



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS TÉRMICO Y ESTRUCTURAL DE LA
ALEACIÓN BINARIA Ni_{58.5} – Nb_{41.5}**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A:

ALEJANDRA ALQUICIRA REYES

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas



Ciudad Universitaria, CD. MX. 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: Balbina Ojeda Ramírez
VOCAL: Profesor: Víctor Antonio Aranda Villada
SECRETARIO: Profesor: Ignacio Alejandro Figueroa Vargas
PRIMER SUPLENTE: Profesor: Diego Enrique González González
SEGUNDO SUPLENTE: Profesor Clara Saraid Flores Rosas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA
Instituto de Investigación en Materiales, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Firma

SUPERVISORA TÉCNICA:

M. en C. Laura Esmeralda Mendoza Ramos

Firma

SUSTENTANTE:

Alejandra Alquicira Reyes

Firma

RESUMEN

Los vidrios metálicos se definen como aleaciones que poseen una estructura atómica desordenada y de corto alcance. La manera en que se puede generar una estructura vítrea en estos materiales es a través del enfriamiento rápido del líquido. Un método de enfriamiento rápido es el del Melt Spinning en el cual se lleva a cabo enfriamiento súbito que evita que los átomos formen entre sí una red ordenada. Las propiedades del material se ven limitadas por las dimensiones, que son el resultado del método de enfriamiento rápido utilizado y estas varían de entre 20-60 μm y 0.5 mm espesor.

En este proyecto, se analizaron los vidrios metálicos de la aleación binaria Ni-Nb, ya que poseen propiedades mecánicas interesantes como alta resistencia a la corrosión, buena maquinabilidad y bajo costo de producción, estas características los hacen de mayor interés debido a que se han hecho pocos trabajos al respecto. En la aleación binaria Ni-Nb se ha reportado la presencia de fase vítrea dentro del intervalo del 30% y 60% de Nb. Por tal motivo este proyecto, se centró en el estudio de la aleación hipereutéctica **Ni_{58.5}Nb_{41.5}**. En esta tesis se llevó a cabo un análisis microestructural del lingote obtenido por fundición en horno de arco eléctrico. Se estudió el vidrio metálico obtenido por solidificación rápida, a través del método de *Melt-Spinning*, con el fin de obtener vidrios metálicos a diferentes velocidades e identificar las temperaturas T_g , $T_{x1,2}$, $T_{p1,2}$ y ΔT_x , para evaluar la estabilidad térmica de la aleación. Se identificaron y compararon las fases cristalinas presentes en el lingote y la fase vítrea de las cintas para demostrar el cambio en la estructura que se presenta en la aleación al colarse mediante el método de *Melt-Spinner*.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT "IN102319" por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto. También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, O. Novelo, A. Tejeda, A. López, C. Ramos, R. Reyes, F. García, J. Romero y F. Silvar.

Agradezco a mi alma mater, la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado todas las herramientas necesarias para mi desarrollo personal y profesional. A la Facultad de Química por haber sido mi casa durante todos estos años.

Agradezco al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas por compartir su conocimiento, tiempo y espacio, a mi asesora técnica Laura Esmeralda Mendoza Ramos por su paciencia, apoyo y conocimientos, necesarios para la consolidación de este proyecto.

Agradezco a mis sinodales por brindarme de su tiempo y apoyo.

Y finalmente agradezco a mi familia y amigos por su incondicional apoyo durante todo este tiempo y por levantarme cuando sentía que me caía.

DEDICATORIA

ÍNDICE

JURADO ASIGNADO	II
RESUMEN	III
AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIA	V
Capítulo 1: Introducción, Objetivos e Hipótesis	1
1.1 Introducción	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general.....	4
1.2.2. Objetivo particular	4
1.3. Hipótesis.....	4
Capítulo 2: Marco Teórico.....	5
2.1 Historia de los vidrios metálicos	5
2.2 Vidrios metálicos.....	5
2.3 Fases de Transición vítrea.....	7
2.4 Habilidad de Formación vítrea.....	10
2.5 Métodos de síntesis de vidrios metálicos	11
2.5.1 Melt-Spinning	12
2.5.2 Splat Quenching	13
2.5.3 Atomización de vidrios metálicos	14
2.6 Nucleación y crecimiento de fase cristalina	15
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	18
3.1 Fabricación de lingotes de la aleación $Ni_{58.5}Nb_{41.5}$	18
3.2 Fabricación de las cintas por “Melt-Spinner”	20
3.3 Análisis por DSC.....	21
3.3.1 Cintas	22
3.3.2 lingote	22
3.4 Preparación metalográfica.....	23
3.4.1 Cintas cristalizadas	23
3.4.2 Lingote de colada	23
3.5 Análisis usando Difracción de rayos X	24
Capítulo 4. Resultados y Discusión	25

4.1 Horno de arco eléctrico.....	25
4.2 Síntesis de cintas de 8 m/s y 25 m/s	27
4.3 Análisis metalográfico	28
4.3.1 Lingote de colada	28
4.3.2 Análisis metalográfico de cintas de 8 m/s y 25 m/s	34
4.4 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
4.4.1 Lingote.....	35
4.4.2 Cintas	36
4.5 Difracción de Rayos X.....	40
Capítulo 5: Conclusiones	44
Trabajo a futuro	46
Referencias	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de síntesis para cintas de vidrio metálico de la aleación Ni _{58.5} -Nb _{41.5}	21
Tabla 2 Rendimiento de los lingotes obtenidos por fusión en horno de arco eléctrico.....	25
Tabla 3 Uso final de los lingotes obtenidos de la fusión	26
Tabla 4 Criterios para determinar una buena habilidad de formación vítrea ^[6]	35
Tabla 5 Temperaturas críticas de las cintas de 8 m/s y 25 m/s	37
Tabla 6 Temperaturas características esperadas ^[6]	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 Diagrama esquemático TTT ilustrando la formación de fase vítrea. La pendiente R_c representa la velocidad de enfriamiento crítico para la formación de fase vítrea. ^[3]	0
¡Error! Marcador no definido.	
Fig. 2.2 Diagrama esquemático de la fabricación de cintas en el Melt-Spinner. ^[26]	¡Error!
¡Error! Marcador no definido.	
Fig. 2.3 Imagen obtenida por SEM de una salpicadura solidificada obtenida por el método de “Splat-Quenching” ^[26]	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 2.4 Diagrama esquemático de la atomización por gas ^[28] ...	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 2.5 Desarrollo del crecimiento de la estructura de una fundición durante su solidificación a) inicio de la nucleación, b) formación de la zona chill, c) crecimiento columnar orientado al centro del lingote, d) nucleación de la zona equiaxial. ^[30]	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 3.1 a) Nb laminado y limpio antes de pesar, b) muestras de 5 de 7 lingotes pesados en la balanza analítica	18
Fig. 3.2 a) Horno de arco eléctrico utilizado, b) plato de cobre con la materia prima en los crisoles de los costados y al centro un lingote de titanio	19
Fig. 3.3 a) Laminadora empleada para fracturar los lingotes, b) Melt-Spinner utilizado para la fabricación de cintas de vidrio metálico	20
Fig. 3.4 a) crisol de cuarzo, b) señalado en rojo, punta y orificio del crisol por el cual sale el metal fundido hacia la rueda de cobre, c) fabricación de cintas	21
Fig. 3.5 Equipo DSC modelo SDT Q-600	21
Fig. 3.6 a) cintas cristalizadas atacadas de 8m/s, b) cintas cristalizadas atacadas de 25 m/s	23
Fig. 3.7 a) lingote fracturado montado en frío, b) seccionamiento del lingote para su análisis metalográfico	24
Fig. 4.1 Lingotes obtenidos en el horno de arco eléctrico. a) lingote de 7.5g, dimensiones aproximadas: 1.4 cm de diámetro b) lingote de 10g, dimensiones aproximadas: 1.7 cm de diámetro	26
Fig. 4.2 Cintas obtenidas de a) 25m/s y b) 8m/s	27
Fig. 4.3 Metalografía a 100X en la zona superior. a) tomada del centro, se observa la zona “chill”. b) tomada cerca de la superficie, se observan granos columnares. Reactivo de ataque HF: HNO ₃ : H ₂ O = 1:4:5 ^[32]	28
Fig. 4.4 Zona equiaxial. a) metalografía tomada a 200X, zona izquierda cerca de la superficie. b) metalografía tomada a 500X, tomada en el centro de la pieza. Reactivo de ataque HF: HNO ₃ : H ₂ O = 1:4:5 ^[32]	29
Fig. 4.5 Diagrama de fases para la aleación binaria NiNb, señalando la composición de interés ^[19]	30
Fig. 4.6 Crecimiento planar y eutéctico laminar tomada en el centro del lingote. a) Tomada a 100X en el centro del lingote, b) tomada a 100X tomada cerca de la superficie, c) tomada a 500X tomada en el centro del lingote. reactivo de ataque HF: HNO ₃ : H ₂ O = 1:4:5 ^[32]	31
Fig. 4.7 Metalografía tomada en el centro del lingote a a)100X y b) 500X. Reactivo de ataque HF: HNO ₃ H ₂ O =14:5 ^[32]	¡Error! Marcador no definido.2
Fig. 4.8 Zona inferior del lingote, el crecimiento dendrítico inicio en la superficie y creció en dirección al centro del lingote. a) 100X, b) 200X y c) 500X. reactivo de ataque HF: HNO ₃ : H ₂ O = 1:4:5 ^[32]	¡Error! Marcador no definido.3
Fig. 4.9 Metalografía de cintas tomada a 200X. a) 8m/s, b) 25m/s. Reactivo de ataque HF: HNO ₃ : H ₂ O = 1:4:5 ^[32]	34

Fig. 4.10 Determinación del punto de fusión del lingote de la aleación hipereutéctica Ni _{58.5} Nb _{41.5}	36
Fig. 4.11 Análisis térmico diferencial de las cintas coladas a a) 8 m/s y b) 25 m/s.	39
Fig. 4.12 Difractograma del lingote	41
Fig. 4.13 Difractograma de las cintas coladas a a) 8 m/s y b) 25 m/s	42
Fig. 4.14 Espesor de las cintas coladas a a) 25 m/s y b) 8 m/s	42

Capítulo 1: Introducción, Objetivos e Hipótesis

1.1 Introducción

El níquel es un metal de transición, perteneciente a la familia 10 y cuyo número de elemento en la tabla periódica es 28. Tiene un peso atómico de 58.693 g/mol y un radio atómico de 149 pm. Su electronegatividad es de 1.91, su estructura cristalina es fcc, su punto de fusión es 1726 K y el níquel puro posee una dureza de 64HV(35HRB). El Níquel suele encontrarse de forma sólida en la superficie terrestre en minerales como la *Niquelina*, *garnierita*, *millerita*, *pentlandita* y *pirrotita*. Estos minerales son principalmente encontrados en países como Filipinas e Indonesia, lo cuales son los principales productores de Ni en el mundo, seguidos de países como Rusia, Australia, Canadá y China ^[1].

El Níquel, es uno de los metales más importantes a nivel industrial. Su importancia como elemento aleante es vital en aleaciones ferrosas incluidos hierros colados y aceros. En su mayoría acero inoxidable austeníticos de las series 300, aceros estructurales de baja aleación y aleaciones no ferrosas, especialmente en aleaciones base cobre ^[1]. El uso de las aleaciones base níquel tiene alta demanda en aplicaciones de resistencia a la corrosión y resistencia a altas temperaturas, así como en recubrimientos, aplicaciones magnéticas y pulvimetalurgia ^[1].

El Níquel es un componente importante en varios sistemas de baterías recargables como el Níquel-Cadmio o bien sistemas que introducen tierras raras en su sistema. Los cuales tienen gran uso en baterías de computadoras portables, celulares y otros aparatos electrónicos móviles. Otros usos del níquel se observan en la acuñación de monedas y fabricación de superaleaciones cuyos usos se ven más enfocados a la industria aeronáutica ^[1] Por último, el rol del níquel como catalizador clave en procesos químicos como la hidrogenación en aceites vegetales, producción de fertilizantes, pesticidas y fungicidas es tal vez uno de sus usos menos conocidos ^[1].

Por otro lado, el Niobio es un metal de transición perteneciente a la familia 5. Tiene un peso atómico de 92.906 g/mol y un radio atómico de 198 pm respectivamente, con una electronegatividad ligeramente menor a la del Níquel de 1.6. Su punto de fusión, en comparación con el de Níquel (1726 K) es mucho mayor, 2750 K, su estructura cristalina es bcc y es el 33° elemento más abundante en la corteza terrestre^[1-2]

Este metal es poco abundante y suele encontrarse en el mineral de *Columbita*, *niobita-tantalita* y *euxenita*. Suele utilizarse en imanes, aleaciones superconductoras, soldadura, industria nuclear, electrónica, joyería, entre otras. Debido a su parecido en propiedades con el tantalio suele utilizarse como sustituto de este, ya que el Nb es más abundante y tiene un precio menor^[2].

Mientras que, en condiciones normales, el níquel y el niobio forman una red cristalina ordenada y de largo alcance en todas direcciones, si el líquido se enfría lo suficientemente rápido, se obtendrá un sólido, cuyas características principales serán desorden atómico y una red cristalina de corto alcance^[2-3], el cual obtiene el nombre de Vidrio Metálico.

Las propiedades termodinámicas y cinéticas son clave para el entendimiento y obtención de un vidrio metálico. Estas propiedades pueden estudiarse teóricamente mediante el monitoreo de la viscosidad, la cual incrementa con la disminución de temperatura hasta un rango de valores normalmente asociados con el estado sólido^[2-3].

La aplicación en la industria de los vidrios metálicos se basa en obtener vidrios metálicos de mayores dimensiones, los cuales se denominan Vidrios Metálicos de Bulto (BMG por sus siglas en inglés, *Bulk Metallic Glasses*). Existen dos factores teóricos importantes para la obtención de un vidrio metálico de bulto^{[3], [6]}. El primero es la velocidad de enfriamiento y el segundo la composición de la aleación. Las aleaciones binarias como lo es el Ni-Nb, tienden a poseer una habilidad de formación vítrea menor, aunque según a las reglas empíricas^{[3], [6-7]} aquellos

sistemas multicomponentes cuyas composiciones estén cerca del eutéctico presentarán una mejor habilidad vítrea ^{[6], [8]}. Según se reportan en otros trabajos ^{[6], [8-9]}, se ha logrado la obtención de vidrios metálicos en bulto en sistemas Ni-Nb en composiciones de Ni entre 59.5-62.5 % at, alcanzando dimensiones finales de hasta 2.2 mm de diámetro.

La obtención de vidrios metálicos se ha centrado en aleaciones base Cu o Al, por lo que las aleaciones del tipo Ni-Nb ha sido poco estudiadas ^{[3], [5]} y es por este motivo que se eligió trabajarla en esta tesis. Según algunos autores ^{[5], [8]}, los vidrios metálicos base Ni, tienen propiedades mecánicas interesantes como: buena resistencia a la compresión, excelente resistencia a la corrosión, buena ductilidad, preparación de la muestra relativamente sencilla además de que no es muy costosa a comparación de otros materiales similares ^[8-9].

Las aleaciones vítreas base Ni se dividen en dos categorías ^[8]:

- Composiciones eutécticas
- Composiciones alejadas o fuera del eutéctico

Respecto a las eutécticas, se pueden obtener si el níquel esta aleado con Ti, Zr, Hf, Ta y Nb ^[9]. Sin embargo, en la aleación binaria Ni-Nb, solo se ha reportado la presencia de fase vítrea dentro del rango entre 30-60% de Nb ^[9], obtenido por solidificación rápida. Según las reglas empíricas planteadas por Inoue ^[8] se propone que los vidrios metálicos deben tener de preferencia al menos tres elementos aleantes, aunque existen aleaciones binarias que son excepciones a la regla y pueden formar un vidrio metálico utilizándose métodos de enfriamiento rápido, como lo es el caso de las aleaciones base níquel, siendo pocos los estudios cinéticos y microestructurales hechos en cintas de vidrio metálico de esta aleación ^[3].

Un parámetro que permite estudiar la formación de vidrios metálicos es: la habilidad de formación vítrea (HFV) ^{[3], [10-11]}, la cual depende del control de la composición química y la correcta selección de materiales aleantes. Mientras mejor habilidad vítrea se consiga, se podrá obtener un diámetro de vidrio metálico más grande ^[3].

La clave para lograr esto es estabilizar el metal líquido entre el intervalo de temperatura comprendido entre la temperatura *liquidus* y la temperatura de transformación vítrea [3], [10].

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Hacer un análisis térmico y estructural de la aleación binaria $\text{Ni}_{58.5}\text{Nb}_{41.5}$ cristalina y vitrificada para la comparación entre ambas y de esta forma determinar la presencia de la fase vítrea, garantizada por el método de solidificación rápida Melt-Spinning.

1.2.2. Objetivo particular

- Identificación de la estructura cristalina en equilibrio presente en el lingote para la comparación de la misma con la estructura vítrea presente en la cinta metálica.
- Realizar el análisis por Difracción de rayos X para la identificación de las fases presentes en el sólido cristalino y la determinación de la presencia de la fase vítrea en las cintas.
- Uso del análisis térmico diferencial para la determinación de las temperaturas críticas del vidrio metálico, las cuales describen el comportamiento de la fase vítrea presente con el fin de evaluar la habilidad de formación vítrea.

1.3. Hipótesis

En el sistema Ni-Nb, si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente rápida se favorece la formación de la fase vítrea sobre la fase cristalina siempre y cuando se esté dentro del intervalo de porcentaje de Nb entre 30 y 60%. La aleación hipereutéctica $\text{Ni}_{58.5}\text{Nb}_{41.5}$; aunque es una excepción a las reglas empíricas de formación vítrea, poseerá la capacidad de formar un vidrio metálico.

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1 Historia de los vidrios metálicos

El primer vidrio metálico fue hecho en 1960 ^[4], en el Instituto de Tecnología de California, con una aleación binaria de $Au_{80}Si_{20}$ sobreenfriada uniformemente a una velocidad aproximada de 10^6 K/s. Los primeros vidrios metálicos se vieron limitados a la fabricación exclusiva de cintas o alambres, ya que esta geometría favorece una extracción de calor más rápida. Sin embargo, en 1969 ^[12], Chen y Turnbull lograron obtener una esfera de 0.5mm de una aleación Pd-Cu-Si. Después, en 1974, Chen consiguió un vidrio metálico con un espesor crítico de 1 mm con una aleación de Pd-X-P (X= Ni, Co, Fe) ^[13]. En 1976 H. Lieberman y C. Graham ^[14] desarrollaron un método de obtención de vidrios metálicos que permitía obtener cintas finas mediante la caída de un chorro de metal fundido sobre una rueda enfriada.

Con el tiempo, el mundo cada vez se interesó más en el desarrollo de los vidrios metálicos. Una gran cantidad de estos materiales se han ido descubriendo a lo largo de los años, en un rango de sobreenfriamientos y velocidades de enfriamiento diferentes ^{[4], [7], [11]}. La relación entre la estructura atómica con las propiedades mecánicas de estos materiales ha sido motivo de interés especial en el estudio y desarrollo de estos mismos ^[13-16].

2.2 Vidrios metálicos

Por definición, los vidrios metálicos son un sólido de estructura atómica desordenada, de corto alcance. ^[3-4] Para conseguir este arreglo desordenado es necesario de un enfriamiento rápido del líquido, lo suficiente como para que no puedan ocurrir los movimientos propios de la difusión que llevaran a los átomos a

ocupar sus posiciones de equilibrio en la red cristalina ^[4]. Las propiedades mecánicas en los vidrios metálicos suelen ser iguales en todas las direcciones y por ende no son propensos a tener los defectos propios de un metal cristalino ^[5] como las dislocaciones, las cuales controlan muchas de las propiedades mecánicas en los arreglos cristalinos. Es por esta razón que los vidrios metálicos suelen ser entre 3-4 veces más resistentes que los metales convencionales ^[17].

A grandes rasgos, los factores que más importancia tienen en la fabricación de un vidrio metálico son ^[15]:

- Alta velocidades de enfriamiento del estado líquido al estado sólido
- Alta direccionalidad del enlace
- Varios elementos aleantes

Por otro lado, el uso de los vidrios metálicos se ha visto limitado, ya que solo se lograban obtener cintas, alambres o bandas muy delgadas, de unos cuantos milímetros de espesor puesto que de esta forma se garantizaba la extracción de calor lo suficientemente rápido para la obtención exitosa de un vidrio metálico ^[3]. Aun así, este problema se ha logrado corregir en aleaciones que poseen un mayor sobreenfriamiento y velocidades de enfriamiento bajas, permitiendo alargar el tiempo antes de la cristalización, para obtener como resultado un vidrio metálico de mayor espesor ^[4] resaltando una vez más que la cinética de cristalización dentro del material es de suma importancia.

Actualmente, debido a sus características únicas y poco convencionales, los vidrios metálicos se han adaptado a varias industrias. Su facilidad de conformado los ha posicionado en la utilización de matrices (Pd-Cu-Ni-P), para material deportivo (Zr-Ti-Cu-Ni-Be) o como materiales para electrodos (Pd-Cu-Si). ^[4] La ausencia de los defectos característicos de las aleaciones cristalinas, hace que las aleaciones vítreas muestren una resistencia a condiciones de temperatura ambiente, más cercana a la resistencia teórica del material, que la que presenta el material cristalino ^[5].

Debido a su baja densidad, su alta resistencia y las bajas vibraciones al impacto los vidrios metálicos se les ha encontrado utilidad en la fabricación de palos de golf y otros instrumentos deportivos como raquetas de tenis, cuadros de bicicletas, palos de béisbol, etc. La posibilidad de obtención de piezas muy finas los hace candidatos para su utilización en aplicaciones electrónicas, mientras que, debido a su compatibilidad con el cuerpo humano, son ideales para el área biomédica, sustituyendo a otros materiales en la fabricación de prótesis, ortopedia, etc. [4]

2.3 Fases de Transición vítrea

Para entender mejor el proceso de cristalización dentro de un vidrio metálico, es necesario entender primero las temperaturas críticas.

En condiciones normales de solidificación, el líquido buscará cristalizar cuando se encuentre por debajo de la temperatura de fusión (T_m). Para favorecer la formación de la estructura vítrea, se busca tener una velocidad de enfriamiento lo suficientemente alta para solidificar antes de que inicie la nucleación y propagación, propia del proceso de cristalización [18]. La transformación de la fase líquida a la fase sólida se conoce como *transición vítrea* y ocurre a la temperatura T_g (Temperatura de transición vítrea), la cual está definida como la temperatura debajo de temperatura *liquidus*, en la cual el líquido sobreenfriado presente favorecerá la formación de una estructura vítrea en vez de la cristalina, siempre y cuando exista el enfriamiento súbito y el líquido tenga una viscosidad aproximada de 10^{12} Pa*s [4-6].

La Temperatura de cristalización (T_x) indicará el intervalo de temperatura en el que aumenta la probabilidad de encontrar la presencia de fase sólida vítrea en el material y ayudará al cálculo del ΔT_x , el cual es el rango de temperaturas entre la T_g y la T_x e indica la región de líquido subenfriado [7], [13]. La facilidad con la que el material favorece o no a la fase vítrea sobre su contraparte cristalina, se conoce como *Habilidad de formación vítrea* [7], [11]. Los diagramas TTT ayudan a la hora de

predecir la formación y estabilidad de un vidrio metálico ^[19]. La clave es lograr controlar la temperatura de tal forma que el líquido al enfriarse pase de la temperatura del *liquidus* T_l hasta la temperatura de transición vítrea T_g , sin cruzar la curva TTT, evitando así, la cristalización (Fig 2.1), y el líquido sobreenfriado solidificará como una estructura vítrea ^[3]. La velocidad mínima necesaria para evitar la curva TTT se denomina como *velocidad de enfriamiento crítica*, R_c ^[19].

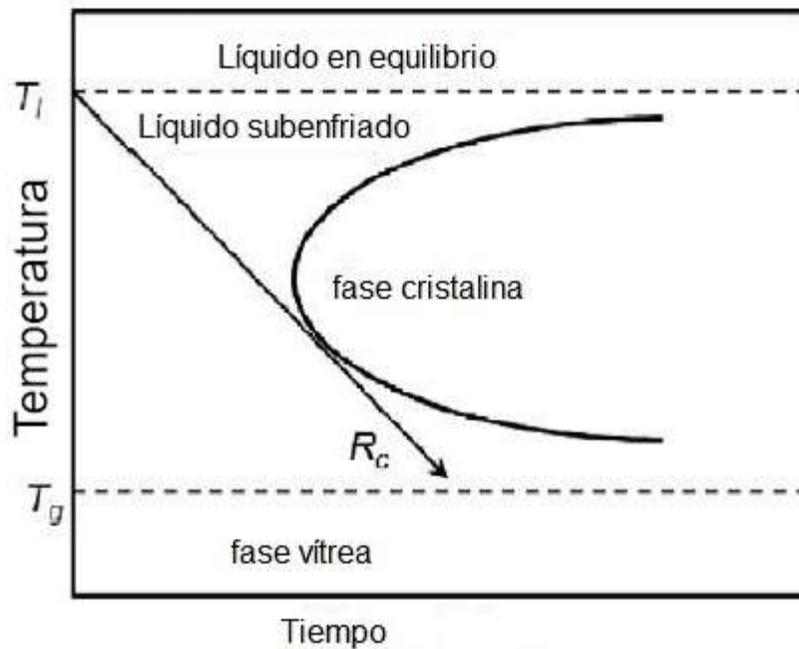


Fig. 2.1 Diagrama esquemático TTT ilustrando la formación de fase vítrea. La pendiente R_c representa la velocidad de enfriamiento crítico para la formación de fase vítrea. ^[3]

De esta forma se puede concluir que, el estado cristalino se puede evitar mediante el cruce rápido del intervalo entre la temperatura del líquido y la T_g , asegurando la obtención de un vidrio ^[3] a una temperatura que se encuentre entre estas dos últimas y concluyendo así, que la estabilidad del líquido de un sistema vítreo debe incluir dos aspectos:

1. Estabilidad del líquido al equilibrio
2. Estabilidad del líquido durante el subenfriamiento

Ni los metales puros, ni todas las aleaciones son capaces de formar vidrios metálicos ^[5] en condiciones de solidificación en equilibrio. A lo largo de este tiempo, se han descubierto muchas aleaciones formadoras de vidrios metálicos y se clasifican, por ejemplo, de acuerdo al metal base de la aleación o bien, enfatizando la naturaleza de los elementos que la constituyen, que para los vidrios metálicos son dos categorías: tipo metal-metal o tipo metal-metaloide ^[3].

Dependiendo de las características de sus elementos constituyentes es que dependerá su habilidad de formación vítrea ^[3] y por ende el grosor de vidrio metálico que se puede obtener, el cual es de suma importancia. Según algunos autores ^[3], a partir de 1 mm de espesor el material se categoriza como vidrio metálico en bulto, por sus siglas en inglés BMG. Sin embargo, el espesor crítico de un BMG no es el único factor importante pues es necesario conocer el porcentaje de fase vítrea del material, para esto se ha determinado que, a grandes rasgos, para que una aleación sea buena formadora vítrea se requiere de una entropía y entalpia baja y por ende una fuerza motriz de cristalización baja, así como una movilidad atómica pobre asociada a la alta densidad ^[5].

Termodinámicamente hablando, la energía libre de Gibbs de los vidrios metálicos se encuentra en un mínimo local, puesto que el estado vítreo no es una fase estable ni en equilibrio. Con el tiempo tenderá a buscar un estado de menor energía. Sin embargo, gracias a la alta viscosidad propia del sólido vítreo, este proceso de estabilización puede tardar muchos años ^[3]. La habilidad de formación vítrea está relacionada con la vitrificación y esta evaluada en términos de la velocidad de enfriamiento crítico, mientras más pequeño el R_c , mayor será la habilidad de formación vítrea. Como la velocidad de enfriamiento crítica no es fácil de calcular, se opta por la consideración de otros indicadores que faciliten la aproximación de la habilidad de formación vítrea de un sistema metálico ^[19].

2.4 Habilidad de Formación vítrea

Como el entendimiento de la habilidad de formación vítrea (HFV) es clave para la formación de vidrios metálicos, se han propuesto diferentes criterios ^{[11-13], [19]} que buscan explicar porque algunos sistemas pueden formar fase vítrea y otros no. Sin embargo, algunas de estas aproximaciones solo consideran los factores estructurales y termodinámicos, olvidando la influencia de la cinética. Sin mencionar que estos factores son difíciles de medir ^{[6], [19]}.

Esto ha obligado a la búsqueda de parámetros más sencillos de medir que determinen la habilidad de formación vítrea relativa de los sistemas y que tengan en cuenta factores como la cinética, la viscosidad, la velocidad de nucleación o la cinética de transformación ^[19].

Uno de los criterios más comúnmente usados es la temperatura de transición vítrea reducida (T_{rg}) ^[11], la cual es la relación entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura liquidus ($T_{rg} = T_g/T_l$). Si la T_{rg} incrementa entre un 0.5 a 0.66 ^[11], la rapidez de enfriamiento para la formación de fase vítrea disminuye, haciendo posible la obtención de vidrios metálicos con mayor espesor.

Otro criterio importante es el ΔT_x , el cual indica el rango de líquido sobreenfriado, valores más altos de ΔT_x , es indicativo de que el líquido subenfriado puede existir en un rango de temperaturas más amplio sin que exista cristalización y con mayor resistencia a la nucleación y al crecimiento de la fase cristalina ^[21], es decir, una mejor habilidad de formación vítrea ^[4]. El ΔT_x es un indicativo de devitrificación de un vidrio mientras que exista un calentamiento por encima del T_g .^[11]

Experimentalmente, los sistemas formadores de fase vítrea tienen diferente estabilidad en estado líquido. Por ello, para determinar la relatividad de la HFV, la T_x debe tomarse como la temperatura en la posición promedio de la pendiente en la curva TTT. De tal forma que se obtenga un valor estándar al cual todos los líquidos

son estables, este valor se conoce como la T_x normalizada, denotada como γ , y se calcula como $T_x/(T_g+T_l)$. [19]

En general la habilidad de formación vítrea (HFV), tiende a incrementarse con la adición de elementos aleantes. Esto se conoce como “*Principio de confusión*” [4], el cual implica que un número de componentes en la aleación desestabiliza la formación de cristales que deberían formarse durante el enfriamiento.

Sin embargo, Inoue propuso reglas empíricas [7] para aumentar la HFV, las cuales ayudan a elegir un modelo predictivo que identifique las familias de aleaciones y los rangos de composiciones químicas que darán mejores resultados.

Las reglas empíricas según Inoue son [7]:

1. Aleaciones con al menos 3 elementos aleantes.
2. Deben existir diferencias significativas en los tamaños de los átomos, de al menos un 12%.
3. Valores altos y negativos de la entalpia de mezcla.

Tan pronto como la temperatura del líquido baja de su temperatura de fusión (T_m), se llega al estado sólido y posteriormente a la cristalización. Sin embargo, para que la cristalización ocurra es necesario un tiempo específico para que la nucleación y propagación ocurran [22]. Es a esta temperatura en la que se puede considerar al líquido que está sobreenfriado [3], esto quiere decir que la solidificación aún no ha dado inicio. El proceso de cambio de fase dependerá de cada material, influyendo en las velocidades de enfriamiento y el tiempo necesario para crear estructuras vítreas [20].

2.5 Métodos de síntesis de vidrios metálicos

Muchas técnicas se han sido desarrolladas a lo largo de los años para la síntesis de vidrios metálicos, las cuales consisten en su mayoría de técnicas de solidificación

rápida o bien procesado por estado sólido [23]. Sin embargo, en esta tesis únicamente se tocarán las técnicas de solidificación rápida.

Para la formación exitosa de un vidrio metálico se requieren velocidades de enfriamiento de entre 10^4 a 10^{12} K /s, para evitar la nucleación y favorecer la aparición de la fase vítrea en lugar de la fase cristalina [23].

2.5.1 Melt-Spinning

Para alcanzar las velocidades de enfriamiento necesarias para la obtención de un vidrio metálico, las técnicas de solidificación rápida basan su principio en poner en contacto el metal líquido con una superficie altamente conductora [24].

Por la configuración del sistema del Melt-Spinner, mostrado en la Fig. 2.2, el metal fundido se mantiene en un crisol cerrado, el cual evita su oxidación y mantiene al metal líquido lejos de la superficie del disco, evitando su calentamiento.

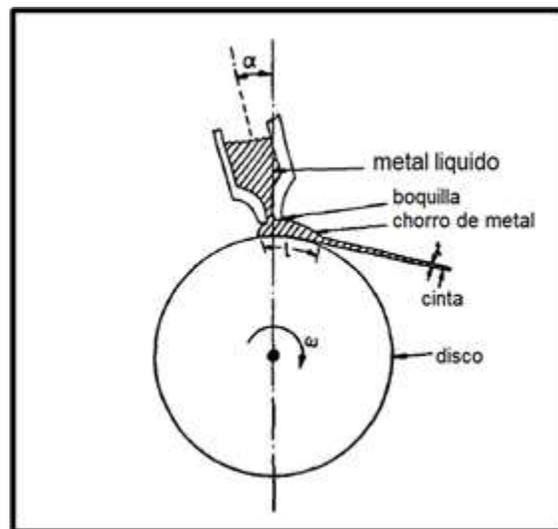


Fig. 2.2 Diagrama esquemático de la fabricación de cintas en el Melt-Spinner. [26]

Esta técnica tiene como ventaja la posibilidad de manipular las dimensiones deseadas de las cintas y las velocidades de enfriamiento mediante un buen control de la presión de vaciado, la inclinación de la boquilla y el diámetro de la abertura. El ancho de las cintas se puede incrementar mediante una abertura rectangular de la boquilla, abriendo la posibilidad de obtener una cinta con capas de dos o más materiales mediante un acoplamiento secuencial de boquillas [24]. Debido a que las limitaciones del Melt-Spinning respecto a otras técnicas son menores, hace que el uso de esta sea mayor [24].

2.5.2 Splat Quenching

Existen al menos 4 técnicas comúnmente usadas de Splat Quenching, de las cuales, la más común consiste en la caída libre de una gota de metal líquido de apenas unos decimos de gramo, encima de un sustrato, como se muestra en la Fig. 2.3. Estas gotas solidifican rápidamente en forma de salpicaduras, alcanzando velocidades de enfriamiento entre 10^6 y 5×10^8 K/s. La suavidad y la calidad del contacto de la salpicadura con el sustrato depende del grado en el que la gota se aplane al caer [25-27]. La habilidad de esta técnica para conseguir vidrio metálico dependerá de un buen contacto térmico, el cual afecta la microestructura de la deposición, que a su vez es gobernada por la velocidad de enfriamiento de la salpicadura [27]. Las variables con mayor influencia en la velocidad de enfriamiento de la salpicadura es el grosor de la salpicadura, la habilidad del material para disipar el calor y la temperatura instantánea de la salpicadura al tocar el sustrato [25], [27].

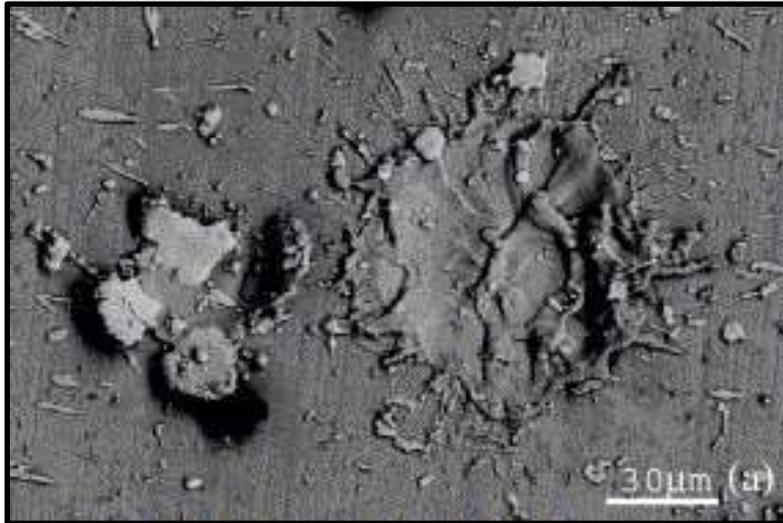


Fig. 2.3 Imagen obtenida por SEM de una salpicadura solidificada obtenida por el método de “Splat-Quenching” [26]

2.5.3 Atomización de vidrios metálicos

Consiste en interrumpir el chorro de metal fundido con un gas a altas velocidades [28], mostrado a continuación en la Fig. 2.4. La energía cinética transferida al metal líquido causa la fragmentación de este en una variedad de formas como hojuelas, esferoides o gotas, de tamaños menores a un micrómetro [29]. La forma y el tamaño pueden variar por la aceleración causada por la presión del gas y la viscosidad del metal líquido [29]. La atomización puede involucrar muchos parámetros de operación tales como la presión del chorro de metal líquido, la geometría de la boquilla, la presión del gas de atomización, el tipo de aleación y la viscosidad del chorro del líquido. Las boquillas usadas regularmente son usadas en acomodos de caída libre y las velocidades de enfriamiento son mayores a 10^3 K/s [28]. Para la atomización de gas convencional, un calentamiento por encima de la T_m es suficiente para crear gotas, que, debido a la esferoidización, es asociada a bajas viscosidades [29]. Esta técnica es utilizada ampliamente debido a que mejora las propiedades físicas y mecánicas de la aleación, las cuales son atribuidas a la eliminación de la

macrosegregación al solidificar y la homogeneidad de la partícula [32]. La ventaja de la utilización de atomización de gas es que es un proceso instantáneo que bajo fuerzas de arrastre aerodinámico ayuda a que la velocidad de enfriamiento sea lo suficientemente rápida para evitar la cristalización en el vidrio metálico [29].

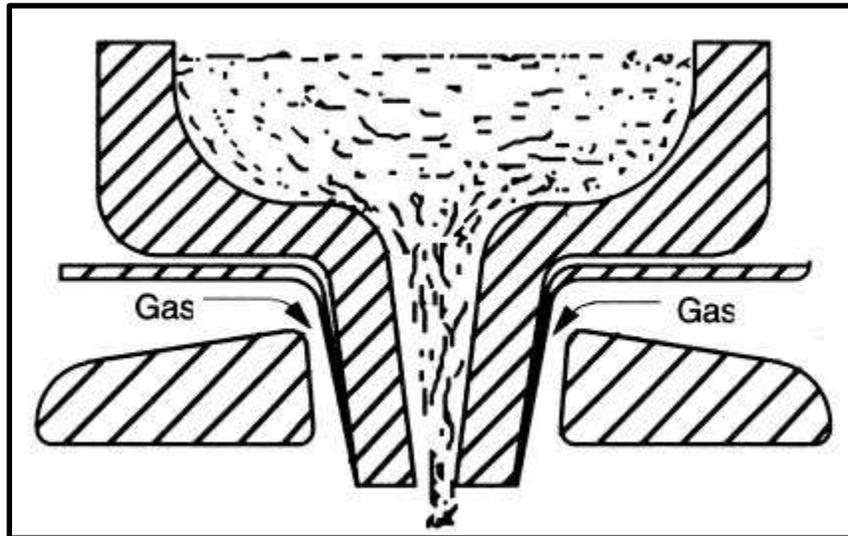


Fig. 2.4 Diagrama esquemático de la atomización por gas [28].

2.6 Nucleación y crecimiento de fase cristalina

Para evitar la fase cristalina en un vidrio metálico es necesario primero conocer y familiarizarse con las fases presentes, para que de esta forma sea más fácil la identificación y porcentaje de vidrio metálico obtenido.

Debido a las condiciones en las que se obtienen los lingotes de la aleación Ni-Nb, propios de la técnica de fusión elegida, la nucleación heterogénea es la que está presente durante el proceso de solidificación en la zona metal-molde [30]. La nucleación crece alrededor de un sustrato, el cual puede ser una impureza o las paredes del crisol, y que proveerán una superficie en la cual se puede formar un sólido. Una vez que los núcleos han sido formados, el sólido va creciendo conforme

más átomos se integren a este nuevo acomodo atómico ^[30]. Existen dos tipos de crecimiento, los cuales dependen de la extracción del calor del sistema, ya sea por radiación o conducción a través del molde y hasta que el líquido se enfríe o bien que el calor restante al solidificar sea transferido al metal líquido que lo rodea. La manera en la cual se libera el calor determinará el mecanismo de crecimiento y la estructura final del sólido ^[30]. Si durante la solidificación, el calor latente de fusión se elimina mediante conducción a través de la interfase sólido-líquido, se creará una protuberancia que estará rodeada de líquido, el cual extraerá el calor haciendo que esta protuberancia crezca, este mecanismo se conoce como crecimiento planar ^[30].

Si la nucleación es débil, el líquido se subenfriará antes de que se forme un sólido y se crea una pequeña dendrita. El calor latente de fusión pasará al líquido subenfriado que lo rodea, elevando su temperatura hacia la temperatura de solidificación, favoreciendo así el crecimiento de la fase sólida, cualquier líquido remanente solidificará en crecimiento planar. ^[30]

Cuando un metal es colado en un molde fijo, se producen normalmente dos tipos de estructuras: granos equiaxiales y granos columnares ^[31]. Los granos equiaxiales generalmente se encuentran en la zona que está en contacto con el molde (*zona chill*), mientras que los columnares se forman cuando el metal es enfriado más lentamente y existe un gradiente de temperaturas ^[31], estos últimos tienen una orientación cristalográfica definida y crecen en dirección opuesta al flujo de calor. Los equiaxiales están orientados al azar, además de encontrarse en la zona “chill”, aparecen en el centro de la pieza, una vez que el crecimiento planar se detuvo, generalmente por una baja temperatura de vaciado o la incorporación de elementos aleantes.

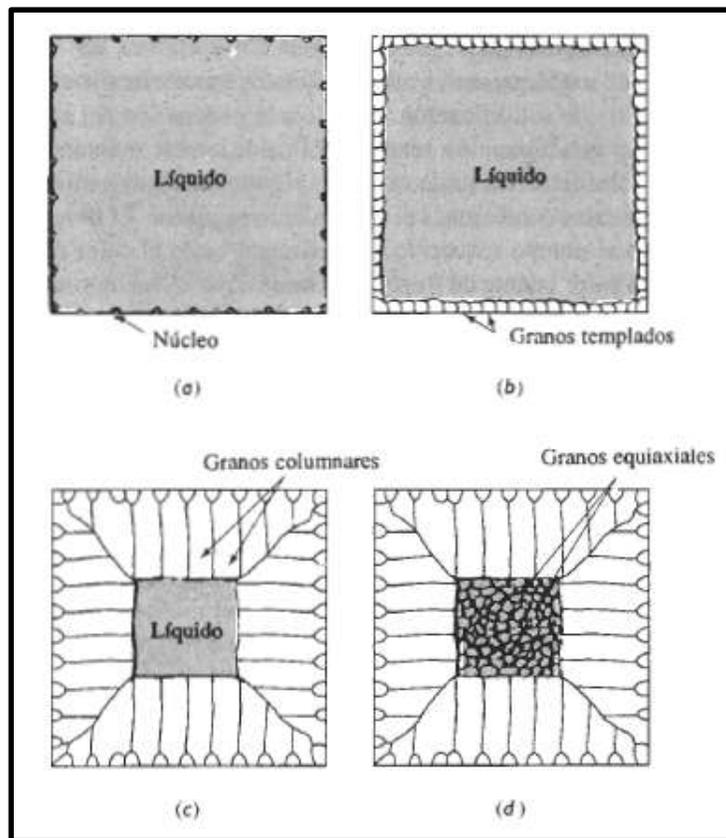


Fig. 2.5 Desarrollo del crecimiento de la estructura de una fundición durante su solidificación a) inicio de la nucleación, b) formación de la zona chill, c) crecimiento columnar orientado al centro del lingote, d) nucleación de la zona equiaxial. ^[30]

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe con más detalle el equipo empleado, así como los materiales necesarios para la producción de cintas de la aleación vítrea hipereutética Ni-Nb, el proceso experimental que se siguió y los métodos de caracterización utilizados para determinar su microestructura y su composición.

3.1 Fabricación de lingotes de la aleación $\text{Ni}_{58.5}\text{Nb}_{41.5}$

Los cálculos para dichos lingotes se hacen previamente, usando la **Ecuación 1** y pesando el material necesario considerando la posible formación de escoria.

$$\% \text{ de } A = \frac{M_A * \%A}{M_A * \%A + M_B * \%B} \dots \dots \dots (\text{Ec. 1})$$

La materia prima utilizada fue níquel con una pureza de 99.99% en forma de “pellets” y Niobio con una pureza del 99.98% en forma de barras. Ambos, Ni y Nb, fueron previamente laminados, cortados y pesados en una balanza analítica para cada uno de los 6 lingotes de 7.5 g y 1 lingote de 10 g.

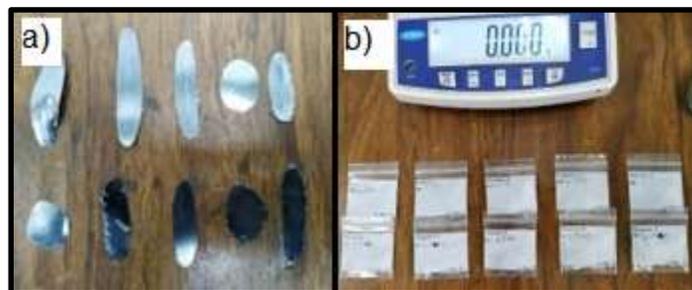


Fig. 3.1 a) Nb laminado y limpio antes de pesar, b) muestras de 5 de 7 lingotes pesados en la balanza analítica.

Los lingotes se obtuvieron en un horno de arco eléctrico modelo COMPACT ARC MELTER MAM-1 (Fig.3.2a) el cual funciona con un electrodo encargado de hacer el arco eléctrico y cuenta con una placa de crisoles de cobre enfriada con agua, en una atmósfera controlada de Argón.

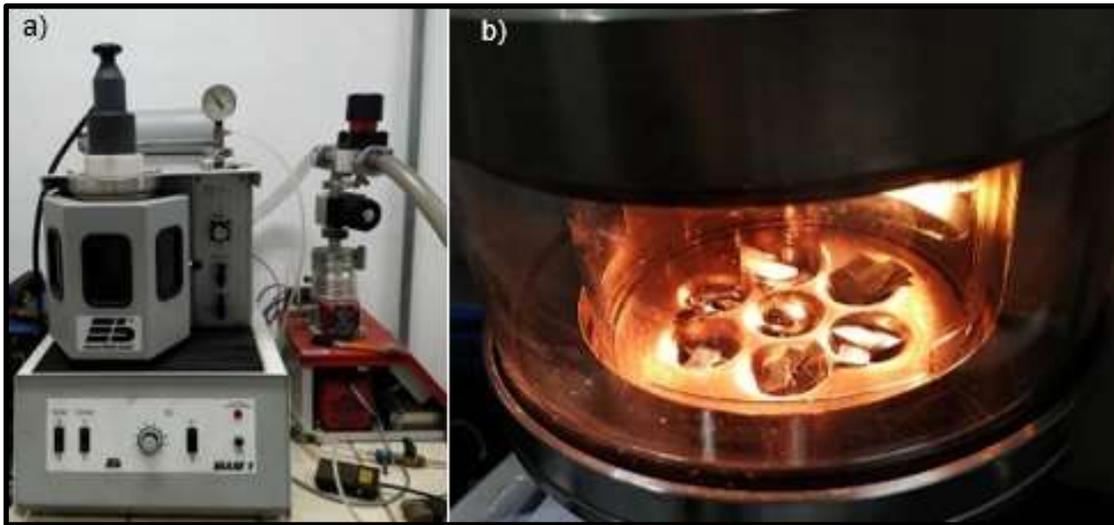


Fig. 3.2 a) Horno de arco eléctrico utilizado, b) plato de cobre con la materia prima en los crisoles de los costados y al centro un lingote de titanio.

La materia prima de cada lingote fue colocada dentro del plato de cobre limpio, como se muestra en la Fig. 3.2b. Se lubricó cuidadosamente el empaque que ayuda a mantener el vacío del horno y se colocó entre el plato y la base. Se dispuso un lingote de titanio en el centro del plato y se cerró la cámara cuidando que no existieran fugas. Se inició el primer vacío seguido de una purga con gas argón para evitar la presencia de gases contaminantes dentro de la cámara. Posterior a ésta, se hicieron otras dos purgas más, con una duración de 20 minutos cada una y se inició con la fusión. La carga se refundió entre 5-6 veces antes de sacarla del horno, con el fin de asegurar la homogenización del lingote.

3.2 Fabricación de las cintas por “Melt-Spinner”

Los lingotes destinados a la fabricación de cintas fueron seccionados con la ayuda de una laminadora marca FENN Manufacturing newington (Fig. 3.3a). Se colocaron dentro del Melt-Spinner marca Edmund Bühler (Fig. 3.3b), que tiene la capacidad de fabricar cintas con un ancho de 1-10 mm. El crisol tiene una capacidad máxima de entre 5 a 10 g por recorrido y una rueda giratoria de cobre con un diámetro de 200 mm que gira alrededor de 5000-7000 rpm.

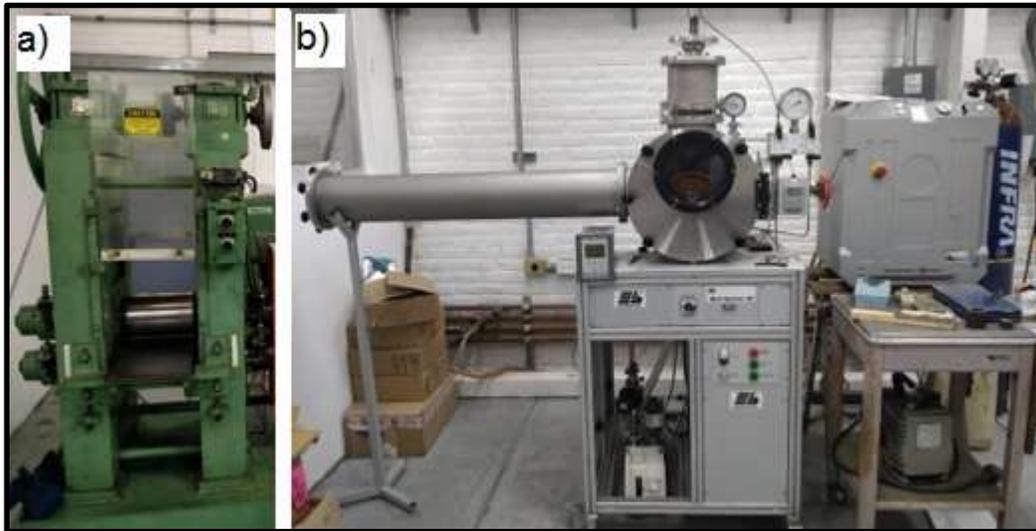


Fig. 3.3 a) Laminadora empleada para fracturar los lingotes, b) Melt-Spinner utilizado para la fabricación de cintas de vidrio metálico

Los crisoles de cuarzo (Fig. 3.4 b) fueron preparados lijando la punta hasta obtener un orificio de 0.7 mm de diámetro aproximadamente y se montaron en el Melt Spinner, mostrado en la Fig. 3.4a. Se fabricaron cintas a dos velocidades: 25 m/s y 8 m/s, después de varias pruebas a otras velocidades, determinando que estas dos velocidades eran las mejores para la obtención de vidrio metálico. Las condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 1.

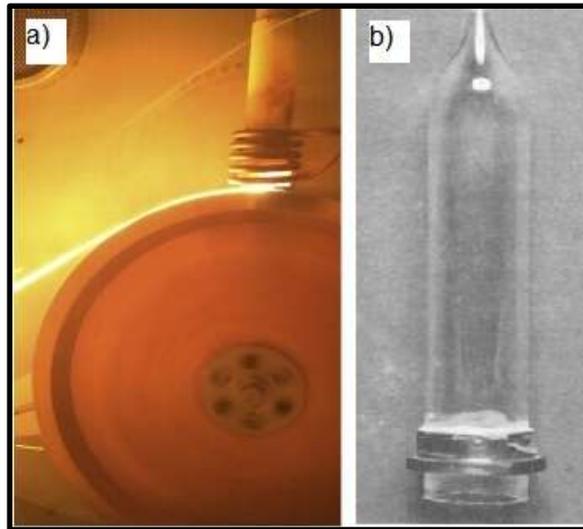


Fig. 3.4 a) Fabricación de cintas, b) Crisol de cuarzo

Tabla 4. Condiciones de síntesis para cintas de vidrio metálico de la aleación Ni58.5-Nb41.5

<i>Velocidad</i> <i>[m/s]</i>	<i>Frecuencia</i> <i>[Hz]</i>	<i>Presión de inyección</i> <i>[bar]</i>	<i>Presión de vacío</i> <i>[mbar]</i>
8	6	0.20	10 ³
25	20	0.35	10 ³

3.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido, se realizó con el equipo modelo SDT Q-600 (Fig. 3.5) en una atmósfera de argón. Este equipo usa crisoles de



Fig. 3.5 Equipo DSC modelo SDT Q-600

alúmina con una capacidad de 70 mg, los cuales deben ser manejados con pinzas y guantes de nitrilo para evitar contaminación de cualquier tipo.

3.3.1 Cintas

Las cintas obtenidas por el Melt Spinner, fueron preparadas utilizando guantes de nitrilo y pinzas para evitar, de esta forma, cualquier tipo de contaminación de grasa de las manos o algún otro contaminante externo. Una vez elegida la cinta a cortar se limpió con un paño de algodón nuevo y alcohol isopropílico. Las cintas se cortaron con ayuda de tijeras y/o pinzas, las cuales fueron destinadas únicamente para este uso, disminuyendo así la posibilidad de contaminación de la muestra. El tamaño de la cinta cortada debe ser lo suficientemente pequeña para que entre en el crisol del DSC.

Se analizaron las cintas de 8 y 25 m/s por triplicado cada una, haciéndoles un tratamiento no isotérmico a una velocidad de 20 K/min y teniendo como temperatura máxima de trabajo 1073 K.

3.3.2 Lingote

El lingote se seccionó, después se pesó una muestra de 0.05 g como lo indica el manual. Fue manipulado con guantes de nitrilo y pinzas para protegerlo. La muestra se analizó a una velocidad de 20 K/min hasta una temperatura de 1573 K.

3.4 Preparación metalográfica

3.4.1 Cintas cristalizadas

Las cintas cristalizadas se pegaron a una base de baquelita previamente endurecida para facilitar su manejo al desbastar (Fig. 3.6). Se pulieron a espejo y se atacaron con una solución preparada de HF: HNO₃: H₂O = 1:4:5 ^[32] hecha con HF al 40 % de pureza, HNO₃ al 66 % de pureza y agua destilada; por último, se observaron en un microscopio metalográfico a los aumentos 200X y 500X.

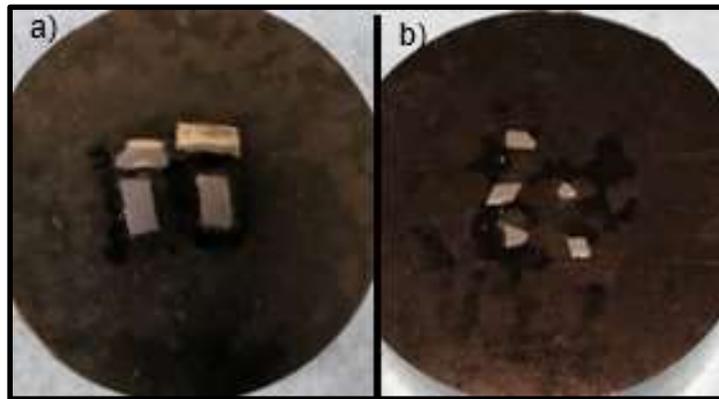


Fig. 3.6 a) cintas cristalizadas atacadas de 8 m/s, b) cintas cristalizadas atacadas de 25 m/s

3.4.2 Lingote de colada

El lingote obtenido se fracturo y monto en frío de tal forma que la superficie a analizar fuera el centro del lingote (Fig. 3.7a). Se pulió a espejo y se atacó con una solución preparada de HF: HNO₃: H₂O = 1:4:5 ^[32] con HF al 40% de pureza, HNO₃ al 66% de pureza y agua destilada

Una vez atacada, se observó a 100X, 200X y 500X. Se le hizo un análisis dividiendo el lingote en 3 zonas, como se observa en la Fig. 3.7b, y se hizo un barrido de

derecha (centro del lingote) a izquierda (superficie del lingote) en cada zona para observar a detalle la microestructura del lingote completo.

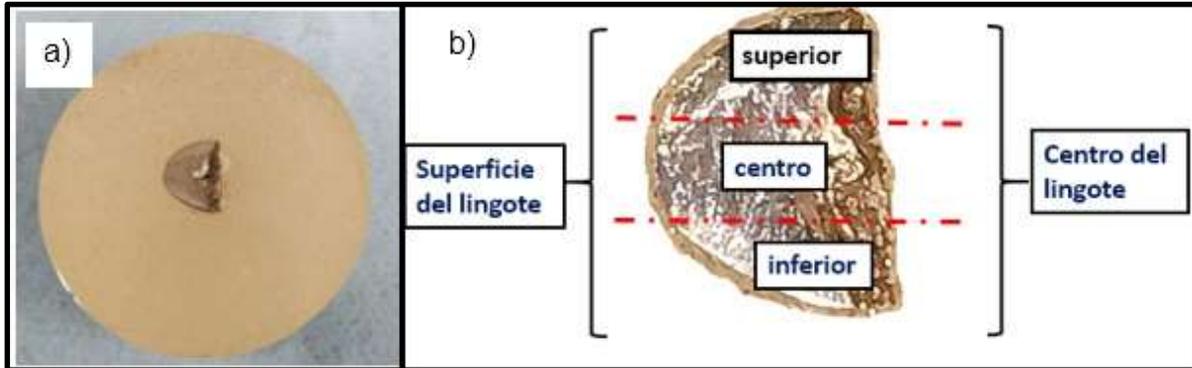


Fig. 3.7 a) lingote fracturado montado en frío, b) seccionamiento del lingote para su análisis metalográfico

3.5 Análisis por Difracción de rayos X

Los materiales vítreos y cristalinos fueron analizados con difracción de rayos X con un difractómetro Rigaku modelo Ultima IV con una $\lambda_{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$, en el intervalo de medición de 5 a 90° en 2θ . El lingote fue desbastado en la parte inferior y superior de tal forma que se obtuvo una superficie plana y la superficie a analizar fue pulida a espejo. Las cintas se colocaron y pegaron en una base de vidrio, dejando la parte opaca de las cintas hacia arriba.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Este capítulo inicia presentando los lingotes obtenidos utilizando el horno de arco eléctrico, especificando el uso de cada uno y posteriormente se hace un análisis microestructural tanto del lingote como de las cintas obtenidas, así como la discusión de resultados de los análisis de caracterización.

4.1 Horno de arco eléctrico

La Tabla 2 comprende el porcentaje de pérdida de masa para los lingotes de 7.5 y 10 g para la aleación hipereutéctica $\text{Ni}_{58.5}\text{Nb}_{41.5}$. El número de lingote fue definido del 1 al 6 de la siguiente forma para los lingotes de 7.5 g: L1_{7.5}, L2_{7.5}, L3_{7.5}, L4_{7.5}, L5_{7.5} y L6_{7.5} y L1₁₀ para el lingote de 10 g.

Tabla 5 Porcentaje de pérdida de los lingotes obtenidos por fusión en horno de arco eléctrico

<i>lingote</i>	<i>Peso antes de fundir [g]</i>	<i>Peso después de fundir [g]</i>	<i>% de pérdida</i>
L1 _{7.5}	7.512	6.996	7.376
L2 _{7.5}	7.511	7.507	0.053
L3 _{7.5}	7.511	7.449	0.832
L4 _{7.5}	7.510	7.449	0.819
L5 _{7.5}	7.512	7.501	0.147
L6 _{7.5}	7.511	7.501	0.133
L1 ₁₀	10.010	10.005	0.050

De acuerdo con los datos de la Tabla 2, el porcentaje de pérdida fue mínimo y no varían mucho los pesos teóricos calculados con los de los lingotes obtenidos al final de la colada.

De la colada del horno de arco eléctrico se obtuvieron piezas circulares (Fig. 4.1) con dimensiones de: 1.4 cm y 1.7 cm de diámetro para los lingotes de 7.5 g y 10 g,

respectivamente. El manejo que se le dio a cada uno de los lingotes se muestra en la Tabla 3.

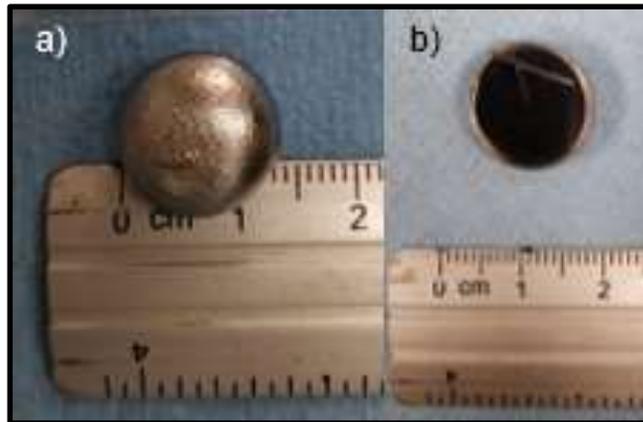


Fig. 4.1 Lingotes obtenidos en el horno de arco eléctrico. a) lingote de 7.5 g, dimensiones aproximadas: 1.4 cm de diámetro b) lingote de 10 g, dimensiones aproximadas: 1.7 cm de diámetro

Tabla 6 Manejo final de los lingotes obtenidos de la fusión

Lingote	Uso del lingote
L1 _{7.5}	Determinación del Punto de fusión (P_F), determinación de condiciones de trabajo para cintas de 25 m/s
L2 _{7.5}	Determinar condiciones de trabajo para las cintas de 25 m/s
L3 _{7.5}	Metalografía
L4 _{7.5}	Segunda prueba para cintas de 25 m/s
L5 _{7.5}	Cinta de 8 m/s
L6 _{7.5}	Cinta de 25 m/s
L1 ₁₀	Análisis de DRX

4.2 Síntesis de cintas de 8 m/s y 25 m/s

Las citas obtenidas a 8 m/s y 25 m/s se muestran en la Fig. 4.2. Ambas cintas fueron continuas y de un ancho similar a lo largo de toda la cinta, lo que indica que la combinación de la presión de inyección y el tamaño de la boquilla determinados anteriormente fueron los correctos. Ambas poseían un lado de la cinta opaco, el cual fue el que solidificó primero al estar en contacto con la rueda de cobre, y un lado brillante que solidificó al último al estar en contacto con la atmósfera del sistema (He).

Sin embargo, debido a la velocidad de enfriamiento tan rápida del Melt-Spinner, el gradiente de velocidad de enfriamiento entre las dos caras de la cinta debe ser despreciable y por ende toda la cinta debe presentar homogeneidad en la fase vítrea presente.



Fig. 4.2 Cintas obtenidas de a) 25 m/s y b) 8 m/s

4.3 Análisis metalográfico

4.3.1 Lingote de colada

Como ya se explicó anteriormente, el análisis metalográfico se hizo dividiendo el lingote en tres zonas y partiendo del centro hacia el exterior de la pieza.

En la **zona superior**, se observan principalmente 3 tipos de crecimiento. Lo primero que se observa en la parte correspondiente a la superficie del lingote (Fig. 4.3a), es una banda estrecha de granos orientados al azar, propia de la nucleación heterogénea favorecida por el contacto del crisol metálico (plato de cobre) con el metal líquido, el cual es característico de la *zona "Chill"* típica de la estructura de lingote. Este tipo de crecimiento se observará en toda la superficie del lingote que estuvo en contacto con el plato de cobre al solidificar y desaparece en la superficie del lingote que no estuvo en contacto con el molde.

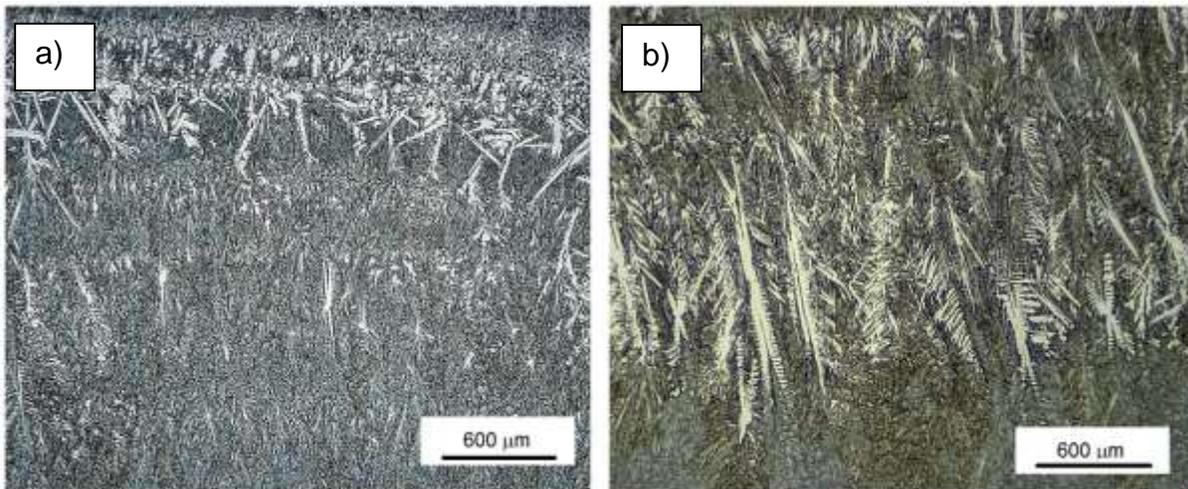


Fig. 4.3 Metalografía a 100X en la zona superior. a) tomada del centro, se observa la zona "chill". b) tomada cerca de la superficie, se observa crecimiento dendrítico. Reactivo de ataque HF: HNO₃: H₂O = 1:4:5 [32]

El segundo tipo de crecimiento observado es dendrítico. Estas dendritas crecen orientadas hacia el centro del lingote y perpendiculares a la superficie (Fig. 4.3b), indicando que esta fue la última parte en solidificar y, por ende, que la extracción de calor fue del centro del lingote hacia la superficie. Sin embargo, al poseer brazos dendríticos secundarios muy cortos evidencian las velocidades de enfriamiento tan altas a las que se solidificó el material.

A mayores aumentos (Fig. 4.4) se observa el tercer tipo de crecimiento, el cual consta de zonas ubicadas más hacia el centro del lingote cuya distribución al azar de los granos equiaxiados lentamente se transforman en dendritas o crecimiento acicular, las cuales aumentan su tamaño mientras más se alejan de la superficie del lingote y se acercan al centro del mismo.

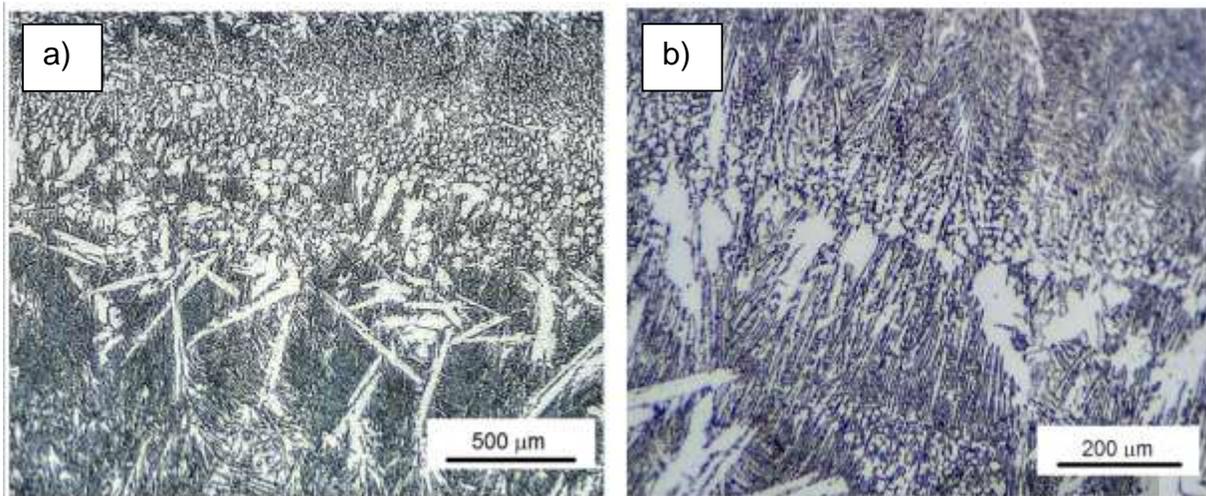


Fig. 4.4 Zona equiaxial. a) Metalografía tomada a 200X, zona izquierda cerca de la superficie. b) Metalografía tomada a 500X, tomada en el centro de la pieza. Reactivo de ataque HF: HNO₃: H₂O = 1:4:5 [32]

En la **zona central** del lingote se observa una microestructura laminar compuesta de dos fases (Fig. 4.5), Ni₃Nb y Ni₆Nb₇, el cual se identifica como la fase eutéctica, además de la presencia de fase acicular, consecuencia del enfriamiento rápido del lingote que no permitió la formación de una estructura más estable. El tiempo de

enfriamiento de la aleación es corto, esto significa que la aleación tiende a formar macro rechupes al momento de solidificar, los cuales, en el caso de esta aleación, se concentraron en la parte superior del lingote. indicando que la solidificación fue homogénea en toda la pieza y que no existieron gradientes de temperatura muy grandes entre zonas. Debido al tiempo de solidificación tan corto, la fase acicular formada es muy delgada, siendo esta característica favorecedora, pues indica que las propiedades del material serán homogéneas.

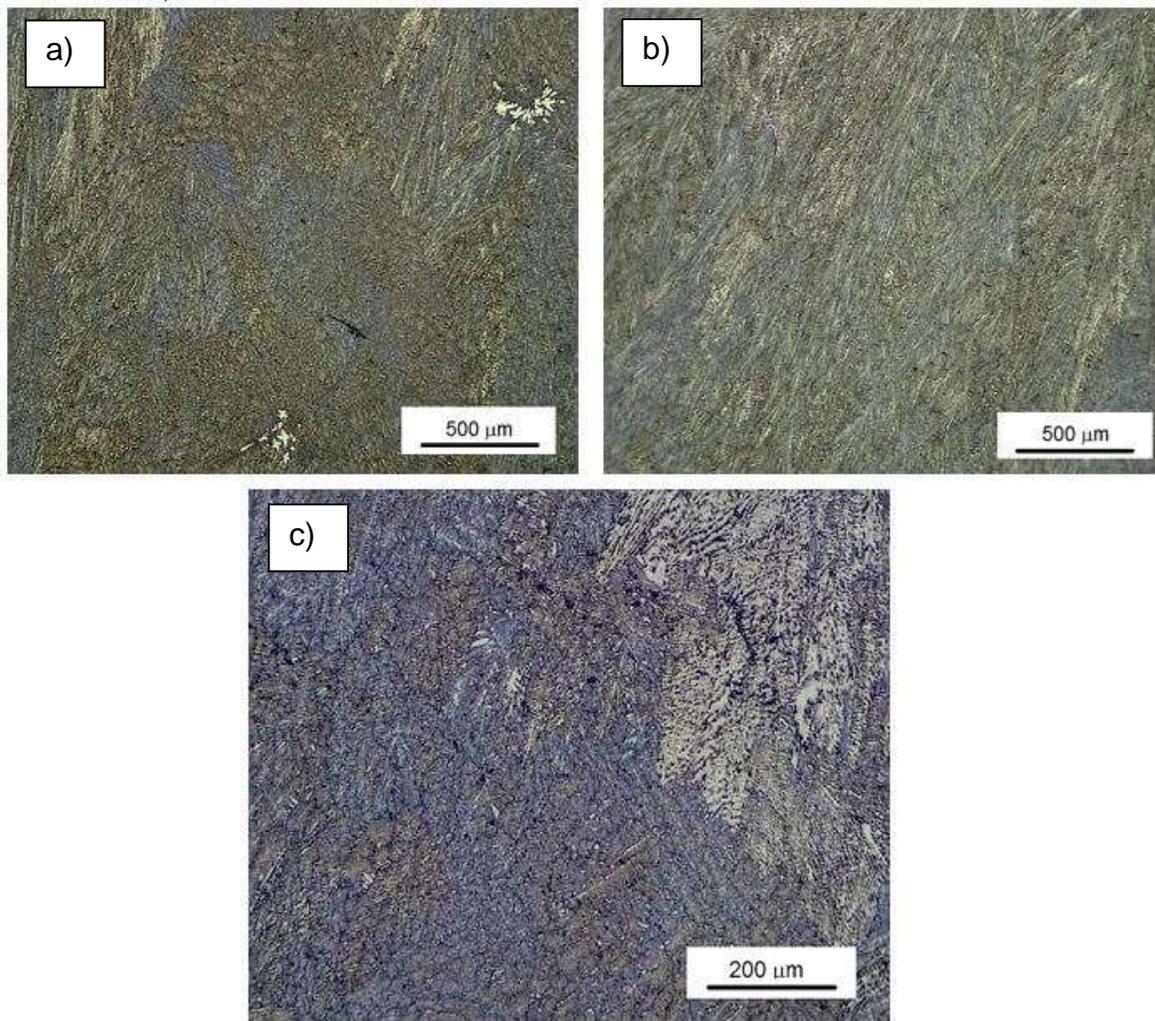


Fig. 4.5 Crecimiento planar y eutéctico laminar tomada en el centro del lingote. a) Tomada a 100X en el centro del lingote, b) tomada a 100X tomada cerca de la superficie, c) tomada a 500X tomada en el centro del lingote. reactivo de ataque HF: HNO₃: H₂O = 1:4:5 ^[32]

Según la ruta de enfriamiento al equilibrio trazada en el diagrama de fases Ni-Nb (Fig. 4.6), la primera fase en nuclear es Ni_6Nb_7 , la cual, de acuerdo a la regla de la palanca se espera que el porcentaje teórico de esta fase para la composición de interés en equilibrio sea de 65.06% de Ni_6Nb_7 . Esta microestructura de tipo laminar se encuentra comúnmente en sistemas en los cuales uno de los sólidos tiene una entropía de fusión mayor.

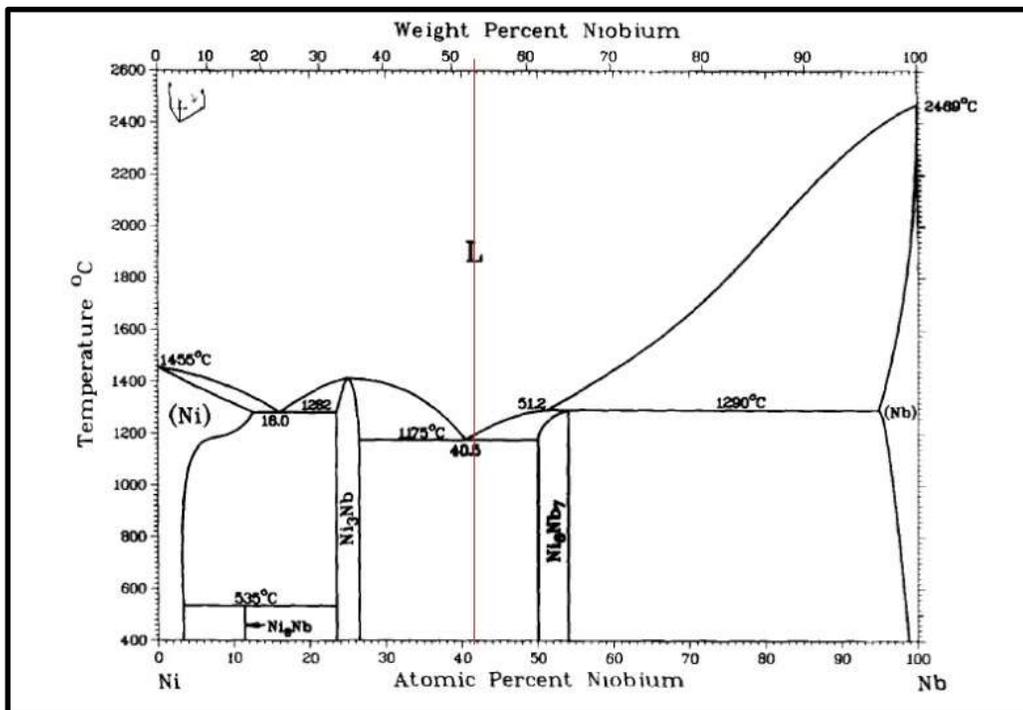


Fig. 4.6 Diagrama de fases para la aleación binaria NiNb, señalando la composición de interés ^[19].

Se observan algunas dendritas asiladas con crecimiento equiaxiado en la Fig. 4.7, producto de la solidificación fuera del equilibrio que ocurrió dentro del intervalo de tiempo en el que el lingote solidificó por completo. La velocidad de enfriamiento tan rápida evitó que las dendritas crecieran de mayor tamaño. Estas dendritas equiaxiadas mostradas en la Fig. 4.7b crecen en la dirección de extracción del calor, sin embargo, a diferencia de las dendritas observadas en la zona superior del lingote, estas presentan un crecimiento de brazos secundarios mayor. Esto quiere

decir que la extracción de calor en esta zona de la pieza fue más lenta y homogénea en todas direcciones.

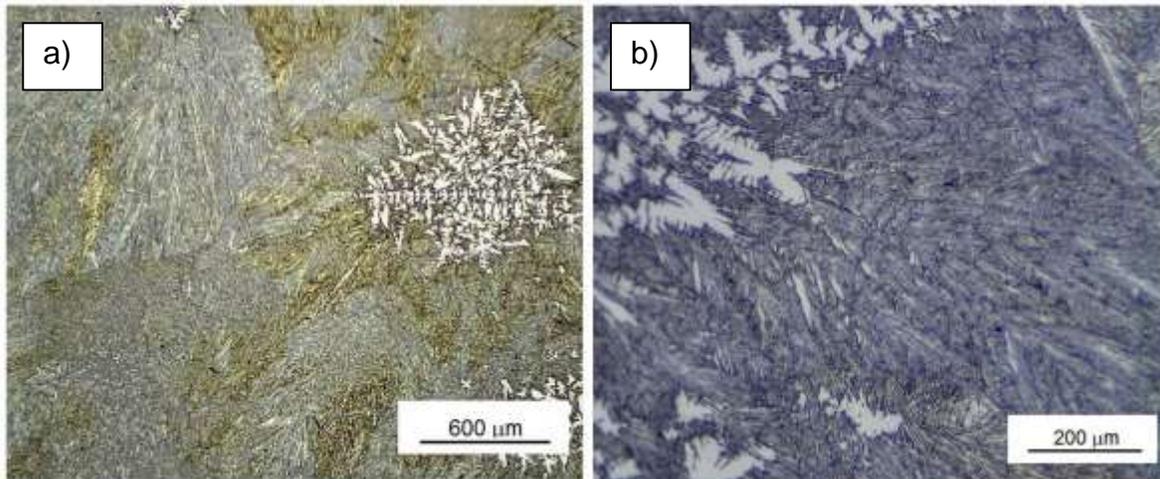


Fig. 4.6 Metalografía tomada en el centro del lingote a a)100X y b) 500X. Reactivo de ataque HF: HNO₃ H₂O =14:5 [32]

Por último, en la **zona inferior** se observa la presencia de dendritas de mayor tamaño y más desarrolladas, las cuales inician en la superficie del lingote y crecen en dirección al centro de la pieza. La nucleación homogénea en esta parte del lingote favorece la solidificación dendrítica en la superficie de la pieza. Al igual que las dendritas anteriormente mencionadas, estas crecen indicando la última parte de la pieza en solidificar. Aunque la característica del método de fabricación del lingote utilizado, son las altas velocidades de enfriamiento, es importante señalar que, la velocidad de enfriamiento en la zona inferior es ligeramente menor que la velocidad de la zona metal-molde. Las dendritas tienen más tiempo de crecer hacia el centro del lingote y se detienen cuando se topan con el crecimiento laminar propio del eutéctico formado.

Como se observa en las figuras 4.8a y 4.8b el espaciamiento entre los brazos secundarios de las dendritas es muy pequeño, gracias al enfriamiento rápido propio del método de fusión. Las dendritas primarias en las aleaciones base Níquel suelen ser bajas en elementos formadores de precipitados, como lo es el Nb [20], pues este

se segrega hacia las zonas interdendríticas. En la Fig. 4.8c, se observan unas bandas negras y claras entre las dendritas, las cuales son producto de la segregación del Nb hacia el espacio interdendrítico dando origen a un eutéctico laminar el cual está formado por láminas intercaladas de Ni_3Nb y Ni_6Nb_7 .

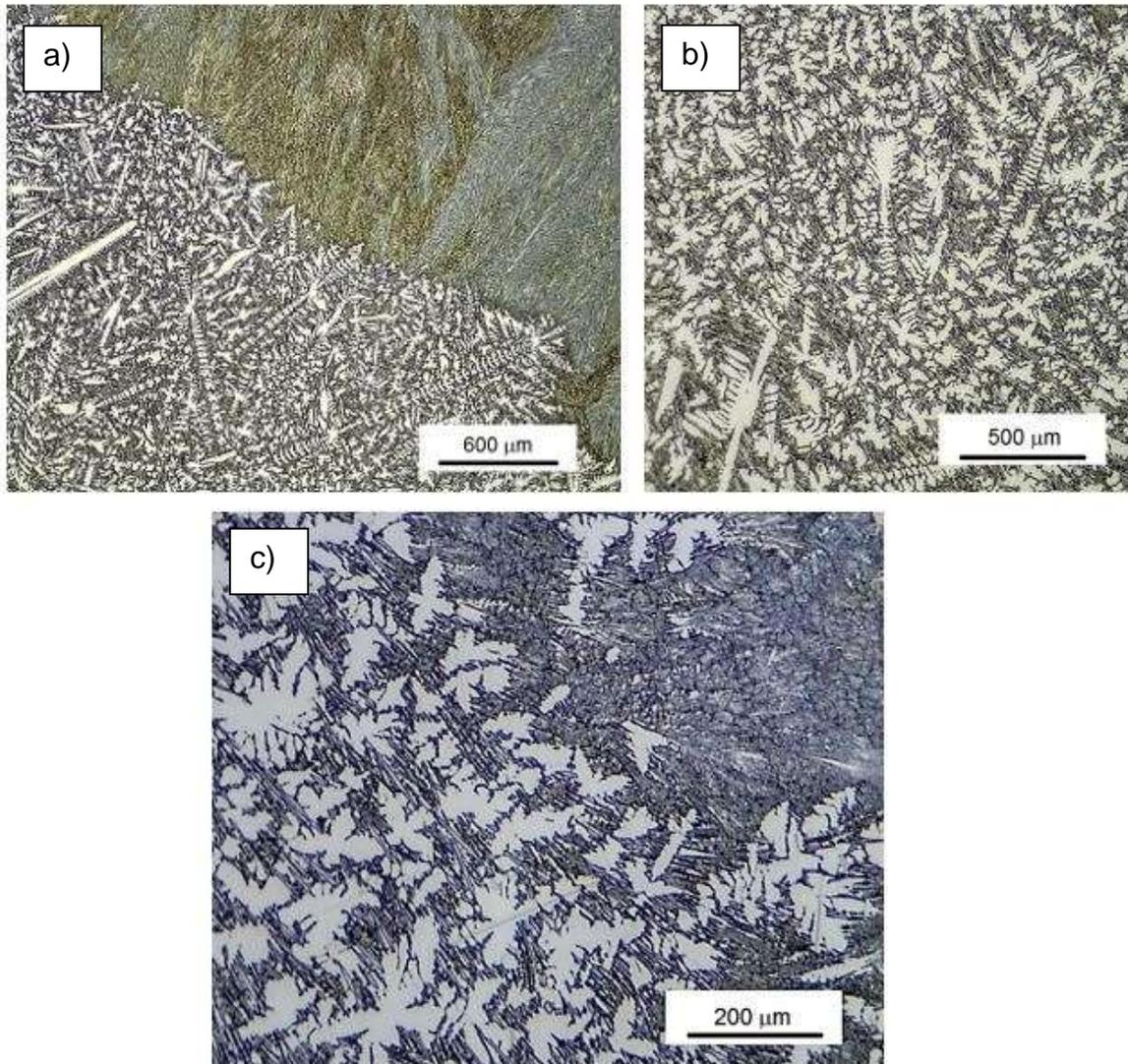


Fig. 4.7 Zona inferior del lingote, el crecimiento dendrítico inicio en la superficie y creció en dirección al centro del lingote. a) 100X, b) 200X y c) 500X. reactivo de ataque HF: HNO_3 : H_2O = 1:4:5 ^[32]

4.3.2 Análisis metalográfico de cintas de 8 m/s y 25 m/s

A continuación, se muestran las metalografías obtenidas de las cintas recristalizadas (Fig. 4.9), las cuales no revelaron ninguna estructura cristalina a esos aumentos. Las marcas circulares o redondeadas oscuras que se observan pueden ser poros propios de las cintas o bien irregularidades de la superficie de la misma.

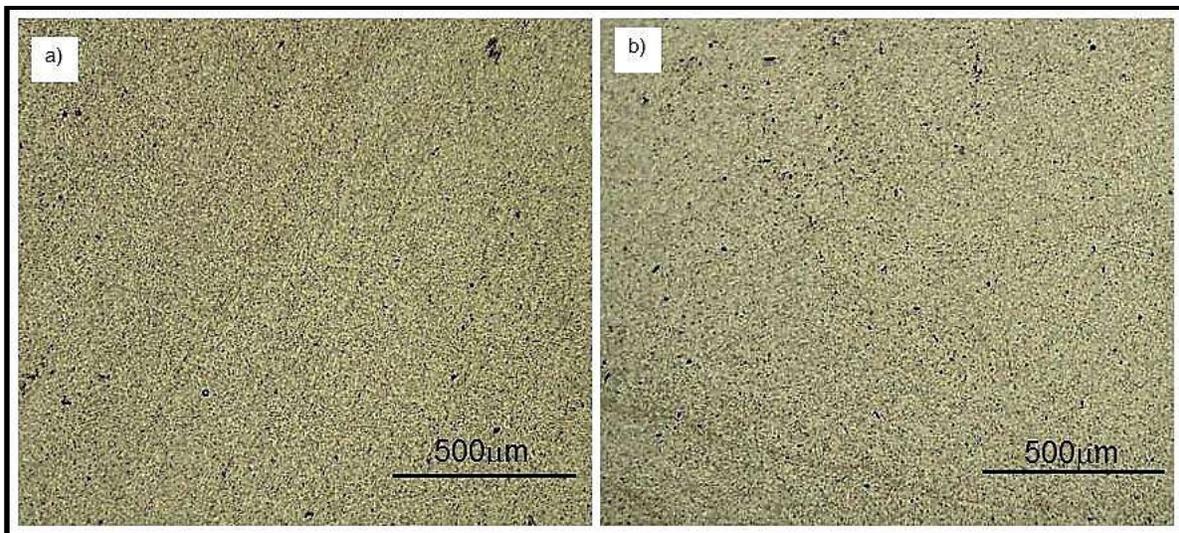


Fig. 4.9 Metalografía de cintas tomada a 200X. a) 8 m/s, b) 25 m/s. Reactivo de ataque HF: HNO₃: H₂O = 1:4:5 [32]

La existencia de la fase cristalina después del tratamiento es probable, ya que la estructura vítrea no es una estructura en equilibrio y el tratamiento térmico favorece la recristalización.

El hecho de que no exista ninguna microestructura revelada por el reactivo indica que la muestra es vítrea en su mayoría y que la poca recristalización que pudo haber ocurrido durante el tratamiento térmico no es ninguna de las fases identificadas en la sección anterior. Para un análisis más detallado se necesita de un reactivo de microataque distinto o el uso de técnicas más finas para su detección.

4.4 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

4.4.1 Lingote

A continuación, en la Fig. 4.10 se muestra el análisis obtenido por calorimetría diferencial de barrido del lingote, el cual se hizo con el fin de determinar la temperatura del *líquidus* (T_l), la cual muestra la temperatura en la que existe el cambio de fase sólida a líquida. Esta temperatura se definió en 1476 K, mientras que la esperada encontrada en otros trabajos fue de 1483 K ^[13]. La temperatura *liquidus* es fácil de medir y puede ser un parámetro más confiable para la obtención de otros parámetros que ayuden a la aproximación de la HFV.

Con esta temperatura es posible el cálculo de la temperatura de transición vítrea reducida ($T_{rg} = T_g / T_l$), el cual dio un valor de 0.57 para la cinta de 8 m/s y 0.58 para la cinta de 25 m/s. Se ha publicado que ^{[6], [11]}, si el valor de la T_{rg} está entre 0.5 a 0.66, la velocidad de enfriamiento necesaria para la formación de fase vítrea disminuye, haciendo posible la sinterización de un vidrio metálico de dimensiones mayores a menores velocidades de enfriamiento. Sin embargo, se ha demostrado ^[19] que el parámetro γ tiene una correlación mayor a la HFV que la T_{rg} , cálculo para el cual también se necesita la T_l .

La temperatura de transición vítrea reducida, el ΔT_x y la constante γ encontrados para composiciones similares del sistema Ni-Nb se muestran en la Tabla 4. El valor de γ encontrado para las cintas de 8 m/s y 25 m/s fue de 0.389 y 0.388 respectivamente. Valores que son muy parecidos a los encontrados en otros trabajos ^[6]. Estos dos últimos criterios, junto con el ΔT_x son una aproximación al comportamiento de la HFV y solo dan una idea de cómo mejorar la aleación para encontrar un buen formador vítreo e incrementar las dimensiones del vidrio metálico sin disminuir la cantidad de fase vítrea en el material.

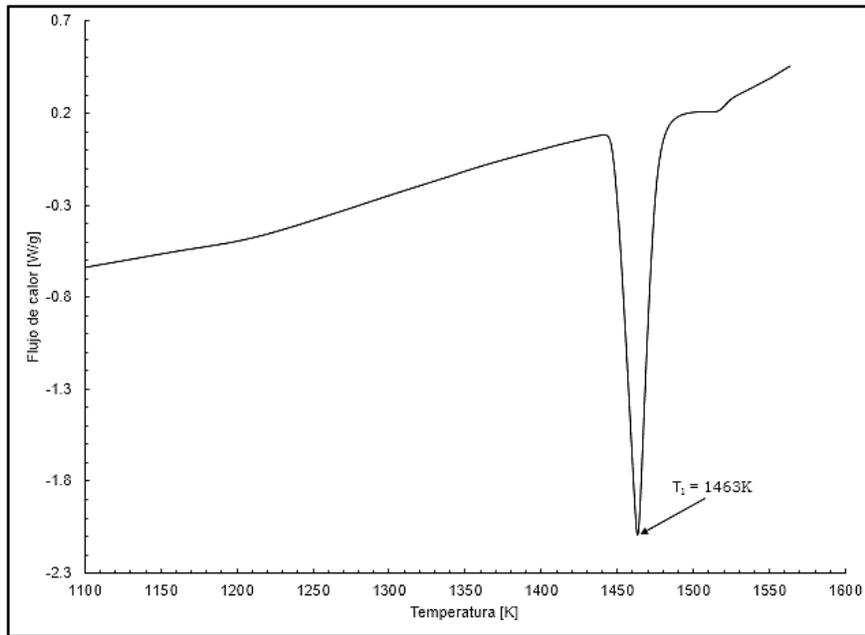


Fig. 4.10 Determinación del punto de fusión del lingote de la aleación hipereutética $\text{Ni}_{58.5}\text{Nb}_{41.5}$

Tabla 4 Criterios teóricos para determinar una buena habilidad de formación vítrea [6]

<i>Temperaturas</i>	<i>[K]</i>
T_{rg}	0.60
ΔT_x	40
γ	0.392

4.4.2 Cintas

Las curvas DSC obtenidas para ambas cintas se muestran en las figuras Fig. 4.11. En las curvas obtenidas de ambas cintas se puede observar la transición de un estado vítreo a un estado de equilibrio, así como transformaciones de fase del estado recristalizado, las cuales se aprecian con la aparición de picos definidos en la curva. Esto quiere decir que después de la recristalización existieron más transformaciones de fase, las cuales no hay manera de identificar y solo se sabe que están ahí por la presencia de estos últimos picos de cristalización.

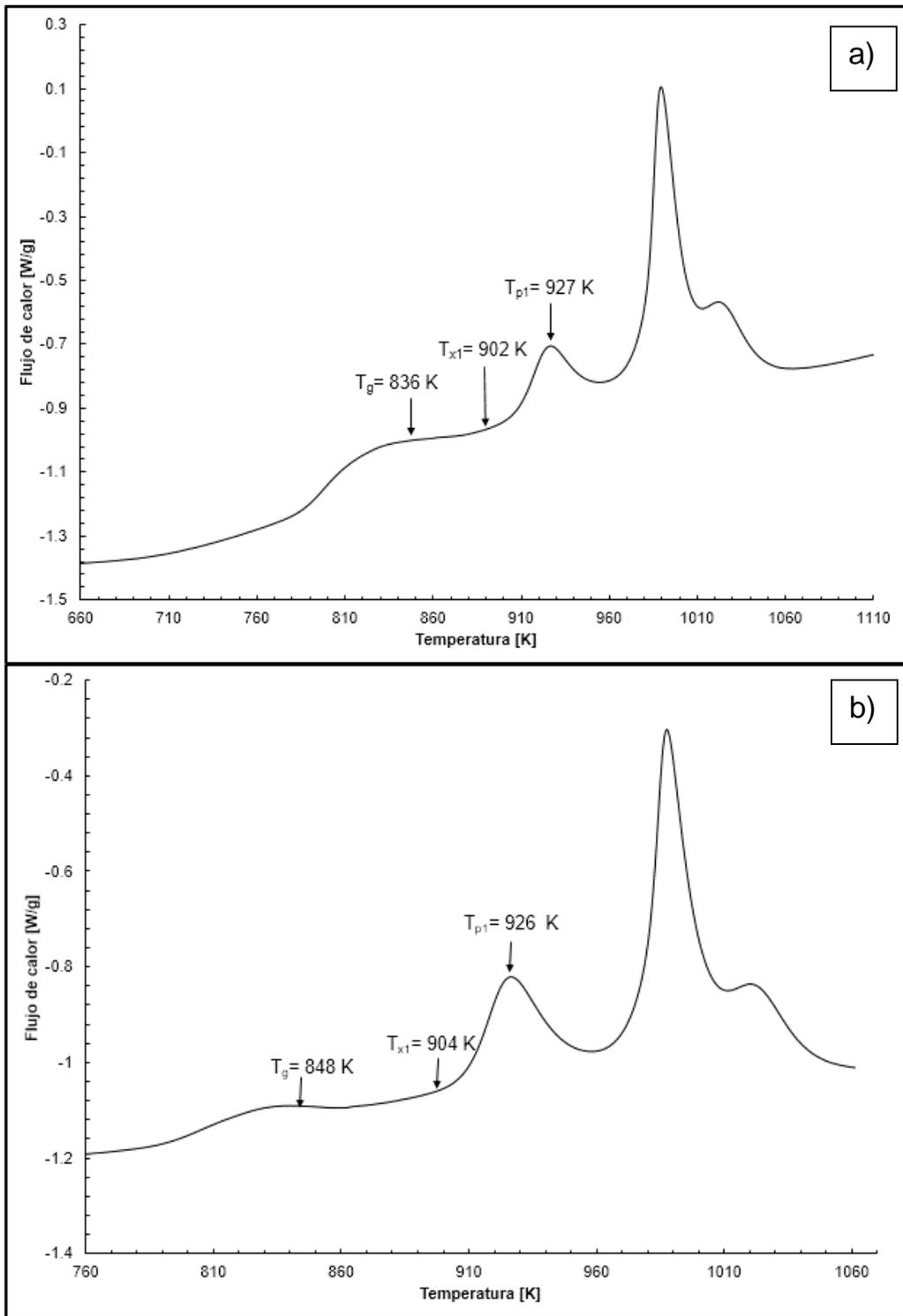


Fig. 4.11 Análisis DSC de las cintas coladas a a) 8 m/s y b) 25 m/s.

A través de las curvas calorimétricas se identificaron las temperaturas de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización T_{x1} , el primer pico de cristalización T_{p1} y el intervalo ΔT_x . Hablando de la temperatura de transición vítrea, se traduce como la temperatura a la cual aparece la devitrificación. Este fenómeno no ocurre a una temperatura específica, sino que es un intervalo de temperatura y se identifica como el primer cambio de pendiente continuo. Sin embargo, para hacer más simple el manejo de datos se determina la T_g en el punto de inflexión de la pendiente o bien, en el punto medio del cambio de pendiente. Para las cintas de 8 m/s la T_g se definió como 836 K y para la cinta de 25 m/s fue de 848 K. Ambas muy cercanas entre sí. Sin embargo, el desplazamiento de la T_g de la cinta de 25 m/s a la derecha indica un aumento en la capacidad calorífica de la estructura vítrea.

La T_{x1} se define como el rango de temperaturas en el que inicia la recristalización del sistema. La cual se determina como una temperatura promedio de este rango para facilitar el manejo de datos. Es a la temperatura de cristalización (T_{x1}), que la fase vítrea del material inicia su reacomodo cristalino a una estructura más estable. Como la cinta de 25 m/s se enfrió mucho más rápido que la de 8 m/s debido a que la extracción de calor es mayor en una cinta más delgada, su fase vítrea puede estar mucho más desordenada y por ende necesita un poco más de energía para reacomodarse en una fase más estable, por lo tanto, las temperaturas de esta cinta están recorridas a la derecha.

Con ayuda de la T_{x1} y la T_g es posible obtener el ΔT_x , el cual es un parámetro que indica el intervalo de temperatura en donde aparece la fase vítrea en el material y habla de una mejora en la HFV. Se busca que vaya en aumento pues mientras más grande el intervalo de temperaturas aumenta la posibilidad de formar un mayor porcentaje de fase vítrea. Es importante mencionar que para esta tesis se eligió trabajar la HFV en base a dos puntos clave ^[7]:

1. Las condiciones de trabajo en el "Melt-Spinner": velocidad de giro, presión de inyección y presión de vacío.

2. La facilidad de obtener material vítreo en dicha aleación a diferentes velocidades de solidificación, así como el desplazamiento de las temperaturas críticas observados en el escaneo diferencial calorimétrico

Por último, la temperatura del primer pico de cristalización (T_{p1}) que se encuentra en el punto máximo de la pendiente, indica el final de la transformación de la fase cristalina y del cual a partir de ese punto el sistema deja de absorber energía y la pendiente empieza a decaer. Las fases cristalinas formadas dentro de estas dos transformaciones de fase no fueron identificadas pues no era de interés para esta tesis.

En la gráfica de las dos cintas se observan dos picos de cristalización. Este comportamiento fue observado anteriormente en el estudio de los vidrios metálicos Ni-Nb [6], pero únicamente se le dio importancia al primer pico de cristalización, ya que este indica la presencia de fase cristalina.

La Tabla 5 muestra las temperaturas características de la cinta de 25 m/s desplazadas hacia la derecha en con respecto a las de 8 m/s. De las dos cintas, la cinta de 8 m/s obtuvo un ΔT_x mayor.

Tabla 5 Temperaturas críticas de las cintas de 8 m/s y 25 m/s

<i>cintas</i>	T_g	T_{x1}	T_{p1}	ΔT_x
8 m/s	836	902	927	66
25 m/s	848	904	926	56

Las temperaturas características encontradas en otros trabajos se muestran en la Tabla 6. Comparando ambas cintas con las temperaturas características de esta tabla, no existe mucha diferencia, lo cual confirma la presencia de fase vítrea en ambas cintas. El hecho de que las temperaturas encontradas en esta tesis y las de la Tabla 6 varíen, se debe a que, en las aleaciones binarias eutécticas, el más mínimo cambio en la composición influye en las temperaturas características, por

tanto, al no ser la misma composición de interés la trabajada por los autores que se tomaron de referencia para la Tabla 6, es comprensible que los valores de temperatura entre la aleación de esta tesis y otros trabajos sean cercanos, pero no iguales.

Tabla 6 Temperaturas características esperadas.^[6]

<i>Temperaturas</i>	<i>[K]</i>
T_g	892
T_{x1}	932
ΔT_x	40

4.5 Difracción de Rayos X

A continuación, en la Fig. 4.12. se muestra el difractograma obtenido del lingote de 10 g, el cual indica la presencia de las fases Ni_3Nb y Ni_6Nb_7 . Ambas fases en equilibrio según el diagrama de fases Ni-Nb (Fig. 4.4) ^[1]. Las fases presentes en el lingote se identifican fácilmente debido a que los picos del difractograma muestran diferencias de intensidad notables entre sí. Este es un comportamiento característico de una muestra cristalina, ya que es fácil identificar las fases presentes e indica un acomodo atómico definido y de largo alcance.

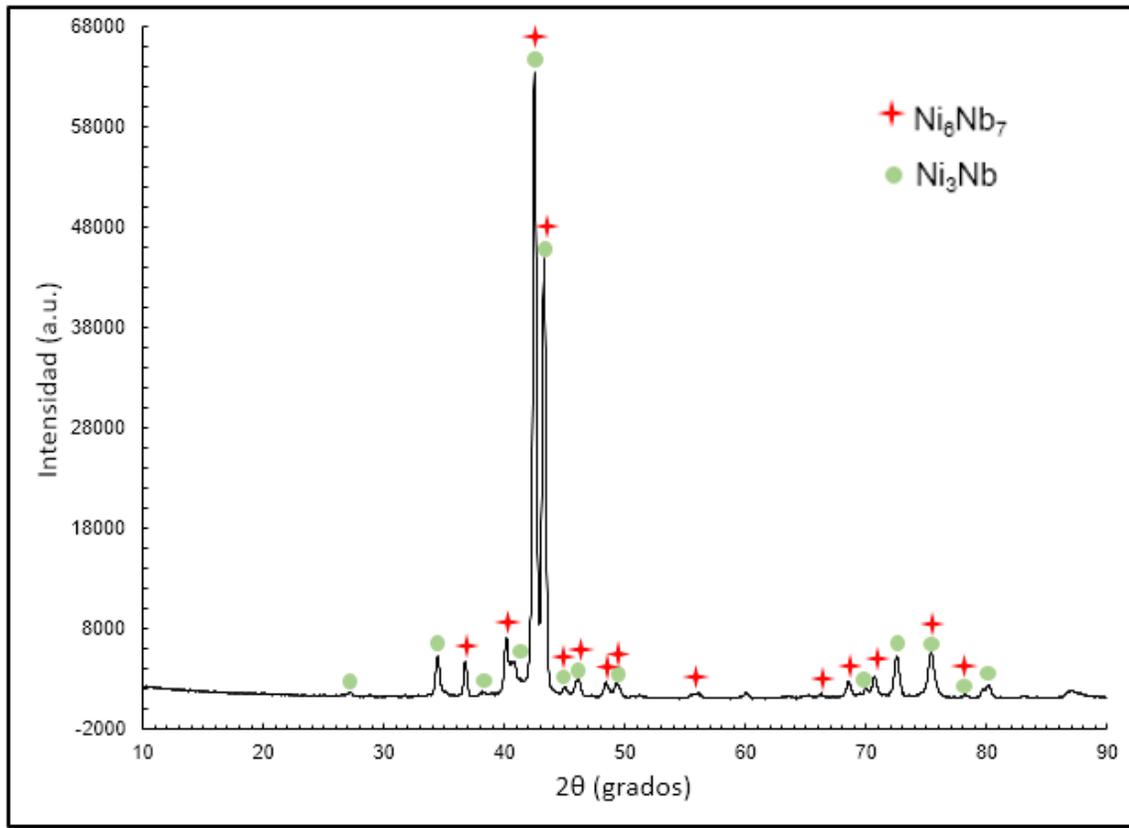


Fig. 4.12 Difractograma del lingote

Este comportamiento cambia en el difractograma obtenido de la cinta de vidrio metálico (Fig. 4.13). Las intensidades de todas las señales son muy parecidas entre si y por ende no es posible identificar ninguna fase cristalina claramente, indicando desorden atómico, una estructura de corto alcance no definida, las cuales son las principales características de una estructura vítrea.

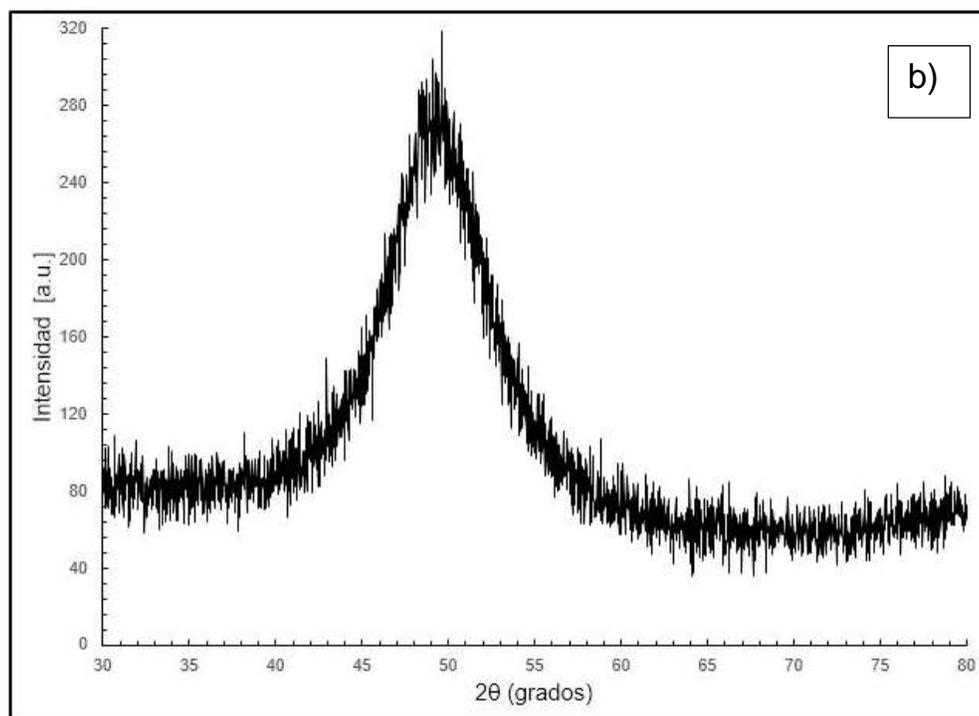
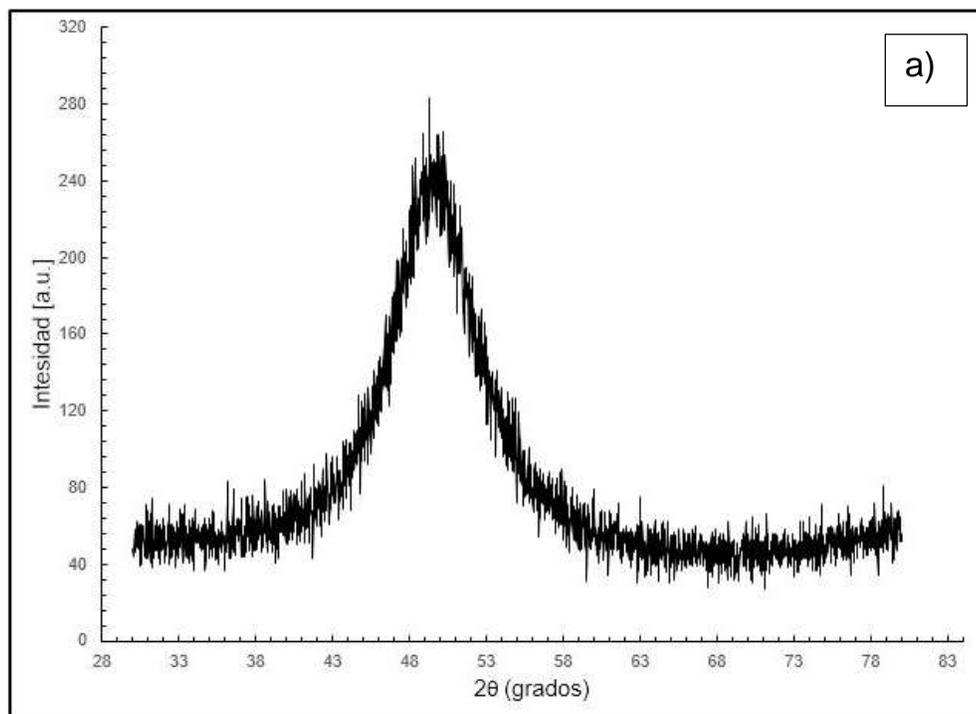


Fig. 4.13 Diffractograma de las cintas coladas a a) 8 m/s y b) 25 m/s

Por otro lado, el espesor de las cintas también fue medido (Fig.4.14). No se observaron variaciones entre las medidas hechas en distintas partes de las cintas. Esto habla de que las velocidades de procesamiento de las cintas fueron las apropiadas para la obtención del vidrio metálico, al tener una cinta uniforme en sus dimensiones y por ende con propiedades homogéneas. Las mediciones de ancho promedio de las cintas fueron $103\ \mu\text{m}$ y $44.8\ \mu\text{m}$ para $8\ \text{m/s}$ y $25\ \text{m/s}$ respectivamente. Una vez más, mientras más rápida sea la velocidad de procesamiento, menor será el espesor y, por ende, la cinta será más delgada.

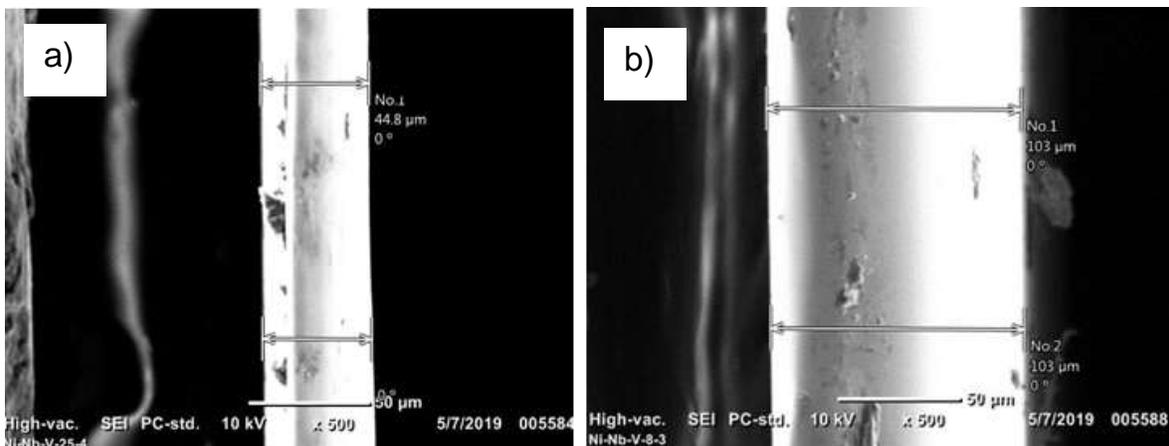


Fig. 4.14 Espesor de las cintas coladas a a) 25 m/s y b) 8 m/s

Capítulo 5: Conclusiones

La obtención de cintas con estructura vítrea fue exitosa para las dos velocidades de síntesis, es decir 8 m/s y 25 m/s manejadas en esta tesis. Los lingotes utilizados para determinar las condiciones de trabajo para el Melt-Spinner fueron de vital importancia.

Se determinó que la presión de inyección y tamaño de la boquilla del crisol fueron las condiciones de trabajo de mayor peso. Estas fueron encontradas con los lingotes *L17.5*, *L27.5* y *L47.5* para la síntesis de las cintas, ya que si la presión de inyección no es la adecuada o el tamaño de boquilla es muy pequeño se pueden obtener alambres en vez de cintas o bien cintas discontinuas, con lo cual la calidad del vidrio metálico, en ambos casos, se ve seriamente comprometida. La boquilla en los crisoles de cuarzo debe ser preparada cuidadosamente para que la cinta salga del ancho deseado, así como de mantener dichos crisoles en condiciones óptimas posibles y cuidar que las partículas del lingote fracturado usado para la fabricación de la cinta no sean muy grandes.

En cuanto al análisis metalográfico del lingote, se puede decir que la solidificación cambia de acuerdo a las condiciones de enfriamiento, dando como resultado la microestructura clásica de solidificación en la zona metal-molde, microestructura dendrítica en la superficie que no estuvo en contacto con el molde y el resto con predominancia de la fase eutéctica.

La matriz está compuesta principalmente por eutéctico laminar $\text{Ni}_6\text{Nb}_7 + \text{Ni}_3\text{Nb}$, eutéctico que se observa más claro en la zona central de la pieza y zonas interdendríticas. La presencia de estas fases se comprobó con el difractograma del lingote en el cual se observa la presencia de ambas fases.

La ausencia de las fases Ni_6Nb_7 y Ni_3Nb presentes en el lingote, en las cintas de vidrio de metálico confirma la diferencia de los arreglos atómicos que sufre el material al ser obtenido por una técnica de solidificación rápida.

La determinación de la temperatura de transición vítrea, indica la cantidad de energía de energía que puede recibir el sistema y la temperatura en la que inicia la devitrificación. Por otro lado, El cálculo de la γ y la obtención de la temperatura de fusión del lingote son muy similares a las teóricas.

El hecho de que los parámetros como T_{rg} y γ sean más altos en la cinta de 25 m/s, así como el desplazamiento de sus temperaturas hacia la derecha en el análisis hecho por DSC, confirman la obtención de un material con fase 100% vítrea a esta velocidad y, por ende, una mejor habilidad de formación vítrea.

El difractograma confirma la presencia de las fases Ni_6Nb_7 y Ni_3Nb esperadas por el diagrama de fases presentado.

Por último, la comparación del difractograma del lingote con los de las cintas, demuestran que, en efecto, las cintas obtenidas por solidificación rápida en esta tesis son vítreas.

Trabajo a futuro

- El análisis de DRX hecho al lingote no indica el porcentaje de cada una de las fases presentes en la aleación ni el acomodo entre ellas. Para obtener esta información sería necesario hacer un análisis por MEB, un mapeo de elementos y un análisis puntual para obtener la composición de cada fase y tener más claro su acomodo dentro de la matriz.
- Se recomienda la comparación de la metalografía de las cintas cristalizadas antes del análisis calorimétrico diferencial de barrido con las cintas recristalizadas.
- El uso de otro reactivo de ataque en las cintas para tratar de observar si es que existe alguna fase cristalina que no se haya logrado observar en esta tesis.

Referencias

1. Dudnat, K. (s.f.). Principle and application of DSC, DTA, FTIR and X-Ray diffraction. *ANAND PHARMACY COLLEGE*.
2. Inoue A. (2001) Bulk Amorphous Alloys. In: Inoue A., Hashimoto K. (eds) *Amorphous and Nanocrystalline Materials. Advances in Materials Research*, 3, 1-51, Springer, Berlin, Heidelberg.
3. Cheng, Y. Q. (2011). Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 56, 382.
4. Askeland, D. R. (2010). *Essentials of Materials Science and Engineering*. Canada: Cengage Learning.
5. Piao, M., Miyazaki, S., Otsuka, K., & Nishida, N. (1992). Effects of Nb Addition on the Microstructure of Ti–Ni Alloys. *Materials Transactions, JIM*, 33(4), 337-345.
6. Akatsuka, R., Zhang, T., Koshiba, H., & Inoue, A. (1999). Preparation of new Ni-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region. *Materials Transactions, JIM*, 40(3), 258-261.
7. Chen, H., & Turnbull, D. (1969). Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, 17(8), 1021-1031.
8. Johns Hopkins Whiting School of Engineering. (s.f.). Research Project: Metallic Glasses. Recuperado el 15 de Enero de 2020, de https://engineering.jhu.edu/materials/research-projects/metallic-glasses/?fbclid=IwAR0ApXolmR0_pIWHs4IsOW-VrHzGUZlHdo_mG0YCVd8nUjBxCy7k-xvPDiM#.XjMwp2hKjIV
9. Ashby, M. F. (2012). *Engineering Materials 1: An Introduction to properties, applications and design*. Inglaterra: ELSEVIER.
10. Moya, J. A. (2009). Vidrios metálicos y aleaciones nanocristalinas: Nuevos materiales de estructura avanzada. *Cuadernos de la facultad*(4), 9.

11. Basu, J., & Ranganathan, S. (2003). Bulk Metallic Glasses: A new class of engineering materials. *Sadhara- Academics*, 28(3-4), 783-798.
12. Elkan, S. (2009). Los vidrios metálicos y su aplicación en la aeronáutica.
13. Xia, L., Li, W. H., Fang, S. S., Wei, B. C., & Y., D. D. (2006). Binary Ni-Nb Bulk Metallic Glasses. *Journal of Applied Physics*, 1-3.
14. Yue, X., Inoue, A., Liu, C.-T., & Fan, C. (2017). The development of structure model in metallic glasses. *Materials Research*, 20(2), 326-338.
15. Yule, A. J., & Dunkley, J. J. (1994). Atomization of melts: For powder production and spray deposition. Clarendon Press, Oxford.
16. AIMME, I. T. (2009). Breve introducción a los vidrios metálicos: Aproximación a tecnologías emergentes.
17. Chen, H. S., & Miller, C. E. (1970). A rapid quenching technique for the preparation of thin uniform films of amorphous solids. *Review of Scientific Instruments*, 41, 1237.
18. Busch, R., Schroers, J., & Wang, W. H. (Agosto de 2007). Thermodynamics and kinetics of bulk metallic glass. *MRS bulletin*, 32, 620-623.
19. ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. (2000). ASM International.
20. Greer, A., & Ma, E. (2007). Bulk Metallic Glasses: At the Cutting Edge of Metals Research. *MRS Bulletin*, 32, 611-619.
21. Nowosielski, R., Januszka, A., & Pilarczyk, W. (2010). Glass forming ability of binary Ni₆₀-Nb₄₀ (X=0; 1; 2) alloys. *The Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 42(1-2), 73-80.
22. Minha, L., Donghyun, B., Wontae, K., & Dohyabg, K. (2003). Ni-based refractory bulk amorphous alloys with high thermal stability. (T. J. Metals, Ed.) *Materials Transactions*, 44(10), 2084-2087.

23. Chen, H. (1974). Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 22(12), 1505-1511.
24. Liebermann, H., & Graham, C. (1976). Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions. *IEEE Transactions on Magnetics*, 12(6), 921-923.
25. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials (Vol. 2). (1992). ASM International.
26. Choi-Yum, H., Xu, D., & Johnson, W. (2003). Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni-Nb-Sn and Ni-Nb-Sn-X (X= B,Fe, Cu) alloy systems. *Applied Physics letters*, 82(7), 1030-1032.
27. Lee, P. Y., & Koch, C. C. (12 de Mayo de 1986). The formation and thermal stability of amorphous Ni-Nb alloy powder synthesized by mechanical alloying. *Journal of Non Crystalline solids*, 94, 88-100.
28. Lu, Z. P., & Liu, C. T. (2003). Glass formation criterion for various glass-forming systems. *Physical Review Letters*, 91(11), 115505-1 - 115505-4.
29. Chen, H. S., & Miller, C. E. (1970). A rapid quenching technique for the preparation of thin uniform films of amorphous solids. *Review of Scientific Instruments*, 41, 1237.
30. Lu, Z. P., & Liu, C. T. (2002). A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 50, 3501-3512.
31. Rulh, R. C. (1966). Cooling rates in splat cooling. *Material Science and Engineering*, 1, 313-320.
32. Bennett, T., & Poulikakos, D. (1993). Splat-quench solidification: estimating the maximum spreading of a droplet impacting a solid surface. *Journal of Materials Science*, 28, 963-970.
33. Budhani, R. C., Goel, T. C., & Chopra, K. L. (1982). Melt-Spinning technique for preparation of metallic glasses. *Bulletin of Material Science*, 4(5), 549-561