



Congreso Nacional de Materiales

# Vidrios metálicos de base Zr-Cu sinterizados por Spark Plasma Sintering

M. Suárez, D. Fernández-González, J. Piñuela-Noval\*, L. A. Díaz, F. Diologent, L. F. Verdeja, A. Fernández

[\\*j.pinuela@cinn.es](mailto:j.pinuela@cinn.es)

29 de Junio de 2022

# Índice

**1. Introducción**

**2. Objetivo**

**3. Metodología**

**4. Resultados y Discusión**

**5. Conclusiones**

# 1. Introducción

Actualidad

¿Qué se investiga?

Desarrollo de nuevos  
**VIDRIOS METÁLICOS (BMGs)**

¿Qué deben cumplir?

Alta densificación  
Conservación de la estructura amorfa original

¿Qué problemas existen?

Limitación en cuanto a forma, tamaño y composición química para evitar la cristalización del BMG ya formado.

Aplicaciones biomédicas



Útiles en medicina

Tribología



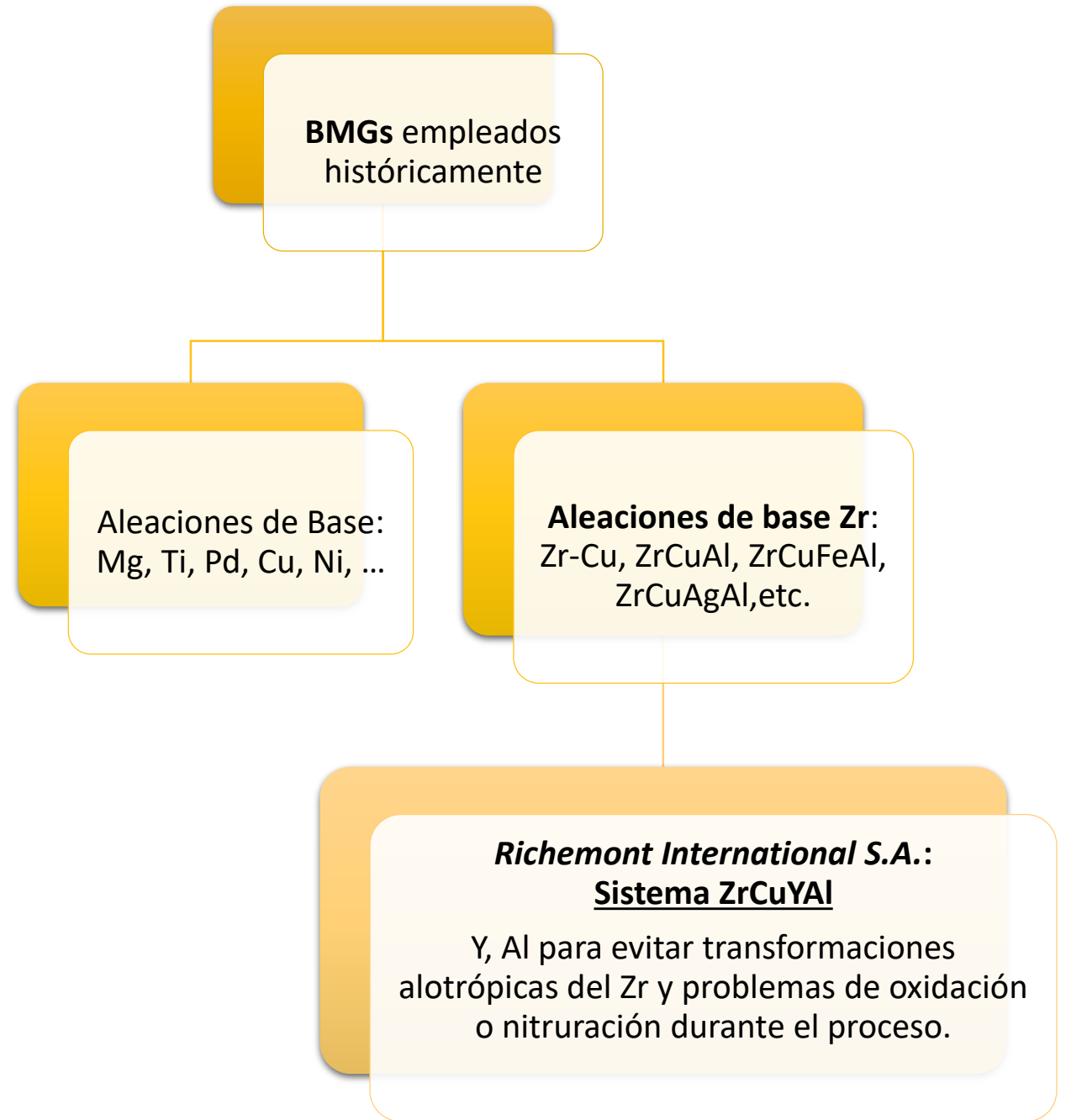
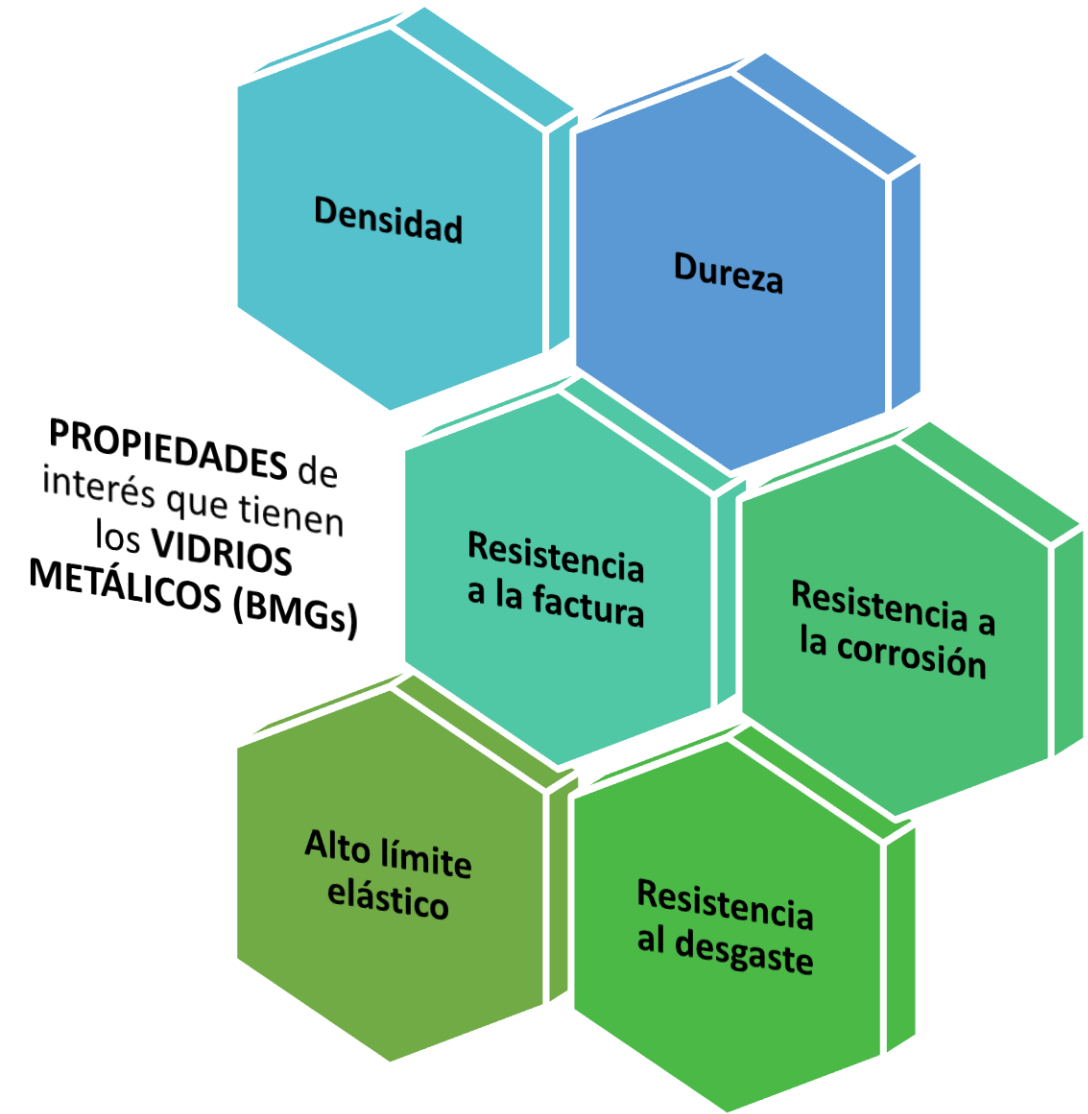
¿En qué campos tienen potenciales aplicaciones?



Herramientas de escritura

Joyería





## 2. Objetivo

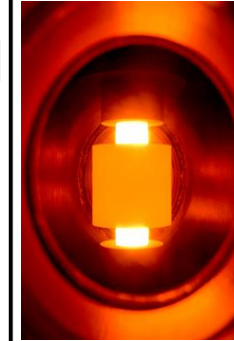
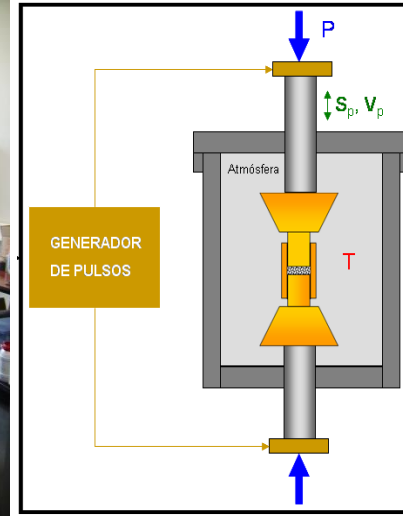
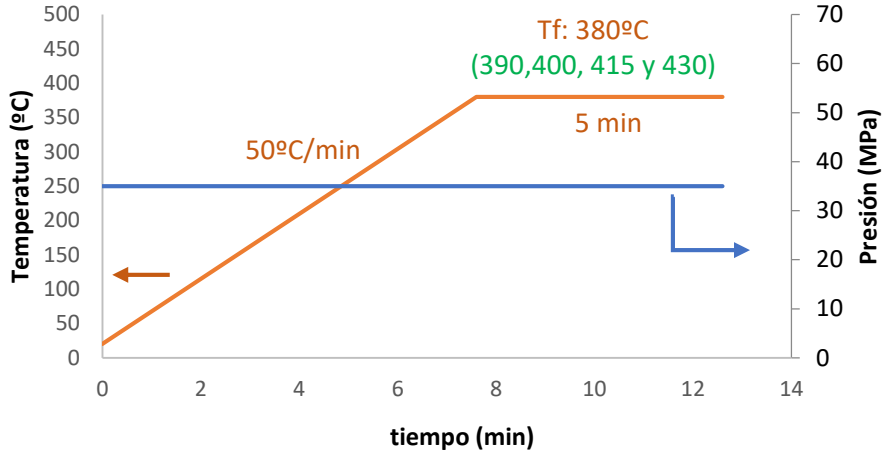
El **OBJETIVO** de la presente investigación versa sobre la obtención de vidrios metálicos  $\text{ZrCu}_{39.85}\text{Y}_{2.37}\text{Al}_{1.8}$  con una estructura densa y amorfa, con el fin de lograr adecuadas propiedades para uso en joyería mediante sinterización en el SPS a distintas temperaturas.

### 3. Metodología

#### Materia Prima

Polvos  $ZrCu_{39.85}Y_{2.37}Al_{1.8}$  proporcionados por *Richemont International S.A.* Obtenidos por el proceso de atomización de los precursores a elevada presión de gases.

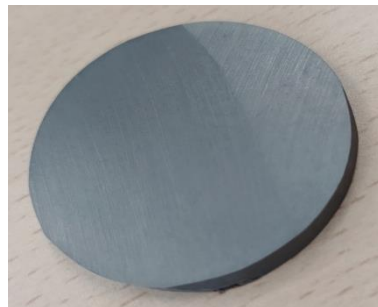
Ciclo de sinterización SPS



Sinterización en SPS

La aplicación simultánea de presión uniaxial y calentamiento mediante paso de corriente eléctrica a través del material.

Diámetro: 50 mm  
Espesor: 12 mm



Caracterización

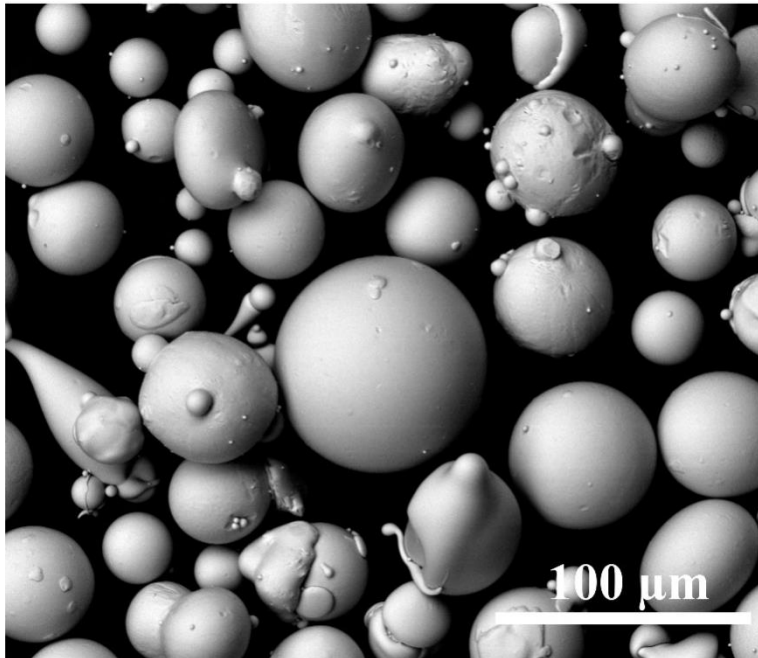
- ✓ Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- ✓ Difracción de Rayos X (DRX)
- ✓ Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- ✓ Densidad relativa ( $\rho$ )
- ✓ Dureza Vickers (Hv)
- ✓ Resistencia a compresión ( $\sigma$ )
- ✓ Conductividad eléctrica

## 4. Resultados y Discusión

### Materia Prima

Polvos  $ZrCu_{39.85}Y_{2.37}Al_{1.8}$

### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

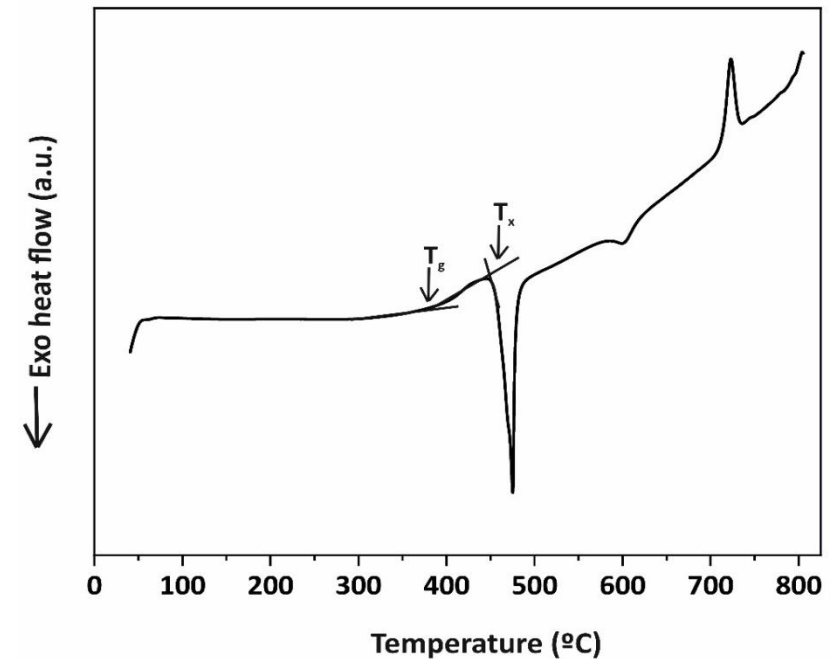


Forma esférica y superficie limpia.

**20 – 100 μm**

$d_{50} = 50 \mu\text{m}$

### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)



$T_g$ :  $T^a$  de transición a fase vítrea. ( $\sim 368^\circ\text{C}$ )

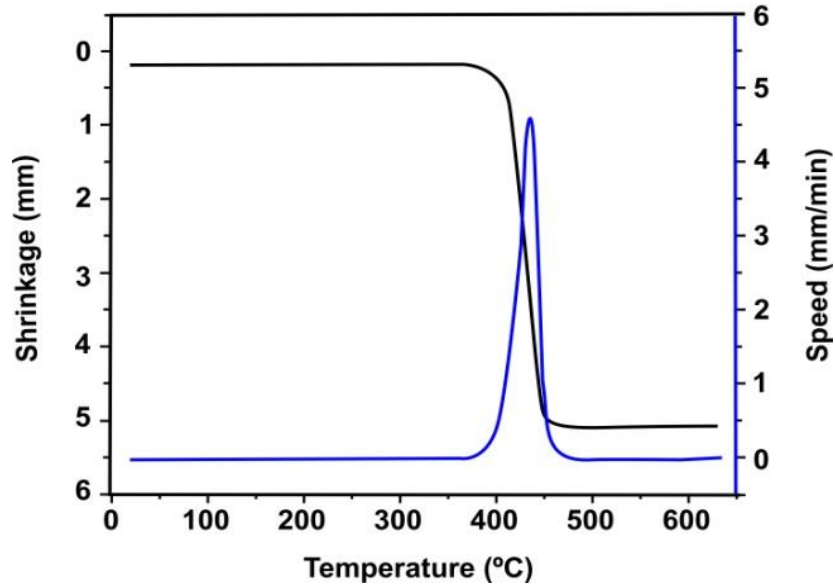
$T_x$ :  $T^a$  de transición a fase cristalina. ( $\sim 457^\circ\text{C}$ )

$$\Delta T = T_x - T_g = 89^\circ\text{C} \quad \text{SLR}$$

**$T^a$  SPS (SLR)**

# Influencia de la Tª de sinterización a la densificación

## Análisis de Dilatometría (SPS)



Datos: hasta 600°C, 16 Mpa (min) y 50°C/min.

Contracción: **360 – 470 °C**

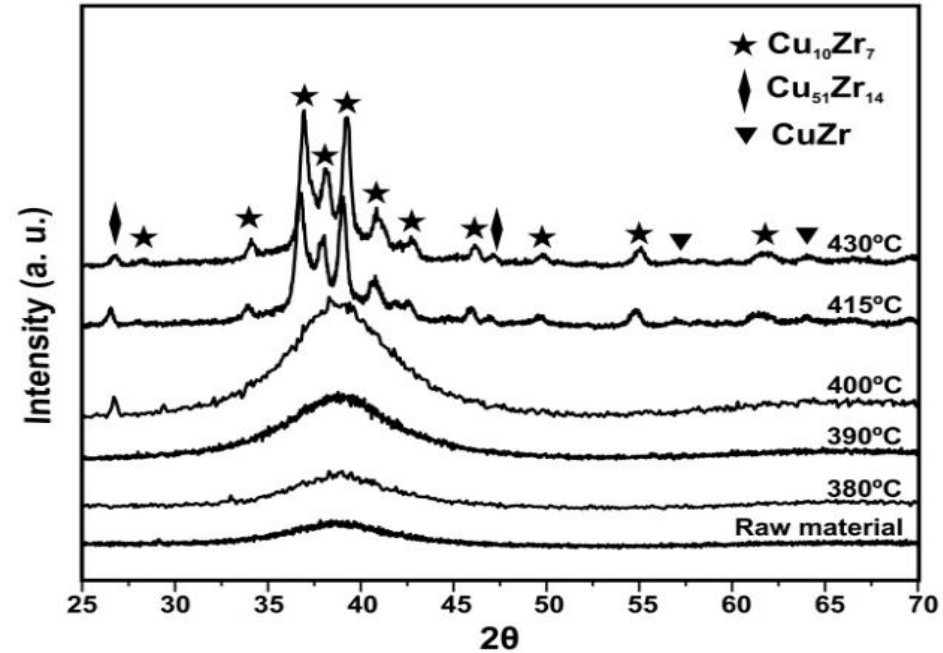
Máxima velocidad: **430°C**

Proceso **SPS** a **35 MPa**; por lo que  
Temperaturas de sinterización menores:

**380, 390, 400, 415 y 430.**

Tª SPS: 368– 457 °C

## Difracción de Rayos X (DRX)



**415 y 430 °C:**  
**Fases cristalinas**

Motivos:

- Presión
- Termopar



## Densidad Relativa (ρ)

SPS Tª (°C)	ρ geométrica (g/cm <sup>3</sup> )	ρ (%)
380	5,31	76
390	6,98	99,6
400	6,98	99,6
415	7,06	100
430	7,01	100

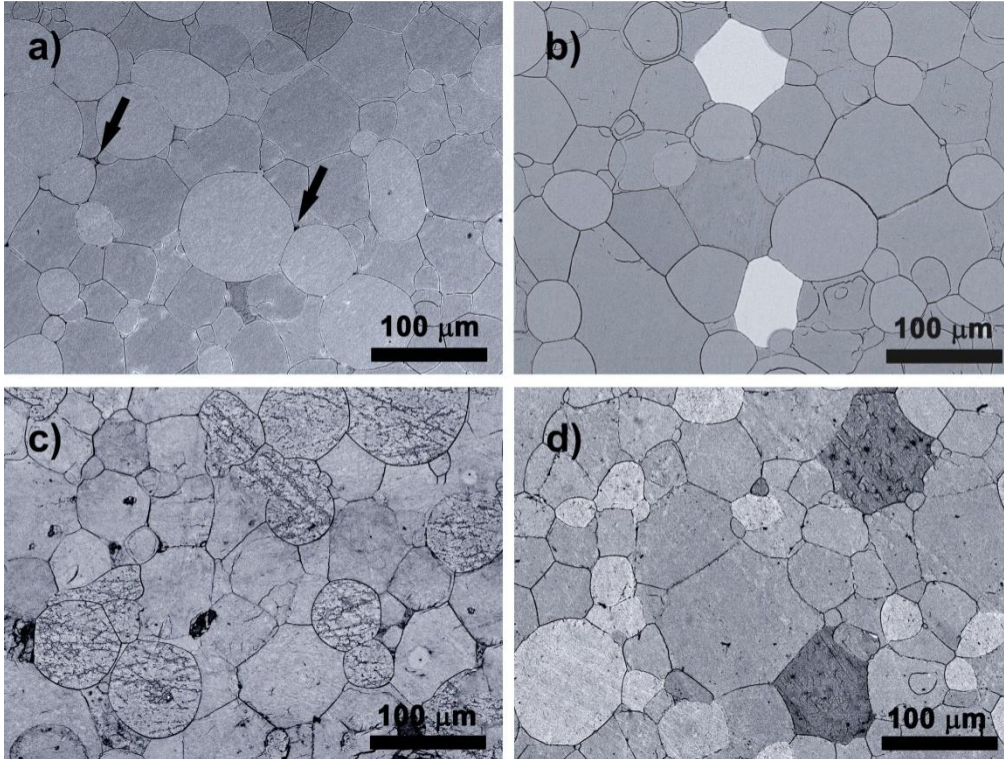
Densidad de He:

6,9851  
g/cm<sup>3</sup>



# Caracterización

## Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)



- a) 390 °C: se observan poros.
- b) 400 °C: En gris claro granos cristalinos.
- c) 415 °C: gran cristalinidad.
- d) 430 °C: gran cristalinidad.

## Dureza Vickers (Hv)

SPS T <sup>a</sup> (°C)	Hv (Hv0,3)
390	396
400	479
415	493
430	482

Hv mayor al tener más fase cristalina.

A 430 °C decrece Hv por el crecimiento de los granos cristalinos.

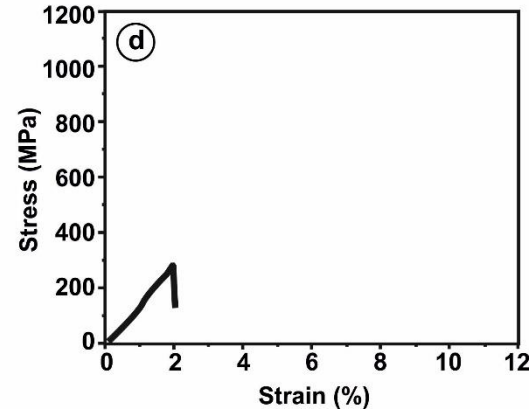
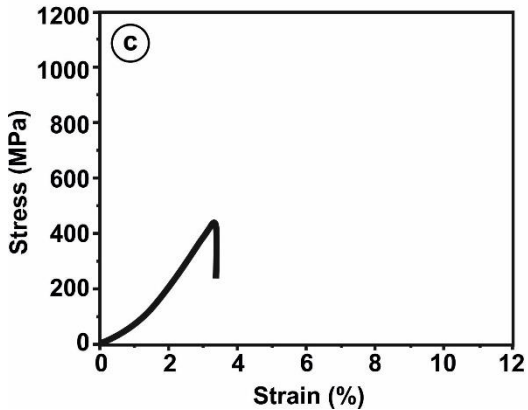
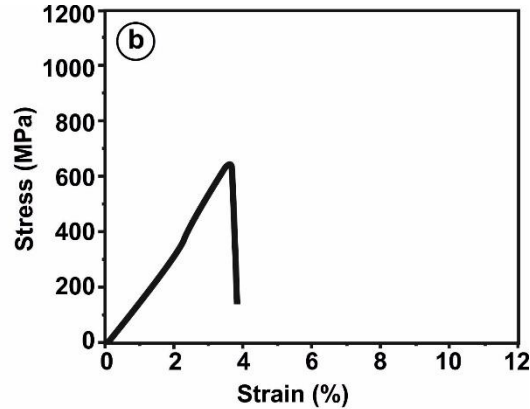
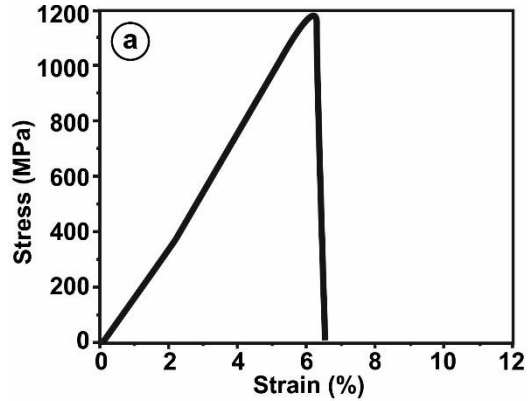
## Módulo de Young (E)

SPS T <sup>a</sup> (°C)	E (GPa)
390	64,68
400	78,24
415	80,52
430	78,73

E mayor en aleaciones cristalinas que en las amorfas.

# Caracterización Microestructural

## Resistencia a Compresión ( $\sigma$ )



a) 390 °C: 1174 MPa

b) 400 °C

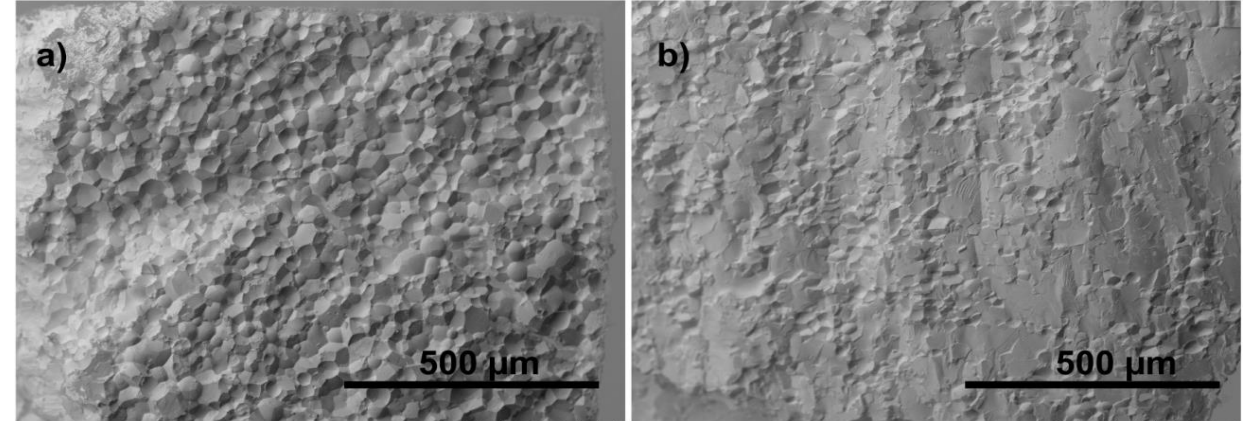
c) 415 °C

d) 430 °C

A mayor fase cristalina menor resistencia a compresión.

No hay zona plástica.

## Superficie de Fractura (SEM)



a) 390 °C: partículas con forma esférica original. Modo de fractura intergranular. Débiles uniones.

b) 400 °C: Uniones fuertes. Rotura por los planos atómicos de los cristales.

## Conductividad Eléctrica

SPS T <sup>a</sup> (°C)	Conductividad Eléctrica (MS/m)
390	0,4595
400	0,5277
415	0,5578
430	0,5321

Conductividad menor en BMGs (390 °C) por la disposición aleatoria de los átomos.

## 5. Conclusiones

- Para la composición  $\text{ZrCu}_{39.85}\text{Y}_{2.37}\text{Al}_{1.8}$  la temperatura de sinterización óptima es de 390 °C aplicando 35MPa en el SPS. Propiedades: **99,6 %** de densidad relativa,  $E = 64,7 \text{ Gpa}$ ,  $H_v = 396 \text{ Hv0,3}$ , resistencia a compresión = **1174 MPa** y conductividad eléctrica = **0,4595 MS/m**. Apto para la aplicación solicitada.
- La **crystalización está fuertemente relacionada con la temperatura de sinterización** en la supercooled liquid región (SLR): 89 °C, con el objetivo de obtener un **material amorfo y con elevada densificación**.
- **La temperatura ideal para este BMG es 390 °C**. Por debajo, a 380 °C, no densifica, y por encima ( $T^a > 400 \text{ °C}$ ) cristaliza.
- La **tecnología SPS** permite **obtener BMGs** en un **corto periodo de tiempo**, a **baja temperatura** y con unas dimensiones de **50 mm de diámetro y 12 mm de espesor**.
- Sus **buenas propiedades mecánicas** hacen de este BMG interesante para **aplicaciones funcionales** (joyería y relojería, tribología, ...). Su **mayor dificultad** se encuentra en su **tamaño y forma**, precisando **procesos de mecanizado**.

# Gracias por su Atención

## **Agradecimientos:**

Juan Piñuela Noval agradece al Programa “Severo Ochoa” de Ayudas para la investigación y docencia del Principado de Asturias la financiación para la realización de las Tesis Doctoral (Ref: BP20 041).

Estos estudios también han sido apoyados por el Programa “Juan de la Cierva” del Ministerio de Ciencia e Innovación para Daniel Fernández González (FJC2019-041139-I).

Agradecer a Richemont International S.A. (Varinor S.A.) el suministro de la materia prima para este estudio.