las siguientes propiedades mecánicas [19]:

- *Módulo de elasticidad*: La pendiente de la curva, $\frac{dP}{dh}$ en el tramo de descarga es indicador de la rigidez S de contacto. Este valor generalmente incluye una contribución tanto del material que está siendo ensayado como de la herramienta de indentación. La rigidez del contacto puede utilizarse para obtener el *módulo reducido de elasticidad*, E_r , como:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1}{E_i} + \frac{1}{E_s} \quad (2.17)$$

Donde $A(h_c)$ es el área de la indentación a la profundidad de contacto h_c (La profundidad de la indentación residual), y β es una constante del orden de 1. El módulo reducido E_r se relaciona con el módulo de elasticidad E_s de la probeta de ensayo a través de la siguiente relación de contactos mecánicos:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (2.18)$$

Los subíndices i indican una propiedad del material del indentador y ν es el radio de poisson. Para una punta del indentador de diamante, E_i es 1140 [GPa] y ν_i es 0.07. El radio de Poisson varía entre 0 y 0.5 para la gran mayoría de los materiales (Aunque dicho valor podría ser negativo) y típicamente está cerca de 0.3.

- *Dureza*: Existen dos tipos de dureza que pueden obtenerse desde un nanoindentador: una de ellas es como los tradicionales test de macroindentación a partir de los cuales se obtiene un valor individual de dureza por experimento; la otra se basa en que la dureza del material al ser indentado es una dureza en función de la profundidad.

$$H = \frac{P_{max}}{A_r} \quad (2.19)$$

La expresión para la dureza mostrada en 2.19, relaciona la carga máxima con el área de indentación, la cual puede ser medida por algún tipo de microscopía, o como es más común, mediante una función del área basada en la geometría de la herramienta de indentación, compensada por la carga elástica durante el ensayo.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Diseño de la Experiencia

Constantes

- Los polvos de aleación metálica amorfa utilizados para este trabajo, $Cu_{50}Zr_{50}$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$, ($x = 2.5, 5, 7.5, 10$), fueron producidos mediante la técnica de atomización por gas en la Universidad de California, Davis, Estados Unidos.
- La calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue efectuada en el mismo calorímetro y bajo la misma atmósfera: argón.
- Las condiciones del análisis de DRX no fueron variadas.

Variables

- Porcentaje de Aluminio presente en la aleación
- Velocidad de Calentamiento en el análisis DSC (10, 20, 30 y 40 K/min)
- Condiciones de Observación en HR-TEM : Difracción de electrones, imágenes de campo claro (BF), campo oscuro (DF), y de alta resolución (HRTEM)

Resultados

- Obtenciones de temperaturas de cristalización (T_x) y de transición vítrea (T_g) para cada aleación estudiada.
- Energías de activación para la ocurrencia de la cristalización y el parámetro de Avrami , indicador de la naturaleza de nucleación de nanocristales durante la reacción.

- Fase(s) formadas durante la cristalización.

3.2. Procedimiento Experimental

3.2.1. Distribución de Polvos para análisis

Los polvos de la aleación amorfa fueron distribuidos para cada experiencia según muestra el siguiente diagrama:

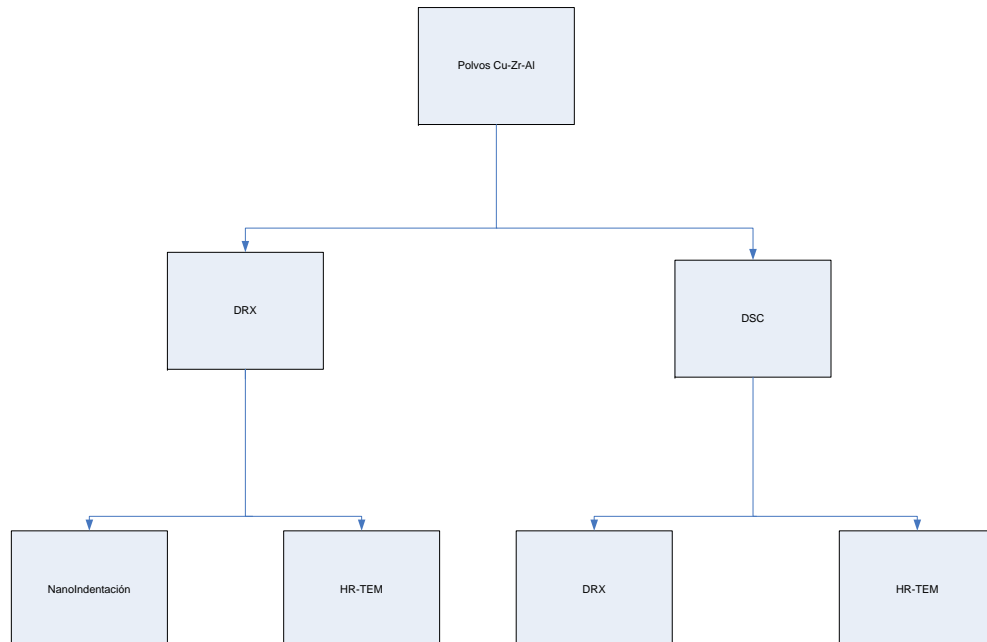


Figura 3.1: Distribución de polvos ternarios para su caracterización.

3.2.2. Obtención de Muestras

Fabricación de Muestras para HR-TEM

El microscopio de transmisión de alta resolución (HR-TEM) requiere de muestras de espesor muy delgado, del orden de micrones. Las muestras consisten en discos de 3 [mm] de diámetro con un pequeño orificio en el centro y con una concavidad que permita tener en la vecindad de

la perforación un espesor de la muestra cercana a los 400 [nm] o menos, de tal forma que los electrones emitidos por el TEM puedan atravesarla , y al mismo tiempo mantener un borde lo suficientemente grueso para poder manipular la muestra con pinzas sin riesgo de romperla. Para conseguir muestras de polvo con estas características, el procedimiento a utilizar es el siguiente [21]

Los polvos de la aleación se mezclan con una resina especial, la cuál una vez endurecida permite el paso de la luz y deja a las partículas de polvo en suspensión. Un endurecedor debe añadirse a la resina previamente, en una proporción resina/endurecedor de 10:1 en volumen. La resina líquida se mezcla con los polvos con la ayuda de un mondadientes hasta obtener una consistencia similar a la de un barro, con lo que se consigue minimizar el contenido de resina y con ello conseguir que en el centro de la muestra se encuentre suficientes partículas de polvo para ser observadas. La mezcla es luego esparcida sobre papel aluminio alisado previamente, procurando lograr una capa lo más delgada posible. Luego el papel de aluminio con la capa de resina y polvo se coloca en un plato caliente a no más de 200 [°C], sobre un disco de teflón , hasta conseguir que la resina endurezca.

Hecho lo anterior , se cortan discos de 3 [mm] de diámetro a partir de placa con un punzón especial. Estos discos son rebajados aún más en su espesor mediante lijado al agua (lija de número 500) con la ayuda de una herramienta de acero inoxidable con un vástago de tornillo , y se revisa el espesor con un micrómetro hasta que se consiga un espesor de 80-120 [μm]. Durante este proceso, se remueve la capa de papel de aluminio que se adhirió a la resina.

Para generar la concavidad en la muestra , se utilizó el equipo *Dimpling grinder model 200 (Fischione)*. El equipo consiste en un portamuestras giratorio y una rueda superior que gira en un eje paralelo al diámetro de la muestra, que cumple la función de remover el material de la muestra muy lentamente y con alta precisión, lo que permite obtener muestras ultra-delgadas (10 [μm]) en la parte más baja. La rueda superior no es abrasiva de por sí, sino que sirve para transportar una pasta de partículas de diamante de 1 a 6 [μm] disuelta en agua destilada que es la que produce realmente el desgaste.



Figura 3.2: Equipo de pulido Dimpling Grinder model 200 Fischione.

La perforación final que se debe efectuar en la muestra es realizada mediante un proceso conocido como ion-milling, en el cual un haz de iones de Ar ataca la muestra en el centro y la desgasta lentamente hasta producir la perforación. El equipo de erosión por iones utilizado para esto fue el *Low Angle Ion Milling & Polishing Sistem, modelo 1010 (Fischione)*, el cual trabaja a una presión de vacío de 10^{-5} [tor]. Los parámetros de operación de fueron de 3 kV y 4 mA, de voltaje y corriente respectivamente. El proceso de erosión se dividió en 2 etapas. Durante las primeras 4 horas, el ángulo de incidencia del haz de iones fue de 12° , con una rotación de 360° . Durante el tiempo restante para completar la perforación, el haz se hizo incidir en la muestra con un ángulo de 8° , usando una rotación de 360° . Durante el proceso de perforación final, las muestras que contienen polvos de aleación metálica amorfa pudiesen eventualmente cristalizar debido al incremento de temperatura producto de la erosión por iones junto con los efectos radiativos (aumento de la difusión y cambios estructurales y de composición) [29]. Para prevenir lo anterior, es necesario mantener la temperatura de la cámara lo suficientemente baja, por lo que ésta fue refrigerada utilizando nitrógeno líquido. Se programó el equipo para que la erosión se produjera a temperaturas por debajo de los 5°C . Para las muestras ya cristalizadas, la perforación se realizó solo bajo las condiciones de corriente y voltaje ya especificadas.



Figura 3.3: Equipo de erosión por iones: Low Angle Ion Milling & Polishing Sistem, modelo 1010.

La observación de las muestras amorfas y cristalizadas de las aleaciones Cu-Zr Al fueron realizadas en el microscopio de alta resolución (HR-TEM) marca **FEI modelo Tecnai G2 F20 S-Twin**, el cual cuenta con una cámara digital CCD marca GATAN, modelo 794 de 1024 x 1024 pixeles, acoplada a un sistema de adquisición de imágenes completamente digital (Digital Micrograph). Para la obtención de imágenes de campo claro y campo oscuro, se utilizó el módulo de barrido STEM. La composición química de las muestras pudo ser estudiada mediante la unidad de espectroscopía y microanálisis de rayos-X marca EDAX acoplada al equipo, el cual tiene una resolución de 138 eV.

Las condiciones de operación del microscopio durante las observaciones fueron:

- Voltaje aceleración : 200 kV
- Voltaje extracción: 3800 V
- Corriente de emisión: 50mA

Muestras para DSC

Para los análisis DSC se utilizó el equipo **DSC Q20 TA Instruments**, cuyo funcionamiento está basado en la medición del flujo de calor que es aportado a la muestra que se está analizando. Para minimizar la oxidación de las muestras producto del aumento de temperatura durante el análisis, se hizo circular gas nitrógeno a través del calorímetro con un flujo aproximado de 40 [ml/min].

Se utilizaron canastillos cilíndricos de aluminio de 2[mm] de alto y 5[mm] de diámetro como portamuestras para el calorímetro. Los canastillos fueron pesados, rellenos con los polvos respectivos y vueltos a pesar, para calcular la masa neta de la muestra analizada [16]. La masa de

polvos para cada canastillo utilizado fue de 80 [mg].

La velocidad de calentamiento para el análisis fue de 10, 20, 30 y 40 [K/min] desde temperatura ambiente hasta los 550 [°C].

Como muestra de referencia se utilizó cobre recocido de alta pureza con masa similar a la de la muestra, el cual no sufre cambios termodinámicos a las temperaturas de estudio del calorímetro.



Figura 3.4: Equipo DSC Q20, TA Instruments.



Figura 3.5: Balanza de Precisión

Análisis de Curvas DSC

Para poder trabajar con curvas calorimétricas debió determinarse su línea base y normalizar la curva con respecto a ella. Esto implicó girar la curva de tal forma de dejar la línea base horizontal sin cambiar la temperatura de ninguno de los peaks. Para enderezar la línea base se utilizó la opción *rotate* del software TA Universal Analysis 2000. El segundo paso fue transformar la potencia P a calor específico ΔC_p , lo que se realizó por el método explicado en la sección 2.2.2.

Para realizar el análisis energético de las curvas se debió identificar cada peak, su temperatura (T_p), y las temperaturas de comienzo (T_0) y fin (T_f) de la reacción correspondiente al peak en cuestión. Una vez identificadas todas estas temperaturas en un curva se procedió a calcular la energía de cada reacción, tal como se indica en la sección 2.2.2.

Muestras para DRX

Las muestras fueron encapsuladas y llevadas al laboratorio de difracción de rayos X ubicado en el Departamento de Física. En este laboratorio se realiza el análisis de DRX y se entrega el resultado a ser interpretado. El equipo utilizado para la difracción es un *difractómetro para mues-*

tras policristalinas Siemens D5000. La radiación utilizada es producida por un tubo de rayos X de cobre y tiene carácter monocromático de longitud de onda de 1.54056 [°Å](componente K_{α_1}), ya que está equipado con un monocromador de grafito que filtra la componente K_{α_2}

Los resultados son entregados en un formato que puede ser traspasado a una tabla de datos de Excel o algún programa de análisis de datos, con los que pueden reproducirse los difractogramas.

Muestras para Nanoindentación

Las muestras para la nanoindentación fueron preparadas en el laboratorio de metalografía del Departamento de Ingeniería Mecánica, para posteriormente ser ensayadas en el Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (CEIT), en España. El equipo utilizado para las mediciones fue un *MTS NanoIndenter XP*.

Para la preparación de las muestras, los polvos de cada aleación fueron compactados junto con bakelita en polvo a temperaturas y presiones tales que permitieran generar un disco sólido con ámbos componentes. Finalmente la muestra solida fue pulida mediante lija al agua hasta dejar que los polvos de la aleación a estudiar estuvieran en la superficie.

Los resultados del desplazamiento del indentador sobre la muestra para un cierto nivel de carga fueron entregados en hojas de cálculo a partir de las cuales fue posible generar las curvas de carga vs desplazamiento. De éstas curvas es posible obtener los valores de dureza y módulo de elasticidad.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1. Resultados de Difracción de Rayos X

4.1.1. Resultados de difracción de rayos X de Polvos sin tratamiento térmico

La difracción de rayos x fue realizada en el laboratorio de rayos x del departamento de física. El análisis fue realizado durante 4 horas, con paso de $0,02^\circ$.

El difractograma conjunto, con background sustraído para las aleaciones de $Cu_{50}Zr_{50}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$ se muestra en la figura 4.1.

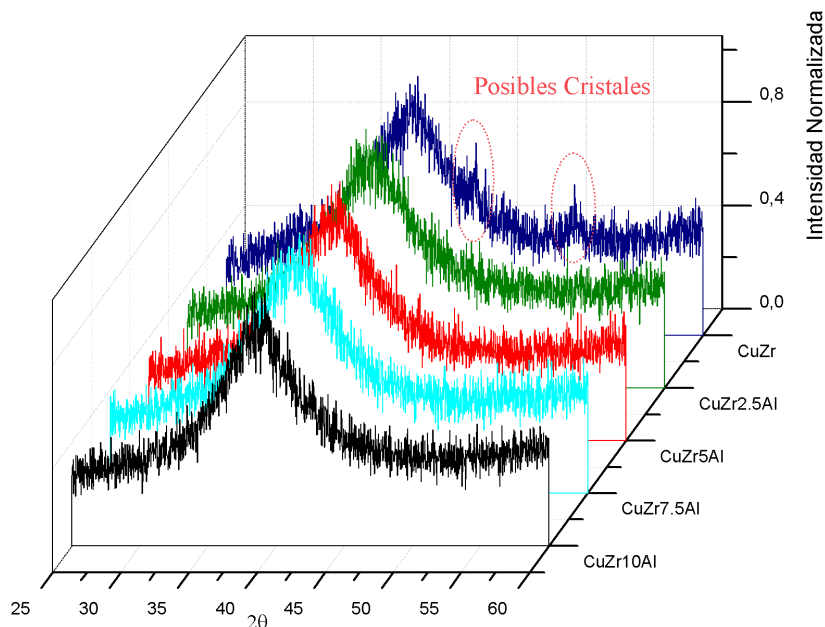


Figura 4.1: Difractograma conjunto para Polvos de Aleaciones Cu-Zr-Al sin tratamiento térmico

A partir de la figura anterior, se aprecia que los patrones de difracción de rayos x para los polvos sin tratamiento térmico exhiben peaks anchos entre los ángulos de difracción 30 y 45 °, lo que indicaría el estado inicialmente vítreo de las aleaciones [2][3]. En el difractograma de la aleación CuZr (Curva azul), se aprecian peaks que sobresalen de la curva (demarcados por elipses magenta), los que podrían corresponder a cristales dispersos dentro de la matriz amorfa, los que no pudieron ser identificados mediante éste análisis.

4.1.2. Resultados de difracción de rayos X de polvos luego de tratamiento térmico

Los polvos fueron sometidos a análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) calentándolos desde temperatura ambiente hasta 550 °C a una velocidad de 10 K/min. Luego fueron sometidos a análisis de difracción de rayos X, durante 4 horas y con un paso de 0.02°. Con ello se obtuvieron los difractogramas con background abstraído que se aprecian en las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6. Estos difractogramas resultaron ser completamente diferentes de los obtenidos para los polvos sin calentamiento, lo que confirma que se produjo la cristalización de las aleaciones para las condiciones de calentamiento ya señaladas. Para el análisis de los difractogramas se utilizó la base de datos JCPDS-ICDD del International Centre for Diffraction Data cuya data es del año 1996. La intensidad obtenida a partir de los difractogramas fue normalizada para poder comparar los peaks obtenidos con la información de la base de datos.

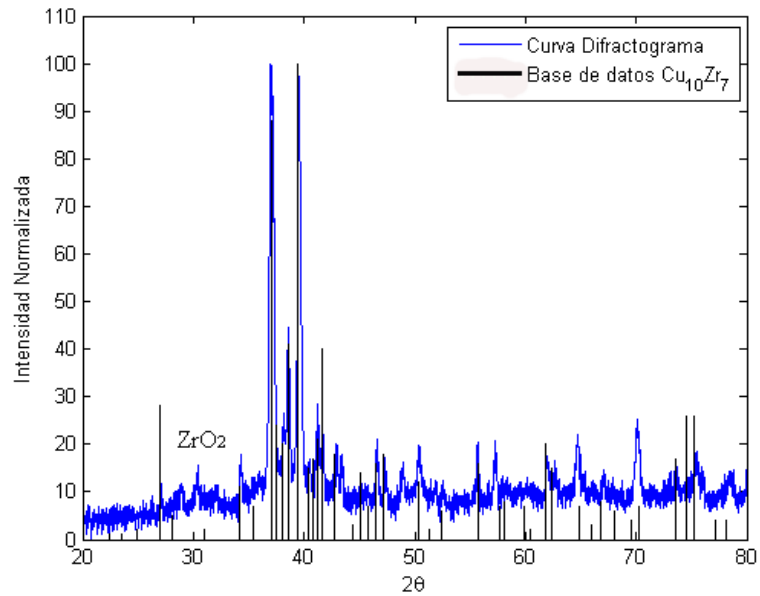


Figura 4.2: Difractograma normalizado para Aleación CuZr posterior al calentamiento hasta 550 °C

Las líneas negras en el difractograma anterior corresponden a las intensidades registradas en la base de datos para el compuesto $Cu_{10}Zr_7$, las que en su mayoría calzan con los peaks obtenidos experimentalmente (Curva azul). Esto indica la formación de este compuesto durante la cristalización de la aleación. Otros peaks fueron asociados a la formación de cristales de óxido de zirconio (ZrO_2). Un análisis similar se realizó para el resto de los difractogramas, identificándose en todos ellos la formación del compuesto $Cu_{10}Zr_7$ y la formación de óxidos de aluminio. También hubo peaks que no pudieron ser asociados a algún tipo de cristal conocido (Señalados por ?), existiendo la posibilidad de que se hayan formado nuevas fases cristalinas.

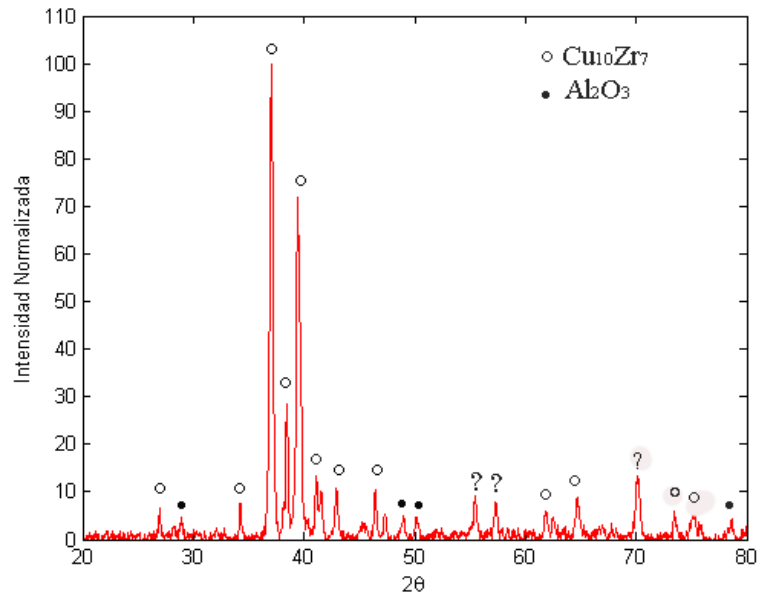


Figura 4.3: Difractograma para Aleación CuZr-2.5Al posterior al calentamiento hasta 550 °C

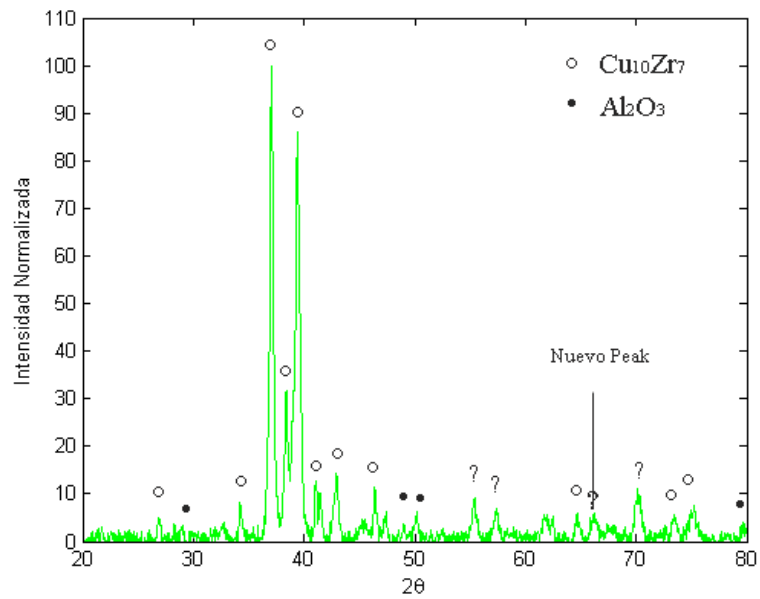


Figura 4.4: Difractograma para Aleación CuZr-5Al posterior al calentamiento hasta 550 °C

Los difractogramas obtenidos para las aleaciones con 0, 2.5 y 5 % de contenido de aluminio resultaron ser bastante similares. En la aleación con un 5 % de aluminio en peso (figura 4.4), se observa la aparición de un peak de una fase cristalina no identificada, el que se observa con un mayor pronunciamiento en las aleaciones con un 7.5 y 10 % de aluminio (figuras 4.5 y 4.6). Estos

2 últimos difractogramas, aunque son similares entre sí, presentan claras diferencias con respecto a los 3 primeros, pues se observa la aparición de 3 nuevos peaks, lo que indica que a partir de un cierto nivel de aluminio presente en la aleación es posible obtener nuevos compuestos durante la cristalización.

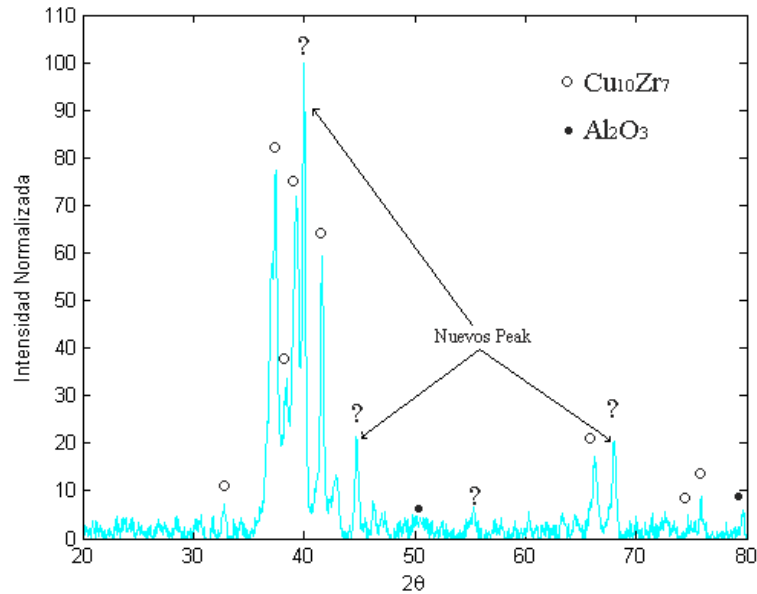


Figura 4.5: Difractograma para Aleación CuZr-7.5Al posterior al calentamiento hasta 550 °C

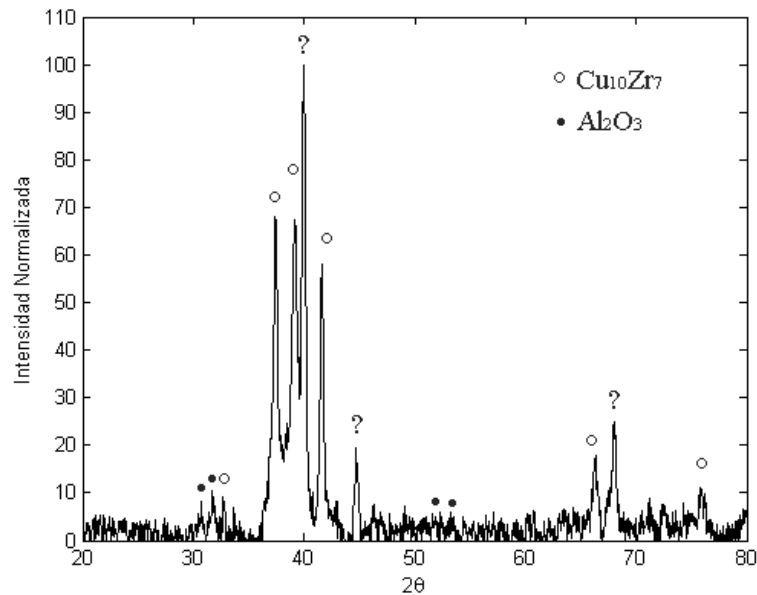


Figura 4.6: Difractograma para Aleación CuZr-10Al posterior al calentamiento hasta 550 °C

Los compuestos identificados mediante el análisis de difracción de rayos X ($Cu_{10}Zr_7$, ZrO_2 y Al_2O_3) nos dan una primera aproximación acerca del tipo de nanocristales que se esperaba encontrar dentro de la matriz amorfa al realizar el análisis mediante microscopía electrónica de alta resolución.

4.2. Resultados de DSC

El análisis calorimétrico fue realizado en el laboratorio de calorimetría y termo-gravimetría. En total para cada aleación estudiada se realizaron cuatro análisis, a las velocidades de 10, 20 30 y 40 K/min, desde temperatura ambiente hasta 550 [°C] .

Las curvas calorimétricas obtenidas para las aleaciones de $Cu_{50}Zr_{50}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$ se presentan a continuación.

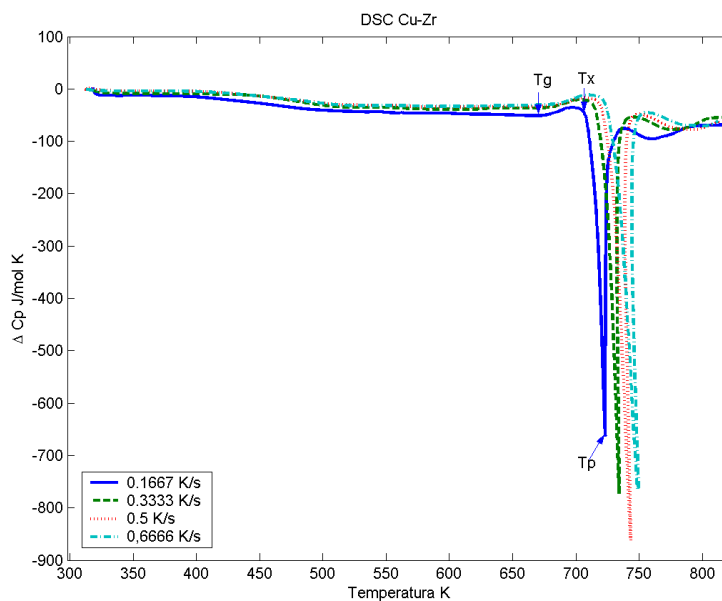


Figura 4.7: Curvas DSC para polvos $Cu_{50}Zr_{50}$

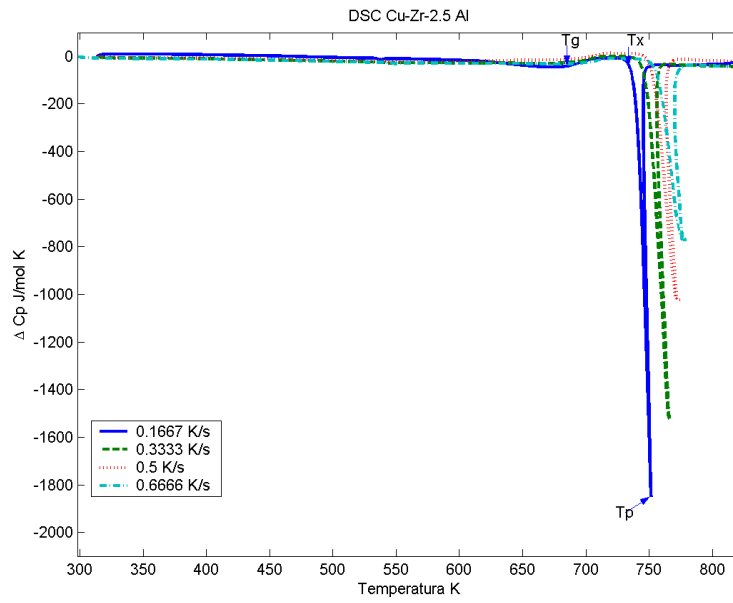


Figura 4.8: Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$

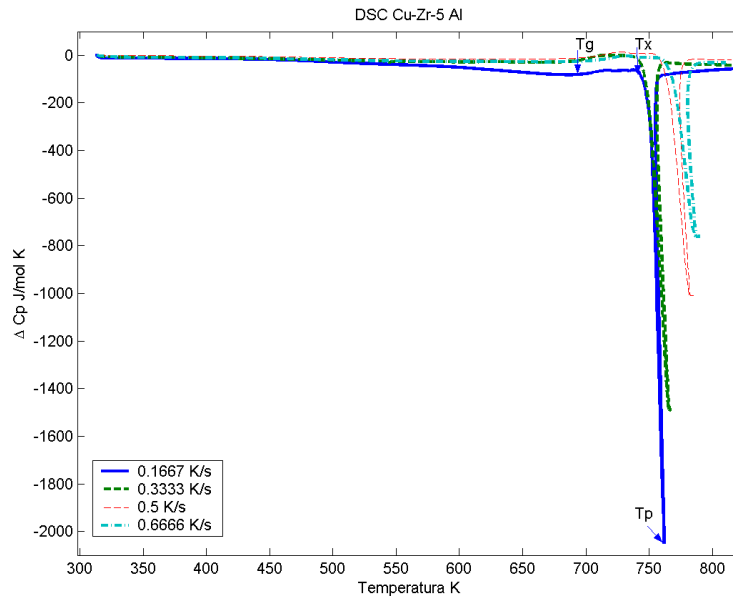


Figura 4.9: Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$

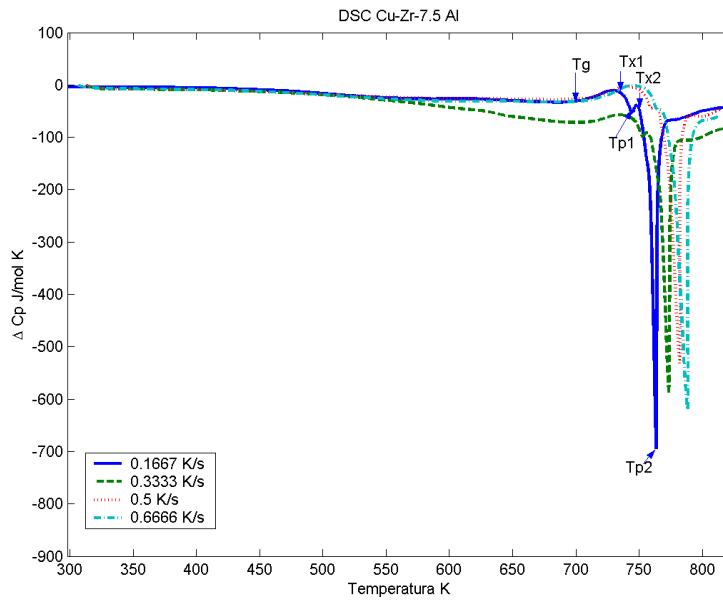


Figura 4.10: Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$

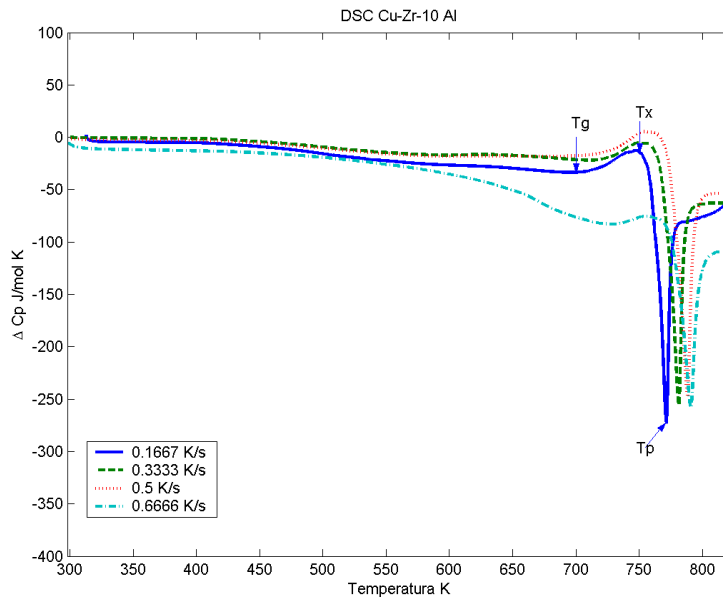


Figura 4.11: Curvas DSC para polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$

A partir de las curvas calorimétricas, se determina la temperatura de transición vítrea T_g , como aquella en la que se alcanza el mínimo flujo de calor liberado antes de que comience una absorción de calor (Reacción endotérmica), y la temperatura de cristalización T_x como aquella en la comienza el peak de cristalización, determinándose ésta trazando una tangente a la curva en el punto en

donde comienza el peak exotérmico. Los valores numéricos de estas temperaturas fueron obtenidas mediante el software TA Universal Analysis 2000

Producto de la variación de la velocidad de calentamiento, se observa a partir de las curvas calorimétricas de cada una de las aleaciones estudiadas, que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, se produce un desplazamiento hacia la derecha de las temperaturas de cristalización y de la temperatura del peak exotérmico. No se puede decir lo mismo de la temperatura de transición vítrea, puesto que en algunas de las aleaciones pareciese no presentar variaciones con respecto a la velocidad de calentamiento, en tanto que en otras se produce desplazamientos hacia la derecha.

El desplazamiento de la temperatura de cristalización hacia la derecha puede ser explicado por el hecho de que al aumentar la velocidad de calentamiento, existe un menor tiempo para que el sistema pueda alcanzar de manera uniforme el nivel de energía necesario para comenzar con la cristalización. Sin embargo, para establecer correctamente los valores de las temperaturas de transición vítrea y de cristalización, se consideran éstos como los que se obtienen cuando se hace tender la velocidad de calentamiento a cero. Los valores que aquí se presentan como temperaturas de transición vítrea y de cristalización son los obtenidos a la velocidad de calentamiento más baja efectuada, a 10 K/min.

La figura 4.12 muestra las curvas calorimétricas obtenidas a la velocidad de 10 K/min para las 5 aleaciones estudiadas en el rango de temperaturas desde los 300 a 800 K. Las aleaciones exhiben distintas temperaturas de transición vítrea, seguida por una región de líquido sub-enfriado, y posteriormente la reacción exotérmica correspondiente a la cristalización. En el caso particular de la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$, se aprecia que existen 2 peaks exotérmicos, lo que indicaría que en dicha aleación está ocurriendo una cristalización en 2 etapas de la fase amorfa. Según reporta J.J. Suñol et al [22] en su estudio de la aleación amorfa Fe-Ni, el primer peak de una cristalización en 2 etapas corresponde a una relajación inicial de la estructura amorfa propiamente tal antes de que se lleve a cabo la reacción de cristalización. Otros autores señalan que la presencia de un doble peak exotérmico indicaría la nucleación de 2 tipos de cristales a partir de la matriz amorfa. [23], lo que podría ocurrir si existen 2 tipos de amorfos inicialmente.

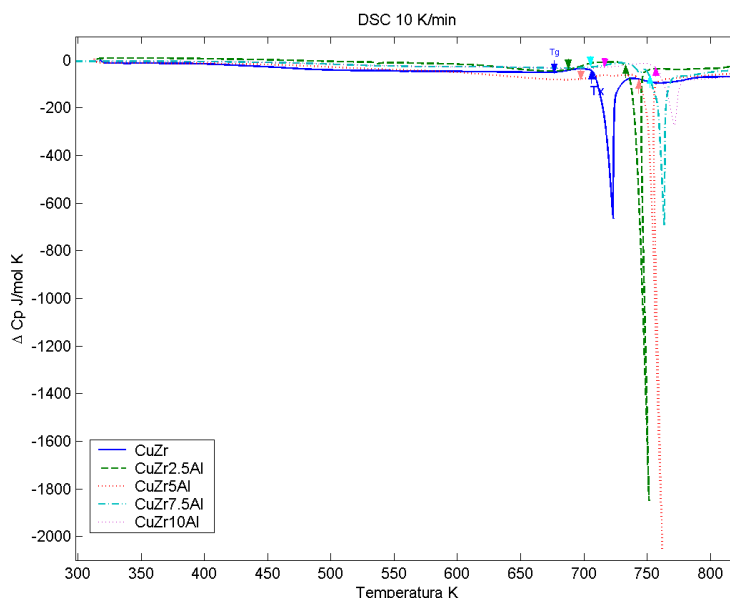


Figura 4.12: Curvas DSC a 10 K/min de aleaciones $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5$ y 10)

El contenido de aluminio presente en la aleación resultó influir en las temperaturas de transición vítrea T_g , de cristalización T_x y en la extensión de la región de líquido sub-enfriado ΔT_x . Tanto T_g como T_x aumentan con el contenido de aluminio en la aleación. Estos resultados son concordantes con los reportados por otros investigadores [24] [25]. La región de líquido subenfriado de mayor extensión se obtuvo para la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{97.5}Al_{2.5}$, lo que indicaría que esta es la que presenta una mayor estabilidad térmica contra la cristalización.

El área del peak de cristalización representa la energía entálpica ΔH , liberada durante la reacción de cristalización y el valor de esta energía nos permite tener una idea de que tan amorfo estaba inicialmente la aleación estudiada. Mientras mayor energía entálpica se libere durante la cristalización la condición inicialmente vítrea del material habrá sido mayor.

La siguiente tabla resume los valores de temperaturas T_x , T_g y la energía entálpica ΔH liberada durante la reacción de cristalización obtenidos a partir de la figura 4.12.

Composición (at %)	T_g (K)	T_{x_1} (K)	T_{x_2} (K)	ΔT_{x_1} (K)	ΔT_{x_2} (K)	ΔH (J/mol)
$Cu_{50}Zr_{50}$	678	707	-	29	-	-4243.59
$(Cu_{50}Zr_{50})_{97.5}Al_{2.5}$	685	733	-	48	-	-4934.53
$(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	701	744	-	44	-	4381.01
$(Cu_{50}Zr_{50})_{92.5}Al_{7.5}$	704	737	750	33	46	-3427.47
$(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	712	754	-	42	-	-2084.64

Tabla 4.1: Valores de T_g y T_x y ΔH obtenidos a partir de curvas calorimétricas a velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min

La figura 4.13 muestra como varían T_g y T_x con el contenido de aluminio

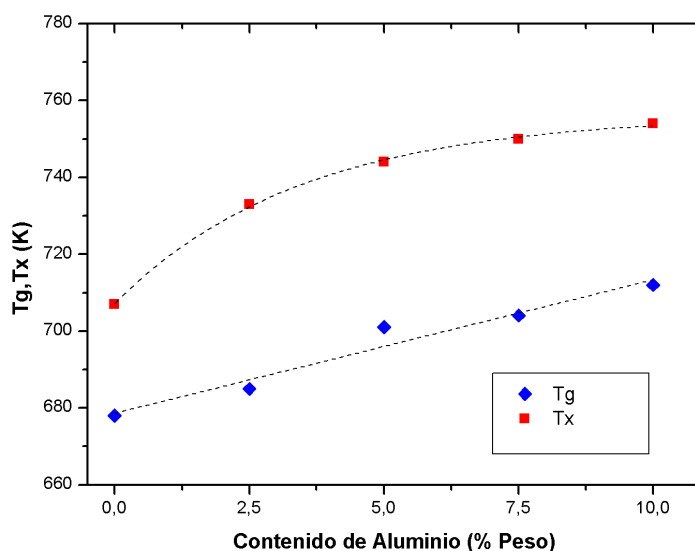


Figura 4.13: Variación en la temperatura de transición vítrea (T_g) y de la temperatura de cristalización (T_x) en función del contenido de Al de la aleación amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5$ y 10)

Ambas temperaturas, T_g y T_x se ven incrementadas con el aumento de aluminio en la aleación. La Temperatura T_g aumenta de manera más bien lineal, desde los 678 hasta los 712 K, en tanto que la temperatura T_x se incrementa desde los 707 hasta los 754 K de manera exponencial. Esto claramente muestra que hay una influencia del contenido de aluminio sobre estos parámetros.

De los valores de entalpía de reacción presentados en la tabla 4.1, se observa que la aleación que libera una mayor cantidad de energía durante la cristalización es la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$. Esto indica que la aleación con una mayor habilidad para formar una estructura vítrea (GFA) resulta ser aquella con un 2.5 % de aluminio.

4.2.1. Método de Kissinger a aleaciones $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5$ y 10)

Se observa que todas las curvas calorimétricas presentan un peak exotérmico pronunciado, y en particular la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ presenta además un pequeño peak exotérmico previo al peak pronunciado. Las siguientes tablas detallan el calor liberado durante la reacción de cristalización para cada una de las aleaciones estudiadas obtenidos mediante el cálculo del área del peak de cristalización, además de las temperaturas de cristalización, T_x , de peak, T_p y de fin del peak, T_f . Luego se presentan las tablas y gráficos mediante los cuales es posible deducir la energía de activación E_a y el parámetro k_0 según se explica en la sección 2.2.2.

Aleación CuZr

Velocidad [K/min]	$Cu_{50}Zr_{50}$			ΔH [J/mol]
	T_x [K]	T_p [K]	T_f [K]	
10	715	723	737	-4243.59
20	707	734	742	-4465.08
30	714	743	747	-5122.58
40	720	750	753	-5399.76

Tabla 4.2: Valores energéticos para peak de cristalización de $Cu_{50}Zr_{50}$

ϕ [K/min]	Etapa 1		
	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$
10	723.19	10.865	1.383
20	734.62	10.203	1.361
30	743.29	9.821	1.345
40	749.88	9.551	1.334

Tabla 4.3: Kissinger modificado para peak de cristalización $Cu_{50}Zr_{50}$

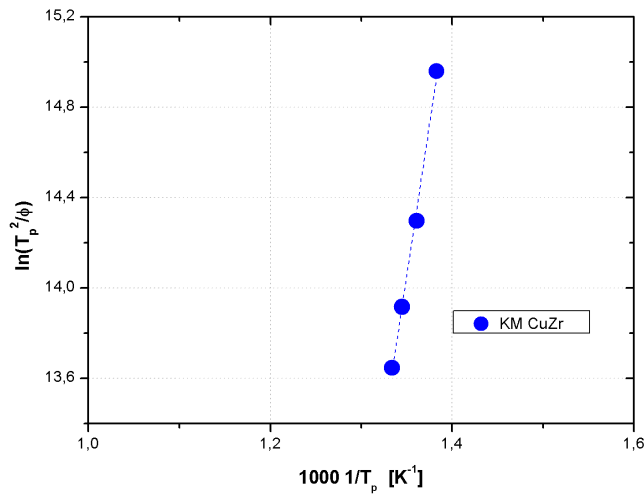


Figura 4.14: Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr

Las energías de activación de reacción (E_a) y las constantes (k_0) son obtenidas a partir de la linealización de los datos graficados en la figura 4.14 y se presentan en la tabla 4.4. Se infiere del gráfico presentado en la figura 4.14 que el modelo lineal para obtener los valores de la energía de activación resulta adecuado dada la tendencia de los datos.

	Peak 1
E_a [kJ/mol]	221.895
k_0 [s ⁻¹]	9.35E+10

Tabla 4.4: Energía de activación y k_0 para CuZr

En el caso de la aleación binaria Cu-Zr, es posible estimar una energía teórica para la difusión de Cu en Zr y de Zr en Cu, según la correlación de Brown and Ashby [26]

Para Cu (fcc) en Zr (hcp)

$$\frac{E_a}{R \cdot T_M} = 17,27 \quad (4.1)$$

Para Zr en Cu

$$\frac{E_a}{R \cdot T_M} = 17,78 \quad (4.2)$$

Donde T_M corresponde a la temperatura de fusión para la composición específica de la aleación, la cual se puede determinar como la media entre la línea del sólido y la del líquido a partir del diagrama de fases del sistema Cu-Zr. R corresponde a la constante universal de los gases.

Los resultados para ambas opciones se muestran en la tabla 4.5

Sistema	T_M [K]	E_a [KJ/mol]
Cu \rightarrow Zr	1168	167.70
Zr \rightarrow Cu	1168	172.66

Tabla 4.5: Energía de activación mediante relación de Brown y Ashby

Si se comparan los valores teóricos con el obtenido mediante Kissinger modificado, ambos valores están relativamente cercanos, por lo que no se puede decir a ciencia cierta si es el Cu o el Zr el elemento que está difundiendo. Incluso dada la cercanía de ambos valores energéticos encontrados, pudiese ser que exista una difusión en ambos sentidos. Sin embargo, dados los resultados obtenidos por difracción de rayos X, en que se observó la formación del compuesto $Cu_{10}Zr_7$ durante la cristalización, compuesto rico en cobre, se presume una mayor movilidad de los átomos de Cu que de Zr dentro del sistema. Este resultado era esperable dada la diferencia de radios atómicos existente entre el Cu y Zr. (Cu = 1.28 °Å y Zr = 1.6 °Å)

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$

Velocidad [K/min]	$(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$			ΔH [J/mol]
	T_x [K]	T_p [K]	T_f [K]	
10	740	751	740	-4934.53
20	749	767	763	-5392.22
30	754	774	775	-5455.98
40	753	779	780	-5414.40

Tabla 4.6: Valores energéticos para peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$

ϕ [K/min]	Etapa 1		
	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$
10	751.41	15.036	1.331
20	767.17	14.384	1.303
30	773.98	13.996	1.292
40	778.74	13.721	1.284

Tabla 4.7: Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$

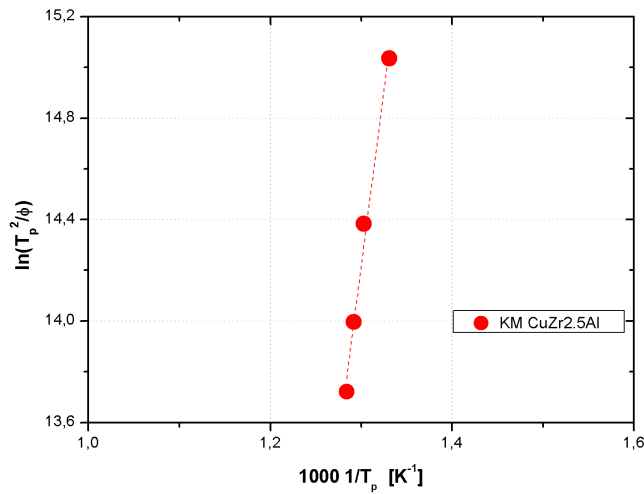


Figura 4.15: Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr2.5Al

	Peak 1
E_a [kJ/mol]	231.007
k_0 [s ⁻¹]	9.08E+10

Tabla 4.8: Energía de activación y k_0 para CuZr2.5Al

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$

Velocidad [K/min]	$(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$			ΔH [J/mol]
	T_x [K]	T_p [K]	T_f [K]	
10	751	762	762	-4381.01
20	755	778	779	-5193.09
30	765	785	786	-5212.08
40	761	790	792	-5036.98

Tabla 4.9: Valores energéticos para peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$

ϕ [K/min]	Etapa 1		
	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$
10	761.91	15.063	1.312
20	777.67	14.411	1.286
30	784.7	14.024	1.274
40	789.79	13.749	1.266

Tabla 4.10: Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$

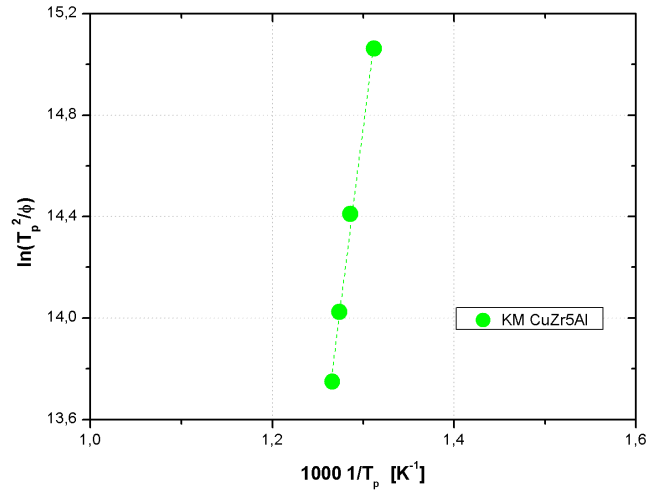


Figura 4.16: Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr5Al

	Peak 1
E_a [kJ/mol]	233.751
k_0 [s ⁻¹]	8.31E+10

Tabla 4.11: Energía de activación y k_0 para CuZr5Al

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$

Velocidad [K/min]	$(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ peak 1			ΔH_1 [J/mol]
	T_x [K]	T_p [K]	T_f [K]	
10	739	744	748	-118.47
20	747	752	756	-90.00
30	755	759	762	-45.97
40	760	764	766	-23.71

Tabla 4.12: Valores energéticos para primer peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$

Velocidad [K/min]	$(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$			ΔH_2 [J/mol]
	peak 2			
	T_x [K]	T_p [K]	T_f [K]	
10	758	763	773	-3309.78
20	765	773	784	-3122.83
30	763	782	792	-3451.80
40	768	788	798	-3456.88

 Tabla 4.13: Valores energéticos para segundo peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$

ϕ [K/min]	Etapa 1			Etapa 2		
	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$
10	743.8	15.015	1.344	763.44	15.067	1.310
20	751.95	14.344	1.330	773.49	14.400	1.293
30	758.74	13.956	1.318	782.13	14.017	1.279
40	763.73	13.682	1.309	788.21	13.745	1.269

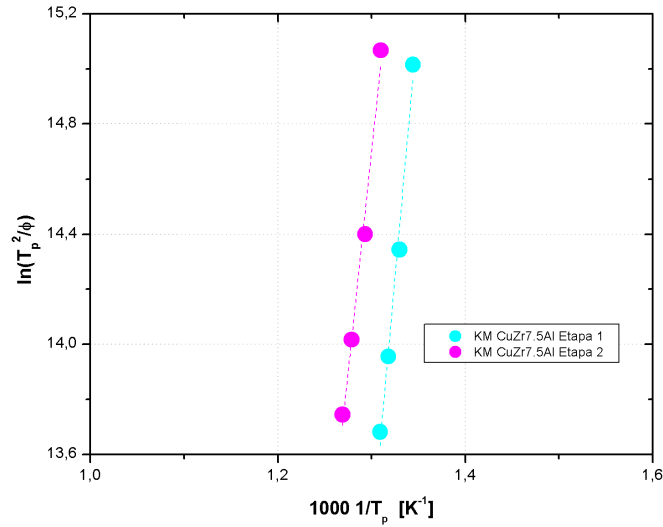
 Tabla 4.14: Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$


Figura 4.17: Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr7.5Al

	Peak 1	Peak 2
E_a [kJ/mol]	314.417	264.997
k_0 [s ⁻¹]	1.44E+17	1.29E+13

 Tabla 4.15: Energía de activación y k_0 para CuZr7.5Al

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$

Velocidad [K/min]	$(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$			ΔH [J/mol]
	T_x [K]	T_p [K]	T_f [K]	
10	763	771	784	-2084.64
20	771	781	799	-2332.55
30	777	788	273	-2456.62
40	779	791	813	-2122.52

Tabla 4.16: Valores energéticos para peak de cristalización de $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$

ϕ [K/min]	Etapa 1		
	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$
10	771.31	15.088	1.296
20	781.33	14.421	1.280
30	788.13	14.032	1.269
40	790.84	13.752	1.264

Tabla 4.17: Kissinger modificado para peak de cristalización $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$

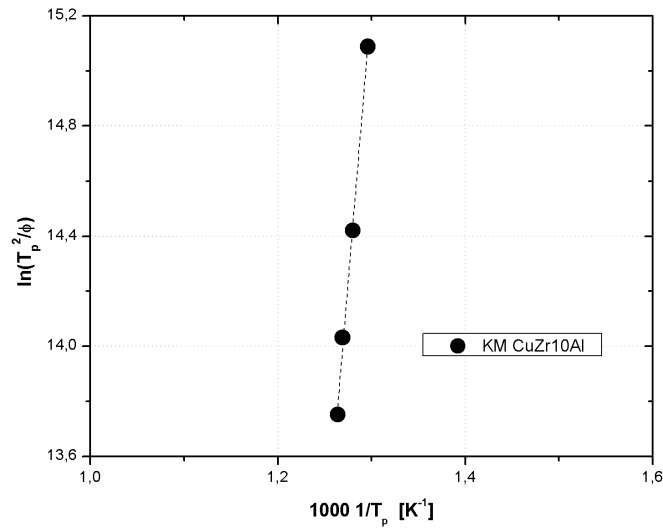


Figura 4.18: Curva obtenida por Kissinger Modificado para CuZr10Al

Aleación	peak 1	peak 2
	E_a [KJ/mol]	E_a [KJ/mol]
$Cu_{50}Zr_{50}$	221.895	-
$(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$	231.007	-
$(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	233.751	-
$(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	314.417	264.997
$(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	331.096	-

Tabla 4.19: Tabla resumen de energías de activación

	Peak 1
E_a [kJ/mol]	331.096
k_0 [s ⁻¹]	3.00E+17

Tabla 4.18: Energía de activación y k_0 para CuZr10Al

Finalmente la tabla 4.19 muestra un resumen de las energías de activación obtenidas para las aleaciones estudiadas.

A partir de la información de la tabla 4.19, se observa que a medida que aumenta el contenido de aluminio, se produce un incremento en la energía de activación necesaria para que se lleve a cabo el proceso de cristalización. En el caso de la aleación con un 7.5 % de aluminio, la etapa 1 del proceso de cristalización provoca un amortiguamiento en la energía necesaria para la etapa 2. Para la aleación con un 10 %, si bien la cristalización se produce en una etapa, el valor de energía de activación es muy superior a las otras aleaciones que cristalizan en una sola etapa.

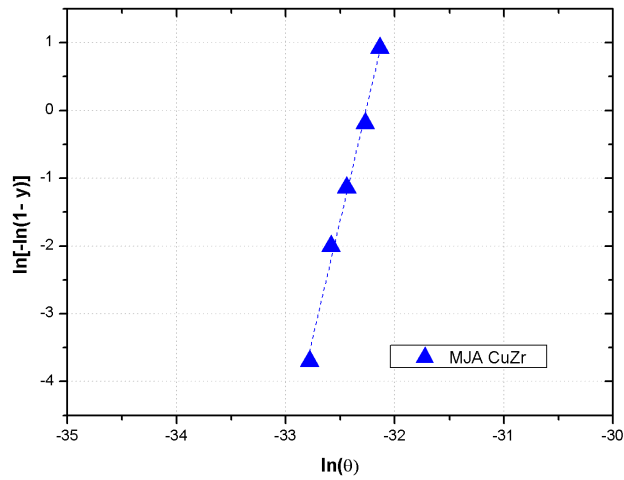
4.2.2. Análisis Cinético mediante modelo de Mehl Johnson Avrami

Con el fin de conocer la naturaleza del proceso de nucleación de nanocristales se utilizó el método de Mehl Johnson Avrami, cuyas bases están explicadas en la sección 2.2.2. A partir de la ecuación 2.10, el índice de reacción n puede ser obtenido como el valor de la pendiente de la recta.

Los valores de la fracción reaccionada y fueron calculados empíricamente, para ello se calculó el cociente entre el área del peak de cristalización obtenida de la curva DSC hasta una cierta temperatura, y el área total del peak de cristalización, como se señala en la ecuación 2.11. Se trabajó con las áreas de las curvas DSC obtenidas a la velocidad de 10 K/min. Los resultados son presentados por aleación.

Aleación CuZr

Etapa 1			
T [K]	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
711	0.0244	-32.782	-3.70
715	0.1264	-32.583	-2.00
718	0.2731	-32.440	-1.14
721	0.5627	-32.269	-0.19
723	0.9186	-32.134	0.92

Tabla 4.20: Análisis cinético de aleación CuZr para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/minFigura 4.19: Curva de MJA de aleación CuZr para $\phi = 10$ K/min

A partir del ajuste de la curva presentada en la figura 4.19 se obtuvo un parámetro n de Avrami de 6.88.

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$

Etapa 1			
T [K]	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
737	0.0457	-32.940	-3.06
740	0.1221	-32.775	-2.04
742	0.2945	-32.649	-1.05
745	0.5834	-32.533	-0.13

Tabla 4.21: Análisis cinético de aleación CuZr2.5Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min

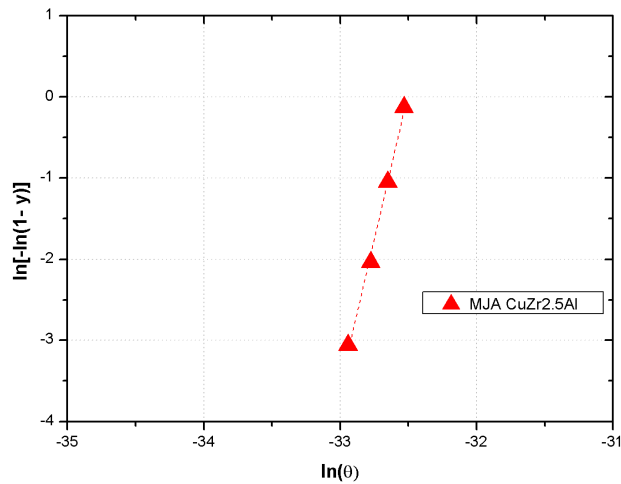


Figura 4.20: Curva de MJA de aleación CuZr2.5Al para $\phi = 10$ K/min

A partir del ajuste de la curva presentada en la figura 4.20 se obtuvo un parámetro n de Avrami de 7.21.

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$

Etapa 1			
T [K]	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
744.46	0.0124	-32.993	-4.39
750.00	0.1134	-32.699	-2.12
751.30	0.2356	-32.631	-1.31
755.43	0.6626	-32.415	0.08

Tabla 4.22: Análisis cinético de aleación CuZr5Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min

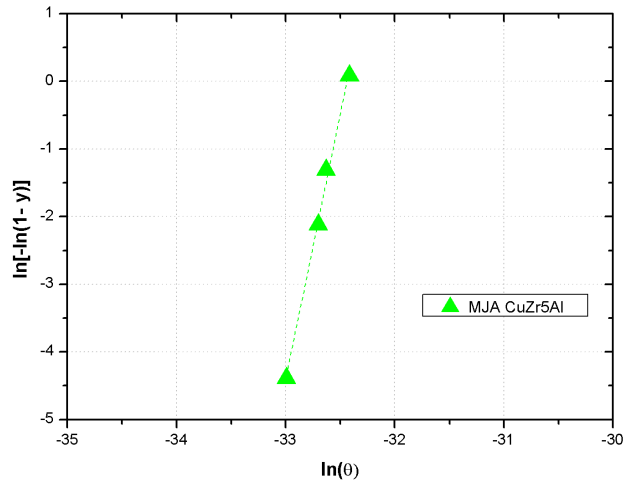


Figura 4.21: Curva de MJA de aleación CuZr5Al para $\phi = 10$ K/min

A partir del ajuste de la curva presentada en la figura 4.21 se obtuvo un parámetro n de Avrami de 7.81.

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$

Etapa 1				Etapa 2			
T [K]	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$	T [K]	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
740	0.1122	-46.641	-2.13	753	0.0238	-37.634	-3.73
743	0.3117	-46.434	-0.98	757	0.1054	-37.418	-2.19
745	0.5436	-46.266	-0.24	761	0.623	-37.189	-0.02
748	0.9327	-46.098	0.99	764	0.7982	-36.993	0.47

Tabla 4.23: Análisis cinético de aleación CuZr7.5Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min

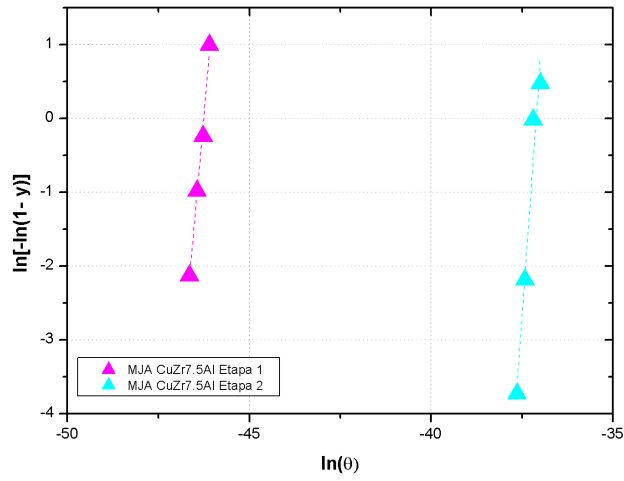


Figura 4.22: Curva de MJA de aleación CuZr7.5Al para $\phi = 10$ K/min

A partir del ajuste de la curva presentada en la figura 4.22 se obtuvieron para la etapa 1 un valor n de 5.62 y para la etapa 2 $n = 6.90$.

Aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$

Etapa 1			
T [K]	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
760.00	0.0479	-47.934	-3.01
766.18	0.2637	-47.495	-1.18
771.32	0.6135	-47.135	-0.05
773.95	0.8135	-46.953	0.52

Tabla 4.24: Análisis cinético de aleación CuZr10Al para velocidad de calentamiento $\phi = 10$ K/min

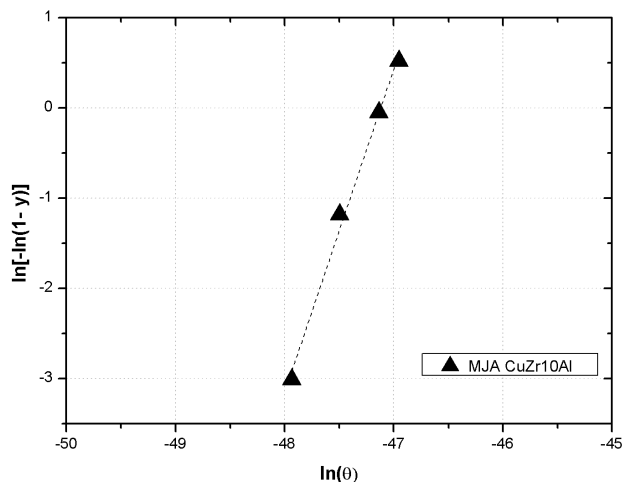


Figura 4.23: Curva de MJA de aleación CuZr10Al para $\phi = 10$ K/min

A partir del ajuste de la curva presentada en la figura 4.23 se obtuvo un parámetro n de Avrami de 3.59.

La tabla 4.25 resume los valores obtenidos para el parámetro de avrami.

Aleación	peak 1	peak 2
	n	n
$Cu_{50}Zr_{50}$	6.88	-
$(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$	7.22	-
$(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	7.82	-
$(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$	5.62	6.9
$(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	3.59	-

Tabla 4.25: Parámetro de Avrami de aleaciones

Los valores encontrados para el parámetro de Avrami están lejos de los valores tradicionales que se encuentran en las transformaciones de fase de metales. Las transformaciones para las cuales $3 < n < 4$ implican que el proceso de difusión es controlado por una tasa de nucleación que decrece con el tiempo [27]. Esto es lo que ocurre al parecer en la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$, aunque el valor obtenido está próximo a 4, y pudiese ser mayor que este valor si se considera que hay un margen de error en el procedimiento de cálculo. Cuando $n > 4$ se dice que el proceso de difusión que controla la transformación está ocurriendo con una tasa de nucleación creciente en el tiempo. La tasa de nucleación creciente puede explicarse por un fenómeno de autocalentamiento de la muestra durante la transformación, o un ordenamiento gradual de corto alcance en el vidrio, lo que hace cambiar la nucleación energética [27]. Otros autores [28] consideran que si $n > 4$, entonces el mecanismo

de cristalización es producido por un crecimiento lineal en 3 dimensiones de los nanocristales.

4.3. Resultados de Nanoindentación

Las muestras preparadas en el laboratorio de metalografía del departamento de ingeniería mecánica fueron enviadas para medir su dureza en el Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (CEIT), España. Se efectuaron mediciones de nanodureza para las muestras de $Cu_{50}Zr_{50}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$. Para cada una de las muestras se realizaron 4 ensayos, obteniéndose un total de 3 valores de nanodureza por cada uno de los ensayos. Se ilustra en las figuras 4.24, 4.25 y 4.26 las curvas obtenidas en uno de los ensayos para cada aleación.

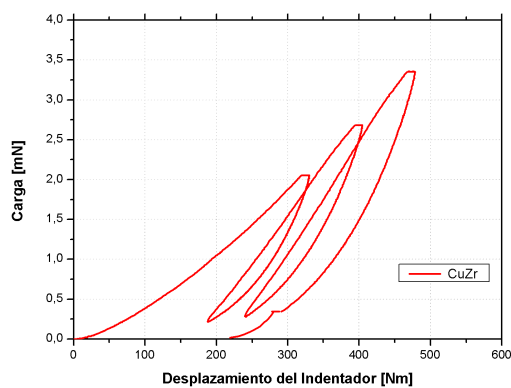


Figura 4.24: Curva carga vs desplazamiento indentador $Cu_{50}Zr_{50}$

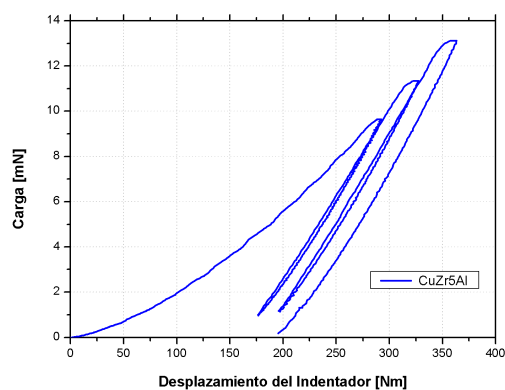


Figura 4.25: Curva carga vs desplazamiento indentador $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$

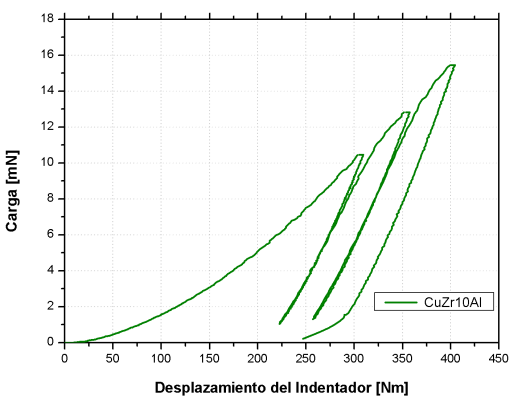


Figura 4.26: Curva carga vs desplazamiento indentador $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$

La figura 4.27 muestra una gráfica conjunta de la dureza de las 3 aleaciones, considerando

todas las medidas de dureza obtenidas a partir de las curvas de ensayo.

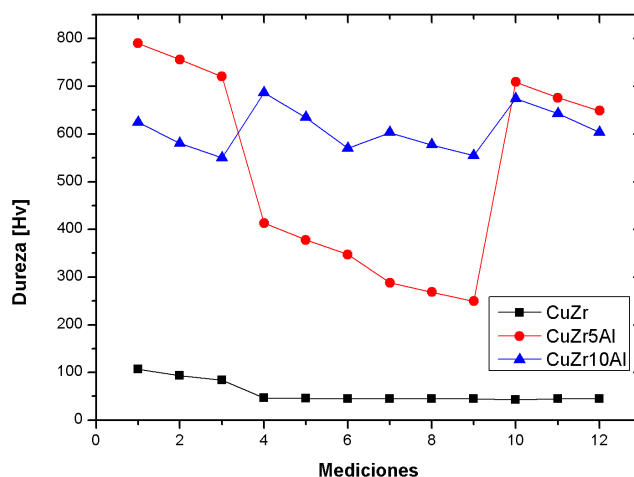


Figura 4.27: Curvas de dureza de aleaciones $Cu_{50}Zr_{50}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$, considerando todas las mediciones efectuadas

A partir de las curvas de dureza presentadas en la figura 4.27, se aprecia que las mediciones no resultan ser uniformes en el caso de las aleaciones con contenido de aluminio. En algunos casos, los valores de dureza para la aleación con 5 % de Aluminio superan a los valores que se obtienen con un 10 % de aluminio. Esto puede deberse fundamentalmente a la diferencia en el estado vítreo que se encuentran los polvos. Pudiese ocurrir que un polvo con mayor porcentaje de aluminio haya sufrido un enfriamiento más lento que un polvo de 5 % de aluminio, lo que permitiría la existencia de zonas parcialmente cristalizadas, las que presentan una menor capacidad de deformación a esfuerzos localizados. Sin embargo al considerar los valores promedios, los resultados se acercan a los que reportan T.L. Cheung y C.H. Shek [24].

La aleación de Cu-Zr presenta valores de dureza bastante más uniformes que las aleaciones con contenido de aluminio. Sin embargo los valores de dureza están muy por debajo de los resultados esperados para una aleación amorfa. Es posible que haya habido un problema en la preparación de la probeta, o un error en la medición.

La tabla 4.26 resume los promedios obtenidos para la dureza y módulo de elasticidad de las aleaciones ensayadas.

Aleacion	H [Gpa]	Microdureza Vickers [Hv]	E (Gpa)
$Cu_{50}Zr_{50}$	0.6	57	9.5
$(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$	5.1	520	51.4
$(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$	6.0	608	73.5

Tabla 4.26: Valores promedios de módulo de elasticidad y de dureza, en H, Hv y GPa para aleaciones 0, 5 y 10 % de Al

De la tabla anterior si comparamos los valores promedio de las aleaciones, que sería una buena aproximación para el valor que se obtendría de un vidrio metálico masivo, se aprecia un incremento en los valores de dureza y módulo de elasticidad si se aumenta el porcentaje de aluminio en la aleación.

Al comparar los valores de dureza de las aleaciones con 5 y 10 % de Al con otras aleaciones base cobre, como las estudiadas por A.Varschavsky y E.Donosó [30], los resultados de dureza resultan ser mucho más elevados que los que ellos obtuvieron para la aleación Cu-12%Mn, cuyos valores de dureza vickers no superan los 110 Hv. Otras aleaciones base cobre de gran dureza como la aleación Cu-Ti-Sn no superan los 270 [Hv] como valor de dureza máximo [31].

4.4. Resultados de Microscopía electrónica de Transmisión

Se muestran en esta sección las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión. Se pudieron realizar observaciones para todas las aleaciones amorfas, y para la aleaciones cristalizadas $Cu_{50}Zr_{50}$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$. Los resultados se presentan por aleación.

4.4.1. Aleación Amorfa $Cu_{50}Zr_{50}$

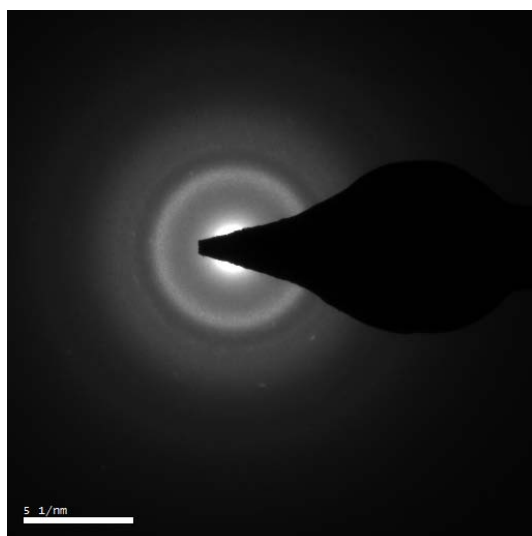


Figura 4.28: Patrón de difracción de zona amorfa muestra $Cu_{50}Zr_{50}$

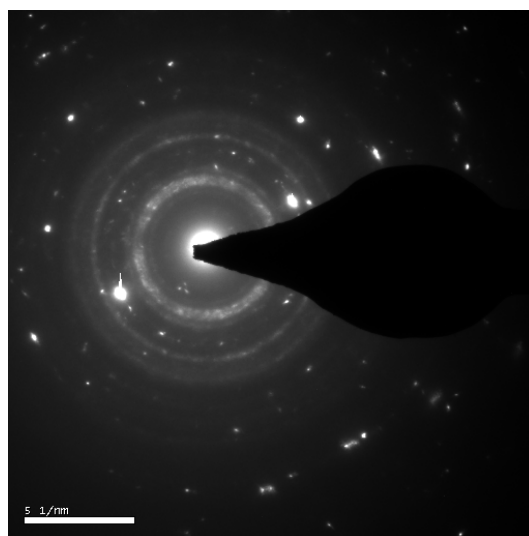


Figura 4.29: Patrón de difracción de zona oxidada muestra $Cu_{50}Zr_{50}$

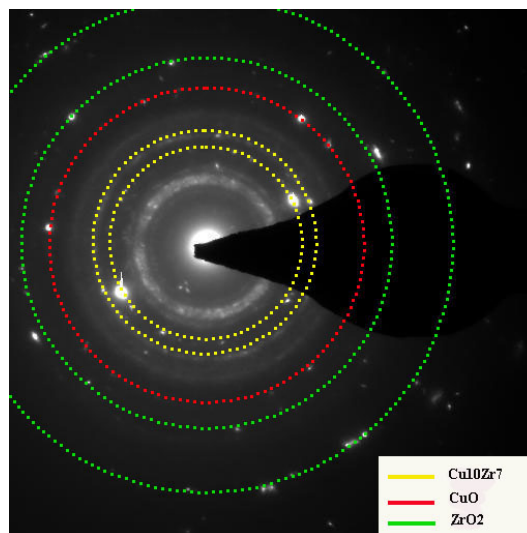


Figura 4.30: Identificación de anillos de zona cristalina de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$

Las imágenes presentadas en las figuras 4.28 y 4.29 son los patrones de difracción obtenidos a partir de 2 zonas distintas de la muestra. Los anillos de difracción continuos que se observan en la figura 4.28 son de carácter tenue y difuso, característicos de una zona amorfa. El patrón de la figura 4.29 muestra claras diferencias con el patrón de difracción anterior. El análisis de los anillos de difracción mostrado en la figura 4.30 muestra la presencia de cristales de ZrO_2 y CuO además del compuesto $Cu_{10}Zr_7$. El análisis de dicha zona mediante EDS confirmó la presencia de oxígeno en la muestra, por lo que ésta resultó ser sensible a condiciones ambientales.

La figura 4.31 muestra una imagen de campo claro de los cristales encontrados. Las imágenes de campo oscuro 4.32 y 4.33 permiten apreciar a dichos cristales difractando.

La presencia de óxidos en la muestra puede deberse al contacto que tuvieron los polvos con partículas de agua durante el proceso de reducción de espesor mediante lija. Esto indicaría que la muestra binaria resulta ser sensible a factores ambientales que alteran su estructura inicialmente amorfa. Pese a lo anterior, también fue posible encontrar zonas amorfas con presencia de nanocristales dentro de la matriz, las que pueden observarse en las figuras 4.34 y 4.35.

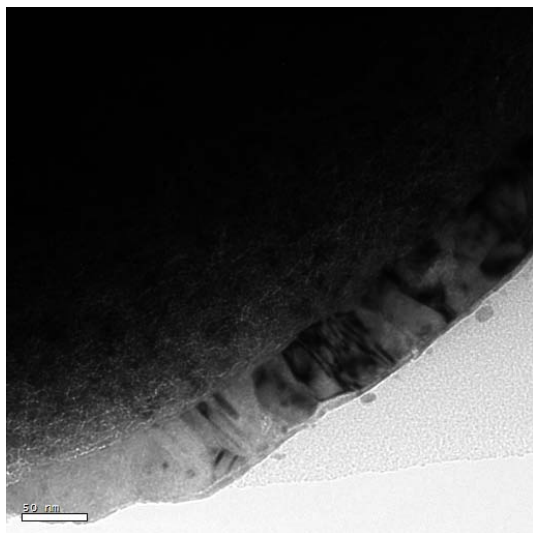


Figura 4.31: Imagen de campo claro zona oxidada

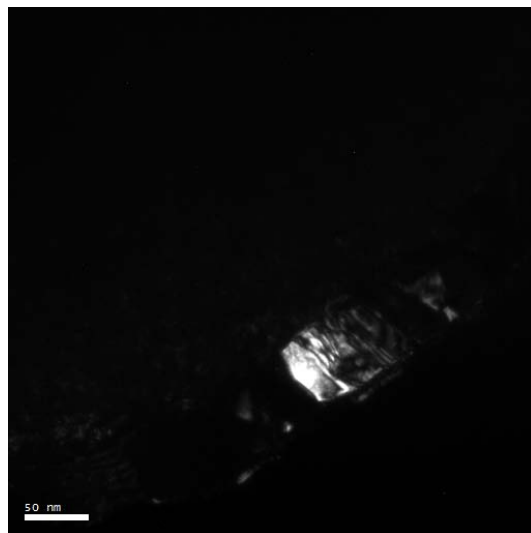


Figura 4.32: Imagen de campo oscuro zona oxidada

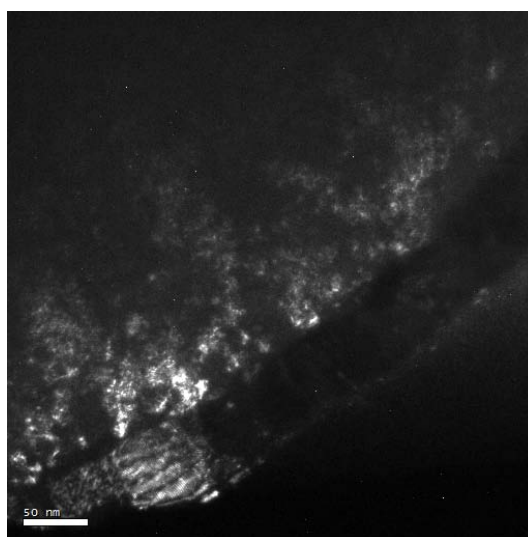


Figura 4.33: Imagen de campo oscuro zona oxidada, varios cristales, los cuales son principalmente producto de la oxidación de la muestra

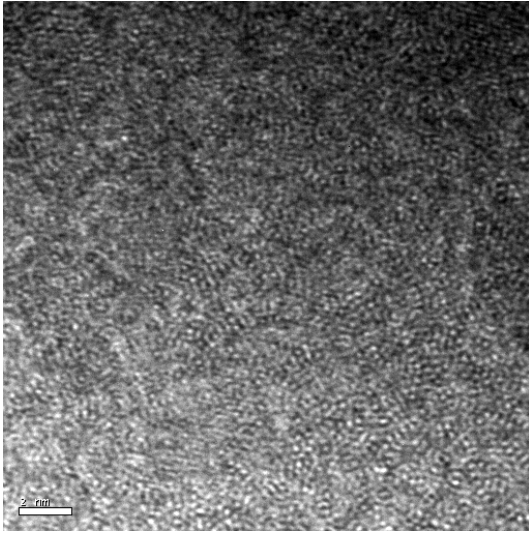


Figura 4.34: Imagen de alta resolución de zona amorfa

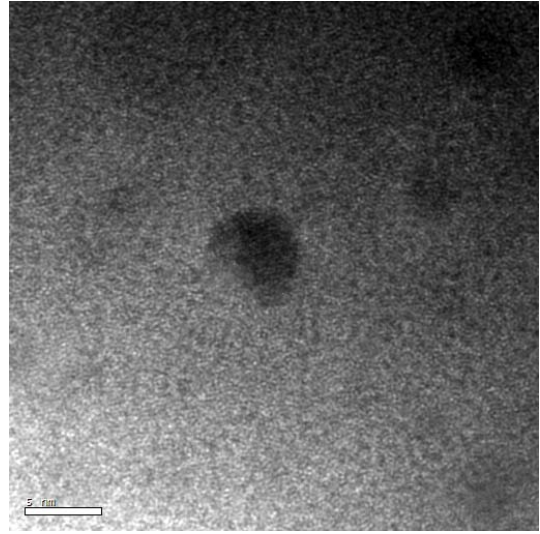


Figura 4.35: Imagen de alta resolución de nanocrystal de tamaño cercano 5 nm dentro de matriz amorfa

Los análisis EDS realizados a la zona amorfa y a la partícula cristalina dentro de la matriz que se observan en la figura 4.35 se muestran en las figuras 4.36 y 4.37.

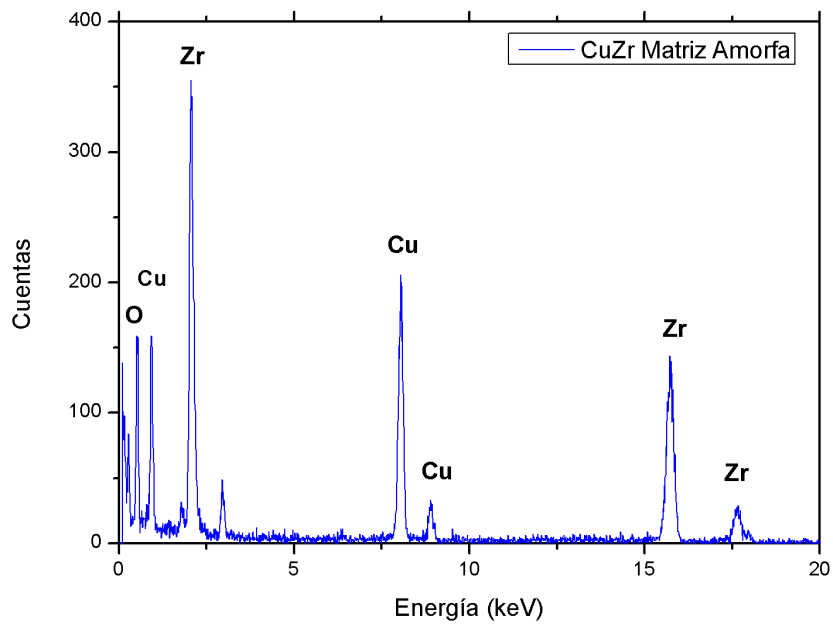


Figura 4.36: Analisis EDS de zona amorfa

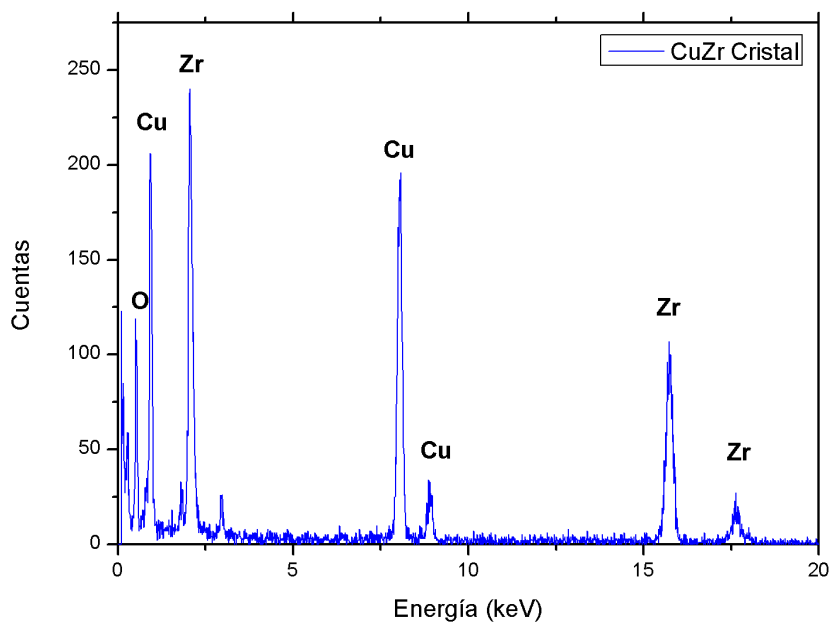


Figura 4.37: Análisis EDS de partícula cristalina dentro de matriz amorfa

De los análisis EDS, se ve que en la zona amorfa existe un mayor contenido de Zr que de Cu, lo que sería un indicador de que un mayor contenido de Zr favorece la formación de una estructura Amorfa. En el caso de la partícula cristalina, el análisis EDS reveló que los contenidos de Cu y de Zr son similares. Para ambas zonas, se encontró la presencia de oxígeno, lo que como se explicó, puede deberse al método de preparación de muestras.

4.4.2. Aleación Amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$

A diferencia de la aleación binaria, los patrones de difracción para la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$ no muestran la presencia de cristales producto de la oxidación del material. Los patrones corresponden a un material de carácter amorfo, pero en algunos sectores nuevamente se encontraron nanocristales dentro de la matriz amorfa.

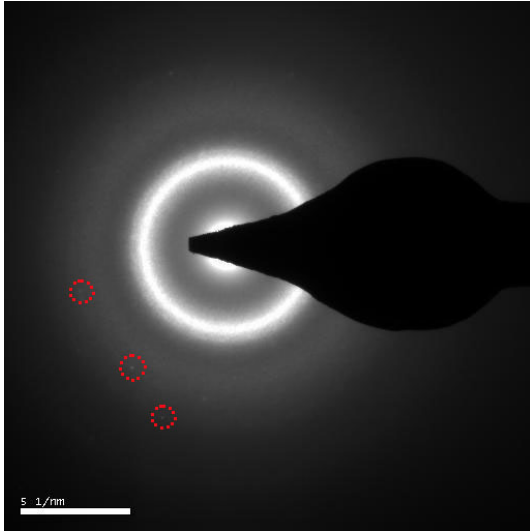


Figura 4.38: Patrón de difracción amorfo, con presencia de nanocristales (señalados en los círculos rojos)

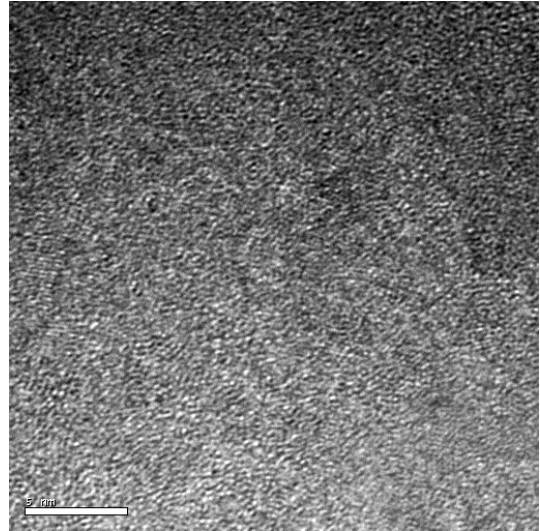


Figura 4.39: Imagen de alta resolución de matriz amorfa

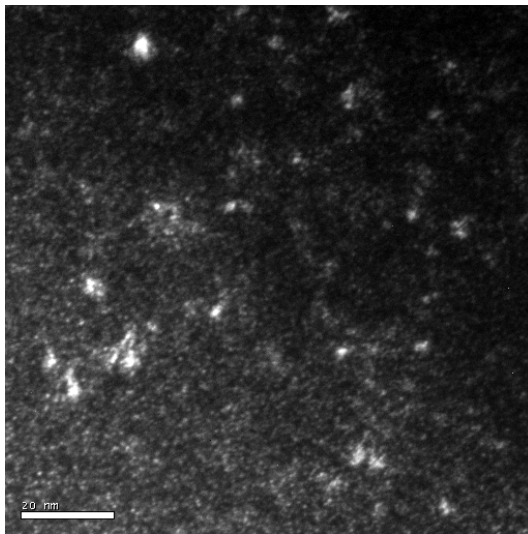


Figura 4.40: Imagen de campo oscuro, nanocristales difractando

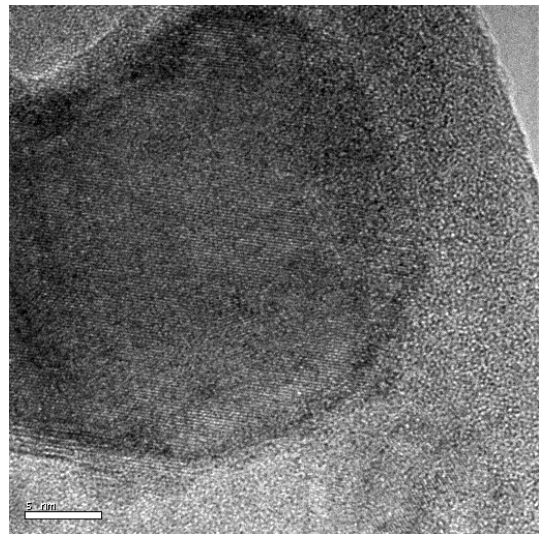


Figura 4.41: Imagen de alta resolución de nanocristal dentro de matriz amorfa

Se realizó un análisis EDS general, para comprobar la presencia de Aluminio dentro de la aleación. El resultado se presenta en la figura 4.42

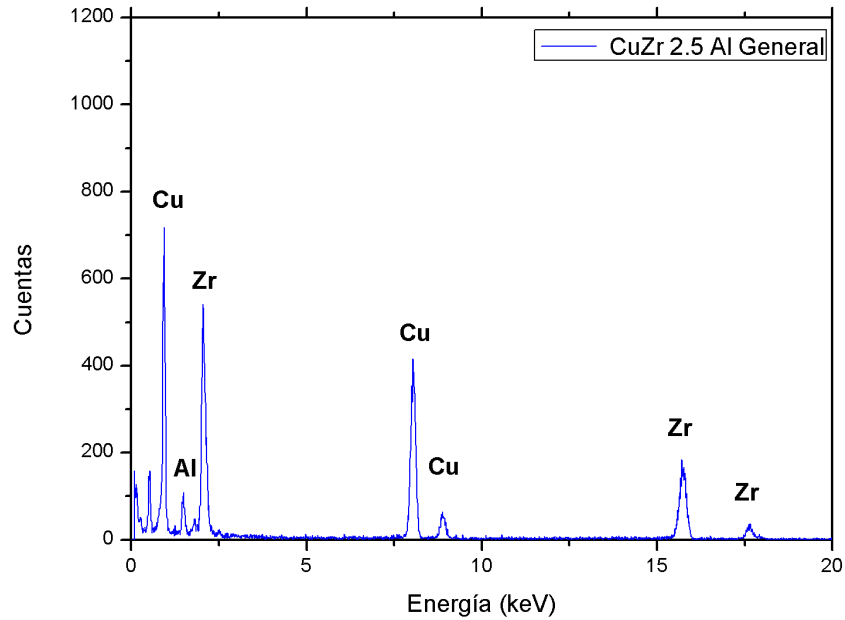


Figura 4.42: Análisis EDS general de para aleación amorfa

4.4.3. Aleación Amorfa ($Cu_{50}Zr_{50}$) $_{95}Al_5$

Los patrones de difracción obtenidos para esta aleación que posee un 5 % en peso de aluminio mostrados en la figura 4.43 corresponden a una zona completamente amorfa. No obstante nuevamente se encontraron zonas que muestran la presencia de nanocristales presentes en la matriz amorfa. Los anillos en que se encuentran ubicados algunos de estos nanocristales se analizan en la figura 4.45

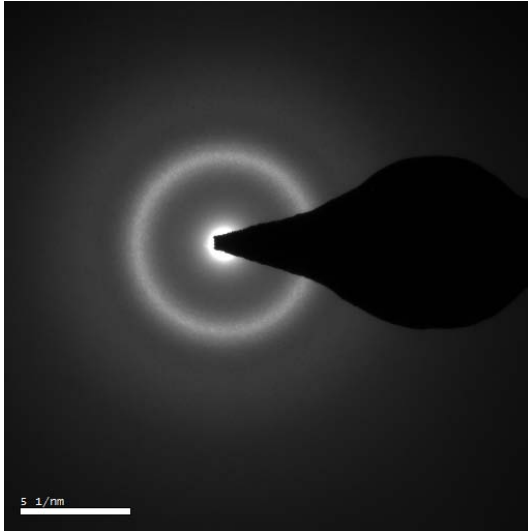


Figura 4.43: Patrón de difracción muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ zona amorfa

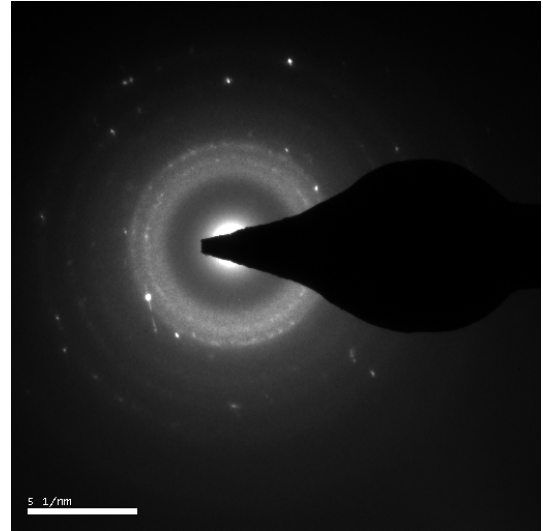


Figura 4.44: Patrón de difracción de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$, zona con presencia de cristales.

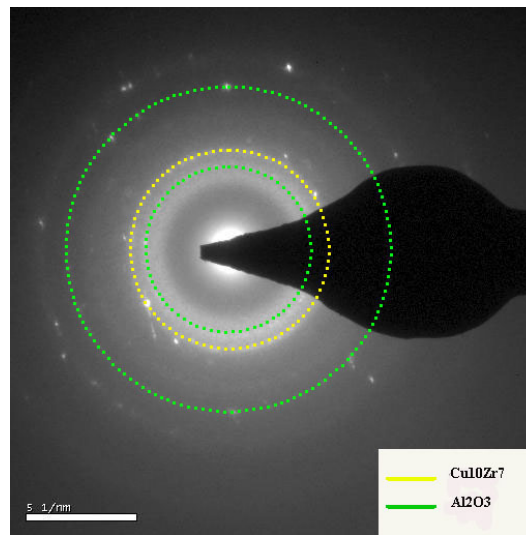


Figura 4.45: Análisis de anillos de difracción de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ amorfa

La diferencia en los patrones de difracción de 2 zonas de una misma muestra, puede explicarse por el hecho de que se están analizando dos polvos distintos, que si bien pertenecen a una misma aleación, pueden haber experimentado una tasa de enfriamiento diferente, lo que permitiría que en aquellos polvos cuya tasa de enfriamiento fue más baja, se alcanzase la energía necesaria para la formación de estos pequeños nanocristales.

Las imágenes de campo claro y campo oscuro mostradas en las figuras 4.46 y 4.47 corresponden a los cristales identificados en el patrón de difracción mostrado en la figura 4.44

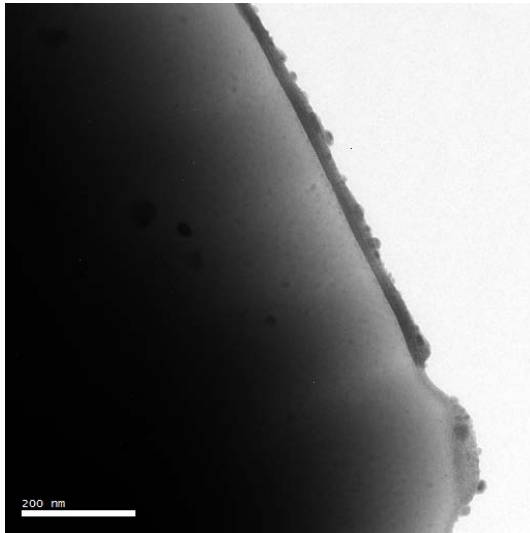


Figura 4.46: Imagen de campo claro, se observan los contrastes de pequeños cristales en el borde

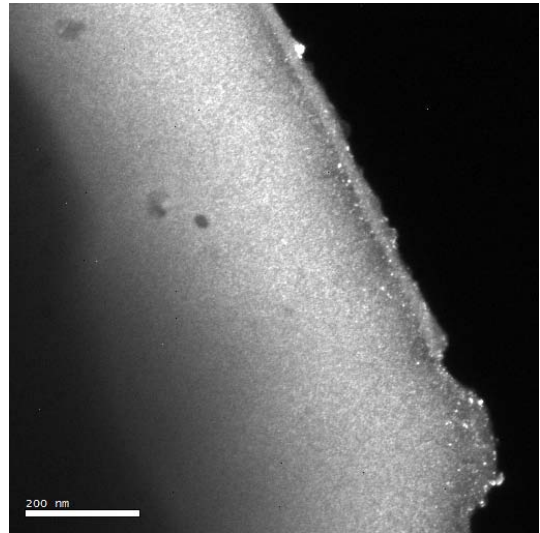


Figura 4.47: Imagen de campo oscuro en que se aprecian a los cristales difractando

Una imagen de alta resolución permite identificar la orientación de los planos atómicos. Con un tratamiento de la imagen de la figura 4.48 mediante transformada y antitransformada de Fourier es posible obtener la distancia entre los planos atómicos.

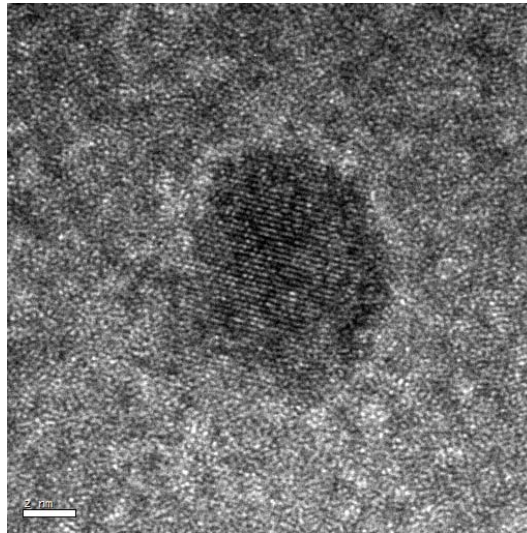


Figura 4.48: Imagen de Alta Resolución de nanocrystal dentro de matriz amorfa

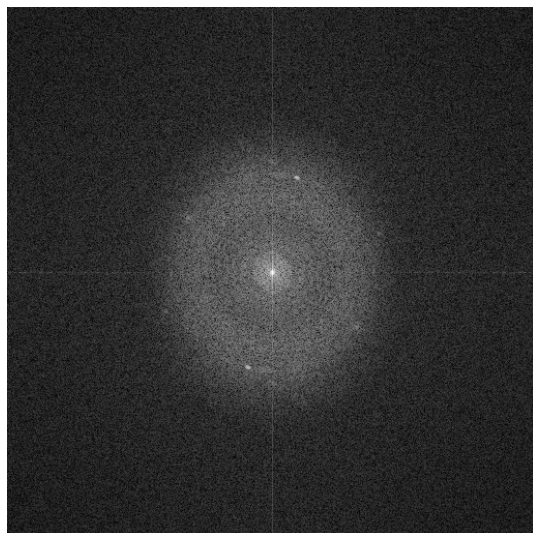


Figura 4.49: Transformada de Fourier , zona de nanocrystal de figura 4.48

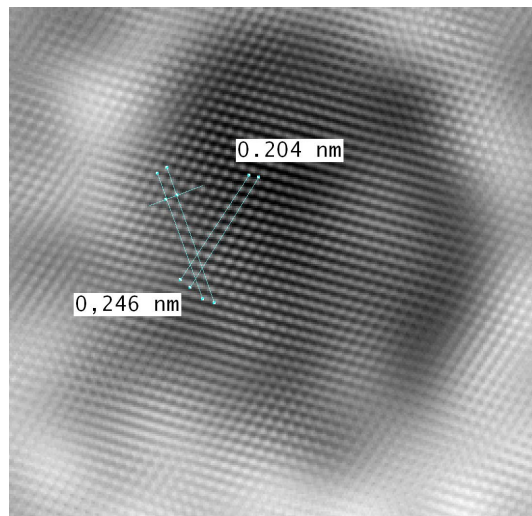


Figura 4.50: Antitransformada de Fourier. Se muestran las distancias entre planos de dirección (313) y (601) del cristal de $Cu_{10}Zr_7$

Los análisis EDS realizados al nanocrystal , y a la matriz amorfa que se observan en la figura 4.48 se muestran en las figuras 4.51 y 4.52.

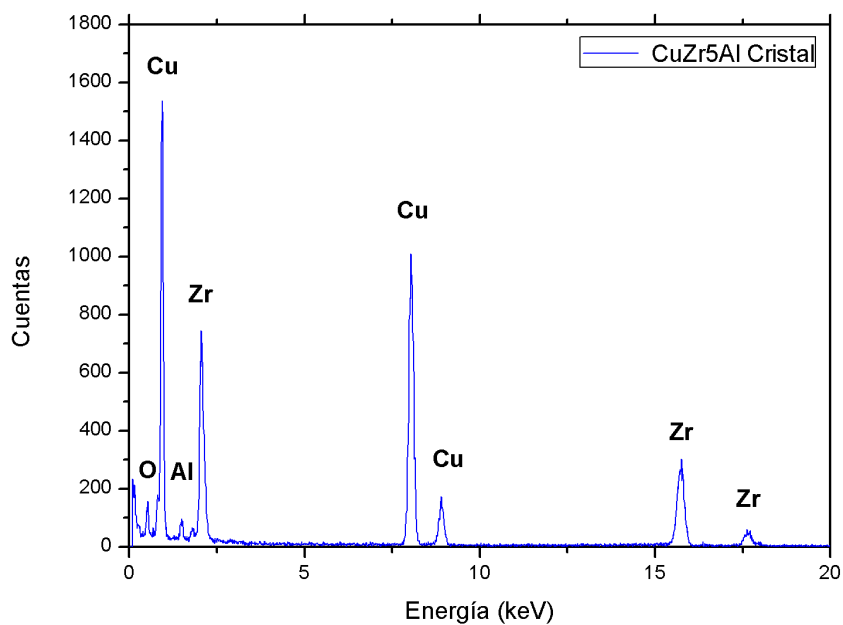


Figura 4.51: Análisis EDS de nanocrystal

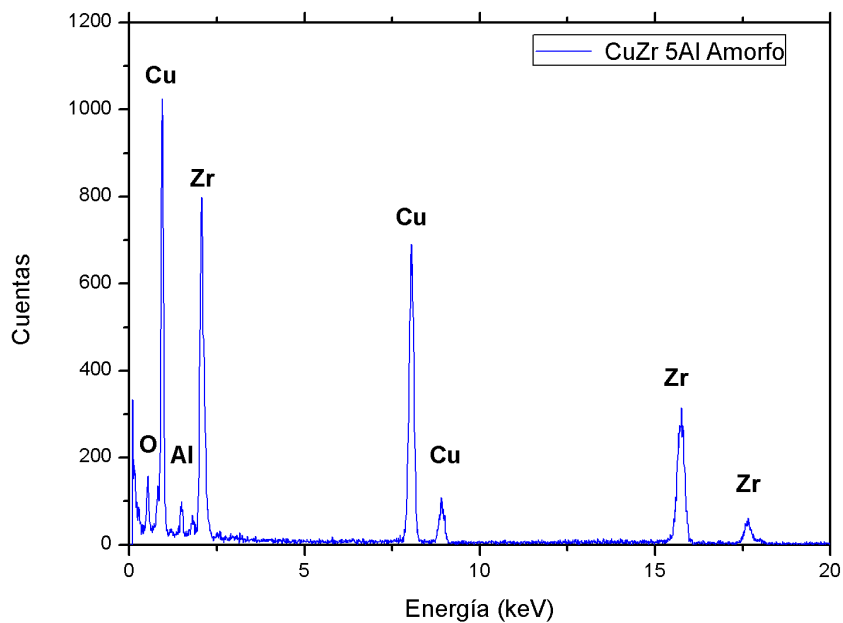


Figura 4.52: Análisis EDS de matriz amorfa

Con el análisis EDS efectuado a la matriz y al nanocrystal, nuevamente queda de manifiesto la diferencia existente entre las composiciones de ambas zonas. El contenido de Zr tiende a ser igual al de Cu para el caso de la matriz amorfa, y en la zona cristalizada es algo más bajo. El análisis muestra un contenido de aluminio similar en ambas zonas, pero no es posible afirmar que el aluminio sea parte de los planos que conforman al nanocrystal.

4.4.4. Aleación Amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$

Se encontraron para la aleación con un 7.5 % de aluminio zonas dentro de la muestra que presentan patrones de difracción correspondientes a un material amorfo, y otras zonas cuyos patrones son atribuibles a un material cristalino. Los patrones de difracción presentados en las figuras 4.53 y 4.54 muestran lo anteriormente señalado.

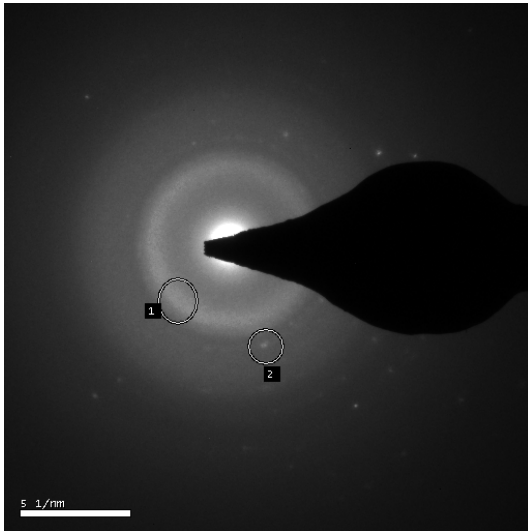


Figura 4.53: Patrón de difracción de muestra de polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{92.5}Al_{7.5}$ en un sector amorfo de la muestra (círculo 1). De igual forma se aprecian puntos que señalan la presencia de nanocristales dentro de la matriz (círculo 2).

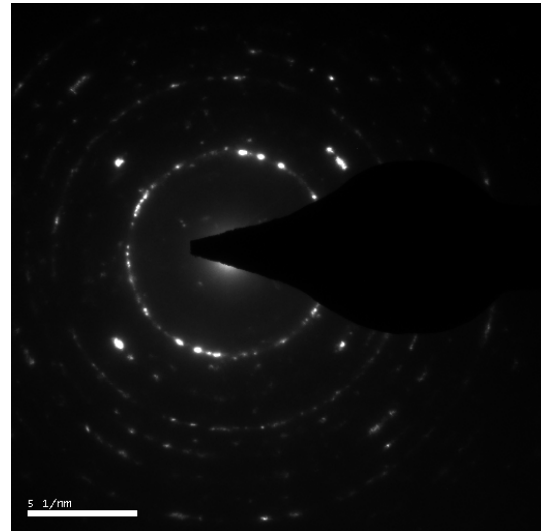


Figura 4.54: Patrón de difracción de muestra de polvos $(Cu_{50}Zr_{50})_{92.5}Al_{7.5}$ tomado en un sector de la muestra donde esta es de caracter cristalino.

El análisis de los anillos de difracción de la figura 4.54 permitió identificar mediante análisis de base de datos de rayos X permitió identificar cristales correspondientes a los compuestos $Cu_{10}Zr_7$, ZrO_2 y Al_2O_3 . El análisis se muestra en la figura 4.55.

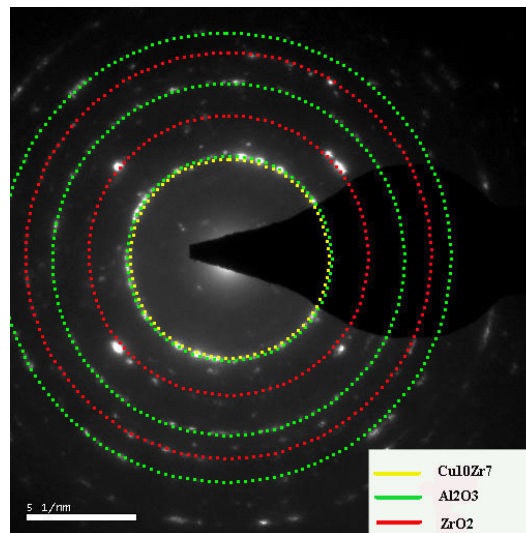


Figura 4.55: Análisis de anillos de difracción de zona cristalina. Se identificaron anillos correspondientes a los compuestos $Cu_{10}Zr_7$, ZrO_2 y Al_2O_3 .

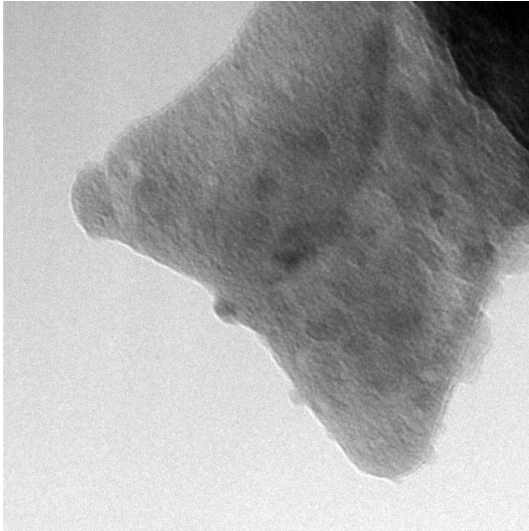


Figura 4.56: Imagen de campo claro de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$, zona donde se presentan cristales.

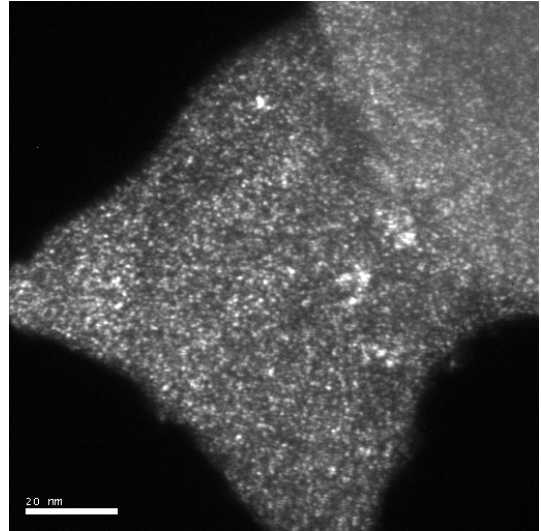


Figura 4.57: Imagen de campo oscuro de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$. Las zonas blancas que se aprecian representan cristales difractando

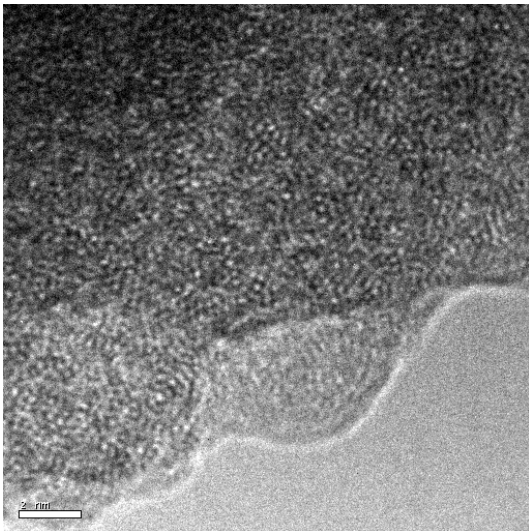


Figura 4.58: Imagen de alta resolución de zona amorfa de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$.

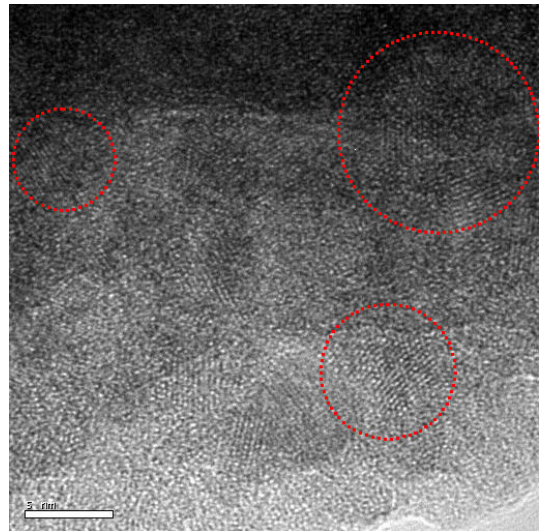


Figura 4.59: Imagen de alta resolución de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$. Los círculos demarcan algunas de las zonas de ordenamiento cristalino

Se hicieron análisis EDS en algunas zonas de la muestra para verificar la composición química. Los resultados se presentan en las figuras 4.60 y 4.61

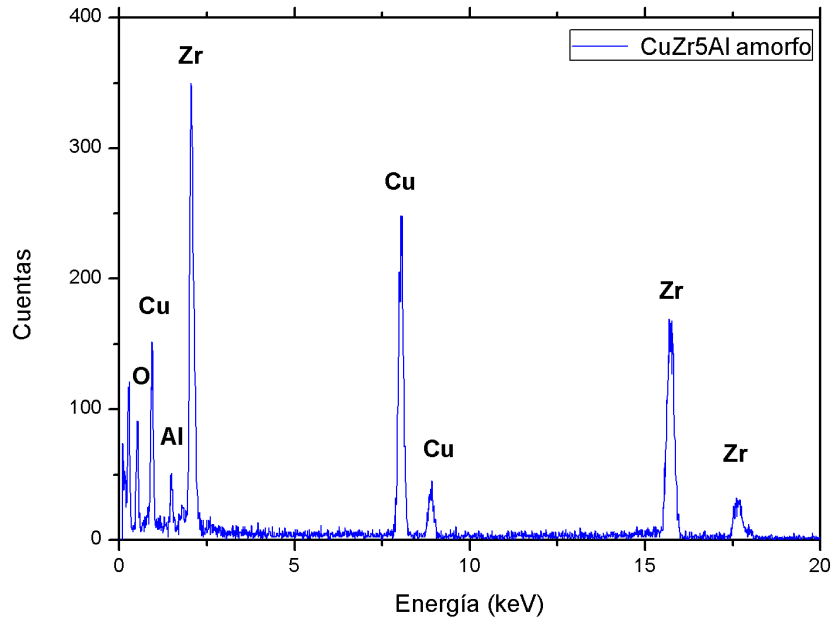


Figura 4.60: Análisis EDS de zona amorfa

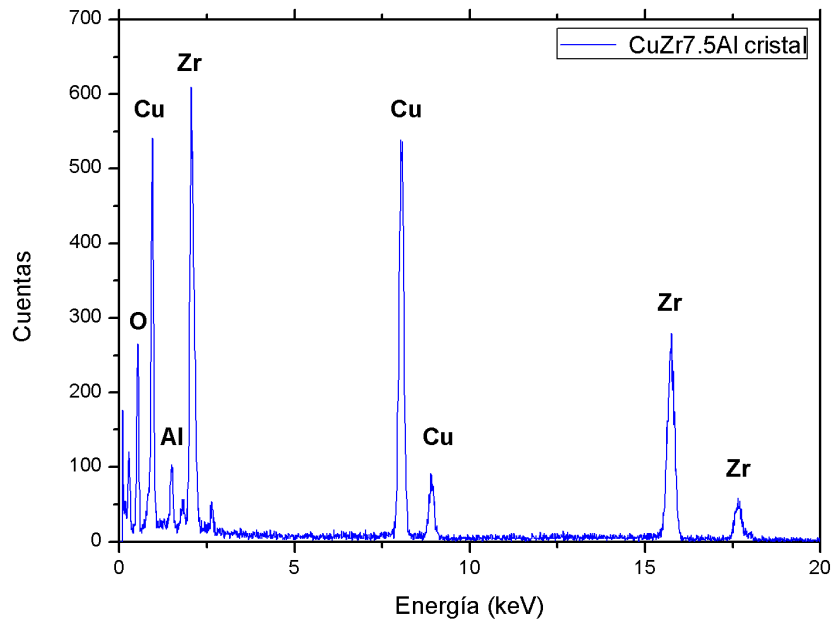


Figura 4.61: Análisis EDS de zona con presencia de cristales

Los análisis EDS revelaron la presencia de oxígeno al interior de la muestra, lo que podría incidir en que los cristales encontrados sean del tipo óxidos. Esto coincide con uno de los anillos de difracción identificados como óxido de zirconio (ZrO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3).

4.4.5. Aleación Amorfa $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$

Para esta aleación se encontró un patrón de un material completamente amorfo. Las imágenes de alta resolución capturadas confirman el estado amorfo, sin embargo, como ya se observó en todas las aleaciones anteriores, existen zonas donde se encuentran alojados pequeños nanocristales al interior de la matriz.

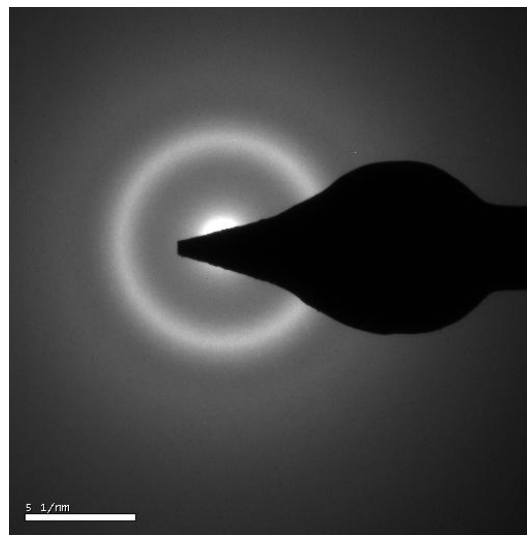


Figura 4.62: Patrón de difracción de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$. Los anillos de difracción corresponden a los de un material completamente amorfo

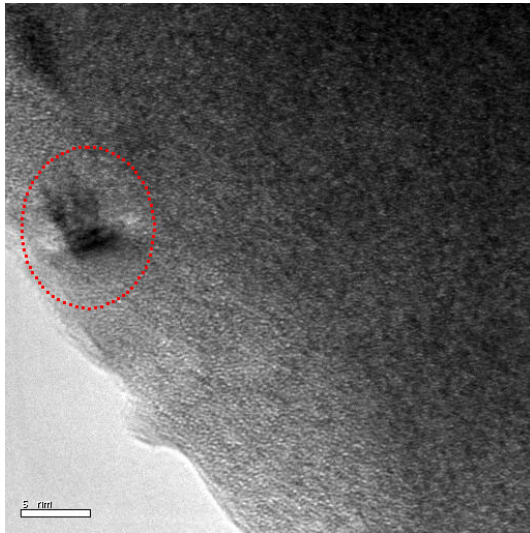


Figura 4.63: Imagen de alta resolución de zona amorfa de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$. En la zona superior se aprecia la presencia de un pequeño nanocristal de tamaño aprox. 5 [nm]

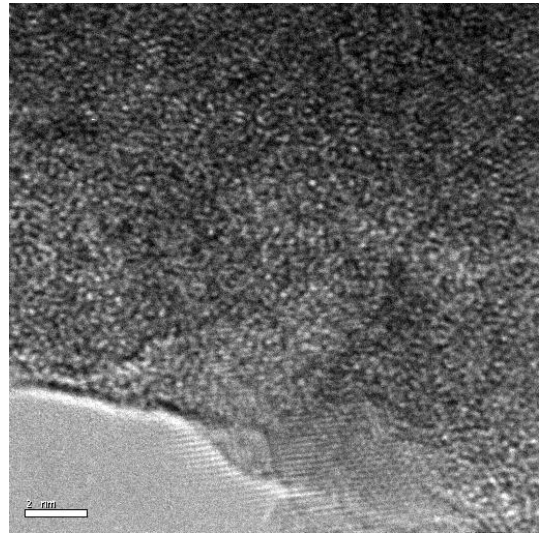


Figura 4.64: Imagen de alta resolución de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$. Se aprecia un ordenamiento cristalino en el borde inferior

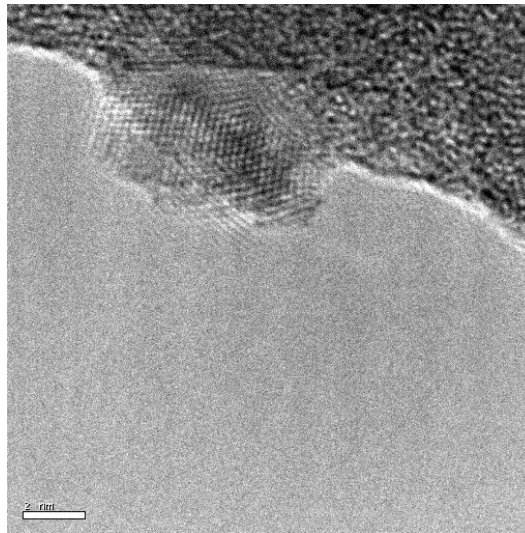


Figura 4.65: Imagen de alta resolución del cristal formado en el borde de la perforación generada por ion-milling

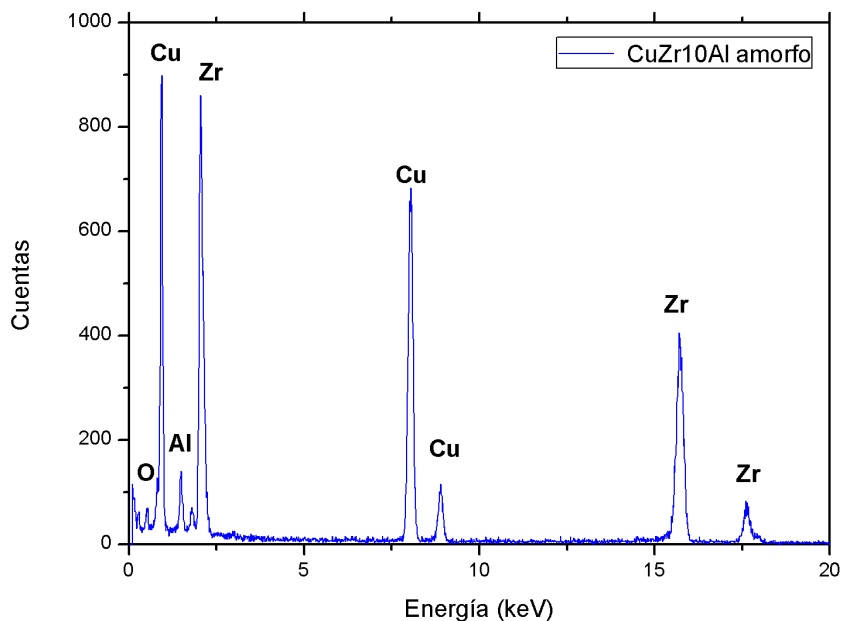


Figura 4.66: Análisis EDS de muestra de $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$ en zona amorfa

4.4.6. Muestras Cristalizadas

Por razones de tiempo, solo se pudieron obtener imágenes de las aleaciones cristalizadas $Cu_{50}Zr_{50}$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$. Los patrones de difracción obtenidos muestran que tras la cristalización se han conformado policristales cuyos anillos de difracción son complejos. Los análisis efectuados a las muestras observadas se presentan por aleación.

Aleación Cristalizada $Cu_{50}Zr_{50}$

Los patrones de difracción muestran varios *spots* de intensidades similares que pueden ser asociados a distintos anillos. En base a alguno de los *spots* se trazaron una serie de anillos para tratar de identificar el compuesto originado tras la cristalización. El patrón puro obtenido se presenta en la figura 4.67 y el análisis de los anillos más sobresalientes se presenta en la figura 4.68

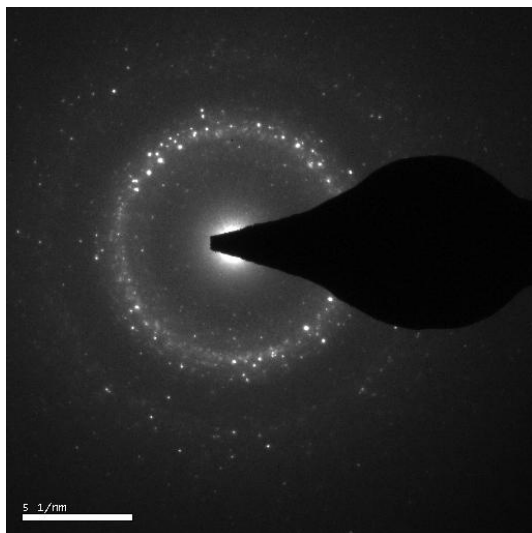


Figura 4.67: Patrón de difracción para muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ en estado cristalino. El patrón de difracción confirma la formación de policristales tras la cristalización

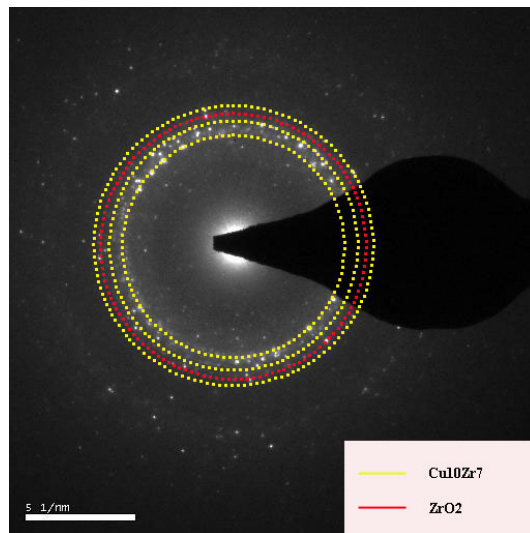


Figura 4.68: Análisis de anillos de difracción de patrón de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalina. Los anillos señalados corresponden al compuesto $Cu_{10}Zr_7$ (amarillo) y ZrO_2 (rojo)

El análisis de los anillos de difracción de la muestra de CuZr cristalizada permitió identificar la formación del compuesto $Cu_{10}Zr_7$, y un anillo de los observados es atribuible al óxido de zirconio ZrO_2 . Sin embargo, dada la distribución de los spots observados, es posible que hayan anillos correspondientes a otros compuestos cristalinos, dentro de ellos, un probable candidato es el compuesto $Cu_{51}Zr_{14}$ cuyo anillo se localizaría entre los dos anillos internos que corresponden al compuesto $Cu_{10}Zr_7$.

Los compuestos identificados mediante el análisis de difracción de electrones resultan ser concordantes con los ya identificados mediante difracción de rayos X.

Las figuras 4.69 y 4.70 son imágenes de campo claro y campo oscuro respectivamente las cuales permiten apreciar a los cristales formados durante la cristalización.

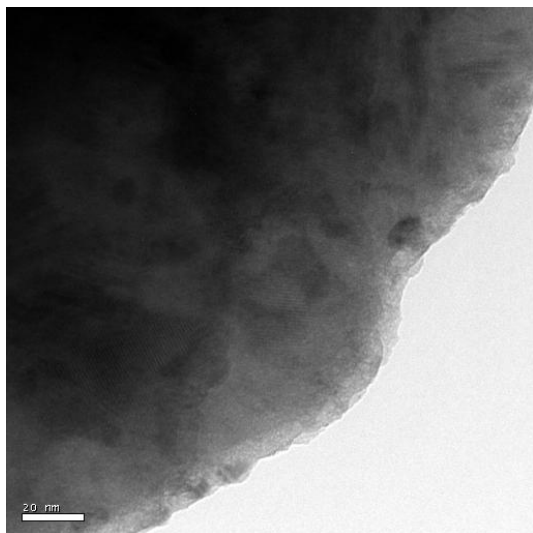


Figura 4.69: Imagen de campo claro a 97000X de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalizada. Se observan zonas cuyos contrastes corresponden a cristales formados durante la cristalización

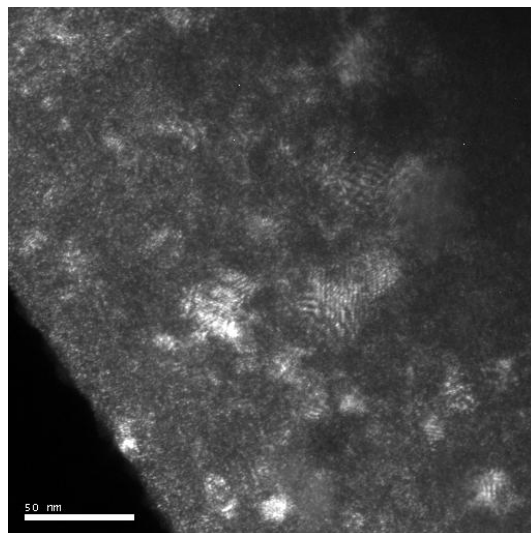


Figura 4.70: Imagen de campo oscuro a 71000X en que se aprecian varios cristales difractando. El tamaño promedio de los cristales obtenido a partir de las imágenes es de 20 [nm]

De la imagen presentada en la figura 4.70, es posible estimar un tamaño promedio de los cristales formados durante la cristalización. Este resultó ser cercano a los 20 [nm].

Una imagen de alta resolución de uno de los cristales (figura 4.71) permite apreciar la distancia interplanar mediante el tratamiento de imágenes con transformada y antitransformada de Fourier.

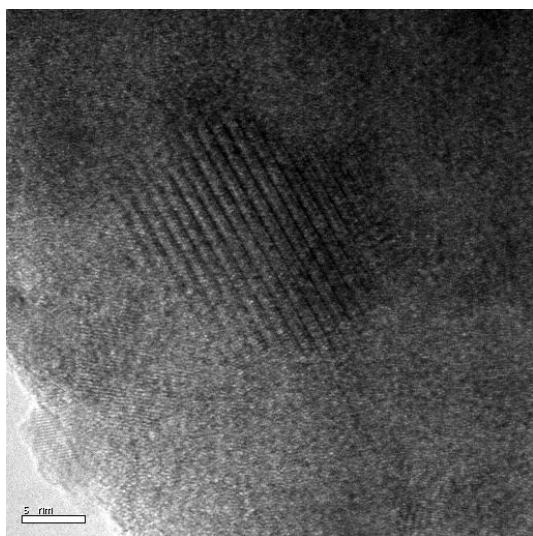


Figura 4.71: Imagen de alta resolución de cristal en muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalizada

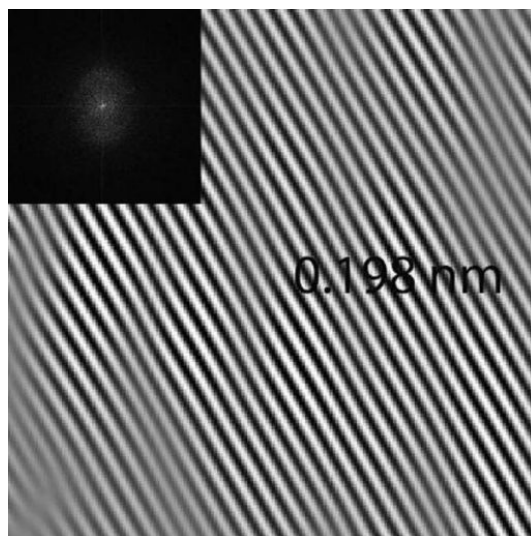


Figura 4.72: Antitransformada de Fourier de cristal mostrado en figura 4.71. La distancia interplanar de los planos de la figura es de 0.198 nm

El análisis EDS reveló una mayor cantidad de cobre que de zirconio en los cristales formados durante la cristalización, como lo muestra la figura 4.73.

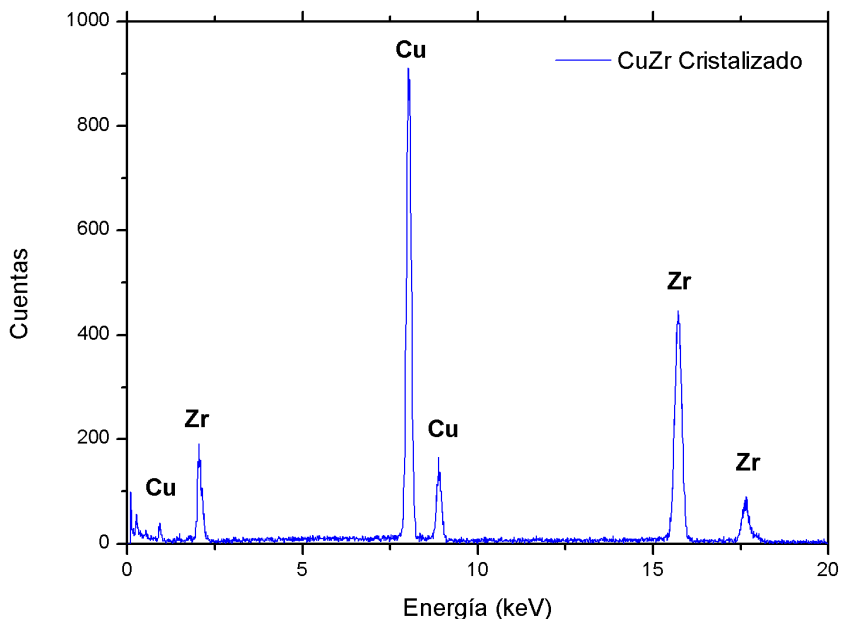


Figura 4.73: Análisis EDS de muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalizada

Aleación Cristalizada $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$

El Patrón de difracción de la muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$, al igual que la muestra cristalizada de $Cu_{50}Zr_{50}$, muestra varios spots correspondientes a la difracción de distintos planos cristalinos, confirmándose el cambio desde una estructura amorfa a la formación de policristales. El análisis de los anillos de difracción más intensos del patrón (4.75) reveló la presencia del compuesto $Cu_{10}Zr_7$, resultado coincidente con el encontrado mediante análisis de difracción de rayos X. Al comparar ambos patrones de difracción de las muestras cristalizadas (figuras 4.67 y 4.74), se observa para la muestra con un 7.5 % de Aluminio una mayor cantidad de anillos de difracción, lo que indicaría la presencia de nuevos cristales que se originan a partir de un cierto contenido crítico de aluminio. Un análisis minucioso del patrón de difracción reveló que el compuesto binario Al_3Zr_4 se ajusta a algunos de estos nuevos anillos.

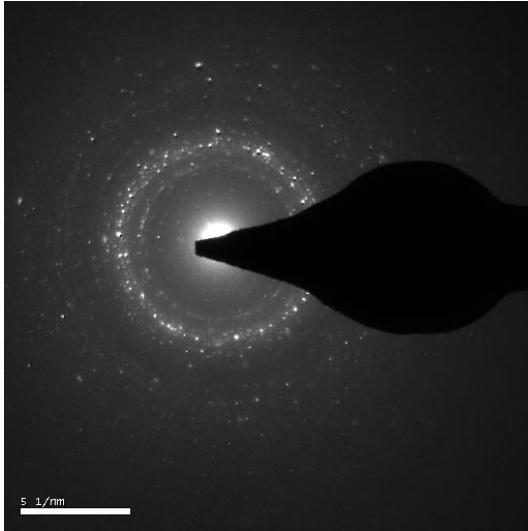


Figura 4.74: Patrón de difracción para muestra $Cu_{50}Zr_{50}$ en estado cristalino. El patrón de difracción confirma una abundante presencia de cristales.

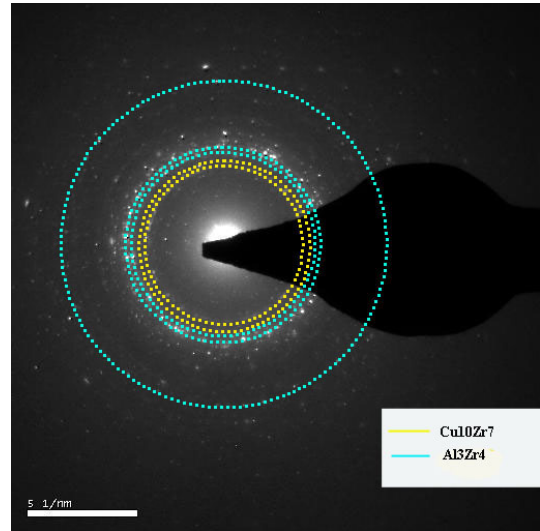


Figura 4.75: Análisis del patrón de difracción de la figura 4.74. Se identifican anillos correspondientes al compuesto $Cu_{10}Zr_7$ y otros anillos que corresponden posiblemente al compuesto Al_3Zr_4

Alguno de los cristales formados durante la cristalización de esta aleación se observan en las imágenes de campo claro y campo oscuro presentadas en las figuras 4.76 y 4.77

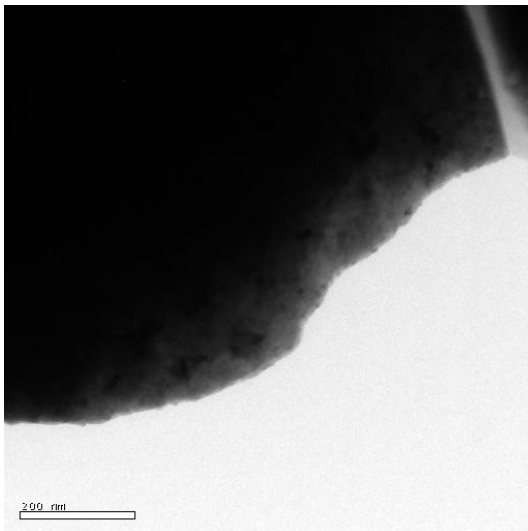


Figura 4.76: Imagen de campo claro de algunos cristales observados en el patrón de difracción de figura 4.74

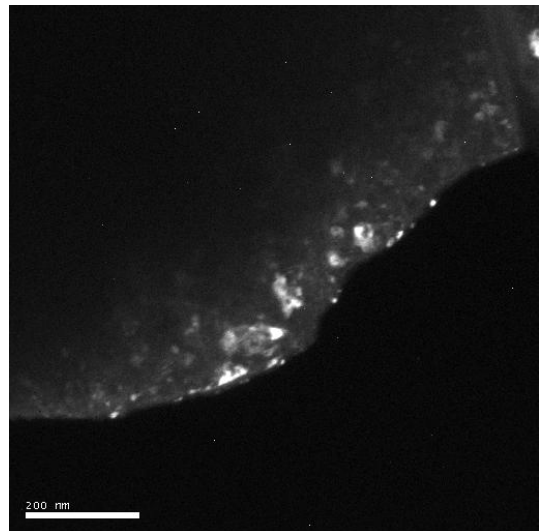


Figura 4.77: Imagen de campo oscuro de algunos cristales observados en el patrón de difracción de la figura 4.74.

Una imagen de alta resolución permite observar con detalle los planos atómicos de uno de los cristales formados durante la cristalización.

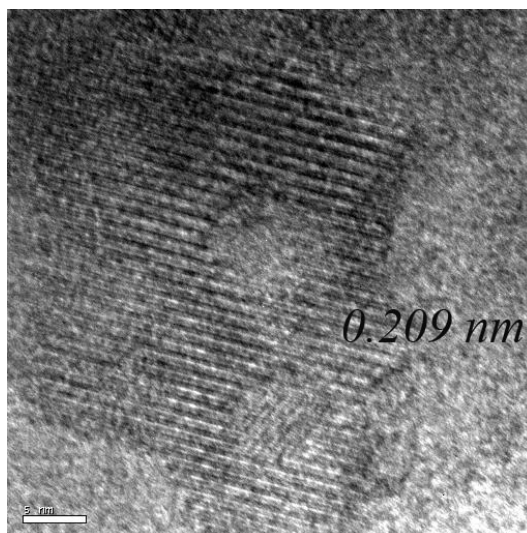


Figura 4.78: Imagen de alta resolución de uno de los cristales formados durante la cristalización. La distancia entre planos fue estimada en 0.209 nm

El análisis EDS realizado a la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ confirma el mayor contenido de Cu que de Zr en los cristales formados durante la cristalización, resultado que ya se observó para el resto de las aleaciones.

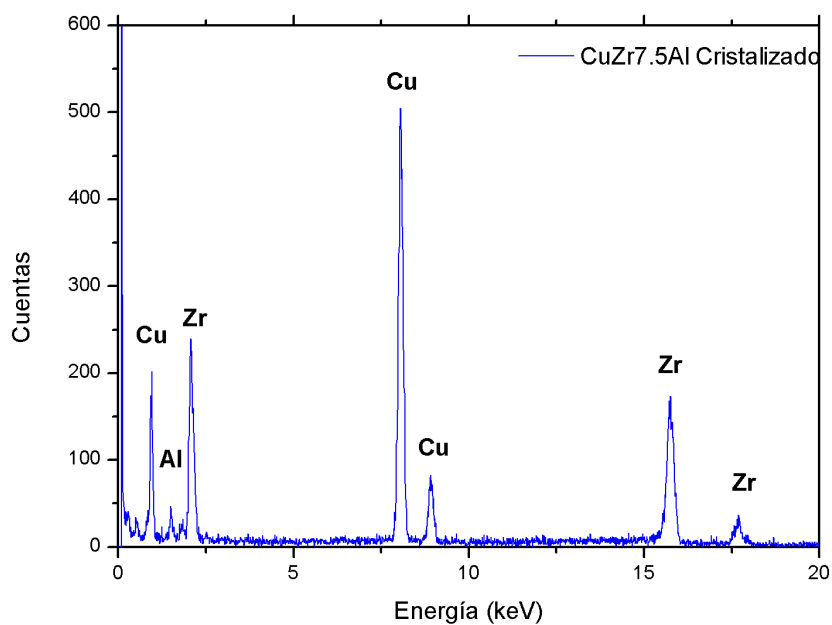


Figura 4.79: Análisis EDS de muestra $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ cristalizada

Al comparar los resultados de difracción de rayos X con los resultados obtenidos a partir del análisis de difracción de electrones obtenidos mediante HR-TEM, los resultados resultan ser concordantes. Se identificó en ambos análisis la formación del compuesto $Cu_{10}Zr_7$ al producirse la cristalización de las aleaciones. La difracción de rayos X muestra que a partir de un contenido de 7.5 % de aluminio se produce una variación en el difractograma con respecto a las aleaciones con un menor contenido de aluminio. De igual forma, las curvas DSC muestran que en la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ la reacción de cristalización es diferente a las reacciones de las aleaciones con menor aluminio, observándose una cristalización en 2 etapas. A partir de los resultados arrojados por ambos análisis, puede inferirse que a partir de un 7.5 % de aluminio se forman nuevos cristales durante la cristalización. El estudio del patrón de difracción de electrones de la muestra cristalizada $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ mostró anillos que podrían corresponder al compuesto Al_3Zr_4 , el cual sería este nuevo compuesto formado durante la cristalización de las aleaciones con un contenido superior al 7,5 %.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio de la cristalización de las aleaciones $Cu_{50}Zr_{50}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$, fabricadas mediante la técnica de atomización por gas en UC Davis, Estados Unidos. Se emplearon los métodos de caracterización de difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), nanoindentación y microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM).

De acuerdo a los resultados obtenidos, se formulan las siguientes conclusiones:

- De los análisis de DRX a los polvos sin tratamiento térmico, se verificó que todas las aleaciones fabricadas eran fundamentalmente amorfas; cabe señalar que este análisis no es capaz de revelar la presencia de nanopartículas cristalinas al interior de las aleaciones.
- De los análisis DRX a los polvos con tratamiento térmico, se comprobó mediante software de análisis de difractogramas la formación del compuesto $Cu_{10}Zr_7$ durante la cristalización en todas las aleaciones estudiadas. Se identificaron en el difractograma peaks correspondientes a óxido de zirconio (ZrO_2) en la aleación $CuZr$ y de óxido de aluminio (Al_2O_3) en las aleaciones ternarias. Se comprobó que a partir de un 7.5 % de contenido de aluminio, se produce una variación en los difractogramas, apareciendo peaks que podrían corresponder a nuevos compuestos cristalinos.
- De los estudios DSC, se observó que la temperatura de cristalización T_x y temperatura de transición vítrea T_g presentan variaciones con respecto a la velocidad de calentamiento con que se realiza la calorimetría. En particular, para la temperatura de cristalización, se estableció que ésta se eleva si se aumenta la velocidad de calentamiento.
- De acuerdo a la energía entálpica liberada durante la reacción de cristalización, se observó que la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$ resultó ser la que liberó una mayor cantidad de energía, por lo que ésta es la aleación que presentaba una mejor condición vítrea inicial, y por lo tanto, es la que resulta mejor en cuanto a la habilidad para formar una estructura vítrea.

- Se observó que un aumento en el contenido de aluminio de la aleación incide directamente sobre las temperaturas de T_g y T_x . Ambas aumentan al incrementarse el porcentaje de aluminio. La región de líquido sub-enfriado, tramo entre las temperaturas de transición vítrea y de cristalización, resultó mayor para la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{97,5}Al_{2,5}$, ello indica que esta aleación sería la que presenta una mayor estabilidad térmica frente a la cristalización.
- A partir de los análisis energéticos efectuados a las aleaciones estudiadas mediante el método de Kissinger, se estableció que con el aumento de aluminio en la aleación amorfa, se produce un aumento en la energía de activación necesaria para que comience la cristalización. Para la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$, se observó que la cristalización ocurre en 2 etapas. Esto podría indicar que se forman nuevos cristales durante la cristalización a partir de un 7.5 % de aluminio en en peso en la aleación Cu-Zr.
- El análisis cinético efectuado a las aleaciones mediante el método de Mehl Johnson Avrami estableció valores de $(n > 4)$ para casi todas las aleaciones, con excepción de la aleación con un 10 % de aluminio. Esto indica que el proceso de difusión que ocurre durante la formación de los cristales está ocurriendo con una tasa de nucleación creciente en el tiempo. En el caso de la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$, se obtuvo un valor entre 3.5 y 4, que podría eventualmente ser mayor que 4 si se considera el margen de error en su cálculo. Podría afirmarse en ese caso que la cristalización es un fenómeno que ocurre mediante un proceso de difusión con tasa de nucleación creciente en el tiempo.
- A partir de las mediciones de dureza efectuadas a 3 de las aleaciones, $Cu_{50}Zr_{50}$, $(Cu_{50}Zr_{50})_{95}Al_5$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{90}Al_{10}$ sin tratamiento térmico, se estableció que un aumento en el contenido de aluminio genera una mayor dureza.
- De los estudios de microscopía electrónica de alta resolución a las aleaciones en estado amorfo, se pudo comprobar que efectivamente los polvos contenían en gran parte aleaciones en estado amorfo. Sin embargo, en ciertas zonas de cada una de las muestras analizadas se observaron nanocristales alojados dentro de la matriz amorfa. Los patrones de difracción permitieron identificar la presencia del compuesto $Cu_{10}Zr_7$ en aquellas zonas cristalinas dentro de la matriz amorfa, además se detectaron cristales de ZrO_2 en las muestras $Cu_{50}Zr_{50}$ y de Al_2O_3 en la muestra de $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$, producto de la oxidación que sufrió la muestra. Los análisis EDS mostraron diferencias en las composiciones químicas de las zonas amorfas y cristalinas, siendo en las primeras el contenido de Cu y Zr similar, y de un mayor contenido de Cu que de Zr en las zonas cristalinas.
- En las muestras de polvo con tratamiento térmico, se observó la desaparición de las zonas amorfas, y se comprobó mediante difracción de electrones la formación del compuesto $Cu_{10}Zr_7$ en las dos aleaciones observadas, $(Cu_{50}Zr_{50})$ y $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$. La distribución espacial de los spots en los patrones de difracción hacen suponer la formación de más fases cristalinas además de la identificada. El análisis de los nuevos anillos formados en el patrón de difracción de electrones de la aleación $(Cu_{50}Zr_{50})_{92,5}Al_{7,5}$ indica que un posible compuesto formado a partir de un 7.5 % de aluminio en peso en la aleación es Al_3Zr_4 . La aparición de nuevos anillos en el patrón de difracción de electrones de la aleación con un 7.5 % de Al

coincide con la aparición de nuevos peaks en el difractograma obtenido por DRX , y con la cristalización en 2 etapas que se observa en la curva DSC. Esto podría indicar la formación de nuevos compuestos cristalinos a partir de un contenido crítico de aluminio.

Bibliografía

- [1] Alejandro Zúñiga P. *Proyecto FONDECYT N° 11075008*. Año 2007.
- [2] J. Eckert et al. “*High strength ductile Cu-base metallic glass.*” *Intermetallics* 14 (2006), 876–881.
- [3] D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W.L Johnson, C. Garland, *Acta Mater.* 52 (2004) 2621-2624.
- [4] C.L. Qin et al. “*A novel Cu-based BMG composite with high corrosion resistance and excellent mechanical properties.*” *Acta Mater.* 54 (2006) 3713–3719.
- [5] Oh-Jib Kwon et al. “*Thermal and mechanical behaviors of Cu–Zr amorphous alloys.*” *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) 169–171.
- [6] Wang et al. *Appl. Phys. Lett.* 84, No 20 (2004) 4029-4031.
- [7] A. Inoue, W. Zhang, *Mater. Trans.* 45 (2004) 584-587.
- [8] M.B. Tang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, *Chin. Phys. Lett.* 21 (2004) 901-904.
- [9] Yu, H.Y. Bai, M.B. Tang, W.L. Wang, *J. Non-crystalline Solids* 351 (2005) 1328-1332.
- [10] H. Holme, W.Hemming, H-J.Flammersheim “*Differential Scanning Callorimetry: an introduction for practitioners*”, Springer-Verlag, Berlin, (1996).
- [11] J.C de Lima et al “*Structural and thermal study of nanostructured GaSb alloy prepared by mechanical alloying*”, *Journal of Alloys and Compounds* 436 (2007) 13–18.
- [12] B.N. Mondal, A. Basumallick, P.P. Chattopadhyay “*Effect of Isothermal Treatments on the Magnetic Behavior of Nanocrystalline Cu–Ni–Fe Alloy Prepared by Mechanical Alloying*”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309 (2007) 290–294.
- [13] V.V. Tcherdyntsev et al “*Quasicrystalline Phase Formation by Heating a Mechanically Alloyed Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂ Powder Mixture*”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 312–314 (2002) 522–526.
- [14] J. Burke, “*The kinetiks of phase transformation of metals*”, Pergamon Press (1961).

- [15] Iván Elgueta. “*Influencia de la adición de Cr en el endurecimiento por precipitación de aleaciones Cu-Ti*”. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil en Materiales, Universidad de Chile, (2008).
- [16] Serguey Maximov. “*Análisis calorimétrico y de difracción de rayos X de aleaciones base cobre, obtenidas por aleado mecánico*”. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile, (2008).
- [17] T. Ozawa. “*A Modified Method for Kinetic Analysis of Thermoanalytical Data*”, Journal of Thermal Analysis 9 (1976) 396-373.
- [18] E.I. Mittemeijer, Liu Cheng, P.J. van der Scghaff, C.M. Bfakman and B.M. Korevaar “*Analysis of Nonisothermal Transformation Kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensite*”, Metallurgical Transactions A, volume 19A, (1988), 925-932.
- [19] C.L. Chen, A. Richter, R.C. Thomson *Mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al-Si alloys using nanoindentation* Intermetallics 17 (2009) 634–641.
- [20] Z. Zhang, F. Zhou, and E.j. Lavernia “*On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction.*”, Metallurgical and Materials Transactions A (2003) 1349-1355.
- [21] Felipe Figueroa “*Estudio de la Evolución de la Microestructura y Dureza de Aleaciones Cu-Al y Cu-Al-Ti Durante su Fabricación por Molienda Reactiva y Extrusión*”, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2008).
- [22] J.J. Suñol, J. Saurina, P. Bruna “*Structural and thermal changes induced by mechanical alloying in a Fe-Ni based amorphous melt-spun alloy*”, Materials Chemistry and Physics (2008).
- [23] S. U. Jen, D. R. Huang “*The Kinetics of Crystallization and Structural relaxation in Fe, Ni, Mo₄ B₁₈, Metallic Glass*” Chinese Journal of physics (1986) 239-245.
- [24] T.L. Cheung, C.H. Shek “*Thermal and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses*”. Journal of Alloys and Compounds 434-435 (2007), 71-74.
- [25] S. Pauly et al “*Phase formation and thermal stability in Cu-Zr-Ti(Al) metallic glasses*”. Intermetallics (2009) 1-10.
- [26] A.M Brown and M.F Ashby. “*Correlations for diffusion constants*”, Acta Metallurgica Vol 28 (1980) 1085-1101.
- [27] M. Stoica et al. “*Crystallization kinetics and magnetic properties of Fe₆₆Nb₄B₃₀*”, Journal of Alloys and Compounds (2008).
- [28] T.Spassov et al. “*Kinetics of Mg₆Ni nanocrystallization in amorphous Mg₈₃Ni₁₇*”, Journal of Non-Crystalline Solids (2008).
- [29] B.B Sun et al. “*Artifacts induced in metallic glasses during TEM sample preparation*”, Scripta Materialia 53 (2005) 805–809.

- [30] A. Varschavsky, E. Donoso, G. Díaz. “*Complex SRO isothermal kinetics in quenched Cu–12 at. %Mn assessed by microhardness measurements*”, *Materials Science and Engineering A* 415 (2006) 87–93.
- [31] V. Lebreton et al. “*An investigation of microstructure and mechanical properties in Cu–Ti–Sn alloys rich in copper*”. *Materials Science and Engineering A* 415 (2006) 87–93.
- [32] SM Handbook. “*Alloy Phase Diagrams*”, vol. 3 (1992).

Anexo A

Diagrama de fases sistema binario Cu-Zr

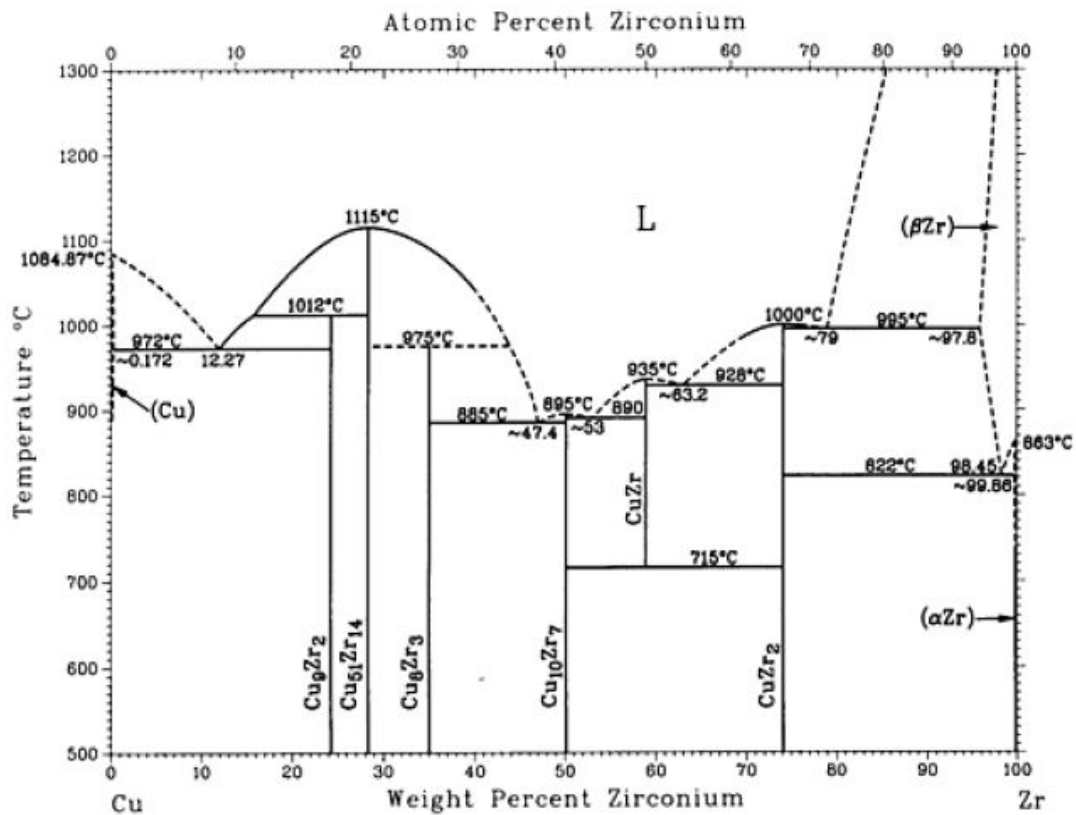


Figura A.1: Diagrama de fases del sistema Cu-Zr [32]

Phase	Composition, wt% Zr	Pearson symbol	Space group
(Cu)	0 to ~ 0.172	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Cu₉Zr₂^(a)	24.18	<i>tP24</i>	<i>P4/m</i>
Cu₅₁Zr₁₄	28.27	<i>hP65</i>	<i>P6/m</i>
Cu₈Zr₃	34.99	<i>oP44</i>	<i>Pnma</i>
Cu₁₀Zr₇	50.13	<i>oC68</i>	...
CuZr	58.9	<i>cP2</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>
CuZr₂	74.17	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>

(βZr)	~ 97.8 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
(αZr)	~ 99.86 to 100	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>

(a) Tetragonal long-period superlattice derived from the AuBe₅-type structure

Figura A.2: Data cristalográfica de sistema Cu-Zr

Anexo B

Ángulos de difracción de Compuestos identificados

43-0993

Wavelength= 1.5418

Cu ₁₀ Zr ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Copper Zirconium		27.103*	20	0	2	2	62.782*	20	6	4	2
		28.332*	20	4	0	0	64.937*	20	3	1	6
		34.359*	20	4	0	2	64.937*	20	2	2	6
		34.359*	20	4	2	0	67.093*	10	4	0	6
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: d-sp: Diffractometer		37.311*	100	3	1	3	67.093*	10	4	6	0
Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:		38.131*	20	5	1	1	68.033*	10	9	1	1
Ref: Walmsley, R et al., J. Non-Crystalline Solids, 54, 277 (1983)		38.642*	100	0	0	4	70.483*	20	4	2	6
		38.642*	100	0	4	0	70.483*	20	4	6	2
		39.596*	100	4	2	2	73.729*	50	7	1	5
		39.889*	50	0	4	1	75.443*	50	8	2	4
Sys.: Orthorhombic S.G.: C2ca (41)		40.448*	20	1	1	4	75.443*	50	8	4	2
a: 12.632(3) b: 9.32(3) c: 9.326(3) A: 1.3554 C: 1.0006		41.221*	80	2	0	4	78.379*	10	10	0	2
α : β : γ : Z: 4 mp:		41.221*	80	2	4	0	78.379*	10	10	2	0
Ref: Ibid.		41.820*	80	5	1	2	80.105*	20	4	4	6
		42.944*	50	6	0	0	80.105*	20	4	6	4
		43.953*	10	6	0	1	82.862*	20	0	0	8
		46.650*	80	3	3	3	82.862*	20	0	8	0
		47.608*	20	6	0	2	88.985*	20	6	4	6
Dx: 7.707 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =2(.077,235)		47.608*	20	6	2	0	88.985*	20	6	6	4
		50.417*	50	5	3	2	91.089*	10	10	4	2
		52.597*	10	7	1	1	91.089*	10	10	2	4
		52.597*	10	4	2	4					
Prepared by annealing amorphous Cu ₃ Zr ₂ , obtained by magnetron sputter deposition, at 500 C for 24 hours. Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports:		55.707*	50	7	1	2					
a=12.67, b=9.31, c=9.34. Ni ₁₀ Zr ₇ type. C.D. Cell: a=9.326, b=12.632, c=9.320, a/b=0.7383, c/b=0.7378, S.G.=Ab2a(41).		55.707*	50	0	4	4					
~Not permitted by space group.		58.245*	20	8	0	0					
PSC: oC68. Mwt: 1274.00. Volume[CD]: 1097.95.		62.082*	50	8	0	2					
		62.082*	50	8	2	0					
		62.782*	20	6	2	4					

Cu ₁₀ Zr ₇				2 θ				Int				h k l																																																																																																																																																																																																																																																																		
Copper Zirconium				22.403*	1	2	1	1	45.738*	7	2	4	2	23.560*	1	2	0	2	46.518*	16	3	3	3	24.950*	2	1	1	3	47.220*	18	3	1	5	27.010*	28	2	2	0	47.220*	18	1	3	5	28.095*	5	0	0	4	50.347*	12	2	3	5	31.023*	2	3	1	1	50.347*	12	1	5	1	31.023*	2	1	3	1	51.300*	2	2	2	6	34.178*	11	2	0	4	52.365*	6	1	1	7	34.178*	11	0	2	4	52.365*	6	4	2	4	35.430*	7	2	3	1	55.692*	16	4	4	0	37.123*	88	3	1	3	57.653*	7	4	4	2	37.123*	88	1	3	3	58.148*	8	3	5	1	37.503*	24	3	2	2	58.148*	8	0	0	8	38.003*	20	1	1	5	59.885*	7	1	4	6	38.570*	41	4	0	0	59.885*	7	1	3	7	38.570*	41	0	4	0	60.503*	2	6	1	1	39.375*	100	2	2	4	61.840*	20	0	2	8	40.353*	15	4	1	1	61.840*	20	5	3	3	40.852*	17	2	3	3	62.433*	15	4	2	6	41.190*	21	4	0	2	62.433*	15	5	1	5	41.190*	21	0	4	2	64.820*	7	6	2	2	41.670*	40	2	1	5	64.820*	7	2	6	2	41.670*	40	3	3	1	65.927*	3	4	1	7	42.760*	18	0	0	6	66.832*	8	3	4	6	44.360*	3	66.832*	8	3	3	7	45.150*	14	3	2	4	67.978*	6	1	1	9	45.738*	7	4	2	2	67.978*	6	4	5	3

Rad.: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter: Mono. d-sp: Diffractometer
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:
Ref: Rawers, J., United States Dept. of Interior, Bureau of Mines, Albany, Oregon, USA, Private Communication, (1991)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Aba2 (41)
a: 9.3473 b: 9.3220 c: 12.6796 A: 1.0027 C: 1.3602
 α : β : γ : Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 7.659 Dm: SS/FOM: F₃₀=10(.035, 87)

Prepared by arc-melting of 99.9% pure metals in inert atmosphere and rapid cooling on a water cooled copper plate, followed by heat treatment of melt-spun ribbon. Ni₁₀ Zr₇ type.
C.D. Cell: a=9.347, b=12.680, c=9.322, a/b=0.7372, c/b=0.7352, S.G.=Ab2a(41). PSC: oC68. Mwt: 1274.00.
Volume[CD]: 1104.84.

2 θ	Int	h	k	l
69.582*	4	3	2	8
70.292*	7	6	2	4
70.292*	7	2	6	4
73.507*	17	5	1	7
73.507*	17	1	5	7
74.590*	26	3	1	9
74.590*	26	1	3	9
75.262*	26	2	4	8
75.262*	26	7	1	3
77.230*	4	2	3	9
78.185*	4	7	3	1
78.185*	4	6	3	5

Cu51Zr14				Wavelength= 1.54060					
2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Copper Zirconium									
24.220*	2	2	1	0	49.915*	2	3	3	1
25.275*	1				49.915*	2	4	0	3
26.497*	4	2	1	1	52.278*	5	5	1	0
28.300*	2	2	0	2	52.757*	4	3	2	3
32.578*	3	2	1	2	53.603*	3	5	1	1
33.205*	12	3	1	0	53.603*	3	3	3	2
33.680*	4	2	2	1	54.568*	3	4	1	3
33.680*	4	1	0	3	54.568*	3	4	2	2
35.167*	2	3	0	2	57.548*	5	4	3	0
36.250*	2	1	1	3	59.208*	1	5	2	0
36.935*	10	4	0	0	60.468*	7	5	2	1
38.683*	6	2	2	2	60.468*	7	4	2	3
39.863*	34	3	1	2	62.163*	3	4	3	2
40.333*	18	3	2	0	62.828*	3	5	1	3
40.875*	65	2	1	3	67.672*	7	4	4	1
41.873*	17	3	2	1	67.672*	7	4	3	3
42.565*	100	4	1	0	72.352*	6	6	1	3
43.010*	22	3	0	3	72.352*	6	4	1	5
43.983*	42	4	1	1	73.728*	13	6	2	2
44.773*	5	1	0	4	75.912*	6	4	4	3
46.165*	23	2	2	3	77.760*	8	3	1	6
46.165*	23	3	2	2					
46.648*	11	5	0	0					
47.105*	8	3	1	3					
47.750*	7	2	0	4					
48.173*	8	4	1	2					
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter: Mono. d-sp: Diffractometer Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: Ref: Rawers, J., McCune R., United States Dept. of Interior, Bureau of Mines, Albany, Oregon, USA, Private Communication, (1991) Sys.: Hexagonal S.G.: P6/m (175) a: 11.2348 b: c: 8.2708 A: C: 0.7362 α : β : γ : Z: 1 mp: Ref: Ibid. Dx: 8.298 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =15(.028, 74)									
Prepared by arc-melting of 99.9% pure metals and rapid cooling on a water cooled copper plate under 0.1 atmospheres argon, eutectic decomposition product of high temperature Cu8 Zr3 phase. Ag51 Gd14 type. PSC: hP65. Mwt: 4517.93. Volume[CD]: 904.08.									

26-0031

Wavelength= 1.54056

i

Al ₂ O ₃				2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Aluminum Oxide				20.984*	7	1	0	1	100.897	17	4	0	5	
				27.165*	25	1	0	2	120.099	6	3	2	6	
				35.221*	35	1	0	3	123.362	14	2	2	8	
				37.457*	12	2	0	0	124.848	9	4	2	3	
Rad.: Cu λ : 1.5405 Filter: Ni Beta.M d-sp:				38.100*	30	1	1	2	131.448	16	2	0	10	
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:				39.947*	6	0	0	4	132.361	16	4	2	4	
Ref: Okumiya, Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1567 (1971)				42.653*	100	2	0	2	143.533	40	4	2	5	
				48.485*	60	2	0	3	148.667	25	6	0	0	
				54.475*	8	2	1	2						
				55.916*	30	2	0	4						
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)				59.471*	14	2	1	3						
a: 5.544 b: c: 9.024 A: C: 1.6277				61.479*	7	3	0	2						
α: β: γ: Z: 5.3 mp:				64.576*	75	2	0	5						
Ref: Ibid.				67.526*	70	2	2	0						
				74.402*	11	2	0	6						
				76.442*	6	1	0	7						
				78.457*	7	3	1	3						
				79.867*	2	4	0	0						
Dx: 3.736 Dm: 3.680 SS/FOM: F ₃₀ =8(.034,106)				83.217*	4	4	0	2						
				86.137*	5	0	0	8						
				87.392*	5	4	0	3						
CAS #: 1344-28-1. κ'-Al ₂ O ₃ , an unstable intermediate phase				93.217*	4	4	0	4						
formed during dehydration of tohdite, 5 Al ₂ O ₃ Å H ₂ O, in a				94.261*	5	2	1	7						
high vacuum. PSC: hP26.50. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 240.20.				97.952*	4	2	0	8						

15-0664

Wavelength= 1.5405

i

Al₃Zr₄

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
16.432*	50	0	0	1	78.839*	1	2	2	2
18.824*	50	1	0	0	79.308*	50	1	1	4
25.134*	50	1	0	1	81.416*	10	3	0	3
32.963*	100	1	1	0	82.005*	60	3	1	2
33.214*	5	0	0	2	82.432*	5	2	0	4
37.039*	100	1	1	1	84.101*	5	4	0	1
38.233*	60	2	0	0	91.207*	20	0	0	5
38.488*	100	1	0	2	93.673*	1	3	1	3
41.884*	60	2	0	1					
51.498*	50	2	0	2					
54.264*	10	2	1	1					
54.614*	5	1	0	3					
58.802*	50	3	0	0					
61.522*	50	3	0	1					
61.840*	50	1	1	3					
62.535*	80	2	1	2					
65.284*	20	2	0	3					
69.110*	50	2	2	0					
69.696*	10	0	0	4					
71.585*	5	2	2	1					
74.742*	5	3	1	1					
75.089*	5	2	1	3					

Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: d-sp:

Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:

Ref: Wilson et al., Acta Crystallogr., 13, 56 (1960)

Sys.: Hexagonal

S.G.: P $\bar{6}$ (174)

a: 5.433 b: c: 5.390 A: C: 0.9921

 α : β : γ : Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.373 Dm: 5.280 SS/FOM: F₃₀=37(.0193, 42)

PSC: hP7. Deleted by 26-42. Mwt: 445.82. Volume[CD]: 137.78.

42-1164

Wavelength= 1.5418

*

ZrO2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Zirconium Oxide	29.831*	100	1	0	1	115.805	3	4	0	0
	34.023*	39	0	0	2	121.236	1	2	1	5
	34.855*	34	1	1	0	122.737	1	0	0	6
	42.354*	2	1	0	2	123.460	1	3	2	3
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter:	49.510*	34	1	1	2	124.597	1	4	1	1
d-sp: Calculated	50.121*	38	2	0	0	125.587	1	3	1	4
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:	58.326*	12	1	0	3	127.323	1	4	0	2
Ref: Teufer, G., Acta Crystallogr., 15, 1187 (1962)	59.427*	13	2	1	1	127.919	1	3	3	0
	61.967*	7	2	0	2	136.049	1	1	1	6
	67.643*	<1	2	1	2	141.805	3	3	3	2
	71.623*	6	0	0	4	142.585	3	4	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /nmc (137)	73.595*	8	2	2	0	151.315	2	3	0	5
a: 3.64 b: c: 5.27 A: C: 1.4478	76.968*	<1	1	0	4	154.112	3	2	0	6
α : β : γ : Z: 2 mp:	80.428*	3	2	1	3	155.541	3	4	1	3
Ref: Ibid.	81.382*	3	3	0	1	164.835	3	4	2	2
	82.191*	3	1	1	4					
	83.616*	2	2	2	2					
	84.089*	2	3	1	0					
	92.499*	2	2	0	4					
Dx: 5.861 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =253(.0030, 40)	93.915*	3	3	1	2					
	99.186*	2	1	0	5					
Pattern taken at 1250 C. D-values calculated using cell	101.106	2	3	0	3					
parameters reported in reference. O2 Zr type. PSC: tP6. To	102.066	2	3	2	1					
replace 24-1164. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 69.83.	113.731	2	2	2	4					

Anexo C

Distancia Interplanar de Compuestos identificados

43-0993

Wavelength= 1.5418

Cu10Zr7		d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l
Copper Zirconium		3.29000	20	0	2	2	1.48000	20	6	4	2
		3.15000	20	4	0	0	1.43600	20	3	1	6
		2.61000	20	4	0	2	1.43600	20	2	2	6
		2.61000	20	4	2	0	1.39500	10	4	0	6
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter:		2.41000	100	3	1	3	1.39500	10	4	6	0
d-sp: Diffractometer		2.36000	20	5	1	1	1.37800	10	9	1	1
Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:		2.33000	100	0	0	4	1.33600	20	4	2	6
Ref: Walmsley, R et al., J. Non-Crystalline Solids, 54, 277 (1983)		2.33000	100	0	4	0	1.33600	20	4	6	2
		2.27600	100	4	2	2	1.28500	50	7	1	5
		2.26000	50	0	4	1	1.26000	50	8	2	4
		2.23000	20	1	1	4	1.26000	50	8	4	2
Sys.: Orthorhombic S.G.: C2ca (41)		2.19000	80	2	0	4	1.22000	10	10	0	2
a: 12.632(3) b: 9.32(3) c: 9.326(3) A: 1.3554 C: 1.0006		2.19000	80	2	4	0	1.22000	10	10	2	0
α: β: γ: Z: 4 mp:		2.16000	80	5	1	2	1.19800	20	4	4	6
Ref: Ibid.		2.10600	50	6	0	0	1.19800	20	4	6	4
		2.06000	10	6	0	1	1.16500	20	0	0	8
		1.94700	80	3	3	3	1.16500	20	0	8	0
		1.91000	20	6	0	2	1.10000	20	6	4	6
Dx: 7.707 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =2(.077,235)		1.91000	20	6	2	0	1.10000	20	6	6	4
		1.81000	50	5	3	2	1.08000	10	10	4	2
		1.74000	10	7	1	1	1.08000	10	10	2	4
		1.74000	10	4	2	4					
Prepared by annealing amorphous Cu ₃ Zr ₂ , obtained by magnetron sputter deposition, at 500 C for 24 hours. Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports:		1.65000	50	7	1	2					
a=12.67, b=9.31, c=9.34. Ni ₁₀ Zr ₇ type. C.D. Cell: a=9.326, b=12.632, c=9.320, a/b=0.7383, c/b=0.7378, S.G.=Ab2a(41).		1.65000	50	0	4	4					
~Not permitted by space group.		1.58400	20	8	0	0					
PSC: oC68. Mwt: 1274.00. Volume[CD]: 1097.95.		1.49500	50	8	0	2					
		1.49500	50	8	2	0					
		1.48000	20	6	2	4					

Cu ₁₀ Zr ₇				d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l
Copper Zirconium				3.96530	1	2	1	1	1.98211	7	2	4	2
				3.77313	1	2	0	2	1.95068	16	3	3	3
				3.56598	2	1	1	3	1.92330	18	3	1	5
				3.29850	28	2	2	0	1.92330	18	1	3	5
Rad.: CuKα1 λ: 1.5406 Filter: Mono. d-sp: Diffractometer				3.17353	5	0	0	4	1.81093	12	2	3	5
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:				2.88036	2	3	1	1	1.81093	12	1	5	1
Ref: Rawers, J., United States Dept. of Interior, Bureau of Mines, Albany, Oregon, USA, Private Communication, (1991)				2.88036	2	1	3	1	1.77951	2	2	2	6
				2.62134	11	2	0	4	1.74579	6	1	1	7
				2.62134	11	0	2	4	1.74579	6	4	2	4
				2.53153	7	2	3	1	1.64912	16	4	4	0
Sys.: Orthorhombic S.G.: Aba2 (41)				2.41987	88	3	1	3	1.59761	7	4	4	2
a: 9.3473 b: 9.3220 c: 12.6796 A: 1.0027 C: 1.3602				2.41987	88	1	3	3	1.58518	8	3	5	1
α: β: γ: Z: 4 mp:				2.39622	24	3	2	2	1.58518	8	0	0	8
Ref: Ibid.				2.36584	20	1	1	5	1.54328	7	1	4	6
				2.33235	41	4	0	0	1.54328	7	1	3	7
				2.33235	41	0	4	0	1.52899	2	6	1	1
				2.28650	100	2	2	4	1.49910	20	0	2	8
Dx: 7.659 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =10(.035, 87)				2.23332	15	4	1	1	1.49910	20	5	3	3
				2.20718	17	2	3	3	1.48628	15	4	2	6
				2.18985	21	4	0	2	1.48628	15	5	1	5
				2.18985	21	0	4	2	1.43720	7	6	2	2
				2.16572	40	2	1	5	1.43720	7	2	6	2
Prepared by arc-melting of 99.9% pure metals in inert atmosphere and rapid cooling on a water cooled copper plate, followed by heat treatment of melt-spun ribbon. Ni ₁₀ Zr ₇ type.				2.16572	40	3	3	1	1.41572	3	4	1	7
C.D. Cell: a=9.347, b=12.680, c=9.322, a/b=0.7372, c/b=0.7352, S.G.=Ab2a(41). PSC: oC68. Mwt: 1274.00.				2.11301	18	0	0	6	1.39873	8	3	4	6
Volume[CD]: 1104.84.				2.04043	3				1.39873	8	3	3	7
				2.00655	14	3	2	4	1.37791	6	1	1	9
				1.98211	7	4	2	2	1.37791	6	4	5	3

d .	Int	h	k	l
1.35002	4	3	2	8
1.33811	7	6	2	4
1.33811	7	2	6	4
1.28732	17	5	1	7
1.28732	17	1	5	7
1.27129	26	3	1	9
1.27129	26	1	3	9
1.26160	26	2	4	8
1.26160	26	7	1	3
1.23429	4	2	3	9
1.22158	4	7	3	1
1.22158	4	6	3	5

Cu51Zr14				d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l	
Copper Zirconium				3.67178	2	2	1	0	1.82559	2	3	3	1	
				3.52086	1				1.82559	2	4	0	3	
				3.36119	4	2	1	1	1.74849	5	5	1	0	
				3.15101	2	2	0	2	1.73374	4	3	2	3	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter: Mono. d-sp: Diffractometer				2.74634	3	2	1	2	1.70836	3	5	1	1	
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:				2.69590	12	3	1	0	1.70836	3	3	3	2	
				2.65896	4	2	2	1	1.68041	3	4	1	3	
Ref: Rawers, J., McCune R., United States Dept. of Interior, Bureau of Mines, Albany, Oregon, USA, Private Communication, (1991)				2.65896	4	1	0	3	1.68041	3	4	2	2	
				2.54986	2	3	0	2	1.60027	5	4	3	0	
				2.47612	2	1	1	3	1.55930	1	5	2	0	
Sys.: Hexagonal S.G.: P6/m (175)				2.43176	10	4	0	0	1.52979	7	5	2	1	
a: 11.2348 b: c: 8.2708 A: C: 0.7362				2.32580	6	2	2	2	1.52979	7	4	2	3	
				2.25963	34	3	1	2	1.49209	3	4	3	2	
α: β: γ: Z: 1 mp:				2.23438	18	3	2	0	1.47788	3	5	1	3	
Ref: Ibid.				2.20599	65	2	1	3	1.38340	7	4	4	1	
				2.15569	17	3	2	1	1.38340	7	4	3	3	
				2.12223	100	4	1	0	1.30500	6	6	1	3	
				2.10130	22	3	0	3	1.30500	6	4	1	5	
Dx: 8.298 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =15(.028, 74)				2.05705	42	4	1	1	1.28401	13	6	2	2	
				2.02257	5	1	0	4	1.25241	6	4	4	3	
				1.96477	23	2	2	3	1.22720	8	3	1	6	
				1.96477	23	3	2	2						
Prepared by arc-melting of 99.9% pure metals and rapid cooling on a water cooled copper plate under 0.1 atmospheres argon, eutectic decomposition product of high temperature Cu8 Zr3 phase. Ag51 Gd14 type. PSC: hP65. Mwt: 4517.93. Volume[CD]: 904.08.				1.94554	11	5	0	0						
				1.92773	8	3	1	3						
				1.90318	7	2	0	4						
				1.88746	8	4	1	2						

26-0031

Wavelength= 1.54056

i

				d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l	
Al ₂ O ₃														
Aluminum Oxide				4.23000	7	1	0	1	.999000	17	4	0	5	
				3.28000	25	1	0	2	.889000	6	3	2	6	
				2.54600	35	1	0	3	.875000	14	2	2	8	
				2.39900	12	2	0	0	.869000	9	4	2	3	
Rad.: Cu λ: 1.5405 Filter: Ni Beta.M d-sp:				2.36000	30	1	1	2	.845000	16	2	0	10	
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:				2.25500	6	0	0	4	.842000	16	4	2	4	
Ref: Okumiya, Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1567 (1971)				2.11800	100	2	0	2	.811000	40	4	2	5	
				1.87600	60	2	0	3	.800000	25	6	0	0	
				1.68300	8	2	1	2						
				1.64300	30	2	0	4						
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)				1.55300	14	2	1	3						
a: 5.544 b: c: 9.024 A: C: 1.6277				1.50700	7	3	0	2						
α: β: γ: Z: 5.3 mp:				1.44200	75	2	0	5						
Ref: Ibid.				1.38600	70	2	2	0						
				1.27400	11	2	0	6						
				1.24500	6	1	0	7						
				1.21800	7	3	1	3						
				1.20000	2	4	0	0						
Dx: 3.736 Dm: 3.680 SS/FOM: F ₃₀ =8(.034,106)				1.16000	4	4	0	2						
				1.12800	5	0	0	8						
				1.11500	5	4	0	3						
CAS #: 1344-28-1. κ'-Al ₂ O ₃ , an unstable intermediate phase				1.06000	4	4	0	4						
formed during dehydration of tohdite, 5 Al ₂ O ₃ Å H ₂ O, in a				1.05100	5	2	1	7						
high vacuum. PSC: hP26.50. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 240.20.				1.02100	4	2	0	8						

15-0664

Wavelength= 1.5405

i

Al₃Zr₄

d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l
5.39000	50	0	0	1	1.21300	1	2	2	2
4.71000	50	1	0	0	1.20700	50	1	1	4
3.54000	50	1	0	1	1.18100	10	3	0	3
2.71500	100	1	1	0	1.17400	60	3	1	2
2.69500	5	0	0	2	1.16900	5	2	0	4
2.42500	100	1	1	1	1.15000	5	4	0	1
2.35200	60	2	0	0	1.07800	20	0	0	5
2.33700	100	1	0	2	1.05600	1	3	1	3
2.15500	60	2	0	1					
1.77300	50	2	0	2					
1.68900	10	2	1	1					
1.67900	5	1	0	3					
1.56900	50	3	0	0					
1.50600	50	3	0	1					
1.49900	50	1	1	3					
1.48400	80	2	1	2					
1.42800	20	2	0	3					
1.35800	50	2	2	0					
1.34800	10	0	0	4					
1.31700	5	2	2	1					
1.26900	5	3	1	1					
1.26400	5	2	1	3					

Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: d-sp:

Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:

Ref: Wilson et al., Acta Crystallogr., 13, 56 (1960)

Sys.: Hexagonal

S.G.: P $\bar{6}$ (174)

a: 5.433 b: c: 5.390 A: C: 0.9921

 α : β : γ : Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.373 Dm: 5.280 SS/FOM: F₃₀=37(.0193, 42)

PSC: hP7. Deleted by 26-42. Mwt: 445.82. Volume[CD]: 137.78.

42-1164

Wavelength= 1.5418

*

ZrO2	d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l
Zirconium Oxide	2.99500	100	1	0	1	.910000	3	4	0	0
	2.63500	39	0	0	2	.884700	1	2	1	5
	2.57400	34	1	1	0	.878300	1	0	0	6
	2.13400	2	1	0	2	.875300	1	3	2	3
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter:	1.84100	34	1	1	2	.870700	1	4	1	1
d-sp: Calculated	1.82000	38	2	0	0	.866800	1	3	1	4
Cut off: Int.: Diffract.	1.58200	12	1	0	3	.860200	1	4	0	2
I/Icor.:	1.55530	13	2	1	1	.858000	1	3	3	0
Ref: Teufer, G., Acta Crystallogr., 15, 1187 (1962)	1.49750	7	2	0	2	.831300	1	1	1	6
	1.38500	<1	2	1	2	.815800	3	3	3	2
	1.31750	6	0	0	4	.813900	3	4	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /nmc (137)	1.28700	8	2	2	0	.795700	2	3	0	5
a: 3.64 b: c: 5.27 A: C: 1.4478	1.23880	<1	1	0	4	.791000	3	2	0	6
α: β: γ: Z: 2 mp:	1.19400	3	2	1	3	.788800	3	4	1	3
Ref: Ibid.	1.18240	3	3	0	1	.777700	3	4	2	2
	1.17280	3	1	1	4					
	1.15640	2	2	2	2					
	1.15110	2	3	1	0					
	1.06720	2	2	0	4					
Dx: 5.861 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =253(.0030, 40)	1.05480	3	3	1	2					
	1.01240	2	1	0	5					
Pattern taken at 1250 C. D-values calculated using cell parameters reported in reference. O2 Zr type. PSC: tP6. To replace 24-1164. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 69.83.	.998300	2	3	0	3					
	.991500	2	3	2	1					
	.920600	2	2	2	4					