

Determinación de parámetros para la conformación en caliente de una aleación metálica amorfa base Fe

Determination of parameters for hot forming of an amorphous Fe-based metal alloy

Javier Alberto Moya¹, Carlos Berejnoi²

Ingeniería de materiales/ artículo científico

Citar: Moya J. L. y Berejnoi C. (2022). Determinación de parámetros para la conformación en caliente de una aleación metálica amorfa base Fe. *Cuadernos de Ingeniería* (14). <http://revistas.ucasal.edu.ar>

Recibido: septiembre/2022

Aceptado: noviembre/2022

Resumen

Los vidrios metálicos pueden conformarse plásticamente arriba de la temperatura de transición vítrea, en la región denominada del líquido sobreenfriado, y evitando la cristalización del material. Dicha cristalización está determinada no solamente por la temperatura de trabajo, sino también por el tiempo de duración del proceso. Por ello, resulta de mucho interés tecnológico poder caracterizar temperaturas, tiempos y tensiones para ser empleados como parámetros en la conformación. En este trabajo se presentan resultados de valores de viscosidades, tensiones y tiempos alrededor de la temperatura de transición vítrea, obtenidos en una aleación amorfa sintetizada en el laboratorio de los autores, de composición química $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1})_{75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ (at. %). Para ello se usó un equipo desarrollado por los autores, capaz de inducir tratamientos térmicos con aplicación de cargas mecánicas en la probeta. Simultáneamente se monitoreó la temperatura, la elongación y la resistencia eléctrica de la muestra. Los resultados revelan una temperatura de transición flujoviscosa de $T_{\text{vs}} = 485$ °C, con posibilidad de deformar plásticamente hasta los 550 °C manteniendo cierto control sin que la cristalización ocurra. La viscosidad de la aleación varía entre $\eta = 10^8$ y 10^{12} Pa s, dependiendo de la velocidad de calentamiento, del tiempo en temperatura y de la carga del ensayo. Novedosos experimentos en donde por primera vez se realiza la determinación de la viscosidad mediante sucesivos ensayos isotérmicos escalonados son también presentados.

¹ Universidad Católica de Salta, Salta, Argentina.

² Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.

Palabras clave: aleaciones metálicas amorfas, temperatura de transición vítrea, viscosidad.

Abstract

Metallic glasses can be thermoplastically formed above the glass transition temperature, in the region known as the supercooled liquid, and avoiding the crystallization of the material. This crystallization is determined not only by the working temperature but also by the time interval of the process. Therefore, is of great technological interest to be able to properly characterize temperatures, times, and stresses to be used as parameters in the forming process.

In this work we present results of viscosities, stresses and time values around the glass transition temperature, obtained in an amorphous alloy synthesized in the laboratory of the authors, of chemical composition $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1})_{75}]\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}\}_{96}\text{Nb}_4$ (at.%). For this purpose, an experimental equipment devel-

oped by the authors was used, capable of inducing heat treatments with the application of mechanical loads on the specimen. Simultaneously, the temperature, elongation and electrical resistance of the sample were monitored. The results show a viscous flow transition temperature of $T_{\text{vs}} = 485$ °C, with the possibility of thermoplastic deformation up to 550 °C, while maintaining a certain control without crystallization occurring. The viscosity of the alloy varies between $\eta = 10^8$ and 10^{12} Pa s, depending on heating rate, time at temperature and test load. Novel stepped isothermal experiments where the determination of the viscosity is carried out by means of successive staggered isothermal tests are also presented.

Keywords: amorphous metallic alloys, glass transition temperature, viscosity.

1. Introducción

Una de las particularidades de las aleaciones metálicas amorfas (o vidrios metálicos) es que presentan resistencias mecánicas más elevadas respecto a las aleaciones cristalinas, principalmente debido a la ausencia de sistemas de deslizamientos característicos de los cristales. A temperatura ambiente, la deformación plástica suele ser escasa o prácticamente nula.

Como toda estructura vítrea, los vidrios metálicos poseen una temperatura de transición vítrea, T_g , en donde la aleación líquida sobreenfriada se convierte en un sólido amorfo. Esta temperatura puede ser determinada experimentalmente durante el proceso de calentamiento de la aleación, aunque en muchas aleaciones metálicas ocurre antes la cristalización con su correspondiente temperatura, T_x , dejando de ser un sólido amorfo. El rango de temperaturas que abarca la región de líquido sobreenfriado, $\Delta T = T_x - T_g$, es un parámetro importante para la conformación plástica en caliente de los vidrios metálicos, ya que trae implícita la estabilidad térmica de la aleación durante el conformado plástico, es decir, el rango de temperaturas a la que el material puede ser sometido sin que pierda su propiedad de amorfo, sin que sobrevenga la cristalización. Por otra parte, se utiliza el parámetro de la viscosidad, η , para evaluar la capacidad de deformación plástica. Por convención, un líquido alcanza este estado con un valor de viscosidad de $\eta = 10^{12}$ Pa s (cuando el material es calentado a un ritmo de 10 °C/min) (Sastry, 2001). Sin embargo, en las aleaciones metálicas amorfas, que necesitan grandes velocidades de enfriamiento para inhibir la cristalización, la viscosidad a la que se alcanza T_g suele ser menor, más cercana al valor de 10^{11} o 10^{10} Pa s (Liebermann, 1993).

Entre las aleaciones amorfas base Fe, la aleación de composición química $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1})_{75}]\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}\}_{96}\text{Nb}_4$ (at.%) ha sido estudiada parcialmente en la literatura (Inoue et al., 2006; Shen et al., 2007a; Shen et al., 2007b) y caracterizada estructural, magnética y mecánicamente. Esta última propiedad es una de sus características más notables, ya que su resistencia mecánica es de 4275 MPa (con una deformación plástica de $\varepsilon = 0.3\%$ a temperatura ambiente) compartiendo el podio de las aleaciones base Fe de ultra alta resistencia. Sin embargo, no se han encontrado datos publicados sobre su capacidad de deformación plástica en temperatura.

En este trabajo se han realizado por primera vez estudios de viscosidades en una aleación amorfa $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1})_{75}]\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}\}_{96}\text{Nb}_4$ utilizando un prototipo de equipo construido en el laboratorio de los autores. Dicho equipamiento tiene la capacidad de inducir tratamientos térmicos y tensiones mecánicas sobre muestras metálicas en forma de cintas, hilos o alambres, monitoreando simultáneamente su deformación y su resistencia eléctrica, junto con el control de su temperatura.

2. Desarrollo

2.1. Experimental

La aleación $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1})_{75}]\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}\}_{96}\text{Nb}_4$ fue sintetizada a partir de elementos puros (pureza mayor a 99,9 %, en todos los elementos) en un horno de inducción bajo atmósfera de Ar y enfriada rápidamente empleando la técnica de *melt-spinning*. Las cintas así producidas tuvieron un ancho de 0.8 mm y un espesor de entre 25 y 30 μm . La condición de amorfa fue evaluada con difracción de rayos-X (Bruker, D2 Phaser con radiación de Co).

Las muestras utilizadas fueron de 15 mm de largo y fueron sometidas a recocidos a distintas velocidades de calentamiento (de 40 °C/min hasta 1000 °C/min) e isotérmicos, empleando distintas cargas mecánicas (de 3 MPa hasta 25 MPa).

El equipo utilizado para realizar los recocidos y monitorear los cambios de longitud y de resistencia eléctrica de la muestra es una versión del equipo presentado en la obra de Moya (2015), y mejorado en otra obra del mismo autor (Moya et al., 2019), actualmente con nuevas implementaciones y adaptado a estos estudios. El principio de calentamiento se basa en el efecto Joule sobre la muestra misma, por lo que se tiene una muy baja inercia térmica, mientras que la temperatura es monitoreada con un pirómetro vía un controlador PID lo que permite un rápido control (lamentablemente, no es posible dar más detalles del equipo, ya que se encuentra en proceso una solicitud de protección de propiedad intelectual).

2.2 Resultados y discusión

La Figura 1(a-c) muestra, respectivamente, los resultados obtenidos de elongación específica, $\varepsilon = \Delta L/L_0$, de resistencia eléctrica, R , y la derivada de la resistencia respecto de la temperatura, $\delta R/\delta T$, sobre tres muestras con distintas cargas. En la Fig. 1 (d) se ha reproducido el ensayo de calorimetría diferencial de barrido, DSC, de Shen, Chang, Zhang e Inoue (2007) sobre una aleación de idéntica composición química, a modo de comparación.

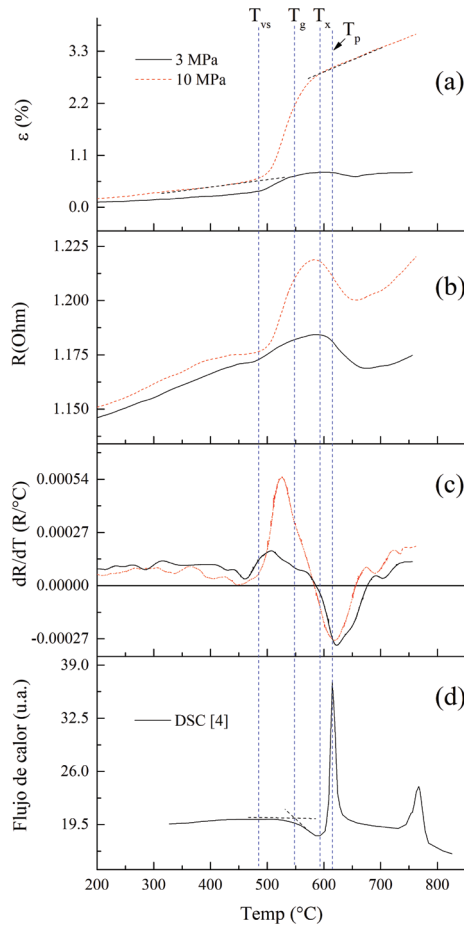


Figura 1. Variación de (a) deformación ϵ , (b) resistencia eléctrica R , y (c) su derivada $\delta R/\delta T$ para dos muestras con distintas cargas y (d) ensayo de DSC [4].

La T_g obtenida por la técnica de DSC (Shen et al., 2007b), es de $T_g = 540$ °C; mientras que en los presentes ensayos de dilatometría con carga se ha obtenido que el material comienza la deformación plástica hacia los 485 °C. Las temperaturas de inicio, T_x , y pico, T_p , de cristalización determinadas por las técnicas de dilatometría y de resistencia eléctrica coinciden con las obtenidas con DSC en Shen et al. (2007b). Esta diferencia entre la T_g determinada por dilatometría y la determinada por calorimetría ha sido ya observada por otros autores (Myung et al, 1991a). En algunos casos, la T_g obtenida por el ensayo de carga mecánica es denominada “temperatura de inicio de flujo viscoso”, T_{vs} , (Myung, 1991b) y mientras que a la obtenida por calorimetría suelen confirmarla llamándola “temperatura de transición vítrea calorimétrica”.

Lo que está claro es que la T_g caracterizada por DSC no siempre corresponde al inicio del proceso de deformación viscoso y, como consecuencia, conocer el ΔT_x a partir de esas medidas puede ser insuficiente para caracterizar la deformabilidad de un vidrio metálico (Bochtler et al., 2020). De hecho, en la presente aleación, el rango de deformación flujoviscosa es de unos 105 °C mientras que el ΔT_x reportado en Shen et al. (2007a) es de 65 °C.

El comportamiento de la viscosidad, η , con la velocidad de calentamiento, H , es presentada en la Figura 2, para $H= 100, 300, 700$ y 1000 °C/min, realizadas con una carga inicial de $\sigma= 7$ MPa. La viscosidad fue calculada de acuerdo con la fórmula $\eta= \sigma/3 \dot{\epsilon}$, en donde σ es la tensión aplicada y $\dot{\epsilon} = \epsilon/dt$ es la velocidad de deformación (Bhatti y Cantor, 1988). En la gráfica se puede observar que la aleación muestra una viscosidad más o menos constante con la temperatura hasta alcanzar T_{vs} , temperatura a partir de la cual η desciende bruscamente, presentando un mínimo antes de alcanzar la temperatura de cristalización. El valor mínimo de las curvas de η en la Figura 2 se encuentra en temperaturas cercanas al valor de T_g que se había determinado a 40 °C/min (indicado ahora también en la Figura 2). En la Figura 2 inserta se grafica el comportamiento de este η_{min} en función de la velocidad de calentamiento, habiendo alcanzado valores por debajo de 10^8 Pa s para $H= 1000$ °C/min. Lamentablemente, a esta velocidad de calentamiento la aleación no resiste la velocidad de deformación con la tensión aplicada, que alcanza unos 0.1 mm/s, y se fractura luego de una deformación de $\epsilon= 5$ %.

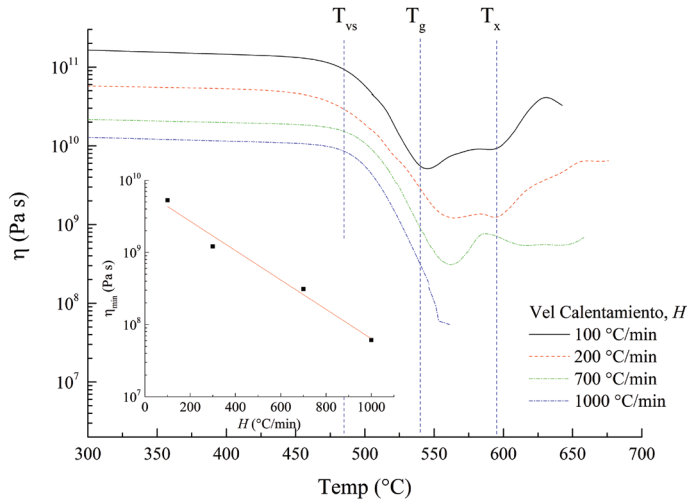


Figura 2. Comportamiento de la viscosidad, η , con distintas velocidades de calentamiento, H . Gráfico Inserto: Variación del η_{min} en función de H .

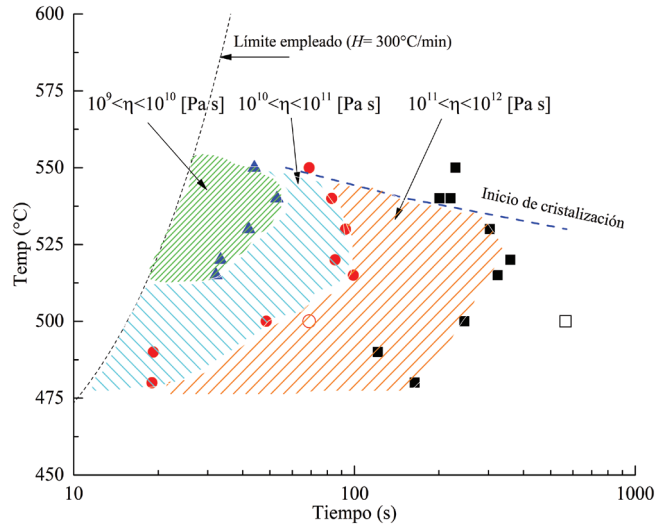


Figura 3. Diagrama isotérmico TTT dividido en regiones de distintas viscosidades, η . Los símbolos llenos indican los límites de η para una carga de $\sigma = 15$ MPa, mientras que los dos símbolos vacíos pertenecen a un experimento con carga de 25 MPa.

En la Figura 3 se ha graficado, en un diagrama de TTT, regiones de distintas viscosidades obtenidas de los tratamientos isotérmicos en muestras sometidas a una carga inicial de $\sigma = 15$ MPa. Se ha dividido el gráfico en tres regiones, una con valores de $10^9 < \eta < 10^{10}$ Pa s, otra con valores de $10^{10} < \eta < 10^{11}$ Pa s, y la tercera, para tiempos finales, con $10^{11} < \eta < 10^{12}$ Pa s, (siguiendo la convención, se usa como límite $\eta = 10^{12}$ Pa s). La velocidad de calentamiento empleada para llegar a la temperatura del tratamiento fue de 300 °C/min, y constituye el límite en la escala de tiempos iniciales (marcado en la figura con una línea de puntos). La parte superior de las regiones graficadas está limitada por el inicio de la cristalización, indicado con una línea de puntos. La cristalización es detectada a partir del descenso del valor de la resistencia eléctrica o del cambio de comportamiento de la relación entre R y ε (como se verá más adelante).

Como se puede observar, la región más apta para una conformación en caliente está confinada entre los 510 y los 550 °C y, en el caso de optar por los 550 °C, se tiene aproximadamente 50 s antes de que la cristalización se inicie. Por otro lado, entre los 485 y los 520 °C, es también posible la deformación plástica, aunque en menor medida debido a la alta viscosidad de la aleación en los rangos bajos de temperaturas, pero teniendo la ventaja de que los tiempos de permanencia en temperatura pueden superar los 1000 s y el material continuar amorfo.

Se ha observado en la literatura que, en vidrios metálicos, la viscosidad puede depender de la tensión aplicada durante el ensayo, al menos en valores por debajo de los 50 MPa. (Bhatti y Cantor, 1988). Para observar la presencia de este efecto, se ha realizado un ensayo isotérmico bajo las

condiciones de $\sigma = 25 \text{ MPa}$ y $T_a = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ (con la presente instrumentación, circunstancialmente, no se puede aplicar más de 25 MPa).

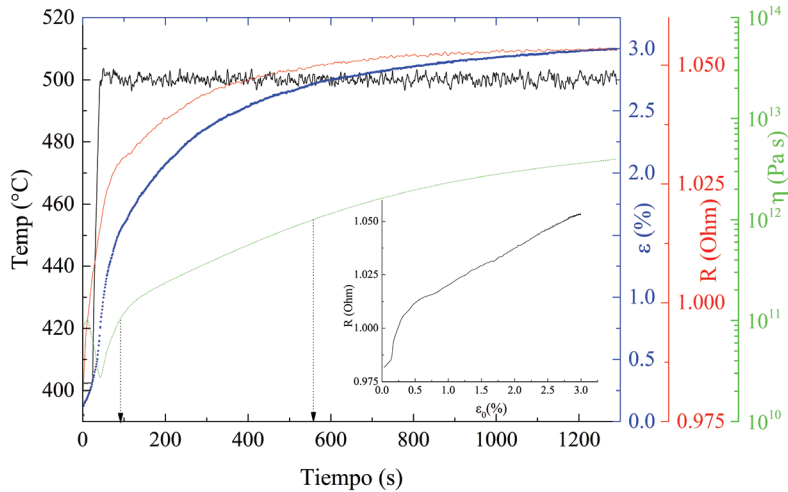


Figura 4. Comportamiento de ϵ , R , y η en un ensayo con $\sigma = 25 \text{ MPa}$. Gráfico inserto: relación $R(\epsilon)$.

Los resultados son presentados en la Figura 4, donde se puede observar que, efectivamente, las regiones con posibilidad de deformación plástica se extienden sensiblemente en el tiempo, como puede observarse en la Figura 3. Tal como se dijo anteriormente, este diagrama isotérmico TTT fue obtenido con tensiones de $\sigma = 15 \text{ MPa}$ y allí mismo se indican, con símbolos vacíos, los valores de viscosidades y los tiempos obtenidos en la Figura 4 con $\sigma = 25 \text{ MPa}$, a modo de comparación. Luego de haber sometido la muestra a una carga de con $\sigma = 25 \text{ MPa}$ en $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de $t = 1300 \text{ s}$, el material continúa amorfo (no se observa una disminución de la resistencia eléctrica) y la deformación plástica continúa, aunque a un ritmo mucho más lento (con una velocidad de $3 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$). En el gráfico inserto, se muestra la variación de $R(\epsilon)$ en donde se puede observar que, luego de un transitorio, la resistencia se comporta linealmente con la elongación no mostrando signos de algún cambio de fase, aunque hacia el final del experimento pareciera existir una tendencia a la disminución de la pendiente (que podrían indicar el lento comienzo hacia una cristalización).

El comportamiento, antes mencionado, en el cual la velocidad de deformación disminuye con el tiempo, es típico en los vidrios metálicos y contrario a lo que sucede en los sistemas cristalinos, en los que el comportamiento común suele ser que la velocidad de deformación se mantenga constante o bien se incremente (etapas II y III del fenómeno de *creep*). Durante el ensayo de *creep* de los vidrios metálicos, estos experimentan el fenómeno de relajación estructural durante el cual se va eliminando volumen libre, y densificando el material con el correspondiente incremento de su resistencia mecánica. Y, al estar en equilibrio metaestable, para cada temperatura existirá un proceso de relajación estructural con su correspondiente variación de la viscosidad. Este fenóme-

no se puede observar en la Figura 5, en donde se muestran una serie de tratamientos isotérmicos consecutivos a partir de los 480 °C y el incremento de la temperatura rápidamente en 20 °C cada vez que la viscosidad alcanzaba aproximadamente el valor de $\eta = 10^{12}$ Pa s.

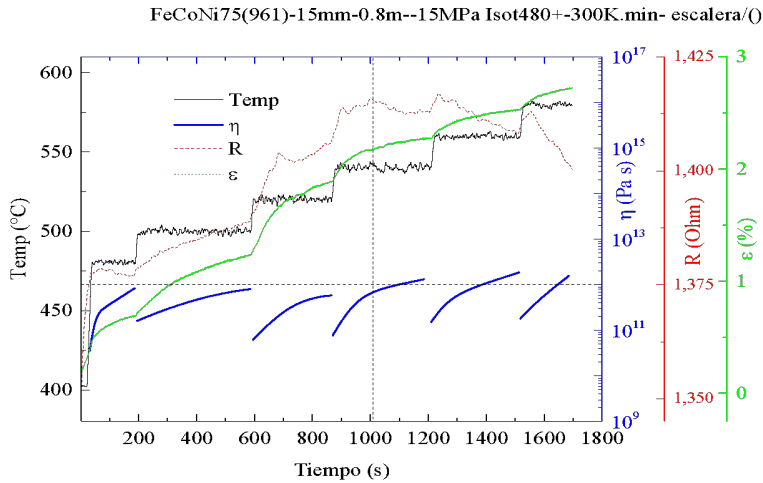


Figura 5. Ensayos isotérmicos escalonados ($\sigma = 15$ MPa).

De acuerdo con los datos de la resistencia eléctrica, la aleación comenzaría a cristalizar hacia los 1000 s de comenzado el experimento, estando la muestra a 540 °C, un lapso de tiempo, siempre debajo de los $\eta = 10^{12}$ Pa s, no logrado en los tratamientos isotérmicos de la Figura 4. Asimismo, en este tipo de experimento se puede observar que el régimen a 520 °C es en donde se produce la mayor deformación plástica.

3. Conclusiones

Se ha estudiado la aptitud de la aleación amorfa $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ para su conformación plástica en temperatura. Con la máxima velocidad de calentamiento empleada de 1000 °C/s se han obtenido los menores valores de viscosidad resultado en $\eta < 10^8$ Pa s; pero, a esas velocidades de calentamiento, la velocidad de deformación debe ser limitada (< 0.1 mm/s).

En el régimen isotérmico, la viscosidad se limita a valores $\eta > 10^9$ Pa s, siendo el rango de temperaturas más apto entre 510 y 550 °C durante un promedio de 50 s desde el inicio del calentamiento en las condiciones del experimento. Menores temperaturas y mayores tiempos son aún posibles, aunque con menor capacidad de deformación. También, con cargas mayores a 15 MPa, es posible incrementar la capacidad de deformación plástica de esta aleación. Con una carga de 25 MPa se ha incrementado un 38 % el tiempo de la región con $10^{10} < \eta < 10^{11}$ Pa s y un ~130 % el tiempo de la de $10^{11} < \eta < 10^{12}$ Pa s.

Finalmente, con el presente equipo que posee muy baja inercia térmica, se ha podido implementar un tipo de estudio novedoso a nuestro entender, como el que puede verse en la Figura 5, en

donde por medio de tratamientos isotérmicos escalonados se ha logrado incrementar notablemente el tiempo de viscosidad a valores $\eta < 10^{12}$ Pa s, aunque la deformación total se vio disminuía en un 30 % respecto al tratamiento isotérmico realizado a 540 °C; se habría resignado cantidad de deformación por tiempo de deformación. Esto se estudiará con más detalle en futuras publicaciones.

Referencias

- Bhatti, A. R., y Cantor, B. (1988). Viscous flow in amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉ alloy. *Materials Science and Engineering*, 97, 479-482. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90097-3](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90097-3)
- Bochtler, B., Kruse, O., y Busch, R. (2020). Thermoplastic forming of amorphous metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(24), 244002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab7ad7>
- Inoue, A., Shen, B. L., y Chang, C. T. (2006). Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000MPa. *Intermetallics*, 14(8-9), 936-944. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.038>
- Liebermann, H. H. (Ed.). (1993). *Rapidly solidified alloys: Processes, structures, properties, applications*. M. Dekker.
- Moya, J. A. (2015). *Método para el estudio de la evolución de las propiedades magnéticas y estructurales de materiales magnéticos blandos amorfos y nanocristalinos y aparato que emplea dicho método* (IMPI Patent N.º 20150103324).
- Moya, J. A., Gamarra Caramella, S., y Berejnoi, C. (2019). Evolution of soft magnetic, mechanical and electrical properties measured simultaneously during annealing of rapidly solidified alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 476, 248-253. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.008>
- Myung, W.-N., Yang, S.-J., Kim, H.-G., y Masumoto, T. (1991a). Glass transition and viscous flow behavior of amorphous Fe-M-P (M = Cr, V or Mo) alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 133, 418-422. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90100-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90100-2)
- Myung, W.-N., Yang, S.-J., Kim, H.-G., Lee, J.-B., y Masumoto, T. (1991b). Crystallization characteristics and viscous flow behavior of WC/amorphous Ni₇₃Si₁₀B₁₇ metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 133, 513-517. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90122-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90122-4)
- Sastry, S. (2001). The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids. *Nature*, 409(6817), 164-167. <https://doi.org/10.1038/35051524>
- Shen, B., Chang, C., e Inoue, A. (2007a). Formation, ductile deformation behavior and softmagnetic properties of (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb bulk glassy alloys. *Intermetallics*, 15(1), 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.11.037>
- Shen, B., Chang, C., Zhang, Z., e Inoue, A. (2007b). Enhancement of glass-forming ability of Fe-CoNiBSiNb bulk glassy alloys with superhigh strength and good softmagnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 102(2), 023515. <https://doi.org/10.1063/1.2757013>

Javier Alberto Moya

Perfil académico y profesional: Ingeniero mecánico y doctor en Ingeniería (ambos títulos otorgados por la FI-UBA). Director del grupo de Materiales Avanzados de la Facultad de Ingeniería (UCASAL). Campos de conocimiento: aleaciones metálicas y aleaciones magnéticas blandas. Aleaciones metálicas amorfas y nanocristalinas. Propiedades mecánicas, estructurales, magnéticas. Conocimiento en técnicas de magnetometría, análisis térmico, difracción de rayos X y espectroscopía Mossbauer.

Correo electrónico: jmoya@ucasal.edu.ar

Identificador ORCID: 0000-0001-8555-8983

Carlos Berejnoi

Perfil académico y profesional: Ingeniero metalúrgico y doctor en Ingeniería (Facultad de Ingeniería UNLP), y especialista en Entornos Virtuales de Aprendizaje (Organización de Estados Iberoamericanos). Profesor de Análisis Matemático I y Materiales (para Ingeniería Civil) en la Facultad de Ingeniería de la UNSa. Investigador en temas relacionados con la enseñanza de la Matemática y con Ciencia de Materiales: propiedades mecánicas de aleaciones mecánicas (cristalinas y amorfas) y estudio de la problemática de la transición dúctil frágil de aceros ferríticos.

Correo electrónico: berejnoi@gmail.com

Identificador ORCID: 0000-0001-8301-4579