

Título: Los vidrios metálicos y su aplicación en la aeronáutica

Autor: Sebastián Elkan

Directores: Pere Bruna / Daniel Crespo

Fecha: 15 de diciembre de 2009

Resumen

Los vidrios metálicos son materiales relativamente nuevos, descubiertos en los años 60, que actualmente han creado una mayor expectación debido a las aplicaciones potenciales de los denominados vidrios metálicos macizos (bulk metallic glasses).

Este tipo de materiales se caracterizan por ser aleaciones con una estructura amorfa, es decir, la falta de cristalinidad.

Hasta hace poco, el método de producción de los vidrios metálicos estaba limitado por un rápido enfriamiento del orden de 10^6 K/s, y por tanto obteniendo secciones micrométricas que limitaban su aplicación.

El desarrollo de nuevas composiciones que pueden ser amorfizadas mediante bajas tasas de enfriamiento ha permitido la producción de elementos más grandes (macizos) de vidrios metálicos, y con ello ampliando la posibilidad para usarlos como materiales estructurales.

El objetivo principal del trabajo es identificar las propiedades que hacen que los vidrios metálicos sean mejores y también peores que los materiales existentes en aeronáutica, encontrando las aplicaciones potenciales que pueden ser explotadas en la industria aeronáutica en particular. El trabajo que se realizará se puede describir en los siguientes puntos:

- a) reconocer la diversidad de materiales que son utilizados actualmente en el sector, describiendo las propiedades que hacen a estos materiales los más adecuados;
- b) determinar qué composiciones de vidrios metálicos ofrecen propiedades similares o superiores.
- c) discutir la posible sustitución de los materiales convencionales por los vidrios metálicos.

De esta forma, se adjunta un apartado sobre los conocimientos actuales en la materia, los vidrios metálicos, que crecen rápidamente con la aparición de nuevas composiciones cada mes. Además, se muestra como los materiales que nacen directamente de la investigación científica pueden ser utilizados como materiales de alta tecnología en aplicaciones prácticas, ya sea en el sector aeroespacial o en la vida cotidiana.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1. Ciencia de los materiales	2
1.1. Historia de los materiales.....	3
1.2. Desarrollo de materiales.....	5
1.3. Clasificación de materiales.....	5
Capítulo 2. Materiales Amorfos	8
2.1. Estructura atómica.....	8
2.1.1. Aleatoriedad y desorden.....	12
2.2. Fases de transición vítrea.....	13
2.3. Métodos de obtención.....	14
2.3.1. Enfriamiento en horno (templado al aire).....	15
2.3.2. "Splat Cooling" (templado con líquido).....	15
2.3.3. "Melt spinning" (templado giratorio).....	15
2.3.4. Evaporación (condensación de vapor).....	16
2.3.5. "Laser Glazing" (enfriamiento por laser).....	17
Capítulo 3. Vidrios metálicos	18
3.1. Historia y desarrollo.....	19
3.2. Propiedades mecánicas.....	20
3.3. Propiedades magnéticas.....	22
3.4. Otras propiedades.....	24
3.5. Diseño de BMG compuestos.....	24
3.5.1. Matriz amorfa / nanocristales.....	25
3.5.2. Espuma de BMG.....	26
Capítulo 4. Materiales aeronáuticos	29
4.1. Evolución de los materiales aeronáuticos.....	30
4.2. La madera.....	31
4.3. Los metales y sus aleaciones.....	33
4.3.1. Acero.....	33
4.3.2. Aluminio.....	33
4.3.3. Titanio.....	35
4.4. Los materiales compuestos.....	37

Capítulo 5. Implantación de BMG en la aeronáutica	40
5.1. Propiedades de las aleaciones metálicas	40
5.1.1. Acero.....	40
5.1.2. Aluminio.....	41
5.1.3. Titanio.....	42
5.2. Propiedades de los materiales compuestos	43
5.2.1. CFRP y GFRP.....	43
5.2.2. GLARE.....	44
5.3. Propiedades y aplicaciones de los BMG	45
Conclusiones	50
Bibliografía y referencias	51
Anexo 1. Propiedades mecánicas de los materiales	55
1.1. Deformación elástica y plástica.....	56
1.2. Endurecimiento de materiales.....	57
1.3. Resistencia máxima.....	58
1.4. Resiliencia y tenacidad.....	59
1.5. Fractura.....	60
1.6. Fatiga.....	62
Anexo 2. Métodos de análisis	64
2.1. Microscopía electrónica.....	64
2.2. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	67
2.3. Difracción de Rayos X.....	69
Anexo 3. Vocabulario de la ciencia de materiales	74

Introducción

El objetivo principal de este trabajo es investigar los vidrios metálicos, conociendo sus propiedades, e implementarlos posteriormente en la industria aeronáutica, comparándolos con los diferentes materiales que se utilizan actualmente.

En el primer capítulo se describe la ciencia de los materiales, los campos de estudio que envuelve, explicando también la evolución, desarrollo y clasificación de los materiales.

Los materiales amorfos tienen una estructura no cristalina, con un alto grado de desorden o entropía, como en los líquidos, pero una viscosidad muy elevada, como los sólidos. Se consiguen enfriando muy rápidamente un material compuesto de varias sustancias. Esta estructura amorfa conlleva unas propiedades excelentes de resistencia mecánica y a la corrosión. En el capítulo 2 se explica las características atómicas, el desorden estructural, el análisis de las fases y temperaturas, y algunos métodos para obtener materiales vítreos.

Gracias a la evolución de la ciencia y el desarrollo de técnicas experimentales que permitan la fabricación de nuevos materiales, se descubrió hace 50 años el primer vidrio metálico, explicado en el capítulo 3. Son aleaciones metálicas con estructura amorfa, caracterizadas por sus buenas propiedades mecánicas, siendo la falta de plasticidad su principal inconveniente.

En la actualidad no se puede producir grandes volúmenes de vidrios metálicos, los llamados vidrios metálicos macizos o bulk metallic glasses (BMG) en inglés, siendo sus espesores máximos del orden de centímetros, eliminando la opción de sacarles un provecho industrial. El diseño de BMG compuestos permite mejorar su plasticidad, produciendo un aumento de la ductilidad y otras propiedades.

Los materiales aeronáuticos deben cumplir unos requerimientos que conciernen a la seguridad, eficiencia y productividad (en el caso de las aerolíneas). El bajo peso se traduce en menos consumo para una misma distancia, menos tasas aeroportuarias o aprovechamiento mayor de la carga útil. Los requisitos mecánicos y estructurales, el coste del material, además de las técnicas de fabricación y formación de los trabajadores, son variables en la selección de los materiales. Los aleaciones de acero, Al y Ti, junto a los compuestos de carbono, vidrio, kevlar y otros, se describen en el capítulo 4.

Se analiza las propiedades de varias aleaciones y compuestos, comentando sus diferencias, ayudado por gráficas y tablas de valores en el capítulo 5. La implantación de los BMG en aeronáutica se explica en el último apartado, discutiendo las propiedades de varios vidrios, comparándolos con los utilizados en aeronaves.

Se incluye en los anexos las propiedades mecánicas de los materiales, los métodos de análisis que se usan en las investigaciones y vocabulario traducido encontrado en los diferentes artículos científicos.

Capítulo 1. Ciencia de los materiales

La ciencia de materiales es un campo multidisciplinario que investiga la relación entre estructura y propiedades de los materiales, y los aplica en varias áreas de la ciencia y la ingeniería, consiguiendo que éstos puedan ser utilizados en obras, máquinas y herramientas diversas, o convertidos en productos necesarios o requeridos por la sociedad.

La ciencia de materiales abarca muchísimos temas. Este sería un resumen a gran escala:

- Estructura atómica y enlaces interatómicos
- Estructura de sólidos cristalinos
- Imperfecciones en estructuras cristalinas
- Procesos de difusión atómica
- Propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas.
- Dislocaciones y mecanismos de endurecimiento
- Rotura
- Diagramas y transformaciones de fases
- Tratamientos térmicos
- Aleaciones

Incluye elementos de la química y física, así como las ingenierías química, mecánica, civil, industrial y eléctrica, además de la metalurgia. Gracias a estas ciencias, impulsadas en gran parte por las universidades, se descubre cada año nuevos materiales y aplicaciones en diferentes sectores, cada vez más sofisticados y especializados.

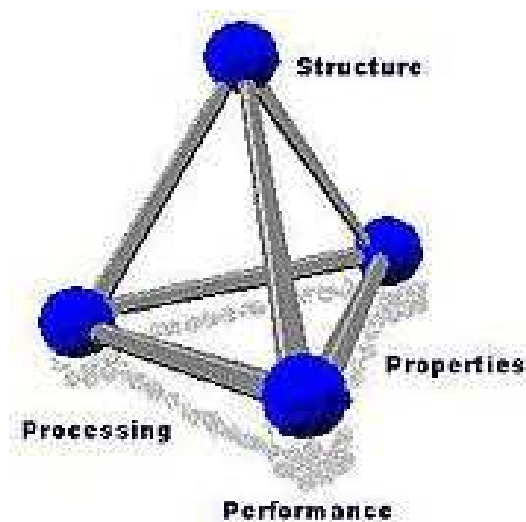


Figura 1.1 Campos de análisis en la ciencia de materiales: Estructura, Proceso, Funcionamiento y Propiedades.

Como se aprecia en la figura 1.1, la estructura de los materiales y su comportamiento frente a diversas alteraciones contribuye al desarrollo de los procesos óptimos de fabricación para aportar las funciones necesarias a ese material.

No se debe tratar de abordar el estudio individual de cada material sino plantear cómo están constituidos los distintos materiales y de qué forma dependen las propiedades de dicha constitución.

Las propiedades de los materiales dependen de su estructura, fundamentalmente del tipo de enlace entre los elementos que lo constituyen, de la ordenación espacial de los átomos o iones y de la micro estructura (cristalografía, planos y direcciones de compactación, propagación de dislocaciones...).

Los ingenieros dedicados a la investigación trabajan para crear nuevos materiales o para modificar las propiedades que ya se han logrado, mientras que los ingenieros diseñadores usan los materiales ya existentes, los modificados o los nuevos para crear nuevos productos y sistemas .

Algunas veces el problema surge de modo inverso: los ingenieros de diseño tienen dificultades en un diseño y requieren que sea creado un nuevo material por parte de los científicos investigadores.

Muchas veces no somos conscientes de la intervención de los materiales en la vida diaria. Es imposible pensar alguna actividad humana en que los materiales no sean determinantes.

1.1. Historia de los materiales

Los materiales junto con la energía han sido utilizados por el hombre para mejorar su nivel de vida.

Desde la aparición del hombre en la Tierra, siempre se ha buscado nuevas formas de mejorar su calidad de vida. Explotar los recursos naturales y transformarlos a su mejor conveniencia fue uno de sus primeros retos y continúa siendo una de sus principales preocupaciones.

El hombre primitivo sólo tuvo acceso a muy reducido número de materiales presentes en la naturaleza: piedras, maderas, arcilla, cuero... Por eso, las primeras civilizaciones se conocen por el nombre del material que usaban (Edad de Piedra, Edad de Bronce).

Se ha desarrollado decenas de miles de materiales distintos con características muy especiales: metales, plásticos, vidrios, fibras, madera , hormigón, ladrillo, acero, plástico, vidrio, caucho, aluminio, cobre y papel .

Se descubrió técnicas para producir materiales con nuevas propiedades superiores a las de los naturales, gracias a un material o un conjunto de ellos (principalmente aleaciones).

Hace relativamente poco tiempo que los científicos llegaron a comprender la relación entre elementos estructurales de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento, adquirido en los últimos 200 años aproximadamente, los ha capacitado, en alto grado, para modificar o adaptar las características de los materiales. Quizá uno de los científicos más relevantes en este campo haya sido *Willard Gibbs*.

Una de las grandes revoluciones de esta ciencia fue el descubrimiento de las diferentes fases térmicas de los metales y, en especial, del acero. Los transistores, el rayo láser y la fibra óptica son algunos de los avances más espectaculares de nuestra época.

En la tabla 1.1 se presenta los diferentes sectores tecnológicos en España más influidos por la creación de nuevos materiales. Se observa los más destacados: la medicina e industria farmacéutica, las telecomunicaciones y electrónica, y el sector dedicado al transporte.

Sectores manufactureros de tecnología alta

- Industria farmacéutica
- Maquinaria de oficina y material informático
- Componentes electrónicos
- Aparatos de radio, TV y comunicaciones
- Instrumentos médicos, de precisión, óptica y relojería
- Construcción aeronáutica y espacial

Sectores manufactureros de tecnología media-alta

- Industria química excepto industria farmacéutica
- Maquinaria y equipos
- Maquinaria y aparatos eléctricos
- Industria automóvil
- Construcción naval, ferroviaria, de motocicletas y bicicletas, y de otro material de transporte

Servicios de alta tecnología o de punta

- Correos y telecomunicaciones
- Actividades informáticas
- Investigación y desarrollo

Tabla 1.1 Clasificación CNAE-93 de sectores de alta y media-alta tecnología en España (2009), realizado por el INE (Instituto Nacional de Estadística)

1.2. Desarrollo de los materiales

Los requisitos en la elección de materiales son muy diversos y deben cumplir los niveles de exigencia adecuados, según la aplicación.

Por ejemplo, los ingenieros mecánicos buscan materiales para altas temperaturas, de modo que los motores de reacción puedan funcionar más eficientemente. Los ingenieros eléctricos se preocupan de encontrar materiales para conseguir que los dispositivos electrónicos puedan operar a mayores velocidades y temperaturas.

La tendencia actual en la búsqueda de nuevos materiales se basa en los siguientes puntos:

1. Mejora de las propiedades mecánicas
2. Búsqueda de materiales de bajo peso específico
3. Materiales resistentes a elevadas temperaturas
4. Materiales resistentes a la corrosión
5. Materiales con propiedades físicas (no mecánicas) muy específicas

Un factor importante es el energético, refiriéndose siempre al consumo de energía en la fabricación del material. Además, se ha de tener en cuenta en dicha fabricación el factor económico, el medioambiental y el posible reciclado.

Es preciso tener en cuenta que en muchos casos el comportamiento de un determinado material depende además de su historia y, en particular, de su historia térmica.

Por ejemplo, un acero al carbono que se fabrica en estado líquido, y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente muy lentamente presenta unas propiedades y una estructura que son muy diferentes que si se hubiera enfriado desde, por ejemplo, 1000°C a velocidad muy rápida (sumergiéndolo en agua).

Como consecuencia de esto, además del estudio de la estructura y micro estructura de los materiales se ha de estudiar las desviaciones que pueden aparecer en función de los distintos tipos de calentamiento o enfriamiento.

1.3. Clasificación de los materiales

Los materiales, de forma muy general, se pueden clasificar en materiales estructurales y materiales funcionales.

Los materiales estructurales son los que se utilizan para construir estructuras, edificaciones, etc. Su utilización es función de las propiedades mecánicas que presentan.

Los materiales funcionales son los que encuentran aplicación en función de otras propiedades, como la conductividad eléctrica, propiedades ópticas, magnéticas, químicas...

En ambos casos, los materiales se pueden clasificar en:

- Cerámicos
- Poliméricos
- Metálicos
- Compuestos
- Semiconductores

Los materiales de cerámica, como los ladrillos y la loza, presentan una gran dureza, elevada resistencia a compresión, elevado punto de fusión y escasa conductividad térmica y eléctrica. Son resistentes a muchos medios agresivos químicamente. El principal inconveniente es su fragilidad.

Los materiales poliméricos (plásticos como el PVC o polietileno, caucho, adhesivos...) se producen creando grandes estructuras moleculares a partir de moléculas orgánicas obtenidas del petróleo o productos agrícolas.

Son fácilmente deformables, resistentes a medios agresivos y no presentan las propiedades mecánicas de los metálicos y los cerámicos. Su inconveniente es que se deterioran a temperaturas relativamente bajas (a 200 - 300°C). Una de sus grandes ventajas es su baja densidad, lo que los hace interesantes en industrias tales como la automoción y aeronáutica.

Los materiales metálicos son sustancias inorgánicas que están compuestas de uno o más elementos metálicos, como el hierro, cobre, aluminio, níquel o titanio, o también conteniendo elementos no metálicos como el carbono.

Tienen una utilidad enorme gracias a sus propiedades mecánicas, tales como su dureza, resistencia a esfuerzos, tenacidad (energía necesaria para que se rompan), facilidad para adoptar una forma permanente y elevado punto de fusión (resistencia a altas temperaturas).

Como inconvenientes están su elevada densidad en muchos casos y su tendencia a reaccionar con agentes químicos agresivos, haciéndolos inútiles para el servicio al que están destinados.

Los materiales compuestos son mezclas de materiales de diferentes tipos, como por ejemplo los plásticos reforzados con partículas metálicas o cerámicas, materiales reforzados con fibras de vidrio o carbono, o los compuestos estructurales como los paneles sándwich.

Un panel sándwich típico tiene una estructura de tres capas. Las superficies rígidas, con un módulo relativamente alto de elasticidad, se mantienen a distancia por un núcleo ligero, el cual tiene una rigidez a flexión suficiente para soportar la mayor parte de los esfuerzos de corte. El núcleo actúa también como una capa de aislamiento térmico altamente eficaz.

Hay que destacar el uso de las fibras de carbono en la última década en la construcción de aeronaves, por sus excelentes propiedades mecánicas y su baja densidad.

En la figura 1.2 se puede apreciar el elevado módulo de Young de estos materiales, caracterizados por una alta resistencia mecánica.

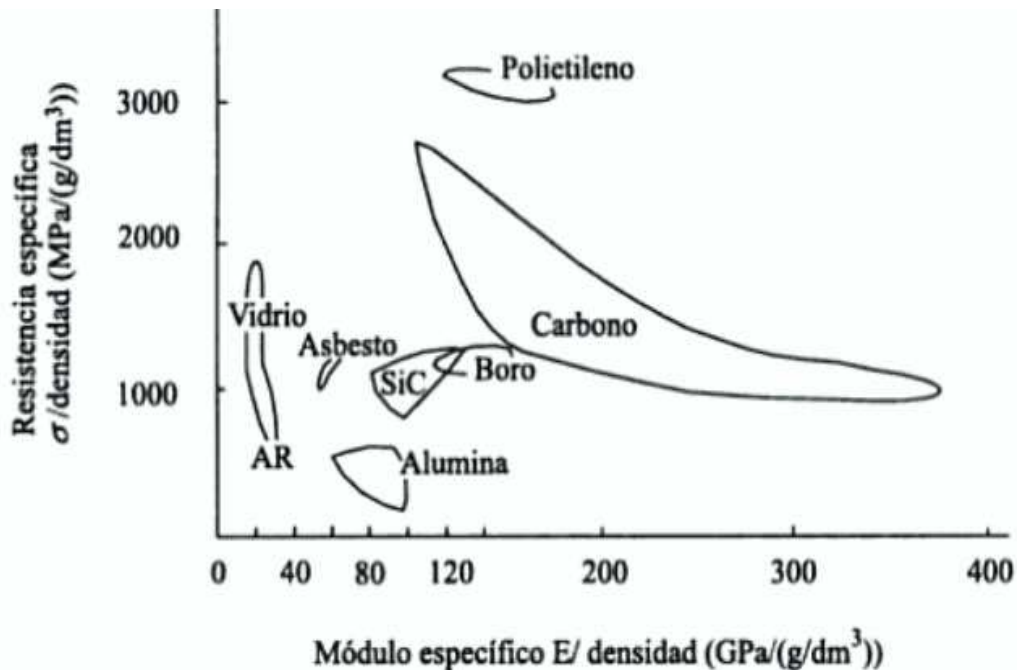


Figura 1.2 Comparación de las características específicas de diferentes fibras

Los materiales semiconductores están compuestos principalmente de silicio y germanio. Son elementos que poseen 4 electrones de valencia (ni conductores ni aislantes) y tienen una dependencia con la temperatura que modifica el movimiento traslacional de electrones.

En términos de conductividad eléctrica también existen los superconductores, que funcionan muy bien a bajas temperaturas, pero el coste para mantenerlos a esas temperaturas es mucho más elevado que las pérdidas de calor que se producen.

Los superconductores se quieren utilizar para construir trenes de levitación electromagnética y monorraíles, pero por el momento el elevado coste impide la progresión de esta tecnología.

Capítulo 2. Materiales amorfos

Hace cientos de años que se conoce los materiales amorfos, cuando se creó y comenzó a utilizar el vidrio, un material compuesto en su mayor parte por dióxido de silicio, en la civilización Egipcia y Mesopotámica.

Ya entrando en la era contemporánea, la misión Apolo recuperó un material de carácter amorfo en la superficie lunar, que data de millones de años.

Al igual que el estado cristalino, los materiales amorfos se caracterizan por su resistencia a la fluencia (transición desde la deformación elástica a la plástica), pero sin presentar una tendencia a organizarse en la forma geométrica de los cristales ya que presentan poca o ninguna organización estructural.

Un mismo compuesto, según sea el proceso de solidificación, puede formar una red cristalina o un sólido amorfo. Por ejemplo, según la disposición espacial de las moléculas de sílice (SiO_2), se puede obtener una estructura cristalina (el cuarzo) o un sólido amorfo (el vidrio).

Otra forma usual de denominar a los materiales amorfos (o no cristalinos) es materiales vítreos. Es decir, por vidrio no sólo podríamos referirnos al clásico material específico, basado en SiO_2 , sino que también a toda una categoría de materiales.

Muchos de ellos son mecánicamente resistentes, duros y extraordinariamente resistentes a la acción de agentes químicos y físicos, y poseen propiedades elásticas valiosas.

Respecto al magnetismo, los metales amorfos pueden presentar las propiedades magnéticas más notables, comportándose como materiales ferromagnéticos (aquellos en los que se produce un ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos en la misma dirección y sentido).

2.1. Estructura atómica

Los sólidos amorfos, al igual que los líquidos y gases, son isótropos, es decir sus propiedades son iguales en todas las direcciones. Esto se debe a la falta de regularidad en el ordenamiento o una distribución al azar de las partículas, representado en la figura 2.1, lo cual determina que todas las direcciones sean equivalentes.

La viscosidad se entiende por la resistencia de una sustancia a deformarse. Si un líquido puede ser enfriado rápidamente, sin que cristalice, su viscosidad tiende a aumentar hasta un valor muy elevado. Tan elevado que el flujo bajo una presión moderada puede volverse despreciable y difícil de medir experimentalmente.

Si una carga se aplica al material (aunque sea relativamente liviana) y por un intervalo razonable de tiempo, la sustancia desarrollará una deformación

pseudo-permanente, es decir, fluirá como si fuera un líquido de viscosidad extremadamente alta. Cada material amorfo tiene un punto de fusión bien definido. Ahora bien, si se calienta dos materiales amorfos de la misma composición, tales sustancias pueden diferir en su respuesta (según el grado de amorfización en su estructura), ablandándose progresivamente, aumentando con relativa rapidez la tendencia a una deformación permanente bajo carga, es decir, se le proporciona capacidad plástica.

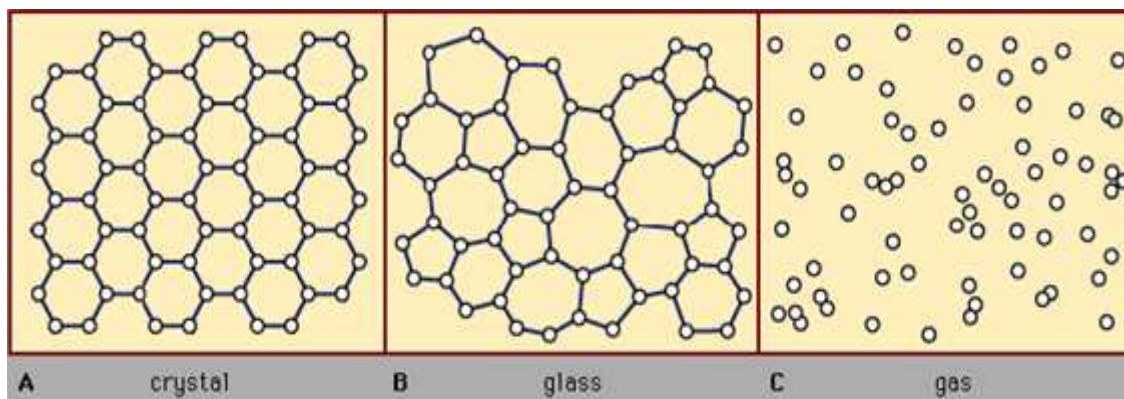


Figura 2.1 Ordenamiento atómico en (A) un sólido cristalino, (B) un sólido amorfo, y (C) un gas.

Las relativamente altas densidades de sólidos y líquidos, similares además entre sí, señalan que, en ambos casos, las distancias interatómicas son suficientemente pequeñas como para que los enlaces jueguen un papel relevante. Los enlaces contribuyen a ordenar los átomos del sólido según corresponda a ese tipo de enlace. Por el contrario, en un gas, los enlaces entre moléculas juegan un rol de orden limitado o prácticamente nulo.

En un cristal ideal, cada átomo tiene los vecinos que corresponden a satisfacer los enlaces en la condición de equilibrio, lo cual se manifiesta como un orden de corto alcance. Por ejemplo, en el C diamante, cada C tendrá 4 vecinos en disposición tetraédrica.

Al estar determinado el ordenamiento atómico en el corto alcance, también lo estará en el largo alcance. Los materiales cristalinos presentan orden de largo alcance, en términos de la posición y ordenamiento de los átomos o moléculas del cristal. De esta manera, si se conoce en forma precisa el arreglo atómico en una zona del sólido, se conoce el arreglo atómico en forma exacta, en cualquier parte.

Sin embargo, en un líquido no hay orden de largo alcance. No obstante, normalmente sí hay un cierto orden de corto alcance; es decir, algunos primeros vecinos de un átomo cualquiera (e incluso, ocasionalmente, todos los vecinos de uno que otro átomo) estarán en las posiciones que corresponderían a satisfacer enlaces. Pero, al no ser perfecto el orden de corto alcance, consecuentemente, no habrá orden de largo alcance.

Se puede obtener un material amorfo al enfriar un líquido de forma suficientemente rápida, de modo que los átomos no alcancen a ordenarse al pasar al estado sólido. De esta manera, los sólidos amorfos tienen una estructura interna, en términos del grado de ordenamiento atómico, similar a la de un líquido (un cierto orden de corto alcance pero no de largo alcance).

Así, si obtuviésemos una instantánea fotográfica (imagen congelada) del ordenamiento atómico de un sólido amorfo y de un líquido, no podríamos establecer la diferencia. Sin embargo, por tratarse de un sólido, la movilidad atómica será de moderada a nula.

Las sustancias susceptibles de presentar un estado vítreo pueden ser tanto de naturaleza inorgánica como orgánica, entre otras:

- Elementos químicos: Si, Se, Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au.
- Óxidos: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 y algunas de sus combinaciones.
- Compuestos: S_3As_2 , Se_2Ge , S_3P_2 , F_2Be , Cl_2Pb , IAg , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- Siliconas (sustancias consideradas como semiorgánicas)
- Polímeros orgánicos: glicoles, azúcares, poliamidas, poliestirenos o polietilenos...

La tabla 2.1 presenta un listado de sustancias con su respectivo tipo de enlace y la temperatura representativa de su transición a estado amorfo.

Sustancia	Tipo de enlace	Tg (°K)
SiO_2	Covalent	1430
GeO_2	Covalent	820
Si, Ge	Covalent	—
$\text{Pd}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$	Metallic	580
BeF_2	Ionic	570
As_2S_3	Covalent	470
Polystyrene	Polymeric	370
Se	Polymeric	310
$\text{Au}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$	Metallic	290
H_2O	Hydrogen bonded	140
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Hydrogen bonded	90
Isopentane	van der Waals	65
Fe, Co, Bi	Metallic	—

Tabla 2.1 Algunas sustancias, su tipo de enlace y su temperatura de transición vítrea.

Los factores que favorecen la formación de un sólido amorfo en el lugar de uno cristalino son:

- Alta velocidad de enfriamiento desde el estado líquido al sólido.
- Alta direccionalidad del enlace.
- Varios elementos aleantes.

De esta manera, será mucho más fácil obtener un sólido amorfo en el caso de un material de enlace covalente (direccional) que en el de uno de enlace metálico (no direccional).

En términos de energía, los enlaces covalentes son muy fuertes, y para romper o formarlos se requiere mucha más que en los metálicos. Además de eso, posicionar las partículas constituye otra dificultad a la hora de combinar dos elementos. Dado que se requiere más energía para formar enlaces y estructura periódica, el estado amorfo es más usual cuanto más se impida la unión de átomos.

Los enlaces que forman la estructura amorfa de una misma sustancia son del mismo tipo que los enlaces en su forma cristalina, sea cual sea el tipo de enlace (a presión y temperatura ambiente). Hay casos en que aumentando la presión se puede pasar de un tipo de enlace a otro.

En términos de entropía, un enlace direccional es muy “ordenado” y cuesta más formarlo. Es decir, un material con este tipo de enlaces se puede enfriar más lentamente (procesos más baratos) sin que los átomos se agrupen de forma suficientemente periódica, es decir, en cristales.

También será más fácil formar un cristal de un elemento puro que cuando hay combinaciones de elementos. Varias reglas empíricas descritas por Akihisa Inoue [0]¹ apoyan esta idea. Si los radios atómicos, las electronegatividades y masa atómica de los elementos son muy diferentes, se facilita la formación de un material amorfo.

La cristalización es un proceso que pasa de un sistema desordenado (mayor energía libre de Gibbs), ya sea líquido o amorfo, a un sistema ordenado (menos entropía). Por tanto el sistema tiene que absorber energía para poder ordenarse, es decir, un proceso endotérmico.

Si se hace el camino a la inversa, es decir, el paso de un sólido cristalino a líquido, el proceso en este caso es exotérmico.

Aunque el siguiente caso no corresponda a ninguna situación de la transición vítrea, es útil para destacar el papel que juega el desorden de un sistema en diferentes procesos de distribución atómica: la liberación de energía en el paso de un material policristalino (diferente orientación de planos cristalográficos) a

¹ [0] es la primera vez que se cita una referencia bibliográfica, empleándose el mismo formato en las demás citaciones de los capítulos posteriores.

un monocristal se debe más a la redistribución atómica (pérdida de energía de Gibbs) que a la reducción de tensiones en los bordes de grano de los cristales.

Por el contrario, la transición vítrea pasa de un sólido amorfo a un líquido subenfriado (más entropía) cuando el material se calienta. En este caso, el sistema libera energía, siendo un proceso exotérmico. El proceso será endotérmico si la transición se produce enfriando el líquido subenfriado.

El estado cristalino presenta lo que se denomina granos, que son agrupaciones atómicas enlazadas de forma periódica y misma orientación.

El borde de grano es el límite o frontera entre zonas de diferente orientación cristalográfica, es decir, zonas donde se rompe la periodicidad propia de los cristales, con lo que es en ellas donde existen átomos o moléculas con mayor probabilidad de sufrir los efectos de algún agente externo.

Los átomos del borde no están tan fuertemente enlazados como los del interior del grano cristalino, con lo que es más fácil afectarlos.

Por eso una de las grandes ventajas de los materiales amorfos es su resistencia a la corrosión, ya que al no haber bordes de grano, no hay zonas donde se pueda afectar al material.

2.1.1. Aleatoriedad y desorden

La aleatoriedad se puede caracterizar de distintas formas, por ejemplo: de acuerdo a la geometría del material, al spin, al desorden vibracional de los átomos... Este desorden se entiende mejor al compararlo con la forma estándar de un cristal perfecto, en el que un grupo de átomos se encuentran arreglados como parte de un modelo periódico en tres dimensiones y de extensión infinita. Con esta definición, para que un material sea considerado como un cristal imperfecto le bastaría ser solamente finito, con claros defectos en su estructura geométrica como las vacantes, huecos intersticiales, dislocaciones atómicas...

El desorden geométrico debido a la aleatoriedad es producto de la no-periodicidad de su estructura. Estos materiales, como se mencionó anteriormente, presentan también una aleatoriedad en el sentido del spin y en su comparación con el spin de los cristales perfectos.

Los materiales amorfos están afectados también por el movimiento vibracional aleatorio de sus átomos fuera de la posición de equilibrio, destruyendo de otra forma la perfecta periodicidad, siendo esto independiente del desorden geométrico. El concepto vibracional es válido solo a 0 K, ya que someter las sustancias a una cierta temperatura finita es proporcionar una cantidad de energía cinética para vibrar.

El estado vítreo no es un estado energéticamente estable (no es un mínimo absoluto de la energía libre de Gibbs) con lo que con el tiempo tiende a buscar un estado de más baja energía. Lo que pasa es que debido a la alta viscosidad del vidrio, este proceso de estabilización puede tardar siglos. Si se proporciona energía al sistema, se colabora con la difusión de átomos, con lo que puede llegar al estado estable, es decir, a cristalizar.

En general, un vidrio o bien se encuentra en una región de la energía libre de Gibbs que no es un extremo, o bien se encuentra en un mínimo local. Y distintos estados amorfos del mismo vidrio podrían corresponder a distintos mínimos locales de la energía libre de Gibbs.

2.2. Fases de transición vítrea

Tan pronto como la temperatura del líquido baja de su temperatura de fusión T_f (también llamada T_m , del inglés "melt") llega al estado sólido y posterior cristalización. Pero la cristalización requiere de mucho más tiempo. Los centros cristalinos deben formarse (en un proceso llamado nucleación) y luego crecer y expandirse dentro de las interfaces líquido - cristal.

A esta temperatura se puede decir que el líquido se ha sobreenfriado (aún es un líquido y no un vidrio). Si se logra controlar la temperatura y alcanzar una T tal que $T < T_g < T_f$ (donde T_g es la temperatura de formación de vidrio), antes de la cristalización la cual toma más tiempo para ocurrir, el líquido sobreenfriado se solidifica como el vidrio, con una estructura desordenada.

La formación de una aleación metálica amorfa o vidrio metálico, por consiguiente, es un estado de la materia alternativo a la cristalización. El camino hacia el estado cristalino puede ser evitado mediante el cruce rápido del intervalo de temperaturas $[T_f, T_g]$, asegurando la obtención de un sólido amorfo a una temperatura $T < T_g$, como se aprecia más abajo en el camino azul de la figura 2.2.

Fuera del intervalo, el líquido se expone a la posible nucleación y crecimiento de los granos cristalinos. Por ello, los sistemas que permiten crear los sólidos amorfos son de alta calidad en el control y mantenimiento de la temperatura.

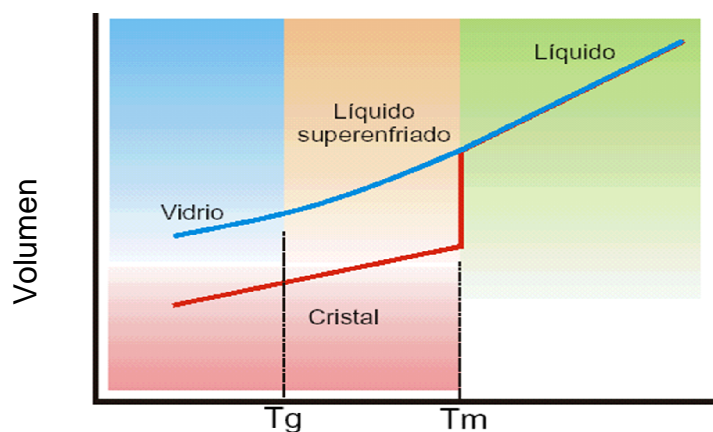


Figura 2.2 Los dos posibles caminos de condensación de los átomos. El proceso en rojo corresponde a la cristalización, mientras el azul representa el rápido enfriamiento hasta el estado vítreo.

Al contrario de la cristalización, la cual puede ser homogénea (cuando los núcleos de los cristales aparecen homogéneamente por todo el volumen del líquido) o heterogénea (cuando los núcleos aparecen en sitios puntuales del volumen, como en defectos o bordes de grano, en la transformación líquido-sólido amorfo no hay esta distinción.

El proceso de cambio de fase es dependiente de cada material. Esto influye en las velocidades relativas de enfriamiento y el tiempo que es necesario para crear estructuras amorfas.

Es conveniente referirse al atributo o propiedad de la materia a poseer cierto grado de tendencia de formación de sustancias amorfas, y no a la formación de vidrio generalizada a todos los materiales.

Hay un debate sobre si todos los materiales vítreos son amorfos, y si todos los amorfos son vítreos. En la práctica, para nosotros no hay diferencia entre un material vítreo y un material amorfo, por tanto todos los vítreos son amorfos y todos los amorfos son vítreos.

Varias opiniones dicen que los materiales vítreos son aquellos que sufren la transición vítrea, es decir, tienen una T_g definida. Mientras que los amorfos serían aquellos materiales estructural u orientacionalmente desordenados sin dicha transición. Pero como la transición vítrea no está muy bien entendida (es más un fenómeno cinético que un cambio de fase) y hay algunos materiales en que la cristalización tiene lugar antes que la "posible" transición, ésta diferenciación no está generalmente aceptada.

2.3. Métodos de obtención

Como se explicaba en el apartado anterior, la formación de los sólidos amorfos se basa en evitar el proceso de cristalización, entre los intervalos de temperatura T_f y T_g , en el menor tiempo posible.

Existen varios métodos de enfriamiento, diferenciándolos básicamente por los índices de enfriamiento, la atmósfera gaseosa a la que se somete el proceso, el material con el que se fabrican los moldes y otros elementos.

Lás técnicas más conocidas de formación de sólidos amorfos son:

- Enfriamiento en horno (templado al aire)
- "Splat Cooling" (templado con líquido)
- "Melt spinning" (templado giratorio)
- Evaporación (condensación de vapor)
- "Laser Glazing" (enfriamiento por laser)

2.3.1. Enfriamiento en horno (templado al aire)

Esta técnica no es fundamentalmente diferente de las que se usa para preparar estructuras cristalinas, ya que requiere de un tiempo prolongado y temperaturas estables. Esta técnica puede ser utilizada para materiales con alta tendencia a la formación de sólidos amorfos. Se puede obtener la fundición con enfriamiento lento, lo cual se consigue apagando el horno.

Típicamente, el rango de enfriamiento es aproximadamente entre $[10^{-4}, 10^{-1}]$ K/s. Los sólidos amorfos de esta categoría son SiO_2 , As_2S_3 y poliestireno.

2.3.2. “Splat Cooling” (templado con líquido)

Básicamente se trata de sumergir una probeta o recipiente mediante baños de agua y hielo, entre los rangos de enfriamiento del orden de $[10^1, 10^2]$ K/s. Las sustancias tienen una tendencia suficientemente alta como para permitir la producción de un pequeño volumen de estructura amorfa.

Entre las sustancias amorfas que se logran con este método destacan las aleaciones de Al-Au, el selenio y un vidrio metálico como el Pd-Ni-P.

2.3.3. “Melt spinning” (templado giratorio)

Esta técnica ha sido usada para hacer una gran variedad de metales amorfos y nanocristalinos desde los años 60 hasta la actualidad, como por ejemplo el $\text{Mg}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$, $\text{Hf}_{60}\text{Ti}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{10}$, materiales con base Al-, fibras de polímeros, etc. Otros vidrios metálicos utilizados por sus propiedades magnéticas, como los de base Fe- y Ni-, son elaborados mediante esta técnica, representada en la figura 2.3.

El funcionamiento consiste en fundir una sustancia mediante un bobinado calentador, y mediante un sistema de presión de gas, el chorro de metal fundido es propulsado contra la superficie de un cilindro (por ejemplo, de cobre) el cual se encuentra en rápida rotación.

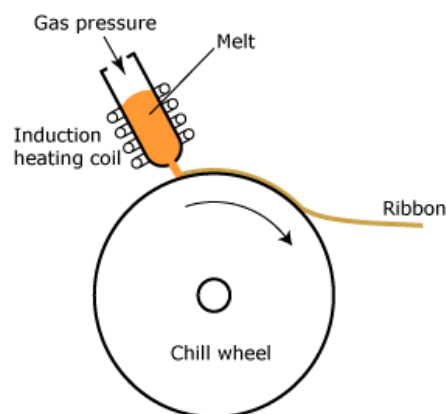


Figura 2.3 Bloque congelador en un templado giratorio

El metal líquido se convierte en una delgada cinta, de unas pocas decenas de micras de espesor ($10\ \mu\text{m} = 0,01\ \text{mm}$). Estos espesores tan pequeños se deben a que un mayor grosor permitiría generar con más facilidad un material policristalino.

Las variables más importantes que intervienen en este método son:

- Velocidad de rotación del disco
- Recubrimiento y terminación de la superficie del disco
- Diámetro y ángulo de salida del chorro
- Naturaleza y presión del gas

Los índices de enfriamiento están comprendidos entre 10^4 y 10^7 K/s. La cinta sólida de aleación metálica amorfa es expulsada del rotor, como una cinta continua, a velocidades que exceden los 25 m/s.

Las cintas resultantes pueden diferir en su geometría y uniformidad de sus dimensiones, y también en el grado de suavidad o rugosidad de la superficie.

2.3.4. Evaporación (condensación de vapor)

Un flujo de vapor formado dentro de una cámara de vacío mediante una fuente de evaporación térmica del material en cuestión, choca y se deposita en la superficie fría, formándose materia amorfa. Trabaja entorno a [10^9 , 10^{12}] K/s.

Variaciones de este método pueden involucrar vaporización de la fuente por el uso de haces de electrones, o utilizando el bombardeo de iones. Otro método consiste en la descomposición inducida de plasma en una especie molecular, técnica desarrollada para depositar la silicón amorfa desde el vapor de SiH_4 .

Mediante esta técnica se preparan Si, Ge, H_2O , Fe, Co, Bi y hasta se consigue fullerenos (unos de los estados del carbono, como el C_{60} con forma esférica) a partir de la vaporización de placas de grafito.

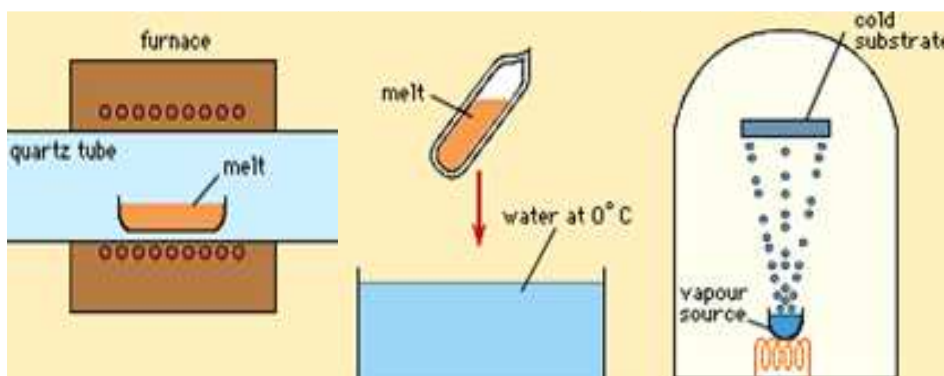


Figura 2.4 Métodos de formación de sólidos amorfos: templado al aire, "splat cooling" y evaporación

2.3.5. "Laser Glazing" (enfriamiento por laser)

Comienza con un material cristalino, y un intenso pulso de láser, penetra el material fundiéndolo en una pequeña región. Al apagar el láser, el resto de material cristalino no fundido actúa como refrigerante de modo que el líquido se enfría rápidamente formando un vidrio.

Este método tiene una velocidad de templado de alrededor de $[10^{10}, 10^{12}]$ K/s.

Capítulo 3. Vidrios Metálicos

Los vidrios metálicos son materiales amorfos fabricados a base de aleaciones metálicas. Como material con estructura amorfa que es, posee las propiedades que les caracterizan, como la gran resistencia mecánica y a la corrosión.

El concepto GFA (glass formation ability), o en español “capacidad de formación de vidrio” es una magnitud que demuestra la facilidad de una sustancia a ser vítrea. Se puede correlacionar con ΔT_x , el rango de temperatura entre T_x (cristalización) y T_g , es decir, el rango de líquido superenfriado. Cuanto mayor es este rango, más fácilmente se puede alcanzar el estado vítreo, ya que se disminuye la probabilidad de formar estado cristalino en esa fase, manteniéndose aún líquido.

Una de las estrategias al seleccionar componentes estructurales es por la capacidad de un material para almacenar energía elástica en el mínimo volumen posible, caracterizado por el cociente entre límite elástico y módulo de Young (σ_y/E). En este aspecto, los vidrios metálicos son buenos candidatos.

En la figura 3.1, algunos BMG son representados y comparados con otras aleaciones no amorfas. Aquellos por encima de la línea roja discontinua son considerados sobresalientes como elementos estructurales. Entre ellos, los vidrios con base Fe, Ti, Zr, como el Vitreloy1 ($Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$).

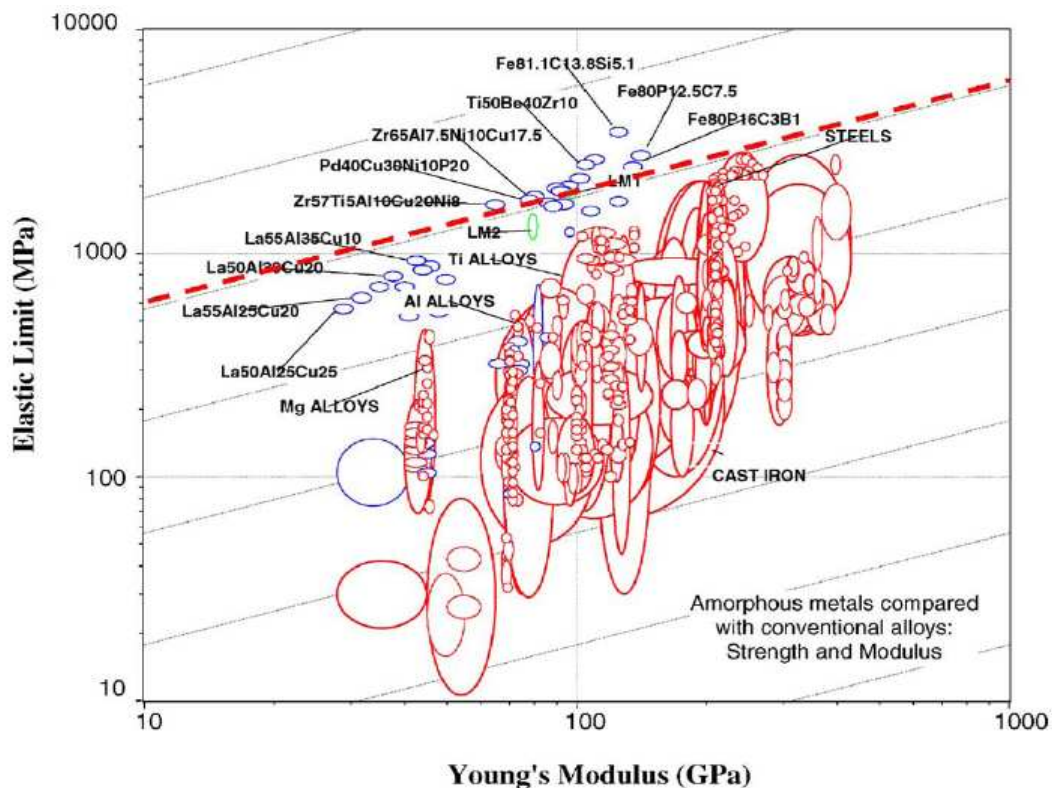


Figura 3.1 Comparativa de materiales ideales para aplicaciones estructurales

Las BMG más conocidos son a base de hierro, titanio, cobre, níquel y magnesio, pero también el circonio y el paladio tienen gran importancia.

Los elevados límites elásticos y su falta de deformación plástica son las características más importantes de los BMG. Esto se traduce en una alta rigidez (o baja ductilidad), alta resiliencia, y algunos son poco tenaces. Muchos son magnéticamente blandos, caracterizados por tener pocas pérdidas energéticas cuando se les aplica un campo magnético alterno.

Son muchos los sectores que ya hacen uso de los BMG. Se destacan la industria mecánica y química, la aeroespacial, transportes, productos deportivos y herramientas de corte en general.

3.1. Historia y desarrollo

Desde la fabricación del primer vidrio metálico en los años 60, el $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$, se ha tratado de producir estos materiales con un mayor volumen y con menos gasto energético y económico.

Al principio, las tasas de enfriamiento para su fabricación eran muy elevadas (entorno a 10^6 °C/s) y las aleaciones vidriosas que se obtenían eran con un número limitado de formas, ya sea cintas o cables, siendo su espesor máximo de decenas de micras.

Los primeros vidrios metálicos con aplicaciones industriales fueron composiciones que no se podían hacer en formas grandes (de ahí el concepto de “*Bulk*”). Pero las cintas eran ideales, por ejemplo, para sustituir los núcleos de hierro en los transformadores.

Con los vidrios se consiguió reducir las pérdidas por efecto Joule en ellos. Así mismo también se usan en cualquier aplicación que requiera altas frecuencias, ya que al ser magnéticamente blandos, permiten pasar de un estado a otro rápidamente y sin excesivo gasto de energía.

Desde 1980, los grupos de investigación liderados por *Akihisa Inoue*, y *William Johnson*, del *Caltech*, han descubierto aleaciones vidriosas basadas en Mg, Zr, Pd, Fe, Cu y Ti, a bajas tasas de enfriamiento comprendidas entre 1 a 100 C/s. Esto permitió un aumento en el tiempo (de milisegundos a minutos) antes de la cristalización, y la formación de un mayor espesor (> 1 cm) de las muestras. En el mismo decenio, se fabricó el *Metglas*, una aleación amorfa de hierro, níquel, fósforo y boro, que se utilizó para transformadores de distribución de baja pérdidas de potencia.

El $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ fue desarrollado por *Caltech* en 1992 como parte de un proyecto financiado por la NASA y el Departamento de Energía de los EEUU para desarrollar nuevos materiales aeroespaciales.

La aleación se conoce como *Vitreloy 1* (Vit1), y fue el primer vidrio metálico comercial. Otras variantes incluyen el *Vit2* ($\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$).

Más recientemente, *Kündig* (de los laboratorios *ETH*, en Zurich) ha estado investigando aleaciones de Zr-Ti-Cu-Ni-Al, centrándose en aquellas similares a Vit105 ($Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$), una de los BMG con mejores prestaciones. En el 2003, *Joseph Poon* y *Gary Shiflet* (Universidad de Virginia) anunciaron el primer vidrio de acero, que contiene carbono, hierro y un poco de manganeso.

Son muchas las instituciones y universidades europeas que crean grupos de investigación para el desarrollo de nuevos BMG con mejores propiedades. Desde el año 2003 todas ellas están desarrollando vidrios metálicos compuestos de Zr, Mg, Fe, Al, Pd, Hf y las aleaciones a base de Nd. Y también aleaciones de elementos más ligeros, tales como Ti, Al y Mg.

En la siguiente figura se grafica el incremento del espesor de los BMG desarrollados desde su inicio. En más de 40 años, el espesor ha aumentado en más de tres órdenes de magnitud

Gracias a la mezcla de varios aleantes se consigue alcanzar más fácilmente, y a menores tasas de enfriamiento mayores espesores, como se comentó en el capítulo 2. Ejemplos son las aleaciones de Zr con más de 4 elementos, observados en la figura 3.2.

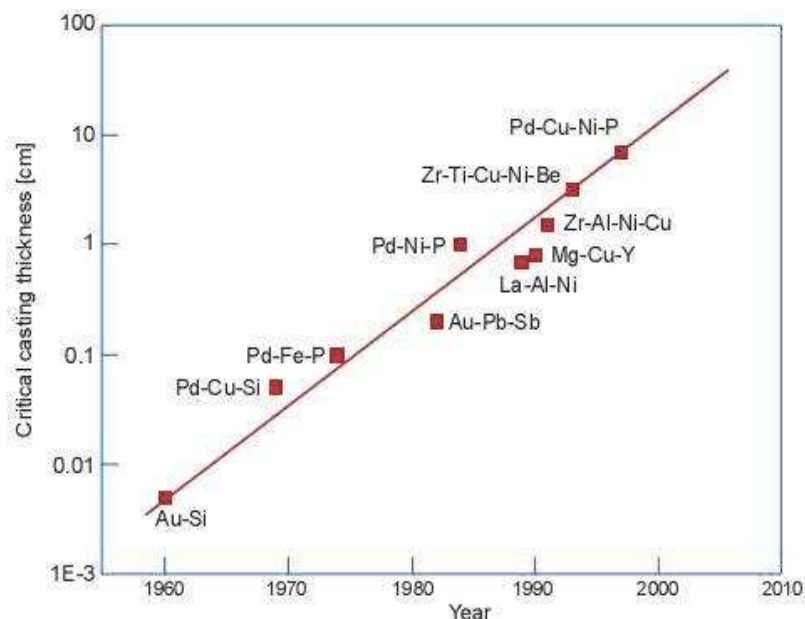


Figura 3.2 Espesor de diferentes BMG en función del año de fabricación.

3.2. Propiedades mecánicas

La resistencia de un metal cristalino está limitada por la presencia de defectos en su estructura llamados dislocaciones. Los vidrios metálicos no poseen estos defectos y alcanzan valores de resistencia y límite elástico que llegan al teórico, asociado con los enlaces atómicos.

En la tabla 3.1 se compara el límite elástico y densidad de algunos BMG respecto a algunas aleaciones cristalinas. Además se indica la resistencia específica, concepto importante en aeronáutica. La elongación indica el porcentaje de deformación antes de que el material se rompa.

Aleación	Límite elástico (σ_y)		Densidad (ρ)		Relación resistencia peso	Elongación (%)
	MPa	ksi	g cm^{-3}	lb in^{-3}		
Vidrios metálicos						
$\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$	1900	275	6.1	0.22	310	2*
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$	700	100	4.0	0.14	175	1.5*
$\text{Fe}_{59}\text{Cr}_6\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$	3800	550	7.9	0.29	480	~2*
Aleaciones convencionales						
Aluminio (7075-T6)	505	73	2.8	0.10	180	11
Titanio (Ti-6Al-4V)	1100	160	4.4	0.16	250	10
Acero (4340)	1620	190	7.9	0.29	206	6
Magnesio (AZ80)	275	400	1.8	0.07	150	7

*Fallas abruptas sin deformación (permanente) plástica.

Tabla 3.1. Comparación de propiedades entre BMG y aleaciones no amorfas

Analizando la tabla, se destaca el $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_6\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, que tiene un límite elástico mayor al doble del acero de alta resistencia, y con densidades iguales. El BMG a base de hierro es un buen candidato para su sustitución en aeronaves.

Otra característica es la deformación máxima antes de romperse.

La nula deformación plástica de los BMG influye en los valores de límite elástico y la resistencia máxima a fractura, que pueden ser muy similares, dependiendo de la aleación.

El hecho de que sean muy poco dúctiles no permite crear piezas de diversas formas (materiales poco maleables), siendo una gran limitación para su aplicación en diversos sectores.

Un material dúctil se caracteriza por soportar una deformación plástica (permanente) antes de su rotura. En aplicaciones estructurales es fundamental que el elemento "avise" antes de que se pueda producir un accidente, variando su forma y siendo detectable a tiempo. Los BMG, en cambio, son rígidos y se rompen súbitamente, sin previo aviso, cosa que no es deseable, siendo esta una característica que limita mucho el uso de BMGs en aplicaciones industriales.

La deformación plástica en los cristales se basa en la propagación de las dislocaciones. Cuando un material se deforma, crea nuevas dislocaciones. Llega un punto en el que hay tantas, que se bloquean unas a otras, haciendo imposible su propagación. Las dislocaciones que aparecen pueden generarse en cualquier parte del material, una vez ya deformado.

A causa de la falta de movimiento de las dislocaciones, el material se endurece, haciéndose más resistente y difícil de deformarlo.

Por el contrario, los BMG se caracterizan por la concentración de tensiones en zonas bien localizadas, llamadas bandas de cizalladura (en inglés, *shear bands*), desprendiendo altas temperaturas debido a la rotura de enlaces, y en muchos casos produciendo la fundición del material en esa zona. Podrá existir deformación en cualquier parte del material, pero cualquier tensión afectará mucho más a las bandas ya formadas.

A pesar de que los BMG son poco dúctiles, muchos son resistentes a la fractura (altos valores de resistencia máxima). Otro inconveniente es que son poco resistentes a la fatiga (creación y propagación de grietas soportando varios ciclos de carga) comparado con los materiales cristalinos. Esto se debe a que no hay ningún componente microestructural que frene el crecimiento de las grietas (o *shear bands*, en este caso).

3.3. Propiedades magnéticas

Las aleaciones amorfas basadas en Fe, Ni y Co, combinadas con B y Si, tienen especial importancia debido al comportamiento magnético. Se las clasifica como materiales magnéticamente blandos.

La definición de material magnético blando o duro es en función de su curva de histéresis. Esta curva se obtiene aplicando un campo magnético H y midiendo la magnetización del material B .

Al ir subiendo H , B también sube hasta un valor máximo. Si a continuación se disminuye H , B no baja por donde ha subido sino que lo hace más lentamente de modo que cuando H es 0 el material se queda con una cierta magnetización diferente de 0.

Hay que aplicar un campo H en sentido contrario (coercitividad) para conseguir que B vuelva a ser 0. Y si se aplica H en el sentido opuesto se obtiene una curva similar a la anterior hasta que se cierra el ciclo, como se detalla en la figura 3.3.

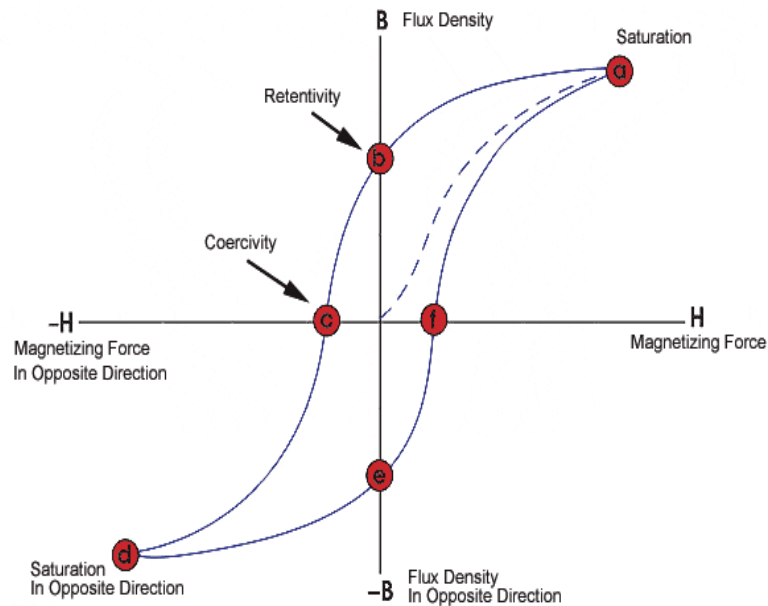


Figura 3.3 Ciclo de histéresis de magnetización de un material

Si el área encerrada por la curva es pequeña, es decir, hay poco B remanente cuando H vale 0, el material se llama blando. Si el área es grande el material se llama duro.

Un material amorfo es más fácil de magnetizar ya que al no tener cristales ni bordes de grano, las denominadas paredes de los dominios (región del material con la misma orientación del campo magnético intrínseco, de los spines) se pueden mover más fácilmente, y con ello variar más fácilmente su estado magnético.

Cualquier defecto o inclusión de partículas pueden actuar como obstáculo para que la magnetización del material no cambie rápidamente, por tanto será necesario aplicar campos más elevados para cambiarla y en particular para que vuelva a ser 0, con lo que la coercitividad aumentará.

Así mismo el área encerrada está directamente relacionada con la energía necesaria para magnetizar al material con lo que en aplicaciones en transformadores de distribución eléctrica o en interruptores en los que hay cambios en el sentido de H muy frecuentes (del orden de 50 por segundo, es decir, electricidad a 50 Hz) es más conveniente no perder energía y usar materiales magnéticamente blandos. Las pérdidas magnéticas por corriente de Foucault son también reducidas al mínimo en metales amorfos debido a su relativa alta resistividad eléctrica.

La relativa eficiencia del BMG y del acero de grano orientado de silicio en transformadores de distribución se ilustra en la fotografía infrarroja abajo (fig. 3.4). Estas imágenes comparan un transformador corecoil calentado por pérdidas en el núcleo. El análisis indica que el acero de grano orientado de silicio alcanza una temperatura promedio de 59°C , mientras que el metal amorfo más eficiente presenta una temperatura de 31°C .

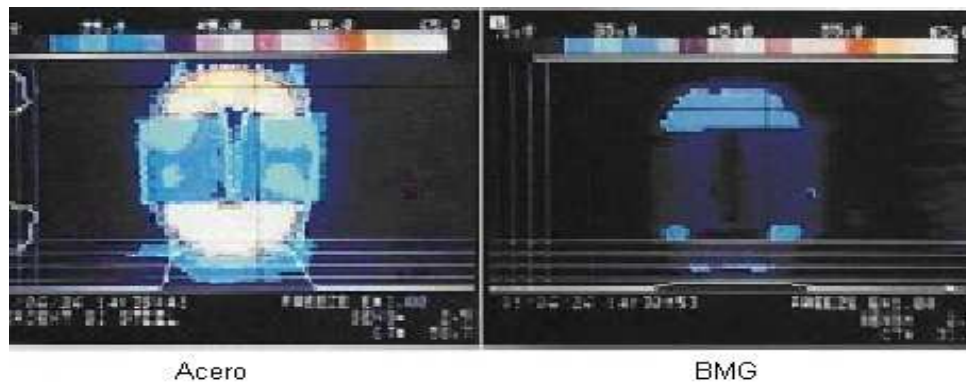


Figura 3.4 Fotografías infrarrojas de acero de grano orientado y metal amorfo

Estos transformadores llegan a alcanzar un tiempo de servicio de hasta 30 años. Se suele emplear también en la fabricación de sensores magnéticos y cabezas grabadoras.

3.4. Otras propiedades

Tal como los metales cristalinos, los vidrios metálicos tienen electrones libres para conducir la electricidad, lo cual los hace a ambos conductores eléctricos y térmicos. Sin embargo, comparados con las aleaciones cristalinas no son especialmente buenos conductores, debido a su desordenada estructura atómica y altos niveles de elementos aleados.

El desorden atómico y los altos niveles de aleantes de los metales amorfos limitan el libre camino de los electrones, lo que resulta en resistividad eléctrica de dos a tres veces mayor que en las aleaciones cristalinas.

La resistividad eléctrica depende básicamente del tipo de enlaces del material, con lo que un amorfo metálico tendrá una resistividad pequeña si se compara con un amorfo cerámico. Entre el mismo tipo de material, amorfo o cristalino, el amorfo tendrá una resistividad más alta.

3.5. Diseño de BMG compuestos

Las soluciones propuestas para mejorar las propiedades de los BMG, como el aumento de la ductilidad (capacidad de deformación plástica), o la resistencia a fractura y a fatiga (que están directamente relacionadas) llegan a un mismo punto: los materiales compuestos.

Hay diferentes opciones a la hora de construir estos materiales, pero los más investigados son las matrices de BMG mezclado con nanopartículas cristalinas,

o también pequeñas fibras de otro material (amorfo o cristalino) dentro de la matriz amorfa, o generando dos o más fases de amorfización, por ejemplo.

Se puede controlar todas las variables involucradas en la producción de los compuestos, como el tamaño y cantidad de los nanocristales (además de varias fases distinguidas por la orientación del grano), los porcentajes de matriz y agente reforzante, la homogeneidad de la distribución en la pieza, y hasta las direcciones de propagación y anchura de las bandas de cizalladura.

Las fases de un material son esenciales en el desarrollo de BMG compuestos. Pero también la manera en que se distribuye el material, o mejor dicho, su morfología. Un ejemplo claro son las espumas hechas de vidrio metálico. A continuación se presentan dos ejemplos de este tipo de materiales.

3.5.1. Matriz amorfa / nanocristales

De forma general, se entiende la fabricación de estos compuestos como la adición de nanocristales (agregados en formato polvo) a una base metálica. Otro método es hacer crecer los nanocristales haciendo un tratamiento térmico del amorfo, controlando la cristalización.

Pero en otro caso investigado ^[7] se ha observado que en la aleación $Zr_{50}Cu_{50}$ se forman pequeños nanocristales cuando las bandas de cizalladura se propagan a lo largo del material. Es lo que se denomina producción "*in situ*". El aumento de temperatura y la fusión del material propician el crecimiento repentino de nanocristales, alrededor de las bandas. La formación de una fase cristalina contribuye a la aparición de defectos, que produce el endurecimiento del material, haciendo más difícil la deformación plástica, ya que requiere generar mayores esfuerzos.

Gracias a esto, se genera una alta plasticidad, con valores de deformación por compresión hasta un 50% obtenidos a temperatura ambiente, que es muchísimo más grande que el 2% de la mayoría de BMGs. También se observó mediante ensayos mecánicos a flexión y nanoindentación (dureza) que en algunos vidrios metálicos basados en Al y Zr se inducía la formación de nanocristales.

En la imagen 3.5 se observa como dos ramas de la banda de cizalladura originada en la parte superior izquierda son reducidas y bloqueadas por dos partículas cristalinas de Ta añadidas a un BMG basado en Zr-Cu-Ni-Al ^[8]

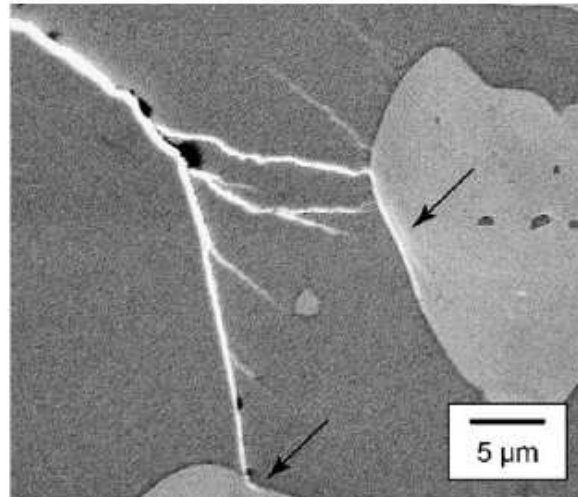


Figura 3.5 Interacción entre bandas y partículas analizada con un TEM.

Las partículas promueven e inhiben a la vez la propagación de bandas. Generar más bandas no parece ser buena idea (ya que se aproxima más a la fractura), pero es mejor que hayan muchas y poder controlar o anular su propagación, que tener una sola grande que no sea controlada y producir la rotura del material.

Se comprobó que la adición de este tipo de partículas producía un fenómeno de bifurcación de las *shear bands*, resultando en una ramificación de las mismas, produciendo una redistribución de la deformación plástica, haciendo que esta deformación sea mucho menor en estas ramas que en una banda más grande. Esto también reduce los esfuerzos alrededor de las bandas. El resultado de ambos efectos es la supresión del inicio de la fractura del material.

3.5.2. Espuma de BMG

Las espumas se caracterizan por contener poros dentro del material. Esta morfología de poseer espacios “vacíos” permite un comportamiento especial, basado en la interacción de pequeñas fracturas del vidrio bloqueando el movimiento de los pequeños trozos partidos, con la deformación plástica que se puede producir en el caso de ser sometido a grandes cargas, que puede llegar a unir estos elementos fracturados.

Una investigación ^[9] proponía analizar el Vit106 ($Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$), variando la densidad relativa (densidad de poros en el total) entre el 14 y 28%, y el tamaño del poro entre 150 y 355 μm .

Esta espuma no presenta una fractura macroscópica pero si microestructural debido a que, como se detalla antes, se produce un fenómeno de resistencia por el soporte y bloqueo del propio tejido del material compuesto.

En la figura 3.6 se aprecia la capacidad de deformación sin llegar a fractura (hasta un 43%), y la rotura de una parte de la espuma quedando introducida dentro del entretejido.

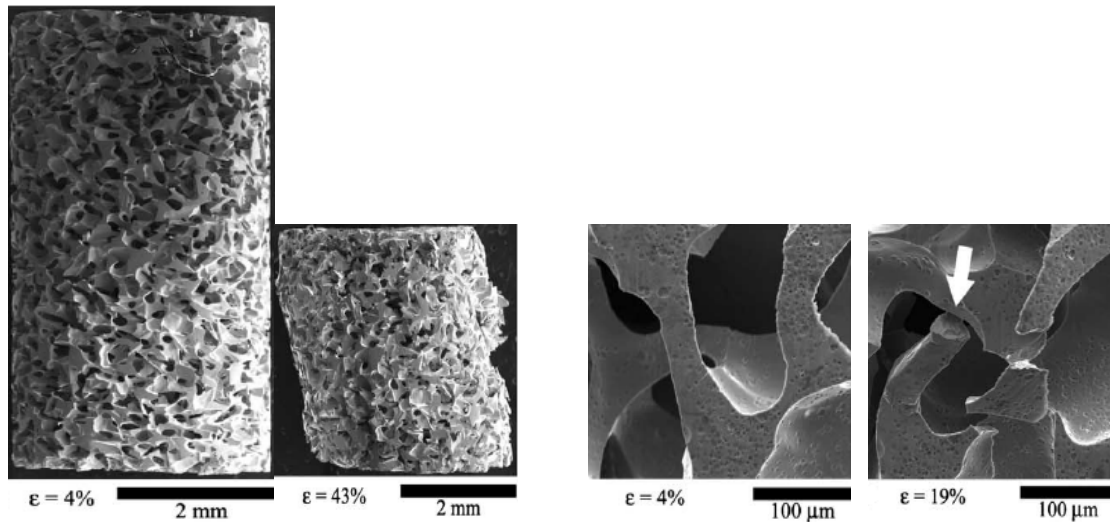


Figura 3.6 Espuma deformada y fractura del Vit106

El resultado de los ensayos se aprecia en la gráfica carga-deformación (figura 3.7), donde cada color representa una densidad relativa diferente. Las densidades comprendidas entre el 18 y 22% alcanzan una deformación muy alta del 80%. Por el contrario, si se aumenta mucho esta densidad (hasta el 28%, línea negra) la deformación se limita al 50%.

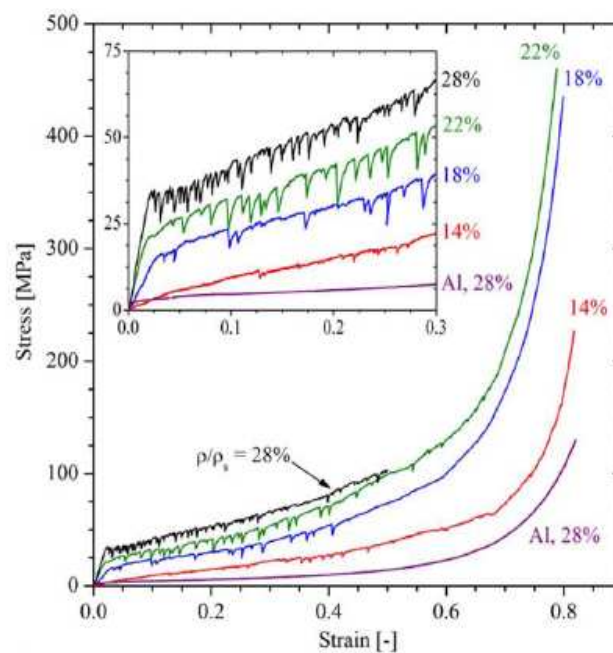


Figura 3.7 σ - ϵ para las diferentes densidades relativas del Vit106

Los daños internos son directamente proporcionales a la densidad y tamaño de los poros. Estas fracturas se incrementan más rápidamente en la espuma Vit106 que en espumas de aluminio convencionales, pero no alteran su capacidad de alta deformación macroscópica, siendo mayor que el 2% del deformación del Vit106 en formas tradicionales de fabricación.

Las espumas de BMG tienen cabida en aplicaciones que requieran alta ductilidad y biocompatibilidad, y todas las demás ventajas que suponen el uso de vidrios metálicos: buena resistencia mecánica y a la corrosión.

Capítulo 4. Materiales Aeronáuticos

Uno de los elementos más importantes en los vuelos en general, incluyendo los espaciales, es la estructura de la nave. La resistencia mecánica de los materiales debe ser tal que pueda soportar las velocidades, aceleraciones, impactos y esfuerzos a los que se verá sujeta.

Otros factores involucrados en la selección de los materiales son la variación de temperatura y presión durante el vuelo y a lo largo de las diferentes partes del avión.

En la industria del transporte, la optimización de la relación beneficio/distancia incide directamente en el consumo de combustible. Las restricciones en cuanto a emisión de gases requiere un proceso de combustión eficaz, y por ello una rama de la investigación es la creación de materiales para ese fin.

La resistencia específica (resistencia por unidad de densidad) es una propiedad muy común en los estudios donde el peso tiene un rol importante, formando parte de los requerimientos imprescindibles en la industria aeronáutica.

La reducción de peso en las aeronaves repercute, además del ahorro de combustible, en la carga útil del avión, y por tanto, en las tasas aeroportuarias aplicadas.

En la primera mitad del siglo XX se elaboraron las primeras aeronaves que ponían de manifiesto un claro compromiso entre la forma aerodinámica, el peso, la flexibilidad y la rigidez de la estructura.

Las dos empresas constructoras de aeronaves más grandes del mundo son la americana Boeing y la europea Airbus. En muchos aspectos difieren en la filosofía de trabajo, ya sea en los procedimientos en la cadena de producción, los diseños estructurales y aerodinámicos, o los materiales utilizados en las diferentes partes.

La tendencia en el diseño de los nuevos materiales se orienta hacia la producción de materiales compuestos en los que se intenta combinar de la manera más eficiente posible materiales ya conocidos con nuevos tipos de materiales. De este modo se pueden obtener materiales con mejores propiedades.

Los factores que predominan a la hora de seleccionar los materiales son:

- Coste de la materia prima y proceso de fabricación.
- Cumplir los requisitos mecánicos, ya sean estructurales o conceptos como la maleabilidad (facilidad para darles forma y crear diferentes piezas).

- El ciclo de vida de los materiales, considerando los costes que implican el mantenimiento y la reparación de los componentes.
- Las herramientas y tecnología implicada para manejar estos materiales sean pocas y sencillas, siendo la formación de los trabajadores rápida y práctica.

4.1. Evolución de los materiales aeronáuticos

Desde la creación de los primeros aviones, los requisitos en la fabricación del fuselaje, las superficies de control, el tren de aterrizaje y las alas, se han ido incrementado, siendo más exigentes en lo que respecta a la seguridad.

Los primeros intentos para sacar adelante un artefacto que volara se centraban en conseguir imitar el vuelo y planeo que proporcionaban las alas de las aves, es decir, el comportamiento aerodinámico, y no tanto en la composición de los materiales y sus propiedades. Por eso los primeros aviones eran muy pesados.

Los avances en las aeronaves comerciales siempre son acompañados de un previo desarrollo militar. En muchos casos, diferentes partes de aeronaves son creadas por empresas o fábricas subcontratadas por los propios gobiernos.

Al principio, las aeronaves fueron construidas de madera. Era un material abundante en la naturaleza, fácil de fabricar en diversas formas y cumplía con los requisitos estructurales a bajas velocidades de vuelo. Su problema principal es la degradación por agentes biológicos y físicos (hongos, insectos y luz ultravioleta, entre otros).

Las aeronaves eran casi descubiertas, solo se protegía el habitáculo del piloto y las superficies de control. Para alcanzar mayores velocidades, se necesitó cubrir dichas estructuras para mejorar la aerodinámica.

Más adelante se incorporó el acero a las estructuras de madera dada su elevada resistencia, pero su densidad y corrosión hace imposible su uso en componentes grandes. En la actualidad se emplea en piezas puntuales, como en trenes de aterrizaje, placas reforzantes, conectores de piezas o bancadas de motor, donde la fatiga estructural y la vibración son un problema. Gracias a su bajo costo se emplea de forma masiva en la aviación deportiva.

El desarrollo de la metalurgia permitió la creación de aleaciones metálicas de aluminio y titanio. Las cualidades del aluminio sin alear ni refinar dejaban mucho que desear, como para pensar en él para algún uso industrial (la resistencia del aluminio aleado es de 6 a 8 veces superior al aluminio sin alear).

Las aleaciones de aluminio poseen una adecuada resistencia, baja densidad y son fáciles de trabajar y reparar. Además, es un material abundante en el planeta.

El titanio y sus aleaciones se utilizan por su buen comportamiento a altas temperaturas, su excelente resistencia específica y buena resistencia a la corrosión.

Su principal inconveniente es su coste, que puede llegar a ser 7 veces mayor que el del Al. Se usa en recubrimientos térmicos para motores y toberas, así como en trenes de aterrizaje y rotores para helicópteros.

Gracias a nuevos métodos de producción se ha logrado desarrollar los materiales compuestos. Entre ellos se destacan los compuestos de fibra de carbono, como el CFRP, de fibra de vidrio, como el GFRP, y el GLARE, entre otros. Podemos encontrarlos en multitud de formas y presentaciones comerciales.

Los beneficios en su empleo se basan en su elevada resistencia específica, excelente resistencia a la corrosión y a la fatiga. Su inconveniente principal es el precio de los componentes y los costos asociados a programas de evaluación y certificación de estructuras de este tipo.

En la imagen 4.1 se detalla las proporciones en la utilización de los materiales en diferentes aeronaves. Hay que destacar la reducción del uso del aluminio a favor de la implementación de los materiales compuestos.

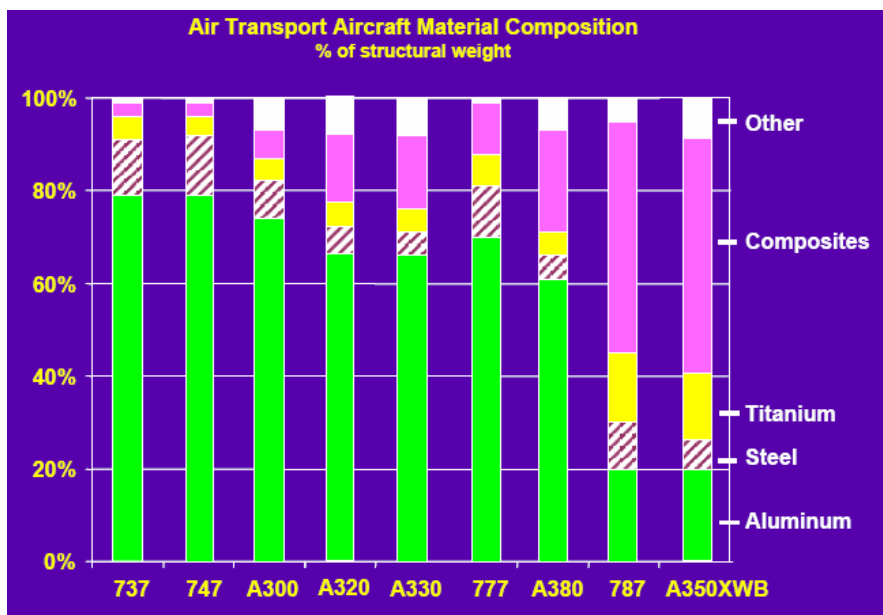


Figura 4.1 Composición de materiales en diferentes aviones

A continuación se describe con más detalle los distintos materiales que se han usado a lo largo de la historia de la aeronáutica.

4.2. La madera

La madera fue el primer material de construcción que se empleó en las aeronaves, al ser un material muy trabajable, fuerte y liviano. Con ella es

posible fabricar cualquier clase de aeronave ligera y prácticamente se puede construir cualquier tipo de estructura. Su mayor desventaja es la debilidad frente a los ataques biológicos y la corrosión, pues al ser un material orgánico se deteriora rápidamente con el tiempo si no se le aplica los tratamientos adecuados.

Las maderas que se emplean en aviación deben tener ciertas características especiales: la fibra debe ser larga y recta, evitar “ojos” o nudos y contener un mínimo de humedad para que no se fragilice.

Los tipos de madera más utilizados son el pino, cedro, abeto... Las estructuras en madera son pegadas utilizando resinas de tipo alifáticas y epóxicas. Cada elemento estructural debe ser reforzado con otro sistema de unión para garantizar la homogeneidad estructural. Los primeros diseños utilizaban la madera como elemento estructural, como se observa en la figura 4.2, formando parte del esqueleto de las aeronaves, en especial de las estructuras reticulares.

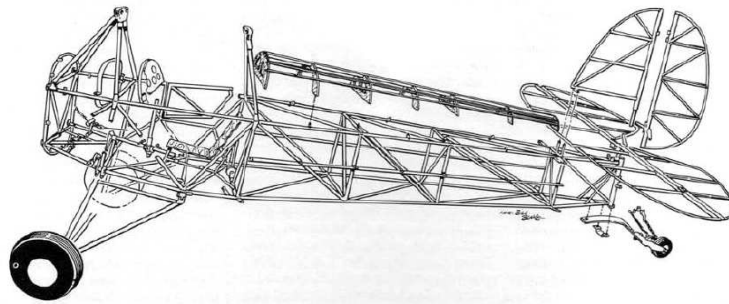


Figura 4.2 Estructura reticular de madera

En la parte interna se colocaba otros elementos como alambres o cables. Las alas utilizaban lo que se conoce como costillas, que también son construidas con este tipo de estructura.

La Primera Guerra Mundial marcó una rápida evolución de la aviación en todos sus aspectos. Los motores y el armamento evolucionaron, haciendo a las máquinas voladoras más rápidas, aumentando las cargas mecánicas y aerodinámicas. Por ello se mejoró aún más el diseño de las aeronaves y se hicieron más resistentes.

En condiciones bélicas se barajó la idea de utilizar superficies de agua (en vez de pistas en tierra) para que los aviones pudieran desplegarse más rápidamente. Es por eso que conceptos utilizados en la industria náutica fueron implementados principalmente en trenes de aterrizaje, formas aerodinámicas y la utilización del volumen interno de la aeronave para carga útil, ya sea comida, armas, ropa...

La madera fue relegada a solo algunos componentes que no recibían muchas cargas aerodinámicas, como eran las superficies de control y algunos formadores de fuselaje.

4.3. Los metales y sus aleaciones

Los metales siempre han sido empleados como componentes principales en la estructura, aunque al principio su peso hacía que se limitara su uso a elementos conectores y reforzantes de las estructuras de madera.

Las ventajas de los materiales metálicos son su alta tenacidad a la fractura, conocimiento de la relación entre microestructura y propiedades, son económicos y hay una amplia normalización de sus aleaciones.

En varios casos, la oxidación y la incompatibilidad por corrosión galvánica no favorecen su uso, encareciendo su costo por incluir tratamientos especiales.

4.3.1. Acero

Su componente principal es el Fe, aleado con C y diferentes sustancias como el Al, Ti, Ni o Zn, entre muchas otras. Se han construido desde el inicio de la aviación estructuras reticulares que no eran de empleo masivo debido a su peso, pero se ha conseguido aleaciones más livianas, fabricando tubos con Mo-Cr.

Gracias a sus características de alta resistencia y su relativo bajo costo es un material usado de forma masiva en la aviación deportiva, pero el empleo de este metal en la actualidad está siendo reemplazado por los materiales compuestos. Esto es debido a la mayor desventaja del acero: tiende a oxidarse y corroerse muy fácilmente si no se le aplican los cuidados necesarios, lo que rápidamente va disminuyendo su resistencia mecánica.

Es un metal que tiene una densidad elevada (hasta 3 veces la densidad de las aleaciones de Al-), pero es muy resistente (3 veces más que las aleaciones de Al, y hasta 10 veces las de madera).

Con el empleo de otras aleaciones de acero se ha conseguido eliminar su problema de oxidación, e incluso elevar aún más su resistencia térmica, como son el acero inoxidable y el Inconel, pero también estos materiales son mucho más caros que el acero común.

Otra acero compuesto de Fe-Ni-Co-Mo-Ti tiene unas cualidades muy buenas en términos de límite elástico, resistencia máxima y resistencia al impacto.

4.3.2. Aluminio

La necesidad de un metal menos pesado que el acero lleva al Al a su implantación masiva en la aviación, y hasta nuestros días ha sido el material más usado en aeronáutica por su adecuada resistencia, baja densidad y por el conocimiento de sus técnicas de fabricación (fácilmente forjable, fácil de trabajar y reparar).

En 1909 se descubre el Duraluminio, que contiene un porcentaje de Cu y de Mg, pudiéndose trabajar de forma más sencilla.

Por contrapartida, cualquier corte o arañazo puede causar graves perjuicios a una pieza, y su uso está limitado a altas temperaturas (su punto de fusión es de 660°C). Otra dificultad es su soldadura, haciéndose necesaria mucha experiencia para dicho proceso, lo que encarece los procedimientos constructivos. Por ello se ha preferido la “soldadura en frío”, empleando pegamentos especiales para tal efecto.

Normalmente las aleaciones de aluminio vienen en forma de planchas de diferentes espesores. Son fáciles de trabajar, ya que se pueden cortar, doblar y perforar para darles las formas necesarias. También se hacían en forma de tubos, sustituyendo a la madera en las estructuras reticulares.



Figura 4.3 Parte interna del ala del A340

En la figura 4.3 se observa la caja (parte interna) del ala un modelo de Airbus, siendo su estructura interna o costillas fabricadas con láminas de Al.

En muchos casos, las construcciones hechas en aluminio son unidas empleando remaches que sujetan el revestimiento a la estructura y a los componentes estructurales entre sí. Estos remaches son puntos débiles, ya que se concentran tensiones que pueden iniciar fácilmente la fractura del material.

Actualmente se puede distinguir cuatro grupos de aluminios, como son la serie 2000 (Al-Cu-Mg, duraluminio), 7000 (Al-Zn) y la aleación Al-Cu-Ni. Las más conocidas en aeronáutica son las primeras dos mencionadas. La cuarta aleación es la familia 6000, compuestas por Mg y Si.

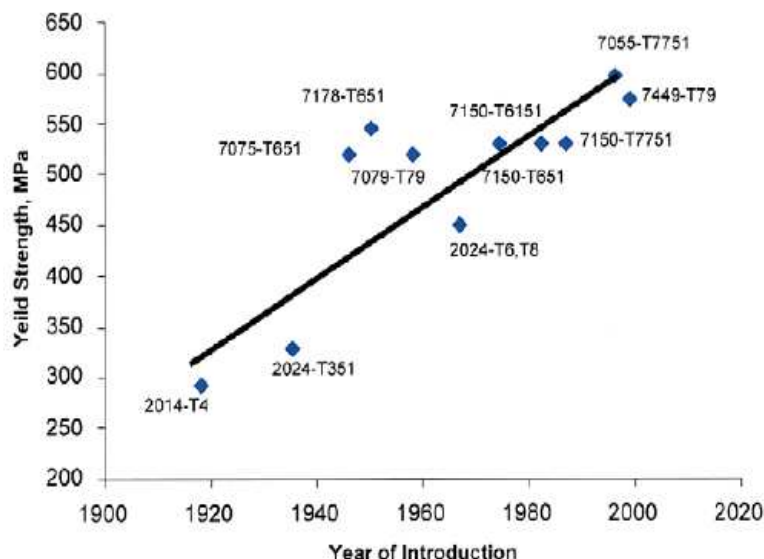


Figura 4.4 Evolución del límite elástico de aleaciones de Al

En la figura 4.4 se grafica las diferentes aleaciones de Al descubiertas hasta ahora, donde se aprecia el gran avance del material, doblando los valores de límite elástico.

Otra aleación es el Al-Li, implementada en el A350 XWB, que forma parte del 20% de aleaciones ultraligeras utilizadas en la aeronave. Su densidad es de $2,63 \text{ g/cm}^3$ reduciendo así en un 12% el peso comparado con las aleaciones tradicionales. Este material aventaja en el límite elástico al CFRP en unas 4 veces, pero el compuesto de carbono tiene una densidad menor de $1,6 \text{ g/cm}^3$. Tiene buena resistencia a la corrosión, pero es malo frente al crecimiento de grietas. También es usado en varios aviones militares, como el A5 o el F16, aumentando hasta 6 veces el ciclo de vida en algunos componentes.

Otras aleaciones, como Al-Fe-Mo-Zr funcionan suficientemente bien a altas temperaturas como para competir con el Ti por encima de $1\ 000^\circ\text{C}$.

4.3.3. Titanio

La primera aleación se desarrolló a finales del 40 en EEUU. La aleación Ti-6Al-4V ha sido la más utilizada en aplicaciones aeronáuticas hasta el día de hoy.

Las propiedades que caracterizan a las aleaciones de titanio son su elevada resistencia específica, excelente resistencia a la corrosión y resistencia a altas temperaturas. Estas características también pueden ser conseguidas por otras aleaciones base Al o Ni, o UHS (aceros ultrarresistentes).

Las mayores complicaciones se basan en que reacciona con el O_2 , H_2 y N_2 , lo que hace que el Ti se vuelva frágil. La fabricación debe hacerse a altas temperaturas para evitar procesos difusivos de los gases dentro de él.

El tipo de soldadura que requiere es muy particular, y su obtención también es compleja, lo que hace incrementar mucho los costos de producción.

Esto ha hecho que su empleo se limite solo a piezas estructurales más específicas, como ejes de superficies móviles, cabezas de rotores, acoples ala-motor, soportes de tren de aterrizaje, y álabes de turbina, entre otros.

En la figura 4.5 se representa la sección transversal de un turborreactor de una aeronave comercial actual y los materiales que la constituyen. Se destaca el uso mayoritario del Ti y del Ni, por su excelente resistencia a elevadas temperaturas.

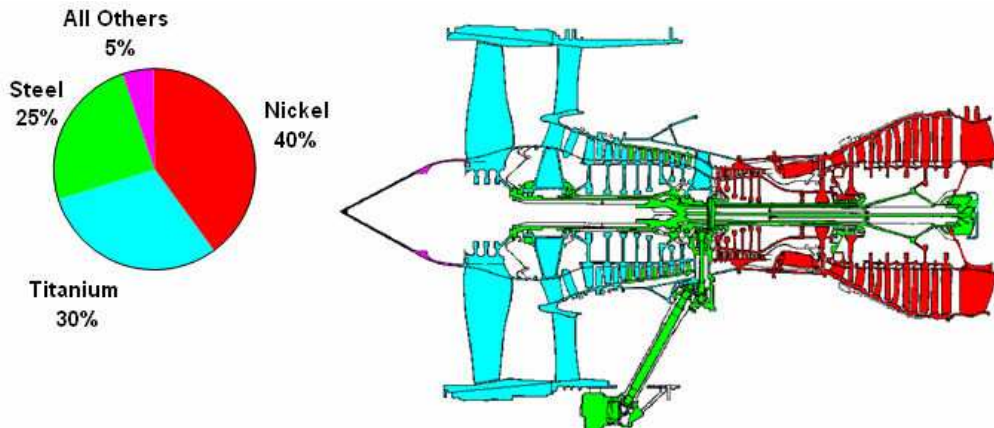


Figura 4.5 Esquema de un turborreactor y los materiales componentes.

El acero y las aleaciones Ni- son buenas alternativas pero presentan el inconveniente de tener una densidad aproximada 1,7 veces la del titanio, sustituyéndolo en muchas aplicaciones aún cuando los primeros presentan una mayor resistencia. Un ejemplo es el tren de aterrizaje del Boeing 747. Antes se fabricaba con el acero 4340, y ahora se utiliza Ti-10V-2Fe-3Al.

El titanio puede también reemplazar al aluminio cuando las temperaturas de operación excedan los 130°C aproximadamente (temperaturas máxima normal de operación para el aluminio convencional).

La resistencia frente a la corrosión del titanio permite la anulación de recubrimientos protectores o pintura (el titanio se suele pintar cuando va a estar en contacto con aluminio o acero de baja aleación para prevenir la posible corrosión galvánica por contacto de los materiales).

El titanio es galvánicamente compatible con los compuestos de fibras de carbono, mientras que el Al o los aceros de baja aleación no presentan esta compatibilidad.

4.4. Los materiales compuestos

Según la definición propuesta por el Ministerio de Defensa de EEUU y la FAA (*Federal Aviation Administration*) en su normativa MIL-HDBK-17, los materiales compuestos son: “Combinación de materiales que difieren en composición o forma a escala macroscópica. Los constituyentes mantienen su identidad en el compuesto, es decir, no se disuelven o funden entre ellos aunque funcionan conjuntamente. Los componentes pueden identificarse físicamente y muestran una interfase definida entre ellos”

Los materiales compuestos se están consolidando como materiales principales en la producción de aviones, helicópteros, cohetes lanzadores y satélites. Los materiales compuestos son más resistentes que el acero, más rígidos que el titanio y más ligeros que el aluminio. Además ofrecen otras propiedades importantes como resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas. Por estas razones son particularmente efectivos en las estructuras espaciales

El material que con más frecuencia se emplea en aeronáutica es el CFRP (compuesto sintético reforzado con fibra de carbono). Es un 60 por ciento fibra de carbono y un 40 por ciento resina.

También se utilizan estructuras de sándwich, “panal de abeja” y láminas combinadas de fibra y metal. Las fibras más habituales son las de carbono, vidrio, aramida (kevlar), grafito, y otras como las de boro o SiC. Muy importante son los compuestos cerámicos utilizados para componentes expuestos a altas temperaturas, como los motores de cohete.

En función de las características que deseamos obtener, como los casos de compuestos fibra-resina o fibra-matriz metálica, se puede escoger para su fabricación el porcentaje de unos y otros, el tipo y la orientación de la fibra, o el orden de apilamiento de las capas. Los esfuerzos y cargas serán soportados por las fibras, mientras que la matriz da cohesión y mantiene la forma.

Los beneficios en su utilización son la excelente resistencia específica, la sobresaliente resistencia a la fatiga y a la corrosión, así como su ductilidad, que permite darles la forma exigida por el diseño. Sustituyendo los materiales metálicos por materiales compuestos se puede economizar hasta un 40 por ciento de peso. Es más fácil fabricar formas complejas (por ejemplo, esféricas) que con metal. Ya no se requieren tantas piezas individuales para ensamblar un componente ni tampoco tantos elementos de fijación y enlace, que son, con frecuencia, el punto flaco en una estructura.

Por contrapartida tienen los altos costes de fabricación en comparación con las estructuras metálicas. Además, en determinadas circunstancias, puede haber variaciones en la rigidez y la resistencia mecánica de los compuestos, según la temperatura, el grado de humedad y el espesor de la pieza. En ciertas situaciones son sensibles a los desperfectos, por ejemplo, por causa de granizo, por el impacto de un pájaro o golpes.

El último modelo de Airbus, el A380, utiliza un 25% de materiales compuestos en su estructura, a pesar de que la mayor parte del fuselaje es de aluminio. Se compara en la figura 4.6 la composición de materiales del A300 (izquierda) y el A380 (derecha).

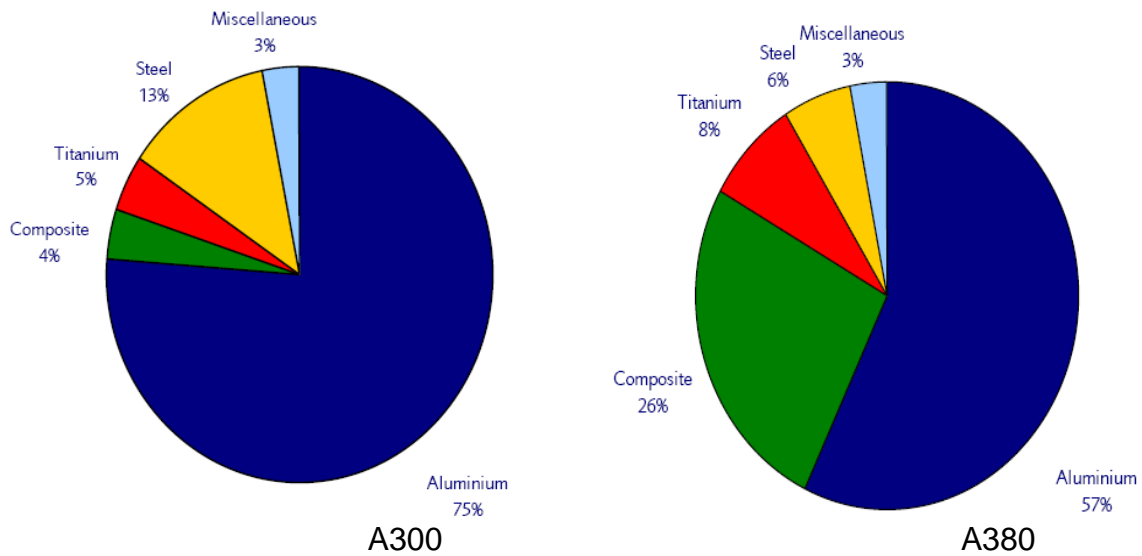


Figura 4.6 Materiales en dos modelos de Airbus

En la imagen 4.7 se muestra el A350, la aeronave comercial con mayor proporción de materiales compuestos (un 50% del total de la estructura).

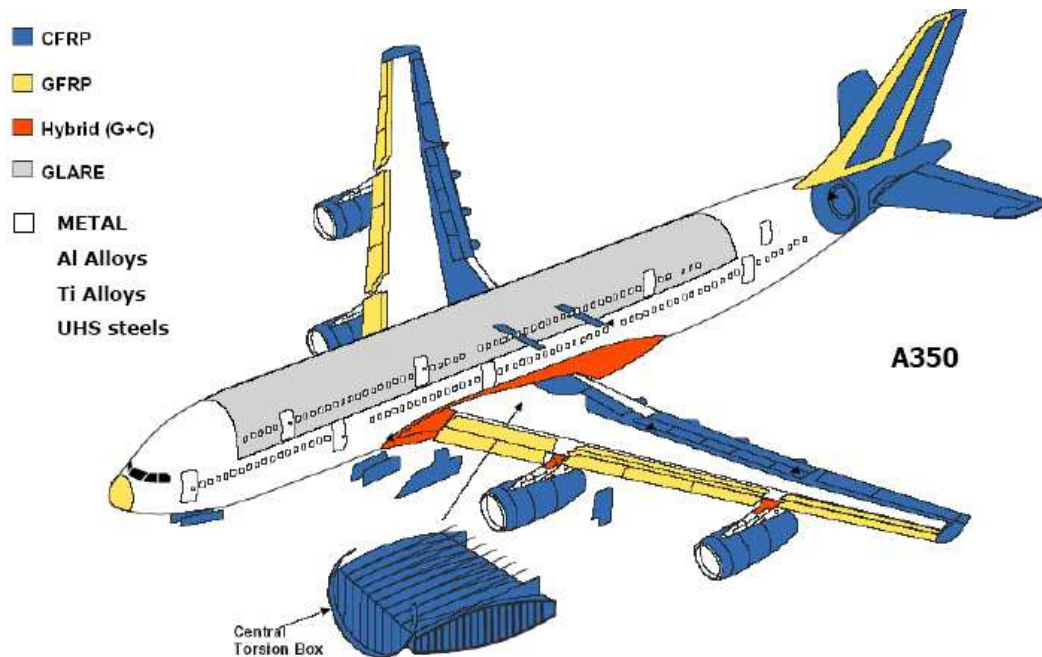


Figura 4.7 Materiales compuestos y metales de las partes del A350.

Los CFRP, GFRP y plásticos reforzados con fibra de cuarzo se utilizan ampliamente en las alas, en secciones del fuselaje (como el tren de aterrizaje y la parte trasera del fuselaje), y también en las superficies de cola, y las puertas.

El A380 es el primer avión comercial con una caja central de ala de plástico reforzado con fibra de carbono.

El GLARE (láminas alternas de aluminio y fibra de vidrio) se utiliza en la parte superior del fuselaje y en los bordes principales de los estabilizadores. Este laminado de aluminio y fibra de vidrio es más ligero y tiene mejor resistencia a la corrosión y al impacto que las aleaciones de aluminio convencionales utilizados en la aviación. Puede ser reparada usando técnicas convencionales de reparación de aluminio.

Los factores de diseño que varían en los distintos tipos de GLARE son básicamente: el tipo de aluminio y su espesor (por ejemplo se utiliza en el Al 2024-T3), la secuencia de apilamiento (por ejemplo un GLARE X 2/1 consta de dos laminas de Al y una capa de fibra), y el sistema fibra resina incluyendo la orientación, densidad y espesor de la fibra.

Capítulo 5. Implantación de BMG en la aeronáutica

En el presente capítulo se describen las diferentes propiedades de los materiales aeronáuticos explicados en el capítulo anterior, y se comparan con las propiedades de varios BMG explicadas en varios artículos de investigación científica.

Las diferentes aleaciones pueden lograrse gracias a diferentes procesos, como los tratamientos térmicos, creando fases en el material con diversas estructuras cristalográficas, como el caso de las fases *alfa* y *beta* del Ti (estructura HCP y BCC respectivamente).

En el primer y segundo apartado se analizan las propiedades de los materiales aeronáuticos, detallando mediante tablas y comentarios, las características de varias aleaciones.

La sección final se dedica a la inclusión de los BMG en aplicaciones aeronáuticas, comparando aleaciones y proponiendo posibles usos. No se toma en cuenta los componentes, por ejemplo, de la aviónica, considerados como elementos de electrónica, ya sea sensores o microchips, entre otros.

5.1. Propiedades de las aleaciones metálicas

5.1.1. Acero

Son muchos los aleantes que componen los aceros, y eso repercute en la variedad de aleaciones que se encuentran en el mercado.

El Ti mantiene estable las propiedades a altas temperaturas, mientras que otros como el Ni o Mo proporcionan gran tenacidad y resistencia a la corrosión. En la tabla 5.1 se muestran diferentes aceros, y el valor de sus propiedades, como la densidad, el límite y módulo elástico, su resistencia y deformación máxima.

Aleación	AISI4340	S99	Maraging 18Ni1700
ρ (g/cm ³)	7.9	-	7.8
σ_y (MPa)	710	1080	1750
E (GPa)	200	-	190
TS (MPa)	1110	1300	-
ϵ_f (%)	13	10	-

Tabla 5.1 Aleaciones de acero en aeronaves

Son materiales con una alta densidad, pero muy buena resistencia, y valores de deformación razonables.

En los últimos años se han desarrollado aleaciones denominadas "Maraging steels", con diferentes combinaciones en las proporciones de Ni, Co, Mo, Ti y Al. Pertenecen a los aceros UHS (ultrahigh strength), con σ_y comprendidos entre los 1400 y 2400 MPa, y poseen una excelente tenacidad.

Son usadas en los trenes de aterrizaje y piezas de unión en el ala.

5.1.2. Aluminio

Las densidades del Al son las menores dentro de las aleaciones metálicas utilizadas. En la tabla 5.2 se muestran las propiedades de algunas de estas aleaciones. Las aleaciones 2198 y la 6056-T6 son muy importantes en los aviones modernos, como el A350, donde la primera mejora la tenacidad y la resistencia máxima de su antecesora, la 2098, que se utilizaba en las zonas del fuselaje sometidas a más carga de los cazas F-16.

Las aleaciones 2014, 2024 y 7075 tienen una alta resistencia y son excelentes para piezas donde el rozamiento mecánico tiene importancia, como en engranajes o tornillos del tren de aterrizaje, además de ser implementadas para blindajes. La desventaja es en ambas el mal comportamiento a la corrosión.

Las aleaciones 8090 y 8091, que contienen Li, son mejores que las de las serie 2000 y 7000, reduciendo la densidad un 10% (2.8 a 2.5 g/cm³) y el módulo de Young es un 15% mayor, hasta 80 GPa, La adición de Cu, Zn y Mg aumenta su resistencia, su tenacidad y su resistencia a la corrosión, desfavorecida por el Li.

Aleación	7150-T7751	2024-T3	6013-T651
ρ (g/cm ³)	2.85	2.77	2.71
σ_y (MPa)	530	-	370
E (GPa)	-	73	-
TS (MPa)	575	345	390
ϵ_f (%)	8	-	5
K _{Ic} (MPa·m ^{1/2})	21	-	-

Tabla 5.2 Valores de algunas aleaciones de Al

La 7150-T7751 tiene un excelente comportamiento a compresión, buena fatiga y resistencia a la corrosión. Se utiliza en el extradós de las alas y en los estabilizadores horizontales en varias aeronaves comerciales y militares.

Su baja densidad se aprovecha en el ahorro de peso, usándola en la mayor parte de la estructura principal de las aeronaves, aunque los materiales compuestos de carbono, con una densidad más baja, comienzan a sustituirlos en estas funciones.

El punto flaco del Al es su grave corrosión, solucionado con el material compuesto GLARE, donde la fibra de vidrio contribuye a su mejora, además de mejorar su resistencia a la fatiga y a los daños por impacto.

5.1.3 Titanio

El Ti-6Al-4V presenta una excelente resistencia específica, buena tolerancia al daño y excelente resistencia a la corrosión. La Ti10V2Fe3Al (β) comparte las buenas propiedades que posee la primera. Los precios en la tabla son el mínimo y el máximo que se venden en el mercado.

Aleación	Ti6Al4V G5 ($\alpha+\beta$)	Ti10V2Fe3Al (β)	Ni-Cr-Mo-Fe-Ti- Al
ρ (g/cm ³)	4.42	4.65	8.25
σ_y (MPa)	1050	1120	2000
E (GPa)	115	103	220
TS (MPa)	1190	1280	2200
ϵ_f (%)	14	-	-
K_{Ic} (MPa*m ^{1/2})	82-100	-	140
Tmax servicio (°C)	650	680	1300
Conductividad térmica (W/m*K)	7	-	9
Precio (u\$/kg)	23-39	-	11-22

Tabla 5.3 Propiedades de aleaciones de Ti y Ni

En la tabla 5.3 se añade las características de conductividad térmica, tenacidad K_{Ic} , temperatura máxima de servicio T_{max} y el precio para mencionar los siguientes aspectos, como el compromiso entre la densidad y precio del Ti, que se usará siempre que el último no sea prohibitivo.

Tanto las aleaciones de Ti y Ni-Cr son buenas opciones para soportes de turbinas, donde la conductividad térmica debe ser baja (la turbina trabaja a altas temperaturas y es necesario que no se transmitan las altas temperaturas al ala, debido a que esta contiene combustible), muy buena resistencia a la corrosión (sobre todo por agua), y una tenacidad elevada (en estas aplicaciones se requiere del orden de $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

Se utilizaron en el tren de aterrizaje del Boeing 747, y en zonas de la turbina y el soporte del motor.

Las partes del avión que sufren altas cargas y ciclos de carga, como los alabes, tren de aterrizaje o las uniones de las alas con el fuselaje, utilizan los aceros y las aleaciones de Ti, caracterizadas por un excelente comportamiento elástico y muy fuertes, como demuestra su alta tenacidad, o resistencia a impactos y crecimiento de grietas), como se puede observar en la gráfica 5.1, donde se representa la tenacidad en función del límite elástico.

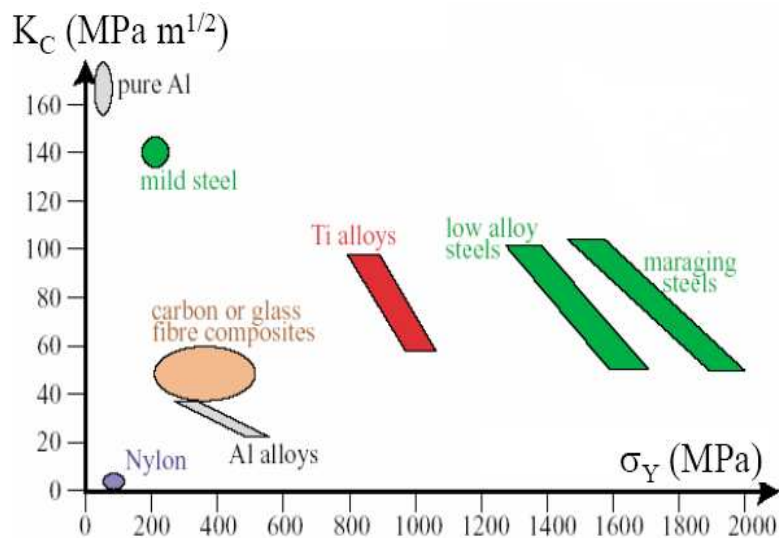


Figura 5.1 Tenacidad vs. Límite elástico de varios materiales

5.2. Propiedades de los materiales compuestos

5.2.1. CFRP y GFRP

Los materiales compuestos pueden ser utilizados en zonas donde las cargas sean elevadas y haya probabilidad de corroerse, como en las superficies sustentadoras del ala, estabilizadores vertical y horizontal, además de la fijación del ala y el fuselaje (por ejemplo, compuesto carbono/vidrio).

Las densidades varían entre los 2 y 9 g/cm^3 en el caso de las aleaciones aeronáuticas, y su resistencia máxima no supera los 2800 MPa . La importancia de los compuestos recae en su baja ρ (entre 1.55 para los CFRP AS y T300, y 1.8 g/cm^3 para los GFRP E y S), y no por una notable mejora en la resistencia respecto a los metales, como se puede ver en la tabla 5.4 junto a σ_y y T_s .

Material	Densidad	Módulo elástico	Resistencia tracción
	ρ , [g/cm ³]	E_1/E_2 [Gpa]	S_{11}/ S_{22} [MPa]
E glass-epoxy	1,80	39 / 4,8	1130 / 96
S glass-epoxy	1,82	43 / -	1214 / 758
AS - epoxy	1,54	127 / 9,0	1447 / 62
T-300-epoxy	1,55	138 / 10	1447 / 44
Boro-epoxy	1,99	207 / 19	1585 / 62
Kevlar49-epo	1,38	76 / 5,5	1379 / 28

Tabla 5.4 Propiedades de los compuestos fibra-epoxy

Los módulos de Young de los CFRP pueden alcanzar valores de hasta 140 GPa, menores que muchos aceros, siendo también las resistencias máximas de similar magnitud. Pero estos compuestos son hasta 6 veces más ligeros, y con mayor resistencia a la corrosión.

Los subíndices 1 y 2 de la tabla se refieren a las magnitudes en la dirección 0° entre la fibra y la carga (paralelos), y la dirección 90° perpendicular a la fibra.

La aviación militar alcanza velocidades altísimas, y con ello, valores elevados de resistencia y temperatura. El uso del Kevlar predomina en este sector.

5.2.2. GLARE

Es un material compuesto de láminas de aluminio y fibra de vidrio mezclada con una resina epóxica, de fácil fabricación y reparación, como las aleaciones convencionales de Al.

El modulo de elasticidad de todos los GLARE es menor que el Al solo debido al bajo modulo de elasticidad de la fibra.

El GLARE posee una alta superioridad en la resistencia a la fractura en comparación con el Al 2024-T3 dada la alta resistencia a la tracción y compresión que posee la fibra de vidrio.

Se sabe que el aluminio 2024-T3 muestra un rápido aumento en el desarrollo de grietas, mientras que en el GLARE el comportamiento es casi constante llegando a ser entre 10 y 100 veces menores que en el Al.

En la tabla 5.5, L y T son las cargas en los ejes longitudinales y transversales de la fibra. Se observa claramente que las cargas en la misma dirección que la fibra son mejor soportadas que si fuera perpendicular.

	Tensile Ultimate Strength (MPa)		0.2% Tensile Yield Strength (MPa)		Tensile Elastic Modulus (GPa)		Tensile Ultimate Strain (%)	
	L	T	L	T	L	T	L	T
Laminates								
GLARE 1								
3/2	1282	352	545	333	65	50	4,2	7,7
2/1	1077	436	525	342	66	54	4,2	7,7
GLARE 2								
3/2	1214	317	360	228	66	50	4,7	10,8
2/1	992	331	347	244	67	55	4,7	10,8
GLARE 3								
3/2	717	716	305	283	58	58	4,7	4,7
2/1	662	653	315	287	60	60	4,7	4,7
2024-T3	455	448	359	324	72	72	19	19
7075-T76	545	545	476	476	69	69	13	13

Tabla 5.5 Disponibilidad comercial y propiedades de los diferentes GLARE

Las densidades son similares a las del Al, con un valor medio de 2.45 g/cm^3 y sus límites elásticos son en su mayoría menores a las aleaciones de Al, pero sus resistencias son mucho mayores.

5.3. Propiedades y aplicaciones de los BMG

Ya se han comentado las buenas propiedades estructurales de los BMG, relacionadas con los altos σ_y . Además, gracias al diseño de BMGs compuestos, su capacidad plástica se ha incrementado de forma muy notable, siendo incluso mejores que en algunos materiales aeronáuticos actuales.

Por ahora solo se contempla la opción de fabricar piezas pequeñas de aeronaves, y no estructuras o láminas, como pueden ser las alas de Al, debido al desarrollo escaso de BMG con espesores y capacidad de formación vítrea más elevados.

En primer lugar, se descarta cualquier BMG que tenga una densidad mayor a cualquier material aeronáutico. En este caso, el acero es el de mayor densidad, llegando a valores de 8 g/cm^3 .

En un estudio ^[10] se compararon varios BMGs, de los cuales el $\text{Pd}_{44}\text{Cu}_{31}\text{Ni}_8\text{P}_{17}$ tenía una densidad de 9.5 g/cm^3 , descartándolo así por su elevada densidad.

Sin embargo, el $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{27}\text{Cu}_{25}$ tenía una densidad similar al de aleaciones de Al, siendo de 2.4 g/cm^3 . El principal inconveniente del BMG compuesto de Ca es su comportamiento mecánico.

Su módulo de Young es de 29.8 GPa, llegando a una resistencia máxima de 400 MPa con una deformación del 1.5%.

Todos estos valores son muchos menores que los BMGs a base de Pd y otra aleación del mismo estudio, el $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, que posee una densidad de 6.8 g/cm³, y un E de 90.7 GPa.

A partir de este estudio, se analizan otras aleaciones con base Zr, como el Vit1 o el Vit105, que se componen de esta misma sustancia.

En otro ensayo ^[11], se fabricó el Vit1 con un recubrimiento de Cu (aunque también podía ser de acero o aleaciones de Al o Ti), el cuál le proporcionaba mejoras considerables en lo que respecta a plasticidad (una deformación a fractura del 10%).

La resistencia a fractura llegaba hasta los 2080 MPa, y valores de E y σ_y de 97 GPa y 1710 MPa, respectivamente.

El Vit1 no resiste la propagación de grietas, y por eso se suele reforzar con algún recubrimiento o formar algún compuesto con él.

Se analizó un BMG de Cu ^[12] (al 60%) variando las proporciones de Ti al 3, 7 y 10%. Se comprobó que el $Cu_{60}Zr_{33}Ti_7$ tiene la mayor resistencia a fractura en ensayos de compresión, con un valor aproximado de 2300 MPa.

En la figura 5.2 se compara las propiedades de dureza y resistencia máxima de aleaciones típicas que se utilizan en aeronáutica, como el Duraluminio 7075-T6, así como aceros y aleaciones de Ti, con algunos BMGs.

Los BMGs son más resistentes que los otros materiales, siendo similares en los módulos de Young, solo superados por los aceros.

La diferencia de estos valores entre los BMGs y las aleaciones cristalinas es alrededor de un 60%. Esto se refleja también en un aumento de la deformación y resistencia a fractura.

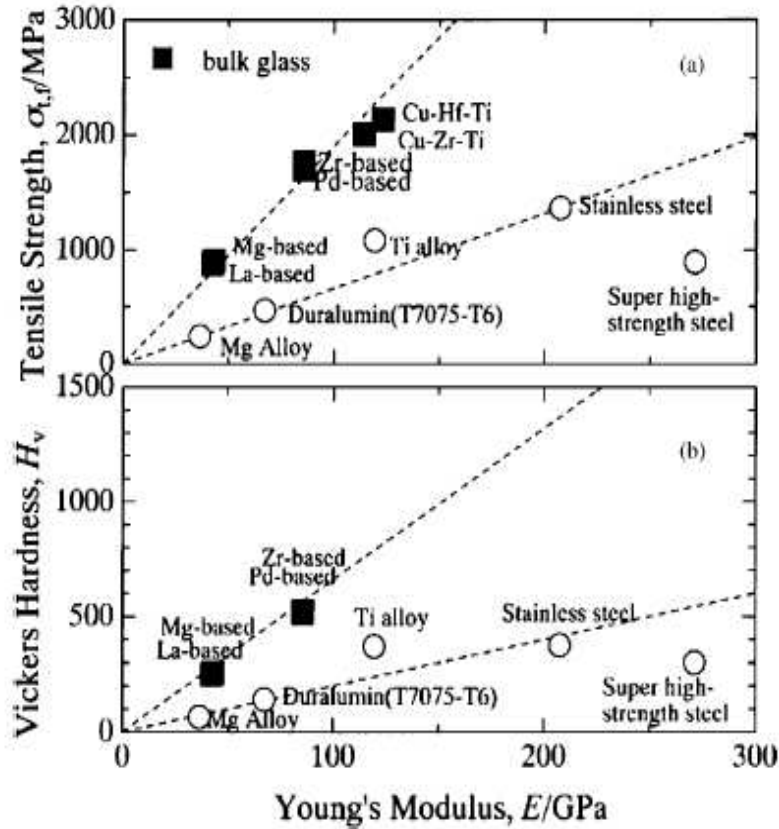


Figura 5.2 Gráficas de TS y dureza de BMGs y otras aleaciones ^[14]

La sustitución de los aceros (dada su alta densidad) podría ser factible en varios BMG con densidades más bajas, como los de Zr ^[13] de la tabla 5.6, y que cumplen con los requisitos de resistencia del acero (incluso superándolo).

Los BMG de Cu y Zr tienen valores de E similares a las aleaciones de Al y Ti, pero mejorando su resistencia a fractura.

La sustitución del Al debe ser analizada específicamente en cada caso, ya que sus densidades entorno a los 2.5 g/cm^3 no son alcanzables por BMGs. Las aleaciones base Zr presentan una ρ menor que la mayoría de vidrios.

Samples	σ_y (Mpa)	σ_f (Mpa)	ϵ_f (%)
$Zr_{60}Nb_5Cu_{22.5}Pd_5Al_{7.5}$	1378	1724	5.32
$Zr_{60}Nb_5Cu_{20}Fe_5Al_{10}$	1393	1795	11.4

Tabla 5.6 Propiedades de dos BMG de Zr

También cabe mencionar la importancia de aleaciones base Zr por su rango elevado de energía a fractura por impacto (entre 80 y 130 kJ/m^2) y alta tenacidad. Su límite de fatiga es cercano al de las aleaciones convencionales.

A partir de la tabla 5.7 se discute los beneficios de la utilización de ciertos BMGs según el valor de las propiedades detalladas.

Metallic glasses	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	Metallic glasses	σ_Y (MPa)	K_C (MPa \sqrt{m})
Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	6.125	101	Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	1800	86
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	6.014	100.5	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₂₀ Ti ₁₀	1700	67
Zr _{45.4} Ti _{9.6} Cu _{10.15} Ni _{8.6} Be _{26.25}	6.048	100.9	Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₃	2100	50
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₂ Fe ₈ Be ₂₄	6.436	95.7	Pd _{77.5} Si _{16.5} Cu ₆	1570	45
(Zr _{0.59} Ti _{0.06} Cu _{0.22} Ni _{0.13}) _{85.7} Al _{14.3}	6.608	92.7	Ce ₆₀ Al ₂₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀	600	10
Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	8.315	101.1	La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	700	5
Pr ₆₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ Al ₁₀	6.900	37.2	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	660	2
Pd ₃₉ Ni ₁₀ Cu ₃₀ P ₂₁	9.152	98.2	Fe ₄₆ Ni ₃₂ V ₂ Si ₁₄ B ₆	3800	4
Float glass	2.518	74.5			
Ti-glass	2.196	67.3			

Tabla 5.7 ρ , E , σ_Y y K_C de distintos BMG ^[14] ^[15]

El vidrio de Ti tiene una ρ la mitad de su homólogo cristalino, y reduciendo en un 15% la del Al, con valores de E similares, con lo que se podría convertir en un sustituto de las aleaciones base Al.

Las aleaciones de Ti son incluso mejores que las de Cu por su baja ρ y σ_Y superior, aunque el planteamiento de utilizarlo como compuesto para mejorar su tenacidad es el mismo que el del Cu. Además de incluir los nanocristales y aumentar así la dureza y tenacidad, hacer pequeñas fibras de Ti en una matriz polimérica (similar al CFRP) es otra propuesta de diseño.

En relación a los compuestos, una matriz de Zr-Ti- Nb-Cu-Ni-Be con nanocristales de Ti-Zr-Nb presenta en un estudio ^[15] una deformación máxima del 8%, alcanzando un valor de TS de 1600 MPa. Esta resistencia máxima es mayor que muchos aceros y además mejora su comportamiento frente a la corrosión.

Los BMG Cu₆₀Zr₂₀Ti₂₀ y Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ tienen elevadas resistencias (2000 y 2020 MPa cada uno) y modulo E altos (hasta 120 GPa), pero su deformación es escasa (hasta un 2.8% en el mejor caso). La inclusión o formación de nanocristales en este material mejoraría su ductilidad y tenacidad, pudiendo sustituir o reforzar varios aceros con resistencias menores.

Otra aleación de Cu con Al ^[17], la Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ tiene una resistencia máxima menor, del orden de 1750 MPa, pero incrementando notablemente su deformación plástica hasta un 8.5%, como se aprecia en la figura 5.3.

Los compuestos laminados de BMG, similares a la conformación del GLARE, la mezcla matriz BMG/fibras de carbono u otro tipo, y las espumas hechas de BMG podrían competir perfectamente en la sustitución de los materiales

existentes en aeronáutica, por su enorme deformación (hasta un 80%) y resistencia como la del Al (en el caso de las espumas), aunque poniendo en compromiso la densidad.

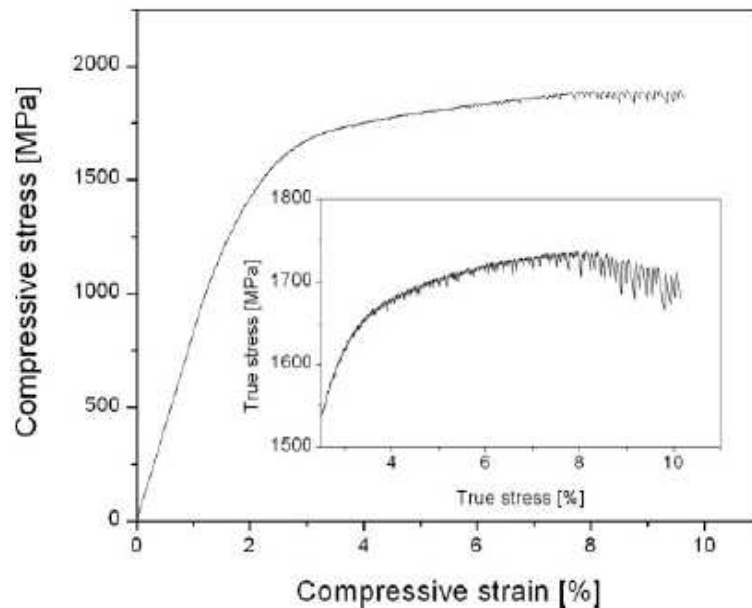


Figura 5.3 Carga-deformación del $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$

Los BMG base aluminio ^[18], como la aleación $\text{Al}_{86}\text{Ni}_7\text{Y}_{4.5}\text{Co}_1\text{La}_{1.5}$ también son materiales investigados gracias a su gran plasticidad y su excelente resistencia específica. Esta aleación alcanza valores de límite elástico de 1050 MPa, y una densidad baja de 3.14 g/cm^3 .

Otro estudio ^[19] reveló que las cintas amorfas de Al-Ni-Fe-Gd tenían una resistencia máxima de 1280 y módulo de Young de 75 GPa, lo que corrobora el incremento de resistencia a fractura de los amorfos de Al frente a los cristalinos, además de su mejor comportamiento a la corrosión, pero desfavoreciendo levemente a la densidad.

Se podría tratar térmicamente estos materiales formando nanocristales o compuestos con partículas o fibras, y conseguir un incremento de la tenacidad.

Conclusiones

No cabe duda de la poca información sobre materiales y su repercusión que tiene en la población no científica. La revolución de la ciencia está durando muchos años ya. Ha dejado de ser novedoso para pasar a ser normal. Existe una correlación muy grande entre el avance de los materiales y las elevadas velocidades de procesamiento informáticos, temperaturas de trabajo en turbinas o resistencia a impactos en los coches.

Gracias a empresas, instituciones y en gran medida al sector militar, la tecnología y diseño de materiales se impone como una industria imprescindible para diversas aplicaciones, recortando los costos (a veces indirectos, como la vida de servicio y mantenimiento de piezas), como menor consumo energético, aprovechar el calor de un proceso, menos desgaste mecánico y aumento del rendimiento, o buen trabajo a altas temperaturas...

Hace varios años que se ha diversificado la cantidad y tipos de materiales compuestos. La eficiencia de estos materiales en términos de resistencias específicas, ductilidad y resistencia a la corrosión se ve cada vez más incrementada, y es por eso que el objetivo de muchas investigaciones será la composición de diferentes sustancias, desarrollando diferentes fases térmicas, formas, espesores. En definitiva, materiales *a la carta* en función de los requisitos de la aplicación y cliente.

La utilización de los BMG es factible por sus buenas cualidades en resistencia, mejoradas con el diseño de compuestos, incrementando notablemente la capacidad de deformación y la tenacidad, con sus consecuencias directas en su mejor comportamiento a fatiga y crecimiento de grietas, cosa que repercute directamente en la industria aeronáutica.

Las principales conclusiones del trabajo son las amplias posibilidades que tienen varios BMG para ser implantados en las aeronaves, e incrementando su capacidad mecánica con el diseño de compuestos. Se destaca las aleaciones de Zr, que podrían sustituir a los aceros; las de Ti, por su baja densidad, y buen comportamiento elástico, obteniendo una mayor tenacidad con algunos tratamientos; las de Cu, como elemento reforzante en compuestos por su gran resistencia; y los vidrios de Al, que doblan la resistencia máxima y soportan mejor la corrosión que los Al convencionales.

La divulgación de artículos científicos y su fácil accesibilidad (aunque costosa) implican la compartición de nuevos descubrimientos actualizados, fomentando la curiosidad y la competencia por saber más, dando como resultado un incremento de diferentes líneas de investigación sobre los vidrios metálicos.

El presente trabajo propone al estudiante otra rama de la ingeniería, como es la investigación, que gracias a ella, los materiales pueden aprovecharse más y mejor en diversos sectores, siendo el aeronáutico uno de los más influidos por los requisitos que exige.

Referencias y bibliografía

- [0] Inoue, A., “Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys”, *Acta mater.* 48 (2000) 279±306, accepted 15 July 1999.
- [1] Concustell i Fargas, A., “Deformation Behavior and Strengthening of Bulk Metallic Glasses and Nanocomposites”, Tesis doctoral, Departament de Física, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, presentado en Junio 2007.
- [2] Siegrist, Marco E., Prof. Dr. Jörg F. Löffler (examiner), “Bulk Metallic Glass Composites”, Thesis for the Degree of Doctor of Sciences, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2007
- [3] Salimon, A.I., Ashby, M.F., Bréchet, Y. and Greer, A.L., “Bulk metallic glasses: what are they good for?” *Elsevier, Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 385–388
- [4] Ott, R.T., Sansoz, F., Molinari, J.F., Almer, J., Ramesh, K.T. and Hufnagel, T.C., “Micromechanics of deformation of metallic-glass–matrix composites from in situ synchrotron strain measurements and finite element modeling”, *Science Direct, Acta Materialia* 53 (2005) 1883–1893, available online 29 January 2005.
- [5] Liu, L.F., Dai, L.H., Bai, Y.L., Wei, B.C. and Eckert, J., “Behavior of multiple shear bands in Zr-based bulk metallic glass”, *Science Direct online, Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 174–177
- [6] Qiao, J.W., Zhanga, Y., Feng, P., Zhang, Q.M. and Chen, G.L., “Strain rate response of mechanical behaviors for a Zr-based bulk metallic glass matrix composite”, *Materials Science and Engineering A* 515 (2009) 141–145, accepted 20 February 2009.
- [7] Chen M., Inoue, A., Zhang, W. and Sakurai, T., “Extraordinary plasticity of ductile bulk metallic glasses”, *Physical Review Letters* PRL 96, 245502 (2006), published 21 June 2006.
- [8] Hufnagel, T.C., Cang Fana, R.T., Otta, J. and Lia, S. Brennan, “Controlling shear band behavior in metallic glasses through microstructural design”, *Elsevier Intermetallic* 10 (2002) 1163–1166s, received 25 June 2002.
- [9] A.H. Brothers and Dunand, D.C., “Plasticity and damage in cellular amorphous metals”, in *Science Direct, Acta Materialia* 53 (2005) 4427–4440, available online 2 August 2005.
- [10] Okai, D., Inoue, M., Mori, T., Fukami, T., Kobayashi, E., Yamasaki, T., Kimura, H. M. and Inoue, A., “Static mechanical properties for $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{27}\text{Cu}_{25}$ bulk metallic glass by ultrasonic velocity measurement”, *Journal of Physics: Conference Series* 144 (2009) 012029.

- [11] Yu, P., Liu, Y.H., Wang, G., Bai, H.Y. and Wang, W.H., "Enhance plasticity of bulk metallic glasses by geometric confinement", *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 9, Sep 2007.
- [12] Dai, C., Deng J., Zhang Z. and Xua, J., "Cu-Zr-Ti ternary bulk metallic glasses correlated with univariant eutectic reaction", *Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science*, accepted 12 December 2007.
- [13] Liu, L., Qiu, C.L., Chen, Q., Chan, K.C. and Zhang, S.M., "Deformation behavior, corrosion resistance, and cytotoxicity of Ni-free Zr-based bulk metallic glasses", published online 23 October 2007 in *Wiley InterScience*.
- [14] Wang, W.H., Dong, C. and Shek, C.H., "Bulk metallic glasses", *Science Direct, Materials Science and Engineering R* 44 (2004) 45–89, available online 10 May 2004.
- [15] Xi, X. K., Zhao, D. Q., Pan, M. X., Wang, W. H., Wu, Y. and Lewandowski, J. J., "Fracture of brittle metallic glasses: brittleness or plasticity", *Physical Review Letters* PRL 94, 125510 (2005), published 1 April 2005.
- [16] Basu, J. and Ranganathan, "Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials", *Department of Metallurgy, Indian Institute of Science, Bangalore, Sadhana* Vol. 28, parts 3 & 4, pp. 783-798, June/August 2003, India
- [17] Eckert, J., Das, J., Pauly, S. and Duhamel, C., "Processing routes, microstructure and mechanical properties of metallic glasses and their Composites", *Wiley Interscience, Advanced Engineering Materials* 9, No. 6, 2007.
- [18] Yang, B.J., Yao, J.H., Zhang, J., Yang, H.W., Yang, J.Q. and Mab, E., "Al-rich bulk metallic glasses with plasticity and ultrahigh specific strength", *Science Direct, Scripta Materialia* 61 (2009) 423–426, available online 3 May 2009.
- [19] He, Y., Dougherty, G.M., Shiflet, G.J. and Poon, S.J., "Unique metallic glass formability and ultra-high tensile strength in Al-Ni-Fe-Gd alloys", *Science Direct, University of Virginia*, available online 17 April 2003.
- [20] Charles, J. A., Crane, F.A.A. and Furness, J.A.G., "*Selection and use of engineering materials*" third edition, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [21] Inoue, A., Hashimoto, K., "*Amorphous and Nanocrystalline Materials*", Editorial Springer, 2001.
- [22] Morral, F.R., Jimeno, E. and Molera, P., "*Metalurgia general*" tomo II, Editorial Reverté, 1985.
- [23] Ashby, Michael F. and Jones, David R.H., "*Materiales para la ingeniería 2*", Editorial Reverté, 2009.

[24] Miravete, A., “*Materiales compuestos*”, Editorial Reverté, febrero 2007.

[25] Askeland, Donald R. and Phulé, Pradeep P., “*Ciencia e ingeniería de los materiales*” 4ª edición, International Thompsons Editores, 2003.

[26] Callister, W.D., “*Fundamentals of Materials Science and Engineering*”, John Wiley & Sons Canada, 2001.

[27] Torrijos, M.A., Garcés, G., García-Barriocanal, J., Pérez, P. y Adeva, P., “*Evolución de las propiedades mecánicas con la temperatura de cintas amorfas Mg₁₀Ni₁₀Y*”, Revista de Metalurgia, 42 (1) Enero-Febrero, 32-40, ISSN: 0034-8570, 2006.

Información Web

www.airbus.com
www.boeing.com
www.eads.net
www.nasa.gov
www.google.com
www.wikipedia.com
www.britannica.com
www3.interscience.wiley.com
www.sciencedirect.com
www.materialsnetbase.com
www.tendencias21.net
www.rincondelvago.com
<http://aluminium.matter.org.uk/>
www.matweb.com/
<http://www.azom.com/>
<http://titanex.com/>

- atlas-conferences.com/c/a/t/k/95.htm
- web.mit.edu/newsoffice/2008/metallic-glass-1218.html
- www.seelowe.4thperrus.com/IIGM-2oclockhigh/Materiales%20Aeronauticos.htm
- bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/104/htm/liquidos.htm
- www.iim.umich.mx/profesores/personales/misitio/jorge_verduzco/jorge_verduzco2.htm
- www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Matmagv2.pdf
- jshare.johnshopkins.edu/thufnag1/Public_html/metallicglass.html
- www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2004/014a.html
- machinedesign.com/article/stronger-and-lighter-composites-make-their-mark-0320

- www.scribd.com/doc/6113545/El-empleo-de-Materiales-Compuestos-en-la-Construccion-de-Aeroreactores
- www.amazings.com/ciencia/noticias/051107d.html
- www.utp.edu.co/~publio17/aluminio.htm
- ayudaelectronica.com/metal-glass-introduccion-fabricacion/
- aeronauticos.bligoo.com/content/view/559432/La-Evolucion-del-Aluminio-al-Composite.html
- www.its.caltech.edu/~vitreloy/development.htm
- www.tecnun.es/Asignaturas/estcompmec/Diccionario/DiccMat.htm
- <http://discovermagazine.com/2004/apr/glassy-metals/?searchterm=glassy%20metals>
- www.tms.org/pubs/journals/JOM/0007/Busch-0007.html
- http://solutions.3m.com/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?assetType=MMM_Image&locale=en_US&blobAttribute=ImageFile&fallback=true&unid=1114292974586&placeId=62603&version=current

Anexo 1. Propiedades mecánicas de los materiales

Durante su vida operativa, los materiales están sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Es necesario conocer su comportamiento a carga para prevenir y evitar el fallo del material por fractura. Para seleccionar un material, es necesario evaluar y analizar en conjunto sus propiedades mecánicas (combinaciones deseables de características mecánicas).

El comportamiento mecánico se basa en la relación entre la fuerza aplicada y la deformación resultante. Los fenómenos que se derivan al aplicar cargas en un material se definen mediante sus diferentes propiedades.

Las técnicas experimentales o ensayos permiten conocer la relación entre microestructura y comportamiento mecánico. En un experimento de laboratorio se deben recrear la naturaleza de la carga y su duración, así como las condiciones del entorno de trabajo (como ambiente salino, por ejemplo). Las cargas a las que se someten los materiales pueden ser de tracción, compresión o cizalladura, y torsionales.

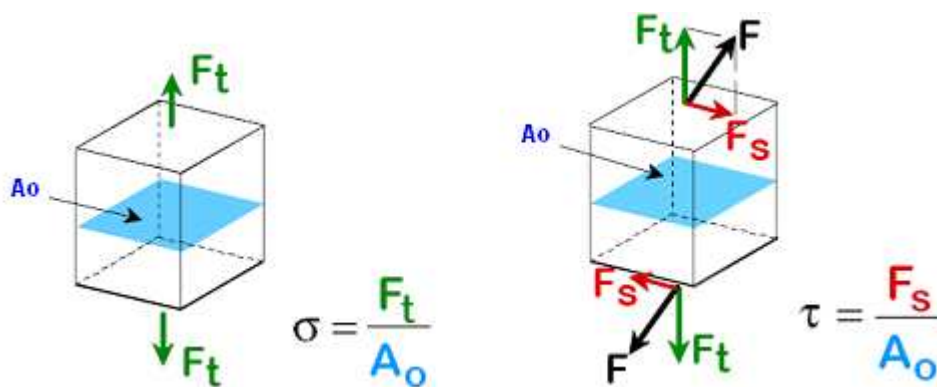


Figura A1.0 Esfuerzos de tracción y cizalladura ^[26]

En la imagen A1.0 se detalla un esquema de los mismos, siendo σ y τ las cargas generadas por las fuerzas F_t (perpendicular al área A_o) y F_s (paralela a A_o). El esfuerzo a compresión es el mismo que de tracción, pero de sentido contrario. Dependiendo del tipo de carga, la deformación se puede producir en el eje longitudinal o transversal de la pieza analizada.

Las propiedades más importantes que se explicarán a continuación son la deformación elástica y plástica, la dureza, resistencia máxima a fractura, tenacidad y fatiga. Cada una de las propiedades se puede describir a partir de las funciones carga-deformación, donde se destacan varios puntos importantes, como el límite elástico o la carga máxima a rotura.

No siempre es posible obtener materiales que cumplan con los requisitos mecánicos de la aplicación. Es por ello que siempre hay un compromiso en la elección ya que, por ejemplo, es poco posible obtener un material con un alto módulo de Young, y que sea a su vez muy dúctil.

1.1. Deformación elástica y plástica

Cuando una pieza se somete a una fuerza de tensión, se produce una deformación del material. Si el material vuelve a sus dimensiones originales cuando la fuerza cesa se dice que el material ha sufrido una deformación elástica (reversible).

Si el material es deformado hasta el punto que los átomos no pueden recuperar sus posiciones originales (por rotura de enlaces), se dice que ha experimentado una deformación plástica (irreversible o permanente).

En la imagen A1.1, se detalla una gráfica tensión-deformación donde se aprecian dos zonas: un tramo elástico proporcional y otro no lineal.

Por convenio, la zona elástica finaliza cuando la deformación desde el final del tramo lineal alcanza un 0.2%, cuya tensión se denomina límite elástico (σ_y).

Se define el modulo elástico o de Young (E) a la pendiente de la recta de la parte lineal de la deformación elástica, dado por la *Ley de Hooke*. Este valor indica la rigidez del material, es decir, la resistencia a deformarlo elásticamente.

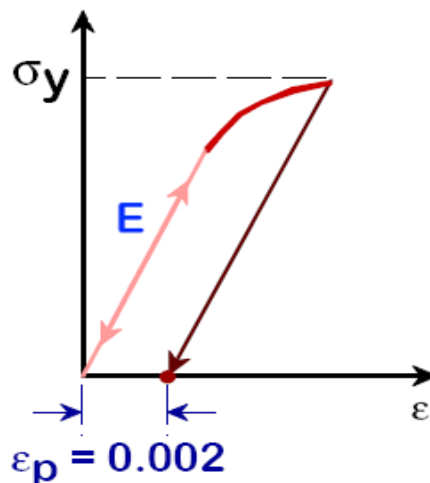


Figura A1.1 Representación de la región elástica de una gráfica σ - ϵ . [26]

La deformación plástica tiene lugar gracias al movimiento de lo que se denomina dislocaciones. Estas son representativas de sustancias cristalinas, y solo se puede analizar en su caso (se recuerda la mejora de la capacidad plástica de los BMG al añadir nanocristales).

La capacidad plástica de un material está ligada a la facilidad de propagar estas dislocaciones a través del mismo. En el caso de materiales cristalinos, que poseen estructuras bien definidas (como el BCC, FCC o HCP), existe los sistemas de deslizamientos, formados por planos y direcciones en que se favorece el movimiento (permite a la dislocación desplazarse con una menor distorsión en la red). La cantidad y características de los sistemas de deslizamiento dependen de cada estructura cristalina.

La ductilidad es una medida de la capacidad de un material para deformarse hasta su rotura. Este concepto es muy útil a la hora de fabricar los materiales, ya que permite darles diferentes formas y crear así más componentes. Se definen valores porcentuales de alargamiento y pérdida de sección transversal de las piezas para caracterizar el material.

En la figura A1.2 se representa tres tipos de materiales diferentes, desde el más frágil, con un elevado módulo E y muy poca deformación, hasta el más dúctil, con valores de deformación muy altos, pero menos resistentes a cargas mayores.

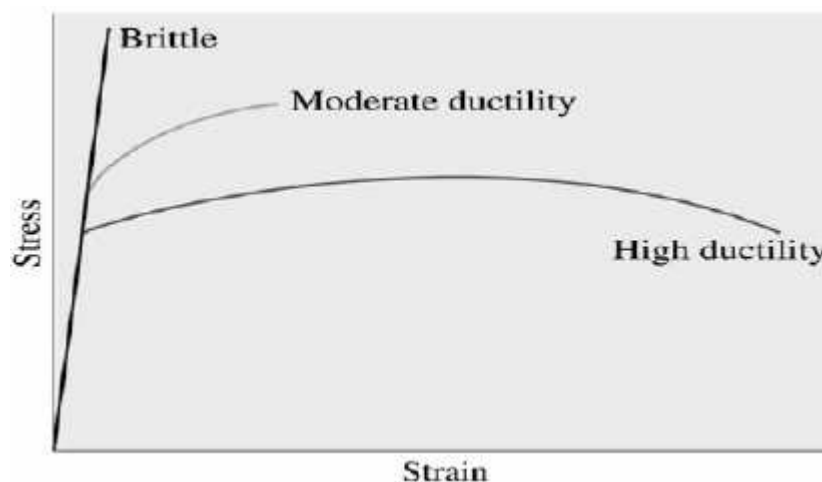


Figura A1.2 Representación de material frágil y dúctil [26]

1.2. Endurecimiento de materiales

La deformación plástica macroscópica corresponde al movimiento de un gran número de dislocaciones. Consecuentemente, la capacidad de un material para deformarse plásticamente depende de la capacidad de las dislocaciones para moverse.

Si mediante algún mecanismo se impide o restringe el movimiento de las dislocaciones, se consigue un material menos plástico, y por tanto, más duro y resistente.

Hay varios métodos para endurecer los materiales. Se puede destacar el proceso de disolución sólida (añadir impurezas), reducción del tamaño de grano, y por deformación o acritud.

La acritud (o también conocido como trabajo en "frío") es el proceso por el cual un material se endurece al ser deformado plásticamente, perdiendo ductilidad. Este aumento de la dureza se debe a que la densidad de dislocaciones aumenta con la deformación plástica, haciendo que la distancia media entre dislocaciones disminuya y éstas se obstaculizan y bloquean el movimiento entre sí.

Este endurecimiento está relacionado a su vez con el incremento de valores de σ .

En la imagen A1.3 se observa que la pendiente de la línea azul se mantiene casi constante, lo cual expresa valores de carga prácticamente iguales si el material se deforma. Mientras que la línea marrón denota un endurecimiento mayor, observado como un incremento de σ_y para los siguientes ciclos de deformación plástica.

Parte de la deformación en la etapa plástica se recupera de forma elástica (las líneas de “unload” y “reload”). El material, sometido a carga y descarga, tiene la misma pendiente en todas las regiones de su comportamiento, es decir, su módulo de Young.

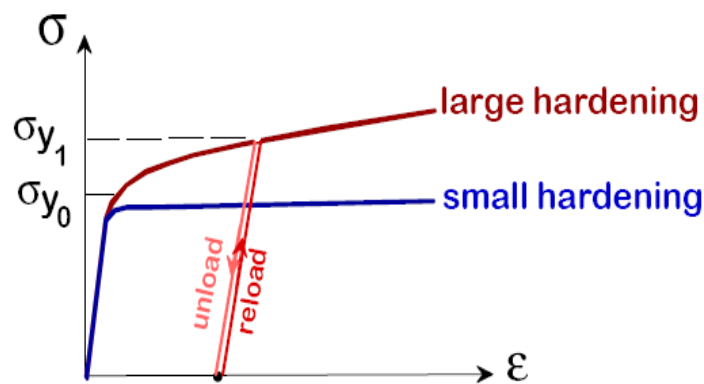


Figura A1.3 Variación de σ_y en endurecimiento por acritud ^[26]

1.3. Resistencia máxima

La resistencia máxima a la tensión (T_s) es la tensión máxima alcanzada en la curva σ - ϵ . También se denomina resistencia máxima a la tensión, resistencia a la tensión o tensión de fractura.

Si la muestra desarrolla un decrecimiento localizado en su sección (un estrangulamiento de su sección antes de la rotura), la tensión decrecerá al aumentar la deformación hasta que ocurra la fractura (la tensión se determina usando la sección inicial de la muestra).

Mientras más dúctil sea el material (como en el caso de la figura A1.4, que puede ser el comportamiento de un metal) mayor será el decrecimiento en la tensión en la curva tensión-deformación después de la tensión máxima.

Generalmente, no es una propiedad que se tenga en cuenta en el diseño de un material. Casi nunca se debe considerar la opción de que el material llegue a su tensión máxima de trabajo, ya que se produciría su rotura. Pero el módulo E y σ_y son valores importantes a la hora de escoger materiales, según la aplicación.

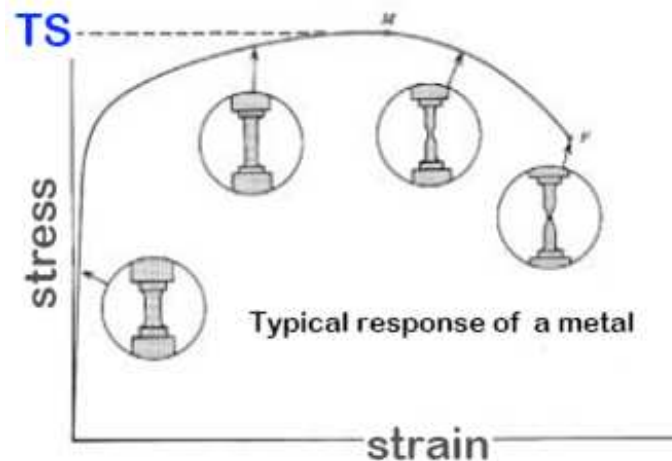


Figura A1.4 Representación de la estricción de cuello a partir de T_s [26]

1.4. Resiliencia y tenacidad

La resiliencia es la cantidad de energía por unidad de volumen (J/m^3) que almacena un material en la región elástica, y puede ser calculada como el área de un triángulo de altura σ_y y de base ϵ (la correspondiente a ese valor de tensión).

La tenacidad es la cantidad de energía que un material absorbe antes de la rotura. Evalúa la habilidad de un material de soportar un impacto sin fracturarse. Corresponde al área bajo la curva de un ensayo de tracción entre la deformación nula y la deformación correspondiente al límite de rotura. En general, los materiales dúctiles son más tenaces que los frágiles.

El valor de la tenacidad de un material no es único ya que depende, al igual que otras características de los materiales, de la velocidad de aplicación de la carga, de la temperatura, etc.

En condiciones experimentales reales y dependiendo de la velocidad de aplicación de la carga el valor de la tenacidad puede variar entre el valor obtenido en el ensayo de tracción (baja velocidad) y el de resiliencia (alta velocidad) ya que ambos ensayos emulan las condiciones extremas de una carga estática y un impacto respectivamente.

La relación entre resiliencia y tenacidad es generalmente monótona creciente, es decir, cuando un material presenta mayor resiliencia que otro, generalmente presenta mayor tenacidad. Sin embargo, dicha relación no es lineal.

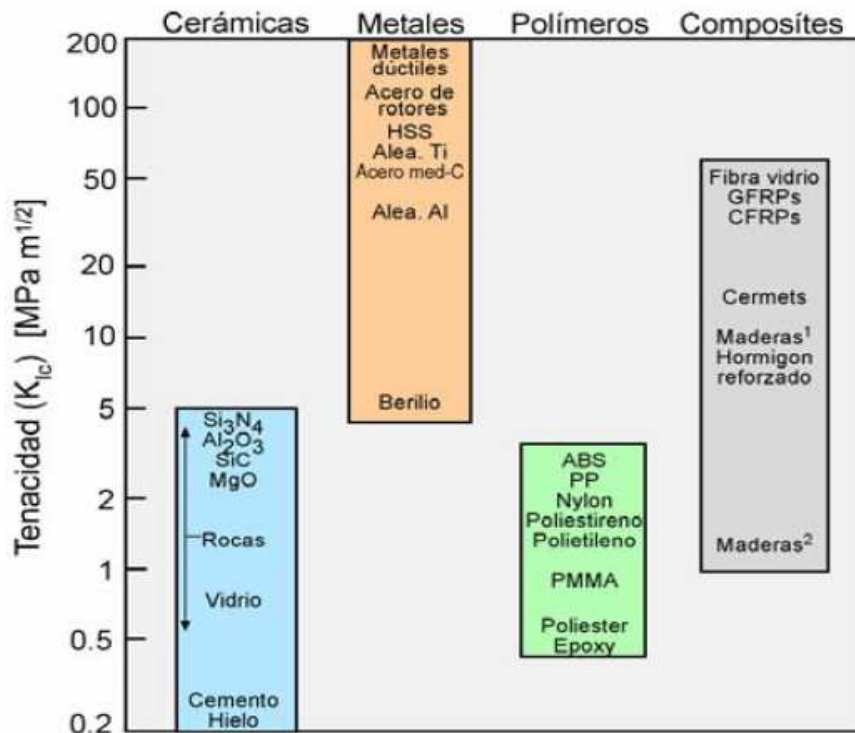


Figura A1.5 Valores de tenacidad de diferentes materiales ^[26]

Se presentan diversos materiales y su tenacidad en la figura A1.5. Muy importante en aeronáutica son las aleaciones metálicas y los compuestos, ya que deben soportar grandes cargas de impacto.

1.5. Fractura

A nivel de ingeniería, siempre se opta por una fractura dúctil y no frágil. La fractura frágil ocurre de forma súbita (ningún síntoma previo). En la fractura dúctil hay síntomas de deformación plástica, y por tanto se puede tomar medidas preventivas. Además la fractura dúctil necesita una mayor energía de deformación (los materiales dúctiles son generalmente más tenaces que los frágiles).

Las fracturas por tensión pueden clasificarse en cuanto a forma (como copacomo, o irregulares), textura (como granular o astillable) y color.

La falta de simetría en la fractura puede también ser causada por la heterogeneidad del material o un defecto o una falla de alguna clase, tal como una burbuja, o una inclusión de material extraña.

En la mayoría de casos los metales a temperaturas no muy bajas son dúctiles, los cerámicos son frágiles y los polímeros pueden presentar ambas fracturas. El modo de rotura por ductilidad más común es la fractura denominada copacomo, siendo plana la forma de la fractura frágil, ambas en la figura A1.7.

La fractura dúctil comienza con la formación de un cuello y la formación de cavidades dentro de la zona de estrangulamiento. Luego las cavidades se fusionan en una grieta en el centro de la muestra y se propaga hacia la superficie en dirección perpendicular a la tensión aplicada. Cuando se acerca a la superficie, la grieta cambia su dirección a 45° con respecto al eje de tensión y resulta una fractura de cono y embudo.

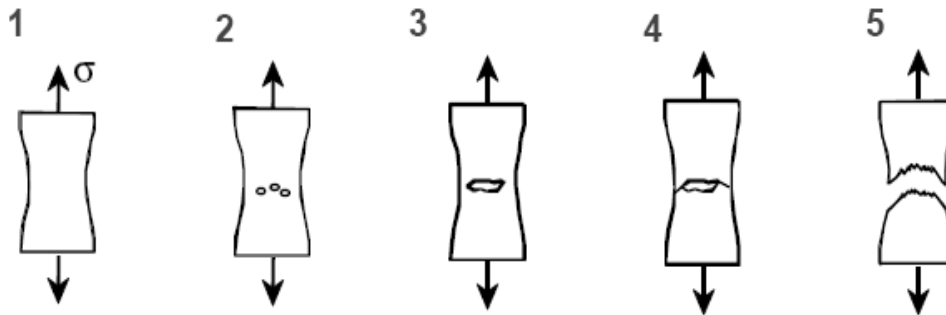


Figura A1.6 Evolución de la fractura dúctil [26]

En la figura A1.6 se representa las etapas de la fractura copa-cono, donde se aprecia la formación de las microcavidades, su coalescencia y finalmente la rotura.

La fractura frágil tiene lugar sin una apreciable deformación y debido a una rápida propagación de una grieta. Normalmente ocurre a lo largo de planos cristalográficos específicos denominados planos de fractura que son perpendiculares a la tensión aplicada.

La mayoría de las fracturas frágiles son transgranulares (se propagan a través de los granos). Pero si los límites de grano constituyen una zona de debilidad, es posible que la fractura se propague intergranularmente. Las bajas temperaturas favorecen este tipo de fractura.



Figura A1.7 Fractura tipo copa-cono y plana

En general, el aumento de temperatura favorece la deformación plástica (el deslizamiento de dislocaciones es más fácil, haciendo que el límite elástico disminuya), y las bajas temperaturas disminuyen la ductilidad y la tenacidad, favoreciendo la fractura.

1.6. Fatiga

Muchas aplicaciones industriales llevan asociada una carga cíclica en lugar de estática, y se puede producir la fractura de los materiales a tensiones inferiores a la resistencia máxima o el límite elástico.

La fatiga es el fenómeno general de fallo del material tras varios ciclos de aplicación de tensiones en un largo período de tiempo, creando grietas y fisuras en el material. Puede ocurrir tanto en materiales dúctiles como frágiles, y es muy difícil de detectar. Se estima que hasta un 90% de los fallos de los materiales metálicos se debe a la fatiga.

Las circunstancias que influyen en la rotura por fatiga de un material son:

- Estado de la superficie: el fallo por fatiga casi siempre comienza en la superficie, en puntos donde existen concentraciones de tensiones (defectos superficiales, como extrusiones o intrusiones).
- Variaciones de sección: el límite de fatiga se reduce por los cambios bruscos de sección, como los remaches, orificios, roscas...
- Temperatura: en casi todos los materiales metálicos el aumento de temperatura por encima de cierto valor, disminuye el límite de fatiga.
- Tratamientos térmicos: se puede generar una localización de esfuerzos que pueden originar fisuras.
- Homogeneidad de la estructura cristalina: cuando la estructura no es homogénea puede suceder que los cristales más pequeños, se acuñen entre los más grandes, originando fisuras con la consiguiente disminución de sección.
- Corrosión: facilita la nucleación y propagación de las grietas.

Un esquema de la máquina típica para realizar un ensayo de fatiga se muestra en la figura A1.8. Aquí la probeta está sujeta a tensiones de compresión y tracción alternas de igual magnitud mientras se rota. Se cuenta el número de ciclos que soporta la muestra antes de fallar y se realiza una gráfica tensión-número de ciclos (en escala logarítmica).

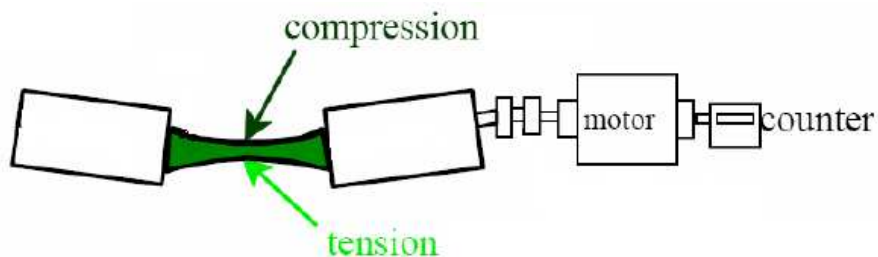


Figura A1.8 Representación del ensayo de fatiga

Para los materiales como el Fe o Ti, la pérdida de resistencia con el número de ciclos alcanza un límite denominado resistencia a la fatiga. Los materiales no féreos, como el Al o el Cu no tienen un límite tan marcado, aunque la velocidad de pérdida de resistencia disminuye con el número de ciclos y en este caso se escoge un número de ciclos para establecer el límite.

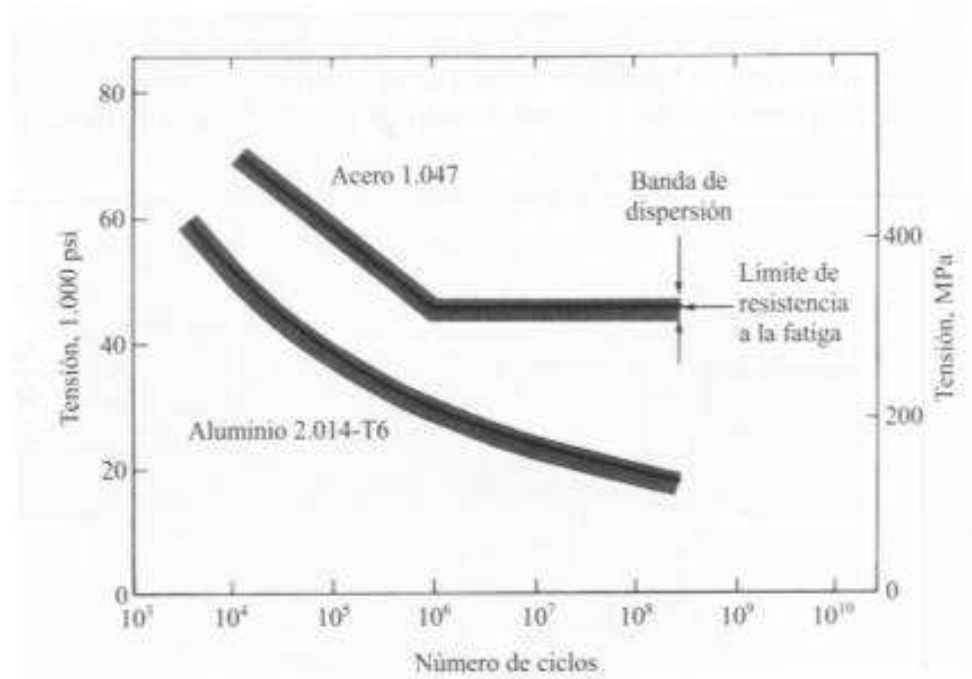


Figura A1.9 Curvas típicas de ensayos de fatiga tensión-nº de ciclos

Se puede concluir de la figura A1.9 que a mayor tensión, el material soporta menor número de ciclos.

El límite de fatiga es el mayor valor de tensión fluctuante que no producirá la rotura. En el caso de los aceros, está comprendido entre el 35 y el 60% de la tensión de rotura.

Si la curva sigue decreciendo, la rotura puede ocurrir a cualquier valor de carga.

La vida a fatiga N_f se define como el número de ciclos necesarios para producir la rotura para un nivel especificado de tensiones.

Anexo 2. Métodos de análisis

La investigación en campos como la física, química, biología o geología requiere equipos que sean capaces de detectar y observar la disposición de átomos y moléculas. También es importante el análisis térmico de un sistema, ya que permite distinguir las diferentes fases o transiciones de un estado a otro dentro del material.

Muchas técnicas no proporcionan información directa sobre la estructura. Para ello se desarrollan diferentes algoritmos de cálculo y métodos numéricos en función de las características estudiadas, pudiendo obtener datos en forma de distribuciones atómicas, energía de formación o temperaturas de transición.

Entre los métodos más usados se puede destacar la microscopía electrónica, la difracción de rayos X y la calorimetría diferencial de barrido, pero existen varios que pueden ser combinaciones de estos o basados en diferentes aplicaciones de conceptos físicos (ya sea cuestiones de relatividad, cuántica, fuerzas y enlaces atómicos...)

Las técnicas anteriormente mencionadas son utilizadas en la mayoría de artículos e investigaciones sobre los materiales amorfos o nanoestructurados (matriz amorfa con cristales nanométricos), proporcionando información sobre el grado de amorfización o cristalización, empaquetamiento atómico, composición, y temperaturas características.

2.1. Microscopía electrónica

La base física del conjunto de técnicas de microscopía electrónica es la interacción de los electrones con la materia que permite obtener información tanto estructural como composicional.

El detalle más pequeño que se puede observar en un microscopio depende la longitud de onda de la prueba (radiación electromagnética o electrones). Cuanto más pequeña es la longitud de onda más detalles serán visibles. Por eso, para ver cosas cada vez más pequeñas hay que utilizar partículas en vez de ondas, ya que tienen una longitud de onda mucho más pequeña (independientemente del hecho que al tener una λ más pequeña también tienen más energía y puedan penetrar más en la muestra).

En muchos sentidos, el microscopio electrónico ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande ($\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$).

El microscopio electrónico permite obtener electrones acelerados con λ asociada bastante menor de 1 \AA , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica.

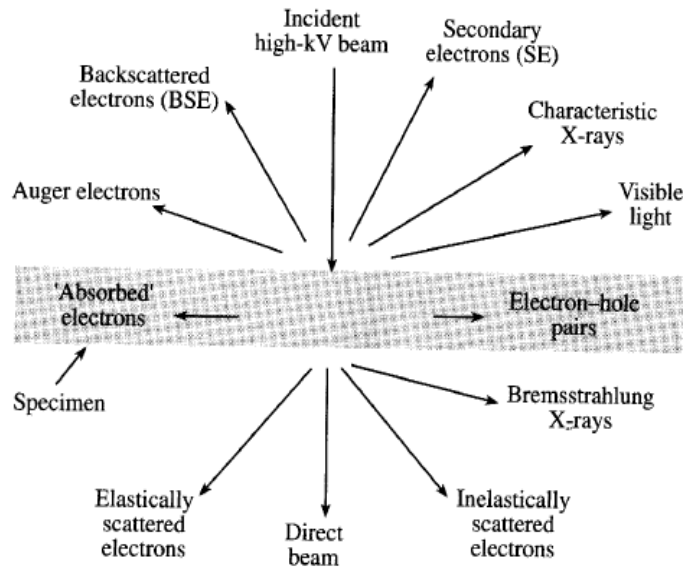


Figura A2.1 Formas de interaccionar entre haz de electrones y muestra

La interacción de los electrones con la muestra a analizar puede causar diferentes efectos, ya sea atravesando parcialmente el material o rebotando en la superficie, como se puede ver en la figura A2.1.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM).

El TEM permite la observación en dos dimensiones de una muestra en cortes ultra finos, no mayores a un par de miles de ángstroms.

Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea estudiar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

Se coloca una placa fotográfica, una pantalla fluorescente o una cámara digital detrás del objeto.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

El brillo en un área particular de la imagen es proporcional al número de electrones que son transmitidos a través del material.



Figura A2.2. Dislocaciones observadas por un TEM

En la imagen A2.2 proporcionada por un TEM se observan, por ejemplo, las dislocaciones producidas en un cristal. Es muy importante la orientación de la muestra, ya que haría variar el contraste de la imagen, pudiendo hacer nula la observación de fenómenos como este.

La preparación de muestras para el TEM requiere un proceso de adelgazamiento de la muestra hasta unas pocas micras porque sino la muestra absorbe todos los electrones y no se ve nada.

El funcionamiento del SEM se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios.

Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Pueden ampliar los objetos hasta 200.000 veces.

Al utilizar los electrones secundarios emitidos por la propia muestra y no los electrones que se envían, hace que el SEM tenga un poder de resolución más pequeño que el TEM.

Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes 2D muy realistas (con efecto tridimensional) de la superficie del objeto. En la figura A2.3 se presenta un esquema de los equipos TEM y SEM.

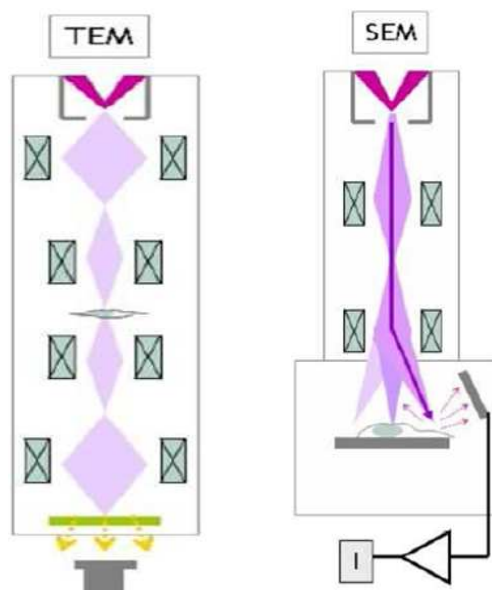


Figura A2.3 Esquema de los métodos de microscopía electrónica

Se puede encontrar otros equipos de microscopía, como el STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*), siendo una combinación de las técnicas TEM y SEM, y también otros sistemas que pueden mostrar los átomos individuales de un objeto, como el HRTEM (*High Resolution TEM*).

También existe lo que se denomina un microanalizador de sonda de electrones. Es un equipo que cuenta con sistemas de microscopía electrónica, incorporando además un analizador de espectro de rayos X, que proporciona información sobre la composición química del material.

Otros sistemas que trabajan con técnicas que analizan el comportamiento de electrones son los microscopio de sonda de barrido, como el que utiliza el “efecto túnel” de la mecánica cuántica (STM), o también aquel que ajusta la distancia para mantener constante la fuerza de repulsión que existe entre los electrones de la muestra y punta de la sonda (AFM).

2.2. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se emplea para analizar lo que llamamos las transiciones térmicas de una sustancia o material. También es útil en estudios de oxidaciones, determinación de purezas y de capacidad caloríficas de sustancias, entre otras.

Como ya se comentó, hay varias transiciones, como la fusión, cristalización y transición vítrea, cuyas respectivas fases difieren en el grado de ordenamiento atómico y su tipo de enlace. Y cada transición tiene su propia señal térmica, por ejemplo. La cristalización y la transición vítrea se distinguen por ser procesos energéticos inversos, es decir, mientras uno necesita energía (endotérmico), el otro la libera (exotérmico).

El análisis DSC se basa en medir el flujo de calor que se suministra a la muestra que se quiere analizar para que se caliente al mismo ritmo que la muestra de referencia (por ejemplo, un recipiente vacío de aluminio), es decir que ambas muestras se mantengan a la misma temperatura.

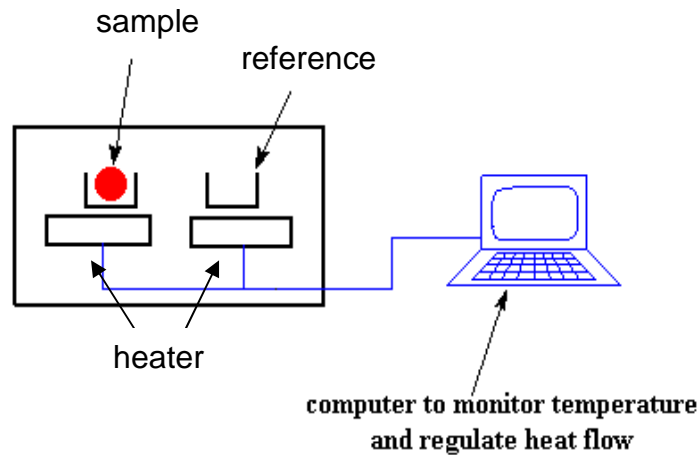


Figura A2.4 Representación de un sistema analizador DSC

Como se aprecia en la figura A2.4, el sistema consta de dos platillos. En uno se coloca la muestra a analizar y el otro el de referencia, se deja vacío. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Luego se ordena a la computadora que ponga en funcionamiento los calefactores, calentándolos a una velocidad específica, que puede ser, por ejemplo, 10 o 20 °C/minuto. La computadora se asegura totalmente de que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento.

Al ser un método de calentamiento, el estudio de los vidrios metálicos se analiza a partir de los cambios de estado desde un material amorfo a líquido sobreenfriado, y después a cristal.

En este caso, como la transición vítrea es exotérmica está liberando calor y por tanto el DSC tiene que disminuir el flujo de calor que da a la muestra y se ve en la gráfica como una señal endotérmica.

En cambio, la cristalización es endotérmica con lo que al estar absorbiendo energía el DSC tiene que aumentar el flujo de calor que suministra a la muestra, y se ve en la gráfica como una señal exotérmica.

En la figura A2.5 se muestra la T_g , a 569 °C, y la T_x a partir de la cual comienza la cristalización de un BMG particular.

Hay que destacar la diferencia que se observa entre T_g (un simple cambio en el flujo de calor), y la temperatura de cristalización (un pico bien acentuado).

En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, como así tampoco ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la cristalización (y también la fusión) sí involucran

entrega o absorción de calor. Lo único que vemos en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica.

Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea², se podría decir que es una transición de segundo orden. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas transiciones de primer orden.

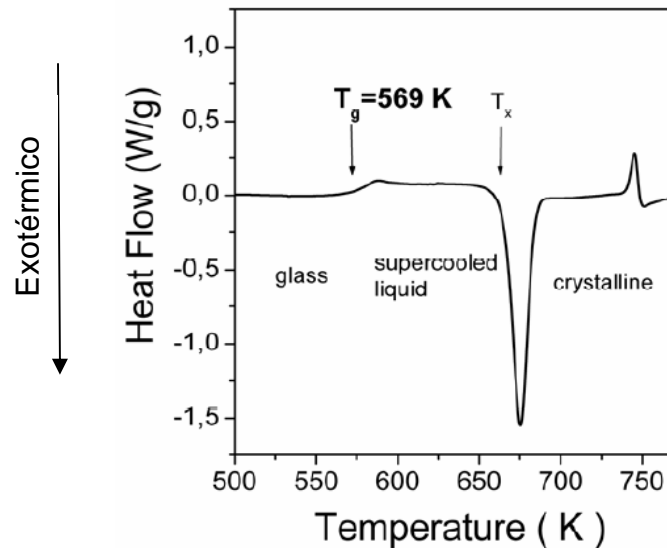


Figura A2.5. Curva DSC del vidrio Pd₄₀Cu₃₀Ni₂₀P₁₀ calentado a 0.167 K/s ^[1]

Una técnica alternativa a la DSC es el análisis térmico diferencial (DTA). En esta técnica la magnitud constante no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia. Cuando muestra y referencia son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura entre muestra y referencia. Ambas DSC y DTA proporcionan, pues, información similar. No obstante, la DSC es más utilizada que la DTA.

2.3. Difracción de Rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos.

Cuando el haz de rayos X incide en un material sólido, todo el haz es difractado (o dispersado), pero solo se recupera los picos de intensidad que cumplen las condiciones para esa energía y ángulo de incidencia dados por la *Ley de Bragg*.

² La transición vítrea no es una transformación de fase, sino más bien un fenómeno cinético.

Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. La figura A2.6 representa los fenómenos de interferencia constructiva y destructiva.

Para que se produzca una interferencia constructiva las ondas de rayos X tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

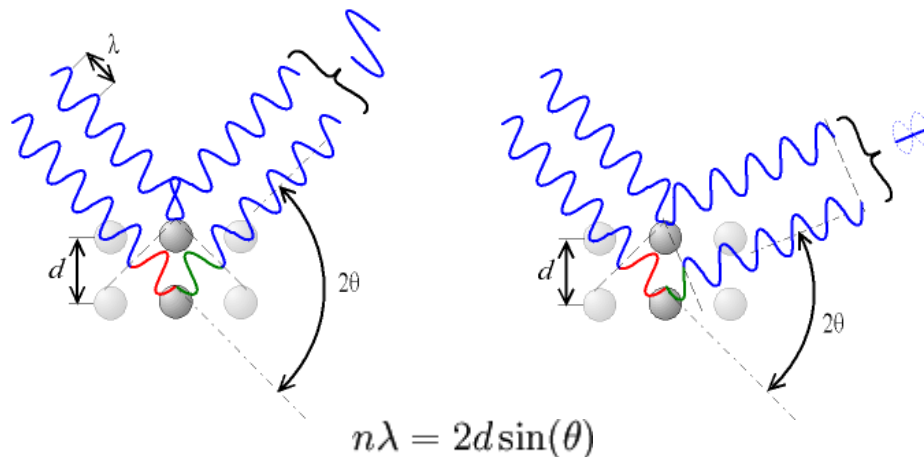


Figura A2.6 Representación de interferencia constructiva y destructiva de las ondas difractadas y ecuación de la Ley de Bragg.

Los estudios de los cristales con rayos X dan espectros de difracción claros y precisos, lo que indica una orientación definida de los átomos o moléculas. Mientras que los sólidos amorfos por su parte dan normalmente espectros indefinidos, similares a los de los líquidos, lo que indica una distribución desorganizada, al azar, aunque en casos especiales se obtiene una evidencia de un arreglo parcial, según sea el alcance del orden.

Esta técnica se aplica en diversos ámbitos de la ciencia, como en química inorgánica, cristalografía, física del estado sólido, mineralogía, farmacología, arqueología...

Dependiendo de la estructura de un material, los diagramas que se generan en la película fotográfica pueden ser básicamente de tres tipos: forma de anillo, puntos brillantes o una mezcla de ambos.

En un material amorfo la difracción se ve como un anillo difuso a una cierta distancia del centro. Si el material posee un grado de amorfización menor, el círculo está cada vez más definido (más estrecho y más brillante, es decir, más intenso) y aparecen nuevos anillos.

Al haber una mayor ordenación, y por tanto periodicidad, los electrones pueden difractar en más planos equivalentes y dar más señal de difracción.

Cuando existe una mezcla de amorfo y de cristales ya formados, se observa la superposición de dos tipos de espectros: el anillo más o menos definido del amorfo y una serie de puntos brillantes que corresponden a la difracción en determinados planos cristalográficos del monocristal ya formado.

Si en vez de un monocristal hubiera policristales o cristales en polvo, el espectro de difracción sería muchos anillos perfectamente definidos, uno para cada plano cristalográfico, observado en la figura A2.7.

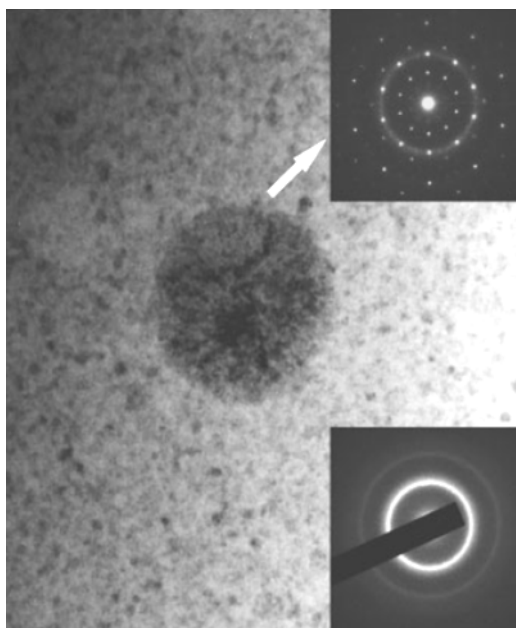


Figura A2.7 Imagen TEM del vidrio metálico $Zr_{60}Nb_5Cu_{22.5}Pd_5Al_{7.5}$ y un nanocristal de Zr_2Cu , y en la esquina derecha superior e inferior, los diagramas XRD de puntos brillantes (estado cristalino) y anillos (amorfo), respectivamente [13]

El difractómetro (en la figura A2.8) se compone de varios elementos: el generador de rayos X, basado en el impacto de electrones sobre un metal (Cu, Co o Mo, por ejemplo); el monocromador, para hacer la longitud de onda lo más definida posible; los focalizadores, para hacer el haz de entrada y la señal de salida más convergente y direccional; una cuna, donde se deposita la muestra; y el detector, que capta las reflexiones y las almacena en un ordenador que genera las gráficas.

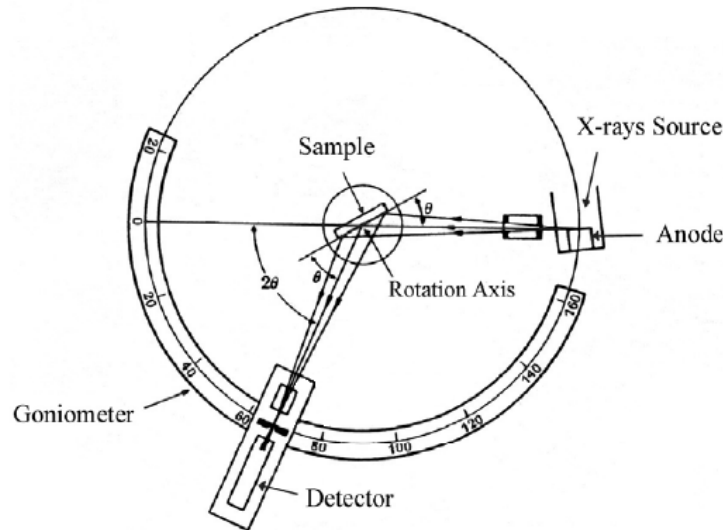


Figura A2.8. Esquema de un difractómetro de rayos X ^[1]

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados.

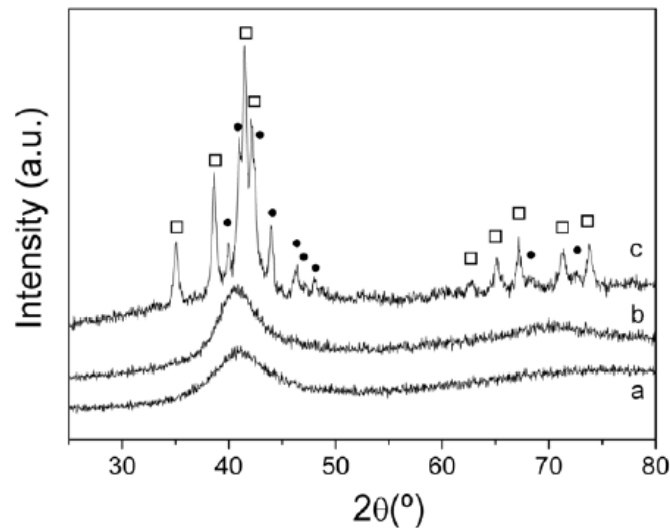


Figura A2.9 Patrones de difracción correspondiente a una cinta amorfa de $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$: (a) amorfización grande, (b) amorfización menor, (c) cristalizado.

En la figura A2.9 se representa los patrones de difracción de un material amorfo, observándose la diferencia entre el ancho de los picos, más estrechos y definidos para un mayor ordenamiento (caso cristalino). Se aprecia dos tipos de símbolos: círculos y cuadrados, correspondientes a monocristales de celdilla hexagonal de $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ y Cu_2ZrTi , respectivamente.

Los materiales amorfos no tienen picos tan definidos como en los cristalinos, dado que la estructura interna no posee una clara simetría ni planos cristalográficos alguno. De esta manera, los picos son más suaves dado que tiende a una agrupación atómica muy moderada (poco orden de corto alcance).

El análisis de un material utilizando diferentes técnicas a la vez, como en una cinta amorfa de Mg-Ni-Y presentada en la figura A2.10, permite corroborar la estructura atómica, temperaturas y las fases que lo componen. En este caso, se observa dos fases de reorganización atómica a 190 y 250 °C (estado amorfo más ordenado), y la formación de nanocristales a partir de los 285 °C.

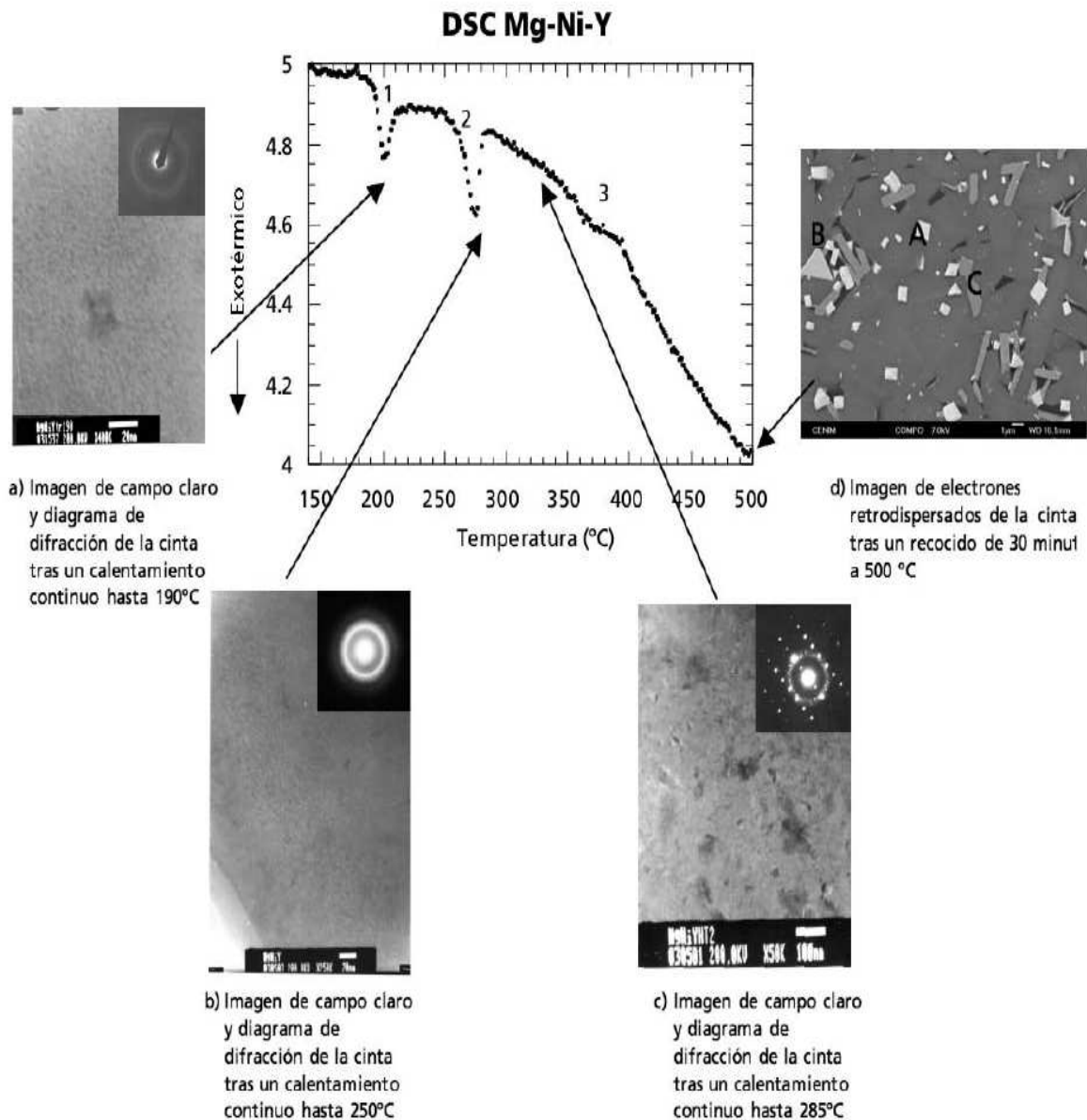


Figura A2.10 Curva DSC obtenida mediante calentamiento continuo a 20 K/min, imágenes mediante TEM y diagramas XRD correspondientes a los estados marcados con las flechas ^[27]

Anexo 3. Vocabulario de la ciencia de materiales

Español	Inglés
Acero	Steel
Aleaciones de aluminio	Aluminium alloys
Bandas/bordes de cizalladura	Shear bands
Bobinado calentador	Induction heating coil
Calorimetría de barrido diferencial	DSC
Cinta, lámina, barra	Ribbon, plate, rod
Compuestos (materiales)	Composites
Deformación	Strain
Deformación elástica/plástica	Elastic/Plastic elongation
Densidad	Density
Difusión a través del volumen	Bulk diffusion
Enfriamiento del fundido	Quenching of a melt
Enlaces atómicos	Atomic bonds
Estructuras amorfas	Amorphous structures
Falta de estructura cristalina	Lack of crystal structure
Flexión	Bending
Limite elástico	Yield strength
Limite/Borde de grano	Grain Boundary
Microscopio de efecto túnel	STM
Microscopio de fuerzas atómicas	AFM
Microscopio electrónico de transmisión/de barrido	TEM/SEM
Módulo de Young	Young Modulus
Ordenamiento atómico	Atomic arrangement
Punto de fusión	Melt Point
Recocido	Annealing
Resistencia	Strength
Resistencia específica	Strength to weight ratio
Rigidez	Stiffness
Rueda enfriada	Chill Wheel
Tenacidad	Toughness
Tensión	Stress
Vidrio Metálico Macizo	Bulk Metallic Glass (BMG)