

AGENCIA DE INTELIGENCIA DE DEFENSA

WASHINGTON, DC 20340-5100

08 de enero de 2021

Anthony Bragaglia

Esto responde a su solicitud de la Ley de Libertad de Información (FOIA), con fecha del 27 de diciembre de 2017, que envió a la Agencia de Inteligencia de Defensa (DIA) para obtener información sobre la Solicitud de toda la información sobre los resultados de las pruebas del material UAP de Bigelow Aerospace. Le pido disculpas por la demora en responder a su solicitud. DIA continúa sus esfuerzos para eliminar la gran acumulación de solicitudes FOIA pendientes. Para responder adecuadamente, fue necesario consultar con otra oficina dentro de la agencia.

Una búsqueda de los registros de los sistemas de DIA localizó cinco documentos (154 páginas) en respuesta a su solicitud.

Tras la revisión, he determinado que algunas porciones de cinco documentos (154 páginas) deben retenerse en parte de la divulgación de conformidad con la FOIA. Las porciones retenidas están exentas de divulgación de conformidad con las Exenciones 3 y 6 de la FOIA, 5 USC § 552 (b) (3) y (b) (6).

La exención 3 se aplica a la información específicamente exenta por un estatuto que establece criterios particulares para la retención. El estatuto aplicable es 10 USC § 424. El estatuto 10 USC § 424 protege la identidad de los empleados de DIA, la estructura organizativa de la agencia y cualquier función de DIA. La exención 6 se aplica a la información que, de ser divulgada, constituiría una invasión injustificada de la privacidad personal de otras personas. DIA no ha retenido ninguna parte razonablemente segregable no exenta de los registros.

Si no está satisfecho con mi respuesta a su solicitud, puede comunicarse con el Centro de Servicio para Solicitantes de FOIA de DIA, así como con nuestro Enlace Público de FOIA al 301-394-6253.

Además, puede comunicarse con la Oficina de Servicios de Información Gubernamental (OGIS) en la Administración Nacional de Archivos y Registros para solicitar información sobre los servicios de mediación FOIA que ofrecen. Puede comunicarse con OGIS por correo electrónico a [ogis@nara.gov](mailto:ogis@nara.gov); teléfono al 202-741-5770, sin cargo al 1-877-684-6448 o fax al 202-741-5769; o puede enviarlos por correo a la siguiente dirección:

Oficina de Servicios de Información del Gobierno Administración Nacional de Archivos y Registros  
8601 Adelphi Road-OGIS  
College Park, MD 20740-6001

También puede ejercer su derecho a presentar una apelación administrativa escribiendo a la dirección a continuación y refiriéndose al número de caso FOIA-00089-2018. Su apelación debe tener matasellos no más tarde de 90 días después de la fecha de esta carta.

Agencia de Inteligencia de Defensa 7400 Pentágono  
ATTN: FAC-2C (FOIA)  
Washington, DC 20301-7400

Atentamente,

Steven W. Tumiski  
Jefe, Gestión de registros y servicios de información

#### 5 Recintos

1. Vidrios metálicos: estado y perspectivas de las aplicaciones aeroespaciales (30 páginas)
2. Biomateriales (32 páginas)
3. Materiales para plataformas aeroespaciales avanzadas (27 páginas)
4. Espintrónica metálica (27 páginas)
5. Metamateriales para aplicaciones aeroespaciales (38 páginas)

14 de diciembre de 2009

U NCLASSIFIED; / PBR 8PPiIAL IUll 8HL'a'

defensa

Documento de referencia de inteligencia de Adquisición de soporte de amenazas

ICOD: 1 de diciembre de 2009

DIA-08 • 0911-012

Vidrios metálicos: estado y perspectivas de las aplicaciones aeroespaciales

Vidrios metálicos: estado y perspectivas de las aeroespaciales aplicaciones

Preparado por:

I (b) (3): 10 use 424

Defence Intelligence Agency

Autor:

I (b) (6)

ADVERTENCIA DE COPYRIGHT: No se autoriza la divulgación adicional de las fotografías de esta publicación.

Este producto es uno de una serie de informes de tecnología avanzada producidos en el año fiscal 2009 bajo la Agencia de Inteligencia de Defensa, I (b) (3): 10 utilizan el 424 Programa de Aplicaciones de Sistemas de Armas Aeroespaciales Avanzadas (AAWSA) de V. Los comentarios o preguntas relacionados con este documento deben dirigirse a {b (3): 10 use 424; (b) (6) , AAWSA Program Manager 1 Defense Intelligence Agency, (b) (3): 10 use 424 g 6000, Washington, DC 20340-5100.

ii  
SIN CLASIFICAR /; 'F8R: 8FFI & I / 1k Wlii 8PI lalt

contenido	
Resumen de v	
Gafas metálicas	1
Estructura.	1
Procesando • ..	.....
2 aleaciones para formación de vidrio Fundición y molduras...4 Unirse. Espumas s Películas delgadas y recubrimientos Comportamiento mecánico cerca de la temperatura ambiente. ••.	
Rigidez: deformación elástica	
6 Resistencia y ductilidad: Deformación plástica	6
Dureza a la fractura	.....
8.Fatiga	.....
9 Resistencia al desgaste	.....
10 Corrosión y agrietamiento por tensión-corrosión	10
Comportamiento mecánico a temperatura elevada ••. •. •• ... ••. •. ....	.....
11 Otras Propiedades: Magnéticas, Eléctricas, Ópticas, Térmicas y Acústicas	..... 12
Composites de Matriz de Vidrio Metálico ••. ....	..... •. .... ••. •. • .. •. • ... ••. •. ••. •.
13 Procesamiento y estructura de materiales compuestos •	
Composites Ex Situ... ••• ••••	14 In Situ Composites. ....
.....	..... .. •• ... ..
••. ....	..... 111 .....
14 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos	..... .. • .... •. • .. •• ..... •• ..... •. ....
.....	..... 15
Resistencia y ductilidad: deformación plástica	.....
.....	..... 16
Fractura y fatiga	.....
.....	.....
•• 11 •• 16	
Aplicaciones aeroespaciales de vidrios metálicos	.....
.....	..... ..
.....	..... 16 Aplicaciones estructurales
.....	..... 11 16
Otras aplicaciones	..... 19

SIN CLASIFICADO // P8FI 8PPII1Jils W & li & JI k? J

Retos actuales y perspectivas para el futuro 20

Diseño de aleaciones Propiedades termofísicas y procesamiento termoplástico 20

Composites y la búsqueda de ductilidad ..... ..  
..... • 21

Resumen y recomendaciones ..... .. 22

## Figuras

1. Estructura amorfa versus cristalina. • ..... .. •
- 1 2. Tasa de enfriamiento crítica. .... . • ..... .. •
- ..... • ..... .. • ..... 2 3. Ejemplos de procesamiento de vidrios metálicos 4
4. Bandas de corte ..... ..  
..... 8 5. Límite de fatiga del metal- Compuestos de matriz de vidrio.  
..... • ..... 10 6. Mapa de deformación para gafas metálicas ..  
..... .. • .. • 11
7. Cuña de vidrio metálico fundido 13
8. Microestructura del compuesto de matriz de vidrio metálico n Situ 15
9. Cuadros de propiedades de los materiales 18

## Tablas

1. Al vidrio formador a granel seleccionado loys 3
2. Comparación de las fortalezas de las aleaciones de aluminio amorfas y cristalinas  
..... 7

SIN CLASIFICAR // F8R 8FFI'il'k WGLi 8tkY

Vidrios metálicos: estado y perspectivas para aplicaciones aeroespaciales

Resumen

Los vidrios metálicos combinan algunas de las propiedades mecánicas ventajosas de los metales (resistencia, rigidez y, en algunos casos, tenacidad) con la flexibilidad de procesamiento generalmente asociada con potymers termoplásticos. La ausencia de defectos cristalinos permite que los vidrios metálicos sean mucho más resistentes que las aleaciones convencionales, pero también significa que tienen una ductilidad a la tracción casi nula y una resistencia a la fatiga deficiente. En aplicaciones estructurales, por lo tanto, es más probable que los vidrios metálicos sean útiles en forma de compuestos que consisten dúctiles

en dendritas cristalinas en una matriz de vidrio metálico. Estos compuestos dendríticos sacrifican algo de resistencia, pero pueden tener una tenacidad a la fractura excepcionalmente alta, así como una buena resistencia a la fatiga, y podrían reemplazar los aceros de alta resistencia en ciertos componentes estructurales de carga limitada en vehículos aeroespaciales donde el espacio es limitado.

Debido a que son vidrios verdaderos, la formación de termoplásticos cerca de la temperatura de transición vítrea proporciona a los vidrios metálicos una tremenda flexibilidad en el procesamiento. Por

ejemplo, los componentes de vidrio metálico se pueden formar en un solo paso (por ejemplo, mediante moldeo por inyección) en geometrías complejas que serían difíciles o imposibles de producir con aleaciones convencionales. Además, las espumas de vidrio metálico se pueden fabricar con relativa facilidad, lo que aumenta la posibilidad de fabricar espumas estructurales con alta resistencia y rigidez. Finalmente, debido a que carecen de una estructura de grano cristalina, los vidrios metálicos se pueden usar para formar características a nanoescala con alta fidelidad. Esto puede hacer que los vidrios metálicos sean útiles en una variedad de aplicaciones de sistemas microelectromecánicos (MEMS).

Sin embargo, los vidrios metálicos también tienen limitaciones importantes para las aplicaciones aeroespaciales. La principal de ellas es la falta de buenas aleaciones formadoras de vidrio; En particular, no hay buenas aleaciones que formen vidrio ricas en aluminio, las aleaciones conocidas a base de titanio son relativamente densas (debido a las altas concentraciones de elementos de aleación) o contienen berilio, y las aleaciones conocidas a base de magnesio y hierro son todas bastante quebradizo, con baja tenacidad

a la fractura. Aunque los materiales compuestos de matriz de vidrio metálico pueden tener propiedades sobresalientes (particularmente resistencia y tenacidad a la fractura), el número de buenos sistemas compuestos conocidos en la actualidad también es bastante limitado.

Por lo tanto, para que los vidrios metálicos (y sus compuestos) sean de amplia utilidad en aplicaciones estructurales aeroespaciales, se requiere avanzar en las siguientes áreas:

Desarrollo de nuevas aleaciones ligeras y sistemas compuestos, preferiblemente mediante enfoques computacionales y / o combinatorios en lugar de prueba y error.

- Comprensión del comportamiento mecánico, especialmente:

DESCLASIFICADO; / PIHI II PPill / zk Yilil tnnn

El efecto de la composición y estructura de la aleación sobre la deformación del plástico.

Diseño microestructural de composites para óptima tenacidad.

- Desarrollo de técnicas de procesamiento, incluido el procesamiento termofísico de características complejas y / o nanoescalares, así como la producción de espumas de vidrio metálico.

Es muy probable que el trabajo continuo durante los próximos 20-50 años resulte en avances significativos en todas estas áreas, y que los vidrios metálicos y los compuestos de matriz de vidrio tengan una creciente aceptación como materiales estructurales.

Sin embargo, si logran o no un uso generalizado en aplicaciones aeroespaciales, depende fundamentalmente del desarrollo de nuevas aleaciones ligeras.

SIN CLASIFICAR /; 'FQR: 8FFitila': k W & i & fil !! '!

Vidrios metálicos

## ESTRUCTURA

La estructura a escala atómica de la mayoría de los metales y aleaciones es cristalina; es decir, los átomos están dispuestos de manera muy ordenada en una red que es periódica en tres dimensiones, como se muestra en la Figura 1 (a). En contraste con esta estructura cristalina, los vidrios metálicos carecen del orden de largo alcance de una red y por lo tanto, se dice que son amorfos, como se muestra en la Figura 1 (b). Aunque la palabra "amorfo"

implica una falta total de orden estructural, de hecho, la estructura atómica de los vidrios metálicos no es verdaderamente aleatoria.

Las restricciones en el empaquetamiento atómico proporcionan un fuerte rango de corto alcance; por ejemplo, en promedio, los átomos tienen un número particular de vecinos atómicos más cercanos a una distancia bien definida. Pero este orden de corto alcance persiste sólo a distancias de unos pocos

átomos; no hay un orden de largo alcance como en una aleación cristalina. En muchos sentidos, la

estructura a escala atómica de los vidrios metálicos se parece más a la estructura altamente desordenada de un líquido que a la estructura de una aleación cristalina.

(b)

Cristalino      amorfo (vidrio)

Figura 1: Estructura amorfa versus cristalina. Estructura esquemática a escala atómica de metales cristalinos

(a) y amorfos (b). En una estructura cristalina, el orden persiste a largas distancias (muchas

dimensiones atómicas). En un vidrio, hay un orden de corto alcance pero no un orden de largo alcance.

Un corolario de esta diferencia en la estructura es que la naturaleza de los defectos estructurales es bastante diferente entre cristalinos y aleaciones amorfas. Las aleaciones cristalinas, por ejemplo, tienen defectos lineales extendidos en la estructura cristalina, llamados dislocaciones, que son (en gran parte) responsables de determinar el comportamiento mecánico. La falta de orden cristalino excluye la existencia de dislocaciones en vidrios metálicos, pero otros Pueden estar presentes tipos de defectos que pueden influir en las propiedades y el comportamiento.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, la estructura amorfa de los vidrios metálicos tiene dos implicaciones principales. En primer lugar, las propiedades mecánicas de las aleaciones amorfas son significativamente diferentes de las de sus homólogos cristalinos; algunos de estas diferencias son ventajosas, pero otras no. En segundo lugar, porque los vidrios metálicos son

UNCLASSIFIED // .509 0551<sup>a</sup>1° ""SE CD" V

vidrios en el verdadero sentido de la palabra, en lugar de derretirse abruptamente (como lo hacen los metales cristalinos), se ablandan y fluyen en un rango de temperaturas de una



manera similar a la común (óxido) vasos. Esto crea oportunidades de enorme flexibilidad en el procesamiento de vidrios metálicos.

## PROCESAMIENTO

formadoras de aleaciones de vidrio

La clave para fabricar un vidrio metálico es retener la estructura desordenada de la escala atómica similar a un líquido durante el enfriamiento de la masa fundida. Todos los materiales tienen tendencia a cristalizar al enfriarse porque el estado cristalino es la estructura más estable a cualquier temperatura por debajo del punto de fusión. Pero la cristalización lleva tiempo, por lo que si el enfriamiento es lo suficientemente rápido, es posible evitar la cristalización y formar una estructura amorfa a la temperatura de transición vítrea (Figura 2 (a)). La formación y cristalización de vidrio son, por tanto, procesos competitivos; cuál ocurrirá depende del material y las condiciones de procesamiento.

...., "Convensional" 'vidrio metalico

Figura 2. Tasa crítica de enfriamiento. (a) Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la formación del vidrio: si la velocidad de enfriamiento es lenta (ruta 1), la masa fundida cristaliza antes de pasar por la transición vítrea. Si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente rápida (ruta 2), entonces la masa fundida puede formar un vidrio. La tasa de enfriamiento crítica (ruta 3) es la tasa más lenta a la que la masa fundida se puede enfriar y aún así formar un vidrio. (b) ¡Crítica! Velocidades de enfriamiento para diversas aleaciones metálicas: el eje horizontal es la temperatura de transición vítrea normalizada a la temperatura de fusión (liquidus). 1

Para algunos materiales, como la sílice (dióxido de silicio) y la mayoría de los polímeros termoplásticos, el proceso de cristalización es lento porque las estructuras cristalinas son complejas y las unidades estructurales básicas (por ejemplo, segmentos de cadenas de polímeros) tardan en reorganizarse en una forma cristalina. . Por lo tanto, estos materiales se pueden producir en forma vítrea incluso a velocidades de enfriamiento muy bajas; de hecho, puede resultar difícil cristalizarlos por completo. Los metales y las aleaciones son otro asunto porque las estructuras cristalinas son relativamente simples y las unidades estructurales básicas son átomos individuales, que son muy móviles. Los cristales metálicos se nuclean y crecen rápidamente, lo que dificulta la producción de un vidrio metálico.

2

SIN CLASIFICAR / I / F8fl 8FPI @ I & ItL !! T! LI! 8 ¡Hola!

Una forma de cuantificar la capacidad de una aleación metálica para producirse en forma vítrea es a través de la crítica. Tasa de enfriamiento: la tasa más lenta a la que un líquido metálico puede enfriarse y aún producir una estructura completamente amorfa, como se muestra en la Figura 2 (a). ¡La

crítica! La velocidad de enfriamiento para una variedad de aleaciones metálicas formadoras de vidrio se muestra en la Figura 2 (b). Los primeros vidrios metálicos (descubiertos en las décadas de 1960 y 1970) eran aleaciones binarias con crítica! tasas de enfriamiento típicamente en el rango de  $10^4$  a  $10^7$  K / s. Alcanzar velocidades de enfriamiento tan altas requiere técnicas especializadas (como el hilado en fusión) y limita el espesor máximo del vidrio metálico a  $<100$   $\mu\text{m}$  debido a la necesidad de extraer rápidamente calor de la masa fundida. Como resultado, estos primeros vidrios metálicos solo se podían producir en una gama limitada de formas, incluidas cintas, láminas, alambres y polvos.

Los extensos esfuerzos de investigación en el diseño de aleaciones durante las últimas dos décadas han dado como resultado el desarrollo de aleaciones multicomponente con críticas mucho más bajas. velocidades de enfriamiento ( $0,1$  K / s o incluso más bajas). Esto ha permitido la producción de probetas de vidrio metálico en tamaños más grandes, en algunos casos con un espesor de sección superior a 1 cm. La práctica común en el campo es referirse a cualquier aleación capaz de tener una sección de al menos 1 mm de espesor como

moldearse vidrio metálico "bulk11". Estas aleaciones pueden fundirse o moldearse en formas adecuadas para aplicaciones estructurales.

En la actualidad, es No es posible predecir a priori la capacidad de formación de vidrio de una aleación de composición arbitraria. Se han propuesto una variedad de reglas empíricas para seleccionar elementos y composiciones de aleación, y se han demostrado técnicas para la búsqueda eficiente del espacio de composición. Pero la identificación de aleaciones con La buena formación de vidrio

capacidad desigue siendo principalmente una cuestión de prueba y error. Como resultado, el número de aleaciones realmente sobresalientes para la formación de vidrio (vagamente definido como que se puede fundir como vidrio con un espesor de al menos 1 cm) es bastante limitada (ver Tabla 1). Tabla 1.

Aleaciones seleccionadas para formación de vidrio a granel. Se informó que las aleaciones seleccionadas tienen una excelente capacidad de formación de vidrio, cuantificada aquí como el espesor máximo de una pieza fundida completamente amorfa. 2 3 4 s 6 7 s

Composición de espesor máximo (mm)

Mg6sCU1sAgsPdsGd10	10	2	
Zr4l.2Ti13.aCu12.sNi10Be22.s	50	3	
Pd40Cu30Ni10Pio	72	4	
Cu47Zr4sAg4Al4	10	5	
pts1.sCU14.7Nis.3P22.s	16	6	
Ti4oZn.sNi 3Cu12Be20	14	7	
fe4sCr1sM014Er2C1sB6	12	8	

Movimiento del laboratorio Para la práctica industrial, es importante señalar que otros factores además de la composición de la aleación pueden afectar la capacidad de formación de vidrio. En particular, algunas aleaciones son sensibles a la presencia de impurezas; por ejemplo, la capacidad de formación de vidrio de algunas aleaciones que contienen circonio se reduce drásticamente por la presencia de oxígeno.

Las condiciones de procesamiento también influyen en la capacidad de hacer un vaso; estos pueden incluir el material y el acabado de la superficie del molde y la temperatura del líquido antes de la colada. finalmente, la capacidad de formación de vidrio puede ser bastante sensible a pequeñas variaciones en la composición<sup>1</sup> que pueden ser difíciles de controlar en la práctica industrial.

3

SIN CLASIFICAR // PARA Qf flilAl: W81 8Ht \ '

### Fundición y moldeo

Como otras aleaciones, los vidrios metálicos se pueden fundir en geometrías en forma de red o casi de forma neta. La fundición a presión en un molde permanente (de metal), ya que proporciona la transferencia de calor rápida necesaria para cumplir con el requisito de enfriamiento relativamente rápido, es la técnica de fundición más común. En los casos de mástil, la fundición se realiza al vacío o en atmósfera inerte para previenen la formación de partículas de óxido que favorecen la cristalización.

Sin embargo, la fundición convencional no aprovecha la flexibilidad que ofrece la naturaleza vítrea de estas aleaciones. Si un vidrio metálico se calienta a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea, se convierte en un líquido superenfriado. En este estado, la viscosidad disminuye con el aumento de temperatura en un amplio rango, lo que permite

controlar la viscosidad mediante el control de la temperatura. <sup>1</sup> Esta capacidad para controlar la viscosidad permite que muchas de las técnicas de procesamiento comúnmente utilizadas en el moldeo de polímeros termoplásticos se apliquen a vidrios metálicos (Figura 3).

figura 3. Ejemplos de procesamiento de vidrios metálicos. (a) Microspring producido por litografía y (b) botella de paredes delgadas producida por moldeo por soplado. los magos son cortesía del profesor Jan Schroers (Universidad de Yale).

Hay dos limitaciones importantes en el procesamiento de vidrios metálicos en la región del líquido sobreenfriado. En primer lugar, los líquidos superenfriados son metaestables y tienen tendencia a cristalizar, por lo que existe una ventana de tiempo limitada (típicamente en minutos) en la que se debe completar el procesamiento si se quiere mantener la estructura vítrea.

En segundo lugar, la viscosidad de muchas aleaciones vítreas cerca de la temperatura de transición vítrea es demasiado alta para un procesamiento conveniente. La viscosidad se puede reducir aumentando la temperatura de procesamiento, pero las temperaturas más altas promueven la cristalización.

<sup>1</sup> Un metal cristalino, por el contrario, se derrite abruptamente, pasando de un sólido rígido a un fluido de baja viscosidad muy rápidamente.

y así reducir la ventana de tiempo disponible para el moldeo. En la práctica, por lo tanto, un moldeo exitoso requiere un control cuidadoso de las condiciones de procesamiento.

## Unión

Las aplicaciones estructurales requieren inevitablemente la unión de componentes, por ejemplo, mediante sujetadores mecánicos o adhesivos o mediante soldadura, soldadura fuerte o soldadura fuerte. El uso de sujetadores y adhesivos es muy similar a los vidrios

metálicos que para cualquier otro metal. Técnicas como soldar, soldar y soldar son potencialmente problemáticas porque implican calentar la aleación vítrea, corriendo el riesgo de cristalización (lo que podría hacer que la unión sea más frágil). En la soldadura, por ejemplo, el metal que se unirá se derrite y luego se vuelve a solidificar al enfriar. En el caso de un vidrio metálico, se debe tener cuidado para asegurar que la velocidad de enfriamiento sea lo suficientemente rápida para evitar la cristalización. También existe el riesgo de que cristalice el material vítreo en la zona afectada por el calor (cerca pero no en la región fundida). Se han realizado pruebas de laboratorio de una variedad de técnicas de soldadura en varias aleaciones formadoras de vidrio con resultados mixtos, y está claro que queda mucho por hacer en esta área.

### Espumas

Un desarrollo reciente particularmente prometedor es la capacidad de producir espumas de vidrio metálico. Aquí, la viscosidad relativamente alta de las aleaciones formadoras de vidrio es una ventaja en la producción de una estructura de espuma estable que puede solidificarse, dejando una espuma de alta porosidad con ligamentos de vidrio metálicos.<sup>9</sup> Estas espumas tienen una alta resistencia específica (es decir, una resistencia normalizada a densidad) y rigidez específica y podría tener una excelente tolerancia al daño, aunque esto no ha sido demostrado.

### Películas delgadas y recubrimientos

La discusión anterior se centra en el procesamiento de vidrios metálicos independientes, con énfasis en aplicaciones estructurales. Sin embargo, también es posible producir aleaciones amorfas como películas delgadas o recubrimientos usando técnicas tales como deposición física de vapor o electrodeposición. Aunque los espesores de material que se pueden producir de esta manera son limitados, son útiles para hacer revestimientos de aleaciones amorfas (para resistencia al desgaste y a la corrosión) o para películas delgadas para aplicaciones de sistemas microelectromecánicos o magnéticos (MEMS). Una clara ventaja de las técnicas de película delgada es que debido a que las velocidades de enfriamiento efectivas durante la deposición de vapor son extremadamente altas, se puede producir una gama mucho más amplia de aleaciones en forma amorfa de lo que es posible con la fundición. Esto permite adaptar la composición de la aleación para optimizar las propiedades funcionales, con menos preocupación por la capacidad de formación de vidrio.

### Comportamiento mecánico cerca de la temperatura ambiente

Cuando un material se somete a una tensión, puede experimentar deformaciones tanto elásticas como plásticas. La deformación elástica ocurre con tensiones más bajas y es recuperable cuando se elimina la tensión aplicada. El límite de deformación elástica está

definido por el límite elástico, el punto en el que comienza la deformación plástica (no recuperable). Gran parte del interés actual por los vidrios metálicos surge porque sus tensiones de fluencia (es decir, sus resistencias) pueden ser mucho mayores que las de las aleaciones cristalinas de composición similar; esta diferencia es un resultado directo de la estructura novedosa a escala atómica de los vidrios metálicos.

Las características de fractura y fatiga de los vidrios metálicos también son diferentes de las aleaciones convencionales. En este apartado revisamos el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos, con especial atención a las propiedades de interés para las aplicaciones aeroespaciales. Consideramos las propiedades reales en detalle en la siguiente sección sobre aplicaciones, donde comparamos las propiedades de los vidrios metálicos con las de otros materiales estructurales avanzados.

**Rigidez: deformación elástica** La rigidez es la resistencia de un material a la deformación elástica y se cuantifica mediante el módulo elástico (para cargas de tracción o compresión) o el módulo de corte (para cargas de corte). Los vidrios metálicos tienden a ser algo (20-30 por ciento) menos rígidos que las aleaciones cristalinas de composición similar. El módulo más bajo es una consecuencia de la estructura amorfa, en la que los átomos están (en promedio) ligeramente más separados que en una aleación cristalina, lo que permite ciertas relajaciones atómicas que no son posibles en un cristal. El módulo más bajo de las aleaciones amorfas es claramente una preocupación en aplicaciones donde la rigidez es un criterio principal, pero presenta algunas ventajas. Por ejemplo, algunas aplicaciones (resortes, por ejemplo) requieren la capacidad de almacenar energía de deformación elástica (resiliencia), y aquí los vidrios metálicos funcionan bastante bien. La resiliencia también es una figura clave de mérito para el ensamblaje a presión de materiales sin sujetadores. Sin embargo, en general, para aplicaciones estructurales, la baja rigidez de los vidrios metálicos es una desventaja.

**Resistencia y ductilidad: deformación plástica ;**

La resistencia teórica de los metales cristalinos perfectos y sin defectos es severa! órdenes de magnitud mayores que las fuerzas medidas en experimentos de laboratorio típicos. La diferencia existe porque los cristales metálicos tienen inevitablemente defectos cristalinos (dislocaciones) que pueden moverse con tensiones relativamente bajas y causar deformaciones plásticas (no recuperables). Debido a que las dislocaciones no pueden existir en una estructura amorfa, en principio, la fuerza de las aleaciones amorfas debería acercarse a los límites teóricos basados en la fuerza inherente de los enlaces atómicos. Como se muestra en la Tabla 2, la resistencia de los vidrios metálicos a base de aluminio

puede ser dos o tres veces mayor que la de las aleaciones de aluminio convencionales (cristalinas) de alta resistencia. De manera similar, se observan resistencias elevadas para otras aleaciones amorfas; por ejemplo, las mejores aleaciones a base de hierro tienen una resistencia de aproximadamente 4 GPa, una vez más, dos o tres veces mayor que las de los aceros convencionales de alta resistencia.<sup>10</sup> Estas altas resistencias crean un gran interés en las posibles aplicaciones estructurales de los vidrios metálicos.

Tabla 2. Comparación de resistencias de aleaciones de aluminio amorfas y cristalinas. En comparación con la resistencia máxima teórica (considerada  $\mu / 30$ , donde  $\mu$  es el módulo de corte del aluminio puro).

Estrés de rendimiento (MPa) O / o de teórico

Fuerza

Resistencia teórica (cristal libre de defectos) Aleación de aluminio de alta resistencia típica (Serie 7xxx) <sup>11</sup> Mejor aleación de aluminio cristalino <sup>12</sup> Vidrio metálico a base de aluminio <sup>13</sup>

Desafortunadamente, la falta de dislocaciones en las aleaciones amorfas, es también su talón de Aquiles. En las aleaciones cristalinas, las dislocaciones se mueven y se multiplican en respuesta a las tensiones aplicadas, lo que resulta en enredos de dislocación que aumentan la resistencia a una mayor dislocación.

movimiento. Este proceso, llamado endurecimiento por deformación, es de crucial importancia porque hace que la deformación plástica sea estable. Si una región de un material cristalino cede y comienza a deformarse plásticamente, la deformación de la región deformante se endurece<sup>1</sup> y, por lo tanto, otra región se deformará en su lugar. El resultado es que la deformación plástica no se concentra sino que se propaga a través de un gran volumen de material. Los vidrios metálicos, sin dislocaciones, no

no se endurece por deformación y, de hecho, se ablanda por deformación en respuesta a la deformación plástica. Esto significa que tan pronto como alguna región cede, cualquier deformación adicional ocurrirá en la misma región. Este proceso, conocido como localización de corte, conduce a la formación de bandas de corte (Figura 4). En cualquier geometría de carga en la que el vidrio metálico experimenta una carga de tracción significativa, la fractura se produce en una sola banda de cizallamiento dominante con ductilidad a la tracción esencialmente cero.<sup>2</sup> Por lo tanto, los vidrios metálicos se fracturan de manera abrupta, aparentemente frágil en la escala macroscópica (aunque puede haber una plasticidad a escala microscópica}. Esta falta de ductilidad es una preocupación obvia

para los diseñadores interesados en aplicaciones estructurales. Además, limita la capacidad de fabricar vidrios metálicos en diferentes formas por procesamiento de deformación (por laminación o forja, por ejemplo) después de la fundición.

2 Esto supone que no hay ninguna restricción geométrica que evite la fractura. Algunas geometrías (como la flexión simple) pueden involucrar cargas de tracción, pero aún puede haber una deformación plástica significativa porque las restricciones geométricas inhiben la propagación de las bandas de corte a través de la muestra.

#### Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura es una medida de la resistencia de un material al crecimiento de grietas, ¡un factor crítico! propiedad para materiales estructurales sometidos a carga de tracción. En metales muy tenaces, la tenacidad suele deberse a la deformación plástica que se produce cerca de la punta de la grieta que avanza; la deformación plástica requiere energía, y la necesidad de proporcionar esta energía se traduce en resistencia al crecimiento de grietas. 3 A pesar de su falta de ductilidad a la tracción, al menos algunos vidrios metálicos no son frágiles en el mismo sentido que las cerámicas, por ejemplo, porque pueden experimentar una deformación plástica significativa alrededor de la punta de la grieta durante la fractura. Por ejemplo, la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) de los vidrios metálicos a base de circonio es aproximadamente  $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , algo más baja que la  $55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  típica de las aleaciones de circonio cristalino<sup>16</sup> pero mucho mayor que la tenacidad a la fractura de las cerámicas (típicamente  $1\text{-}5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ). El hecho de que los vidrios metálicos sean razonablemente resistentes a pesar de su falta de ductilidad a la tracción sugiere que las aplicaciones estructurales no están descartadas.

Sin embargo, algunos vidrios metálicos parecen ser intrínsecamente frágiles porque se fracturan con sólo una deformación plástica limitada cerca de la parte superior de la grieta y, por tanto, tienen valores muy bajos de tenacidad a la fractura. Por esta razón, algunas aleaciones que de otro modo serían muy deseables, como los vidrios metálicos a base de hierro (por su alta resistencia y bajo costo) y los vidrios a base de magnesio (por su baja densidad), entran en esta categoría. Los orígenes físicos de la diferencia entre vidrios metálicos intrínsecamente frágiles y aquellos capaces de deformación plástica limitada (y por lo tanto cierta dureza) no se comprenden bien.

3 En otros materiales, especialmente en compuestos de matriz polimérica<sup>1</sup>, otros mecanismos de endurecimiento pueden ser más importantes.

Incluso algunos vidrios metálicos con una dureza razonable pueden debilitarse por la exposición a temperaturas elevadas. Esto puede ocurrir en la zona afectada por el calor durante la soldadura (como se discutió anteriormente), o puede ser un subproducto del procesamiento en el régimen líquido sobreenfriado (como en el moldeo por inyección, por



ejemplo). Las causas de la fragilidad tampoco se comprenden bien y no se conoce una forma de revertir la fragilidad una vez que ocurre.

### Fatiga

La fatiga es un proceso mediante el cual los materiales pueden experimentar un crecimiento incremental de grietas debido a la carga cíclica, incluso en tensiones muy por debajo del límite de fluencia. Si no disminuye, las grietas por fatiga pueden crecer hasta un punto crítico. Longitud a la que se produce una fractura catastrófica abrupta. Hasta Se estima que el 90 por ciento de las fallas de los componentes estructurales en servicio se deben a la fatiga<sup>1</sup>, lo que hace que la resistencia a la fatiga sea de importancia obvia para los diseñadores.

La resistencia a la fatiga de los vidrios metálicos no es muy buena. Una medida común de resistencia a la fatiga es el límite de fatiga: la amplitud (rango) de tensión por debajo del cual no se producirá ninguna falla por fatiga, independientemente del número de ciclos de carga que experimente el material. El límite de fatiga para las aleaciones cristalinas de alta resistencia es típicamente alrededor del 40 por ciento de la resistencia a la tracción, pero para los vidrios metálicos, es solo alrededor del 5 por ciento de la resistencia a la tracción (Figura 5). La razón de esta diferencia tiene que ver con la estructura del material, en una aleación cristalina existen características microestructurales (como límites de grano y partículas precipitadas) que pueden inhibir el crecimiento de grietas por fatiga, en vidrios metálicos la microestructura es completamente sin rasgos distintivos, y no hay nada que evite que las grietas por fatiga crezcan una vez que se han iniciado.

¡La poca resistencia a la fatiga de los vidrios metálicos es crítica! limitación para aplicaciones estructurales en la industria aeroespacial porque implica la necesidad de sobrediseñar componentes para mantener las tensiones muy por debajo del límite elástico. Por lo tanto, se pierde gran parte de la ventaja de tener un material de alta resistencia en primer lugar. El deseo de mejorar los vidrios metálicos ' El rendimiento a la fatiga ha llevado al desarrollo de compuestos de matriz de vidrio metálico con propiedades sobresalientes, como se analiza a continuación.

104 105 IOó

Número de ciclos hasta fallar

Figura 5. Límite de fatiga de vidrios metálicos y compuestos de matriz de vidrio metálico. Datos de vida de fatiga para vidrio metálico monofásico a base de circonio (rojo) y un vidrio metálico dendrítico compuesto matriz (azul). Los datos representativos del acero (300-M) de resistencia a la tracción similar se muestran a modo de comparación. 17 18 19

Resistencia al desgaste

Debido a su alto límite elástico, los vidrios metálicos también tienen una dureza muy alta. Esto, a su vez, implica que pueden tener un buen comportamiento tribológico, lo que sería de especial interés cuando se combinara con la buena resistencia a la corrosión de algunas aleaciones (ver más abajo), abriendo aplicaciones potenciales como recubrimientos sobre rodamientos secos para aplicaciones espaciales. Sin embargo, la tendencia de los vidrios metálicos a formar bandas de cizallamiento y (en algunos casos) cristalizar parcialmente debido a la deformación significa que su resistencia al desgaste tal vez no sea tan buena como sugeriría su alta dureza. No obstante, la resistencia al desgaste de los vidrios metálicos puede ser todavía bastante buena y, de hecho, uno de los principales mercados actuales de las aleaciones amorfas es el de los recubrimientos resistentes al desgaste y a la corrosión para herramientas como brocas.

#### Corrosión y agrietamiento por tensión-corrosión

Con frecuencia se afirma que los vidrios metálicos tienen una excelente resistencia a la corrosión, pero esto no siempre es cierto. La falta de límites de grano y partículas de segunda fase hace que algunos vidrios metálicos sean extremadamente resistentes a la corrosión, pero esto no es cierto para todas las aleaciones (algunas de las cuales se oxidan rápidamente en el aire). En términos generales, la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos a base de níquel y hierro es mejor que la de las aleaciones a base de circonio, titanio y cobre (particularmente en ambientes que contienen iones cloruro). Algunas aleaciones son susceptibles a la corrosión localizada por picadura, probablemente facilitada por la presencia de inclusiones cristalinas.

10

El tema del agrietamiento por corrosión bajo tensión de los vidrios metálicos, a pesar de su importancia obvia para las aplicaciones estructurales, ha recibido escasa atención en la literatura. El poco trabajo que se ha realizado se ha centrado en los vidrios a base de circonio, con la observación de que estas aleaciones son muy susceptibles al agrietamiento por corrosión bajo tensión en entornos acuosos que contienen iones de cloruro, probablemente debido al hecho de que no forman capas superficiales protectoras de óxido.

.22

#### Comportamiento mecánico a temperatura elevada

La discusión anterior se refiere al comportamiento mecánico a temperaturas muy por debajo de la temperatura de transición vítrea. A temperaturas elevadas, la resistencia cae y la deformación plástica pasa a un modo homogéneo, ocurriendo en toda la muestra en lugar de localizarse en bandas de cizallamiento (Figura 6). Por encima de la temperatura de transición vítrea, la aleación se convierte en un fluido, con una viscosidad que cae exponencialmente al aumentar la temperatura. Debido a que la resistencia del material es baja, las temperaturas por encima o por debajo de la transición vítrea pueden ser útiles para el procesamiento, como se discutió anteriormente. Sin embargo, la disminución de la resistencia y la tendencia a la cristalización a temperaturas elevadas impiden el uso de vidrios metálicos en aplicaciones estructurales a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea.

Figura 6. Mapa de deformaciones para vidrios metálicos. En función de la temperatura (normalizada a la temperatura de traslación del vidrio) y del esfuerzo cortante aplicado  $T$  (normalizado al módulo de cortante,  $\mu$ ). A tensiones elevadas, la deformación plástica se produce de forma no homogénea y se localiza en bandas de cizallamiento. A altas temperaturas, la deformación plástica se vuelve homogénea. Las líneas discontinuas representan diferentes tasas de deformación. Las tensiones absolutas dadas son representativas del bien estudiado vidrio metálico a granel  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ , pero se espera que las características generales del mapa se apliquen a todos los vidrios metálicos.<sup>73</sup>

Otras propiedades: magnéticas, eléctricas, ópticas, térmicas y acústicas

Aunque la mayor parte del interés actual por los vidrios metálicos se centra en sus propiedades mecánicas, conviene considerar otras propiedades de utilidad potencial. De estos, destacan las propiedades magnéticas de los vidrios metálicos ferromagnéticos.<sup>24</sup> Existe una variedad de aleaciones ferromagnéticas para la formación de vidrio, principalmente basadas en metales de transición (hierro, níquel y cobalto). La presencia de elementos de aleación (necesarios para hacer que el material formación de vidrio) significa que la magnetización por saturación de los vidrios metálicos no es tan grande como la de los elementos puros. Sin embargo, algunas aleaciones amorfas tienen una coercitividad muy baja (una medida de cuán fuerte debe ser un campo magnético para cambiar la dirección de magnetización del material) debido a la falta de defectos cristalinos (como límites de grano) y anisotropía magnetocristalina. Además, la resistividad eléctrica relativamente alta de las aleaciones amorfas (ver más abajo) minimiza las pérdidas por corrientes parásitas causadas por la magnetización / desmagnetización de alta frecuencia. Algunas aleaciones amorfas también tienen fuertes efectos magnetoelásticos (acoplamiento entre propiedades magnéticas como susceptibilidad o magnetización y deformación elástica). Futuro actual y potencial  
Las aplicaciones de estas propiedades magnéticas se discuten a continuación.