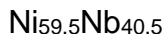




**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio del comportamiento térmico y cinético
de los vidrios metálicos de la aleación eutéctica



T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA:

Enrique Maldonado Orduña

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

SUPERVISORA TÉCNICA:

M. C. Laura Esmeralda Mendoza Ramos



México, Ciudad de México, 2023.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Agustín Gerardo Ruiz Tamayo**

SECRETARIO: **Profesor: Ignacio Alejandro Figueroa Vargas**

PRIMER SUPLENTE: **Profesor: Víctor Antonio Aranda Villada**

SEGUNDO SUPLENTE: **Profesor: Diego Enrique González González**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA
Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Firma

SUPERVISORA TÉCNICA:

M. C. Laura Esmeralda Mendoza Ramos

Firma

SUSTENTANTE:

Enrique Maldonado Orduña

Firma

RESUMEN

El estudio de los vidrios metálicos se encuentra orientado en aquellas aleaciones que presentan una buena habilidad de formación vítrea, así como de mejores propiedades fisicoquímicas respecto a su contraparte cristalina, tales como resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Estudios hechos al sistema binario níquel-niobio han demostrado que éste muestra una buena habilidad de formación vítrea dentro de un amplio intervalo de composiciones (30-60 por ciento atómico de Nb) [1]. Aunando esto con las buenas propiedades que presentan estos vidrios metálicos, como alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión [2], hacen atractivo su estudio y caracterización para conseguir su futura aplicación con fines ingenieriles.

Debido a lo anterior, el presente trabajo se basa en el estudio de la aleación eutéctica $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$ (composición en porcentaje atómico), buscando generar una caracterización térmica y cinética que aporte nuevos conocimientos a la línea de investigación sobre dicha aleación.

En la presente tesis se fabricaron lingotes de la aleación eutéctica $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$ (composición en porcentaje atómico) por medio de fundición en horno de arco eléctrico. A partir de los lingotes se generaron cintas vítreas bajo el proceso de melt-spinning. Para asegurar la composición de la aleación, se realizaron análisis de fluorescencia de rayos X a los lingotes y a las cintas; asimismo, las cintas fueron analizadas mediante difracción de rayos X, para asegurar su condición vítrea.

Para la obtención de los parámetros térmicos, se realizó un análisis no isotérmico de calorimetría diferencial de barrido, identificando las temperaturas de: transición vítrea, inicio de cristalización y pico de cristalización. A partir de los resultados obtenidos, se establecieron las condiciones de trabajo, fijando como intervalo de estudio el existente entre las temperaturas de inicio de cristalización y de pico de cristalización.

Posteriormente, dentro del intervalo de estudio, se llevaron a cabo análisis isotérmicos. Con los resultados obtenidos, bajo el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, se caracterizó el proceso de cristalización de la aleación. Adicionalmente, se analizó el primer pico de cristalización, identificando la fase presente en la primera etapa de esta.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque le debo todo lo que soy y he logrado, por todas las bendiciones, oportunidades y experiencias que me ha otorgado a lo largo de mi vida, por siempre orientarme y apoyarme en los buenos y malos momentos. También, por todas las personas maravillosas que ha puesto en mi camino.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por permitirme formar parte de su comunidad universitaria, obteniendo innumerables oportunidades de aprendizaje e investigación. En especial a los profesores Balbina Ojeda Ramírez y Guillermo Hagg y Saab, por su amistad, apoyo incondicional, incontables consejos y palabras de aliento que tanto me ayudaron en mi desarrollo personal y profesional.

A todo el personal que labora en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, el cual de manera directa e indirecta contribuyeron al desarrollo del trabajo mostrado en esta tesis. En particular al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas y a la M. C. Laura Esmeralda Mendoza Ramos, por brindarme su apoyo incondicional durante la elaboración del presente trabajo, así como la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación.

A todo el jurado asignado: M. M. Balbina Ojeda Ramírez, M. I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo, Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, Dr. Víctor Antonio Aranda Villada y M. I. Diego Enrique González González por todas sus aportaciones, correcciones y sugerencias durante la elaboración de este trabajo.

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT "IN102422", 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, C. Flores, A. Tejeda, A. Pompa, C. Ramos, E. Hernández, C. González, F. Silvar, K.E. Reyes, R. Reyes, A. Bobadilla, F. García, y J. Romero.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo primeramente a Dios, por darme la vida y ayudarme a cumplir esta gran meta de mi vida. Además, de brindarme su protección en todo momento, escuchando mis problemas y brindándome ánimo y fortaleza. Así como a la Virgen de San Juan de los Lagos, por escuchar mis necesidades e interceder ante Dios para mi recuperación en los momentos que más lo necesité.

Con cariño y amor a mis padres Alma Rosa Orduña Parra y Enrique Maldonado Díaz y a mis hermanas Erika Maldonado Orduña e Ivonne Maldonado Orduña, que siempre han estado apoyándome y motivándome para seguir adelante y superarme a pesar de las adversidades y tempestades que han surgido.

A mis abuelos Rafael Orduña Pérez, María Elena Parra Mancera y Enrique Maldonado Espinoza, por todo su apoyo incondicional, enseñanzas, consejos y cariño que me brindaron en vida. Así como especial admiración y respeto por toda la perseverancia y esfuerzos que realizaron a través de tantos años, siendo grandes modelos para seguir.

A la profesora Balbina Ojeda Ramírez, quien me encaminó a lo largo de la carrera, así como para desarrollar el presente trabajo, por estar siempre atenta a mis dudas, por su gran disposición y dedicación hacia los estudiantes y, sobre todo, por su amor al conocimiento.

Por último y no por eso menos importante, a toda la familia Orduña Parra y mi tío Armando Maldonado, por los memorables momentos que hemos compartido y a pesar de la distancia los llevo presentes en mi vida.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
Capítulo 1. Marco teórico	5
1.1 Aspectos generales del níquel y niobio.....	5
1.2 Historia de los vidrios metálicos	7
1.3 Vidrio metálico.....	7
1.4 Temperaturas características de los vidrios metálicos	8
1.5 Habilidad de formación vítrea	9
1.6 Vidrios metálicos del sistema Ni-Nb.....	10
1.7 Fusión por medio de horno de arco eléctrico.....	11
1.8 Obtención de aleaciones vítreas a partir del método de melt-spinning ...	12
1.9 Fluorescencia de rayos X.....	15
1.10 Difracción de rayos X	16
1.11 Calorimetría diferencial de barrido	17
1.12 Tratamiento térmico	18
Capítulo 2. Desarrollo experimental	20
2.1 Pesaje de elementos	20
2.2 Fabricación de la aleación	21
2.3 Análisis elemental por FRX	22
2.4 Producción de cintas	23
2.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido.....	24
2.6 Encapsulamiento de cintas	25
2.7 Tratamiento térmico de las cintas.....	26
2.8 Identificación de fases por DRX	27
Capítulo 3. Resultados y discusión	29
3.1 Fabricación de la aleación	29
3.2 Elaboración de cintas	29
3.3 Análisis elemental por FRX	31
3.4 Calorimetría diferencial de barrido, fracción recristalizada y determinación del número de Avrami.....	31
3.5 Caracterización estructural	41
Capítulo 4. Conclusiones	46
TRABAJO FUTURO	47
REFERENCIAS	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Imagen de níquel [20]	5
Figura 2.	Imagen de niobio [29]	6
Figura 3.	Diagrama de temperatura-tiempo-transformación, que esquematiza la formación de un vidrio metálico [33].....	8
Figura 4.	Termograma, obtenido por calorimetría diferencial de barrido, del vidrio metálico $Cu_{52.46}Hf_{14.2}Zr_{10.8}Ti_{22.54}$ (% at.) señalando las temperaturas características T_g , T_x y T_p [37]	9
Figura 5.	Imagen de horno de arco eléctrico [45]	12
Figura 6.	Esquema del proceso de colada por melt-spinning [46].....	14
Figura 7.	Esquema del modelo atómico de Bohr, mostrando el principio de la técnica de FRX [50].....	15
Figura 8.	Esquema de DRX [57]	16
Figura 9.	Termograma, obtenido por DSC, del vidrio metálico $Pd_{81}Si_{19}$ (% at.), señalando las temperaturas características T_g y T_x [61]...	18
Figura 10.	a) Imagen de la laminadora. b) Imagen de láminas de Ni. c) Imagen de láminas de Nb	20
Figura 11.	a) Imagen de tijeras de corte. b) Imagen de balanza analítica.....	21
Figura 12.	a) Imagen de horno de arco eléctrico. b) Imagen de electrodos del horno de arco eléctrico.....	21
Figura 13.	Imagen de equipo de FRX	22
Figura 14.	Imagen de equipo de melt-spinning.....	23
Figura 15.	Imagen de crisol empleado en el proceso de melt-spinning	24
Figura 16.	a) Imagen de equipo, SDT Q-600. b) Imagen de crisol de alúmina con muestra de cinta en su interior, posterior a su análisis de DSC.....	24
Figura 17.	Imagen de pedazos de cinta vítrea.....	25
Figura 18.	Imagen de encapsulados de cinta vítrea bajo atmósfera de Ar	25
Figura 19.	a) Imagen de equipo empleado para encapsulamiento. b) Imagen de proceso de sellado térmico del encapsulado	26
Figura 20.	a) Imagen de horno mufla. b). Imagen de termopar tipo K acoplado a multímetro	26
Figura 21.	Imagen de medición de temperatura del baño de aceite empleado para el temple de la muestra encapsulada	27
Figura 22.	Imagen del equipo de DRX.....	28
Figura 23.	a) Imagen de cinta vítrea y b) imagen de cinta cristalina (correspondiente a 4 h de TT). Ambas cintas montadas en cubreobjetos.....	28
Figura 24.	a) Imagen de cinta vítrea obtenida mediante melt-spinning. b) Imagen de extremo de cinta vítrea con morfología foliar	30

Figura 25.	Imagen de ambas caras de la cinta vítrea, donde la cinta superior presenta mayor brillo que la inferior	30
Figura 26.	Termograma de análisis no isotérmico para el vidrio metálico $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.), obtenido bajo una velocidad de calentamiento de 20 K/min hasta 1,673.15 K.....	32
Figura 27.	Comparación de los termogramas correspondientes a los análisis isotérmicos llevados a cabo mediante DSC	34
Figura 28.	Comparación de curvas de transformación isotérmica (fracción recristalizada contra tiempo) a diferentes temperaturas	36
Figura 29.	Comparación de gráficos de JMAK, para la aleación $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.), a diferentes temperaturas	37
Figura 30.	Difractograma del vidrio metálico $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.) en condiciones iniciales	42
Figura 31.	Diagrama de fases Ni-Nb, señalando con una isopleta roja la composición de interés [71]	43
Figura 32.	Difractogramas del vidrio metálico $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.) sometido al TT respectivo.....	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Abreviaciones y símbolos.....	X
Tabla 1. Parámetros básicos de la fabricación de los lingotes de la aleación Ni _{59.5} Nb _{40.5} (% at.), mediante horno de arco eléctrico	29
Tabla 2. Composición química promedio de los lingotes y cintas vítreas de la aleación Ni _{59.5} Nb _{40.5} (% at.), obtenidas mediante FRX.....	31
Tabla 3. Temperaturas características del vidrio metálico Ni _{59.5} Nb _{40.5} (% at.), obtenidas a partir del análisis no isotérmico mostrado en la figura 26	32
Tabla 4. Parámetros térmicos de la aleación Ni _{59.5} Nb _{40.5} (% at.), colada a 25 m/s por método de melt-spinning [1].....	33
Tabla 5. Ecuaciones linealizadas de las curvas de JMAK obtenidas a partir de las temperaturas de tratamiento estudiadas.....	38
Tabla 6. Tiempos de cristalización y valores del coeficiente de Avrami, respectivos a las temperaturas de tratamiento estudiadas	38
Tabla 7. Tiempos de cristalización correspondientes a la T _{p1}	41

Tabla I. Abreviaciones y símbolos.

Símbolo / abreviación	Descripción
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo, por sus siglas en inglés de Body Centered Cubic.
BMG	Aleaciones vítreas metálicas en bulto, por sus siglas en inglés de Bulk Metal Glass.
cm	Centímetro.
cm ³	Centímetro cúbico.
DRX	Difracción de rayos X.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés de Differential Scanning Calorimetry.
eV	Electronvoltio.
FRX	Fluorescencia de rayos X.
g	Gramo.
g/mol	Gramo-mol.
h	Hora.
HFV	Habilidad de formación vítrea.
JCPDS	Comité Conjunto de Normas de Difracción de Polvo, por sus siglas en inglés de Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.
k	Parámetro que abarca las velocidades de crecimiento de grano en el modelo de JMAK.
K	Kelvin.
kPa	Kilopascal.
m	Metro.
mg	Miligramo.
min	Minutos.
mL	Mililitro.
mm	Milímetro.
mm ³	Milímetro cúbico.
mPa	Milipascal.
n	Coeficiente de Avrami.
nm	Nanómetro.
ppm	Partes por millón.
R _c	Velocidad crítica de enfriamiento.
Ref.	Referencia.
rpm	Revoluciones por minuto.
s	Segundo.
SRF	Solidificación rápida desde la fusión.

t_0	Tiempo de inicio de cristalización.
t_{50}	Tiempo con un 50% de fracción recristalizada.
t_{100}	Tiempo con un 100% de fracción recristalizada.
t_c	Tiempo total de cristalización.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
T_l	Temperatura de liquidus.
T_p	Temperatura de pico de cristalización.
T_{p1}	Temperatura de pico de cristalización, asociada a la primera etapa de cristalización.
T_{p2}	Temperatura de pico de cristalización, asociada a la segunda etapa de cristalización.
T_{rg}	Temperatura de transición vítrea reducida.
TT	Tratamiento térmico.
T_x	Temperatura de inicio de cristalización.
T_{x1}	Temperatura de inicio de cristalización, asociada a la primera etapa de cristalización.
T_{x2}	Temperatura de inicio de cristalización, asociada a la segunda etapa de cristalización.
u.a.	Unidades adimensionales.
VM	Vidrios metálicos.
α	Fracción recristalizada.
ΔT_x	Región de líquido subenfriado.
θ	Theta.
λ	Lambda.
μm	Micrómetro.
Å	Angstrom.
% at.	Porcentaje atómico.
% m/m	Porcentaje masa-masa.

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales ha sido parte fundamental en la evolución de la civilización humana, siendo el desarrollo de nuevos materiales una necesidad inherente para afrontar los progresivos retos científicos y tecnológicos. En la actualidad existe una gran actividad de investigación orientada al desarrollo de materiales avanzados, con aplicaciones y propiedades específicas, especialmente para satisfacer los constantes avances tecnológicos [3]. Los materiales avanzados son definidos como nuevos materiales, que presentan un mejor desempeño, en una o varias propiedades, con respecto a los materiales convencionales [4].

Los vidrios metálicos (VM) forman parte de los materiales avanzados y su estudio comenzó, a partir de las investigaciones hechas con la aleación Au-Si, a inicios de la década de 1960 [5]. Desde su descubrimiento hasta la actualidad, el estudio de los VM ha sido de gran interés debido a las mejores propiedades fisicoquímicas que estos presentan con respecto a su contraparte cristalina [6].

El comportamiento fisicoquímico de los materiales está relacionado con los elementos que lo conforman, así como con el método de obtención. Cabe mencionar que los materiales avanzados no son comúnmente producidos bajo los métodos de fabricación empleados para los materiales convencionales [4]. Inicialmente, el desarrollo de los VM se encontraba limitado por la capacidad tecnológica presente en su época, teniendo condicionada su síntesis bajo métodos de enfriamiento súbito de la aleación líquida, siendo necesarias velocidades de enfriamiento entre 10^4 - 10^6 K/s [5, 7, 8].

Sin embargo, dados los avances obtenidos en los métodos de producción, aunado al estudio de nuevos elementos aleantes, actualmente se cuenta con una mayor gama de aleaciones de VM, como las aleaciones multicomponente y las aleaciones con elementos de alto punto de fusión; nuevos métodos de producción, como el splat quenching y la fusión selectiva por láser; y nuevos grupos de VM, como las aleaciones vítreas metálicas en bulto (BMG, por sus siglas en inglés de Bulk Metal Glass), los cuales son sintetizados a bajas velocidades de enfriamiento (de 1 a 100 K/s e incluso menores) y por ende corresponden a VM de mayor espesor (mayor a 1 mm) [7-10].

Un vidrio metálico se caracteriza por poseer una estructura atómica desordenada. Un método de obtención de dicha estructura es a partir de un subenfriamiento súbito desde el estado líquido fundido, en el cual se inhibe la organización de los átomos en estructuras cristalinas periódicas. Por esta razón es que los VM se consideran como aleaciones químicamente homogéneas [11].

Los VM son generalmente aleaciones de metales y metaloides, con propiedades atribuidas a la estructura vítrea intrínseca de ellos; siendo su comportamiento químico y mecánico, las propiedades que más han atraído la atención hacia su estudio [2]. La mayoría de las propiedades que presentan los VM son atribuidas a la ausencia de defectos cristalinos en su estructura [12]. Un ejemplo de esto es su mejora en la resistencia mecánica, donde la diferencia en dicha propiedad es debida a que los metales convencionales comúnmente poseen una matriz policristalina, la cual tiene asociada defectos cristalinos que ocasionan que la resistencia mecánica real sea menor a la resistencia mecánica teórica [13].

Las aplicaciones actuales de los VM abarcan diversos campos, como: en conductores eléctricos, dada su baja resistividad eléctrica y baja conductividad térmica; en dispositivos optoelectrónicos, debido a su alta transparencia óptica; en el campo magnético, dada su mejora en propiedades como el ferromagnetismo; en sensores y actuadores, ya que muestran un cambio volumétrico significativo cuando son expuestas a un campo eléctrico; entre otras aplicaciones [14].

A lo largo del estudio de los VM se han desarrollado diversos modelos para su síntesis, sin embargo, para todos ellos existen excepciones, siendo aún requerido el método de prueba y error para el desarrollo de algunos de ellos [15]. Estudios realizados al sistema Ni-Nb han demostrado que es posible obtener VM dentro de un relativo amplio rango de composiciones (30-60% at. Nb) [1].

Investigaciones realizadas a los VM del sistema Ni-Nb han demostrado que estos presentan un buen desempeño dentro de diversas propiedades fisicoquímicas, tales como: alta resistencia mecánica, elevada resistencia al desgaste y buena resistencia a la corrosión [6]. Un estudio hecho por Wu ZF, Cao QP, Ma Y, et al. [16] en el año 2014, demostró que el vidrio metálico Ni₆₀Nb₄₀ (% at.) puede ser aplicable como

recubrimiento al acero inoxidable AISI 316L SS, evitando su corrosión por picaduras ante un medio de NaCl.

Además de esto, se han realizado otros estudios de los VM del sistema Ni-Nb, como: simulación del comportamiento mecánico en la composición Ni₅₅Nb₄₅ (% at.) [17]; determinación de densidad, tensión superficial, calor específico y viscosidad de la aleación Ni_{59.5}Nb_{40.5} (% at.) [18]; y estudio de la estabilidad térmica de la aleación Ni₆₂Nb₃₈ (% at.) [19]. No obstante, la caracterización cinética y térmica de este sistema aún se encuentra incipiente, siendo inexistente dicha caracterización para la composición eutéctica Ni_{59.5}Nb_{40.5} (% at.).

A pesar de que los VM representan una gran alternativa a los materiales convencionales, aún se encuentran limitantes para extender su uso en componentes ingenieriles. Uno de los principales inconvenientes, de los VM, es el elevado costo de producción respecto a los materiales convencionales [17]; siendo entonces necesario continuar el estudio de estos materiales, en orden de disminuir las limitaciones que presenta su implemento en aplicaciones ingenieriles.

OBJETIVOS

General

Realizar el análisis térmico y estructural del vidrio metálico $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.) colado a 25 m/s mediante el proceso de melt-spinning, para dilucidar y sentar la base de la caracterización cinética del proceso de cristalización de esta aleación.

Particulares

- Identificar la fase o fases presentes en la primera etapa de cristalización del vidrio metálico de la aleación $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.), esto con la finalidad de generar la línea de investigación en busca de mejorar la habilidad de formación vítrea.
- Realizar análisis isotérmicos del vidrio metálico de la aleación eutéctica $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.), dentro del intervalo de región de líquido subenfriado, para que mediante el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov se determine el tipo de cristalización que presenta dicha aleación eutéctica.
- Sentar la base del estudio de la cinética y tipo de cristalización de la aleación eutéctica $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.), con el fin de contribuir a futuros estudios de dicha composición eutéctica en esta familia de aleaciones.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Aspectos generales del níquel y niobio

El níquel es el quinto elemento más abundante en la tierra, se estima que su concentración en la corteza terrestre es de 80 ppm, su aspecto es blanquecino plateado y brillante (figura 1) [20, 21]. Forma parte de los metales de transición, posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés de Body Centered Cubic), su número atómico es 28 y pertenece a la familia 10 de la tabla periódica. Su masa atómica es de 58.693 g/mol, su densidad es de 8.9 g/cm³, su temperatura de fusión es de 1728 K y posee un radio atómico de 0.197 nm [22, 23].



Figura 1. Imagen de níquel [20].

El níquel fue identificado y aislado por primera vez como un elemento en el año 1751, por el químico sueco Axel Cronstedt, a partir del mineral actualmente conocido como niquelina [23, 24]. En la naturaleza, el níquel, mayoritariamente se encuentra presente en conjunto con hierro en forma de sulfuros, como lo es la pentlandtita ((Fe,Ni)₉S₈) y en menor medida en otros minerales, tales como la abelsonita, la millerita y la garnierita [20, 22]. La mayor parte de los minerales que contienen níquel se encuentran en Australia, Indonesia, Sudáfrica, Rusia y Canadá, los cuales en su conjunto cuentan con más del 50% de las reservas mundiales de dicho metal [20, 25].

Dadas las buenas propiedades fisicoquímicas de este metal, como resistencia a la corrosión, propiedades catalíticas y que puede ser electrodepositado, actualmente tiene gran aplicación en diversas áreas

[20, 22]. Algunas de las aplicaciones más comunes de este elemento son: en baterías (Ni-Cd), como elemento aleante (principalmente aceros inoxidables, aleaciones ferrosas y no ferrosas) y en recubrimientos [22, 26].

Por otro lado, el niobio ocupa el trigésimo tercer lugar en abundancia en la tierra, estimando su concentración en la corteza terrestre en 20 ppm, su aspecto es plateado con tintes azulados (figura 2) [27]. Al igual que el níquel, el niobio se encuentra dentro del grupo de los metales de transición, tiene estructura cristalina BCC, su número atómico es 41 y pertenece a la familia 5 de la tabla periódica. Su masa atómica es de 92.906 g/mol, su densidad es de 8.57 g/cm³, su temperatura de fusión es de 1750 K y posee un radio atómico de 0.218 nm [28 y 29].



Figura 2. Imagen de niobio [29].

El niobio fue identificado por primera vez bajo el nombre de columbio en 1801, por el químico inglés Charles Hatchett, a partir del mineral hoy llamado columbita [29, 30]. La principal fuente de este metal es la columbita y es principalmente encontrado en los países de Canadá, Brasil, Australia y Nigeria [28, 29].

Dentro de las propiedades físicas que destacan de este material se encuentra su elevado punto de fusión, alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas y baja densidad con respecto a otros elementos refractarios, como el W y Re (19.3 y 21 [g/cm³], respectivamente). Dichas propiedades, hacen que sea un metal ampliamente utilizado con fines electrónicos y aeroespaciales, además de estar presente como elemento aleante en superaleaciones base níquel de alta temperatura [31, 32].

1.2 Historia de los vidrios metálicos

Los VM fueron inicialmente sintetizados en el año 1960 a partir de las investigaciones, de Duwez y colaboradores, hechas con la aleación $Au_{75}Si_{25}$ (% at.). Desde entonces los VM han sido objeto de estudio, modificando los elementos aleantes y las formas de obtención [5, 33].

Los primeros estudios llevados a cabo a los VM revelaron que estos presentan un comportamiento sobresaliente dentro de diversas propiedades, tales como: alta resistencia a la fractura, excelente comportamiento magnético y alta resistencia a la corrosión. Es por esto que dichos materiales siguen siendo objeto de estudio [7, 33].

La producción industrial de estos materiales tiene lugar en diversos países, siendo los principales: Estados Unidos, Europa, Japón y Rusia. Mientras que, en otros como México, aún se encuentran en fase de investigación [7]. La principal aplicación industrial de los VM es en el campo eléctrico-electrónico, siendo utilizados en núcleos magnéticos de fuentes de alimentación, transformadores de alta frecuencia, entre otras aplicaciones. En el caso de los transformadores, su uso supone una gran disminución en la pérdida de energía (entre 2 a 10 veces) respecto a los transformadores convencionales (con núcleo de Fe-Si) [34].

1.3 Vidrio metálico

Los VM son materiales con aplicación industrial y se definen con base en los siguientes criterios: son aleaciones sólidas metálicas carentes de un arreglo cristalino de medio y largo alcance, formadas por dos o más elementos metálicos y producidas a partir de un rápido subenfriamiento, por debajo de la temperatura de transición vítrea, desde el estado líquido [1, 13].

Siguiendo la definición de vidrio metálico antes expuesta, surge otro aspecto que cabe destacar acerca de estos materiales, ya que, al estar carentes de una estructura cristalina, también se encuentran ausentes los defectos cristalinos. Esto confiere que los VM presenten una resistencia cercana a la resistencia teórica del material [13].

1.4 Temperaturas características de los vidrios metálicos

En orden de comprender los aspectos implicados en el proceso de formación de los VM, es necesario definir las temperaturas características de la transición vítrea.

Siguiendo la figura 3, bajo condiciones normales de solidificación, una aleación metálica fundida lleva a cabo el proceso de cristalización cuando se encuentra entre la temperatura de liquidus (T_l) y la temperatura de transición vítrea (T_g). Con el fin de suprimir el proceso de cristalización, se busca alcanzar velocidades de enfriamiento lo suficientemente altas, las cuales promuevan la solidificación del material antes de que se lleven a cabo los procesos de nucleación y crecimiento, propios de la cristalización. Esta velocidad de enfriamiento es denominada velocidad crítica de enfriamiento (R_c) y, para los VM convencionales, su valor comúnmente se encuentra en el orden de 10^6 K/s [33, 35, 36].

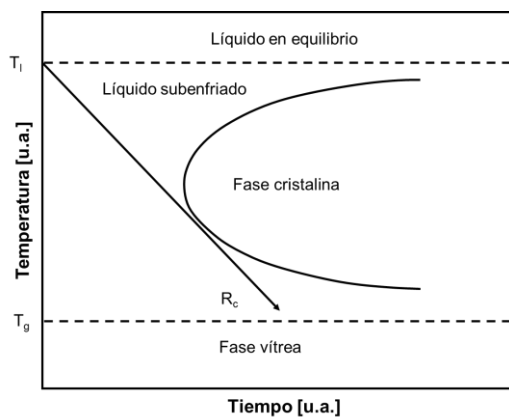


Figura 3. Diagrama de temperatura-tiempo-transformación, que esquematiza la formación de un vidrio metálico. Adaptado de Ref. [33].

Por otro lado, durante el calentamiento de un vidrio metálico (figura 4), su matriz vítrea se transforma a un estado cristalino bajo la temperatura definida como temperatura de inicio de cristalización (T_x). Asimismo, dentro del proceso de cristalización, la temperatura en el punto máximo de la curva exotérmica, asociada a dicho proceso, se define como la temperatura de pico de cristalización (T_p). A partir de las temperaturas anteriormente definidas, surge la definición de región de

líquido subenfriado (ΔT_x), la cual corresponde al intervalo de temperatura presente entre la T_g y la T_x [1].

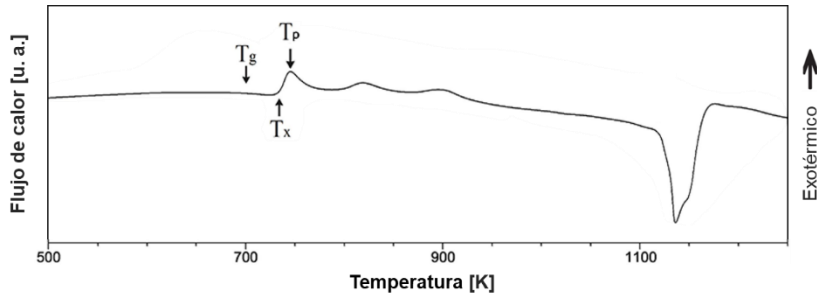


Figura 4. Termograma, obtenido por calorimetría diferencial de barrido, del vidrio metálico $\text{Cu}_{52.46}\text{Hf}_{14.2}\text{Zr}_{10.8}\text{Ti}_{22.54}$ (% at.), señalando las temperaturas características T_g , T_x y T_p . Adaptado de Ref. [37].

1.5 Habilidad de formación vítrea

La habilidad de formación vítrea (HFV) es un aspecto clave para el desarrollo de VM, se define como la tendencia de los materiales a formar una estructura vítrea. Esta habilidad se ve afectada por diversos efectos competitivos que suprimen el ordenamiento cristalino, el cual conduce a la formación de cristales [38].

A partir de los estudios referentes a los VM, se han desarrollado diversos modelos para predecir la HFV de una cierta aleación, no obstante, algunos de ellos solo consideran factores estructurales y termodinámicos, dejando a un lado la cinética. Dada la complejidad en la medición de los factores antes mencionados, se han buscado nuevos parámetros, más sencillos de medir, que determinen la HFV; estos toman en cuenta factores como la cinética de transformación, la viscosidad y la velocidad de nucleación [39].

Un criterio comúnmente empleado es la temperatura de transición vítrea reducida (T_{rg}), ésta se define como la relación entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de liquidus ($T_{rg} = T_g / T_l$) [1]. Si el valor de la T_{rg} aumenta entre 0.5-0.66, la R_c disminuye, logrando la formación de VM de mayor espesor [40].

Otro criterio es el de ΔT_x , el cual, entre más grande sea su valor, indica que el líquido subenfriado puede existir en un rango de temperatura más amplio sin que se promueva la cristalización [41], es decir, aumenta la HFV. Asimismo, ΔT_x es un indicativo de la desvitrificación de un vidrio metálico, siempre y cuando exista un calentamiento superior a la T_g [40].

A pesar de que existe una gran cantidad de modelos desarrollados para predecir la HFV, algunos carecen de validez para el desarrollo de ciertos VM, siendo necesario aplicar el método de prueba y error en algunos casos. Existe una serie de reglas empíricas que han sido aplicables en diversos sistemas, la cual es una base para predecir la formación de aleaciones vítreas durante el enfriamiento. Estas reglas, según Inoue, son [1]:

1. Sistemas multicomponentes.
2. Diferencia entre los radios atómicos mayor al 12%.
3. Entalpía de mezclado negativa.
4. Composiciones eutécticas y cercanas al punto eutéctico.

Cabe mencionar que la regla 4, a su vez, se basa en el criterio de T_{rg} . No obstante, algunas aleaciones binarias de Cu-Hf, Cu-Zr y Ni-Nb son la excepción a estas reglas, dado que producen materiales vítreos en su totalidad, sin llegar a ser aleaciones multicomponentes [1].

1.6 Vidrios metálicos del sistema Ni-Nb

Basados en las reglas, según Inoue, para predecir la formación de aleaciones vítreas, existe una vasta posibilidad de combinaciones de elementos para formar un vidrio metálico. De manera general, el estudio de los VM se divide en sistemas binarios y sistemas multicomponentes, donde estos últimos se encuentran orientados al desarrollo de BMG [12].

Uno de los inconvenientes inherentes a los VM es que estos poseen limitadas aplicaciones a temperaturas elevadas. Esto debido a que, bajo dichas condiciones, en ellos se lleva a cabo el proceso de cristalización, produciendo entonces un cambio en la matriz vítrea y por ende modificando las propiedades inherentes al vidrio metálico. Una solución a este problema ha sido el uso de aleaciones con elementos

metálicos con alta temperatura de fusión, a partir de esto ha surgido un interés especial hacia los VM del sistema Ni-Nb [17].

Durante las últimas décadas se han llevado a cabo investigaciones de los VM del sistema Ni-Nb, dentro del intervalo de composiciones de 30-60% at. Nb, estudiando la HFV y propiedades fisicoquímicas de dichas aleaciones [11]. Dentro de las propiedades fisicoquímicas observadas en dichas aleaciones, se encuentra un conjunto sobresaliente respecto a su contraparte cristalina, tales como la mejora en su comportamiento mecánico y magnético, una alta resistencia a la corrosión, además de un buen acabado superficial [2, 16, 42].

Debido a la naturaleza binaria de los VM del sistema Ni-Nb, estos presentan una menor HFV respecto a los VM multicomponente. No obstante, los estudios llevados a cabo dentro de las aleaciones con 30-60% at. Nb, han mostrado una buena HFV [11]. Sin embargo, el estudio de la cinética de cristalización de estas aleaciones aún se encuentra incipiente.

1.7 Fusión por medio de horno de arco eléctrico

El proceso de fusión en un horno de arco eléctrico se basa en la formación de un arco eléctrico de alta potencia entre uno o varios cátodos y un ánodo; no obstante, el diseño del horno depende de la corriente empleada y el tipo de material a fundir [43]. Dentro del ámbito de la investigación y para la fusión de metales y aleaciones de alta pureza, comúnmente se emplean hornos de arco eléctrico de corriente continua, de un solo cátodo, tal como el mostrado en la figura 5 [44].



Figura 5. Imagen de horno de arco eléctrico [45].

Estos hornos consisten en una cámara cilíndrica hermética, dentro de la cual se controla la atmósfera de fusión, esto mediante la extracción del oxígeno y posterior introducción de un flujo de argón de alta pureza que actúa como gas ionizante. Respecto a los electrodos, estos hornos comúnmente poseen un cátodo móvil de tungsteno, el cual se encuentra insertado en la parte superior de la cámara; el ánodo consiste en un crisol de cobre refrigerado por agua, cuya parte superior contiene a los moldes y es intercambiado según la morfología necesaria de las piezas [44, 45].

1.8 Obtención de aleaciones vítreas a partir del método de melt-spinning

La formación de un vidrio metálico, por enfriamiento continuo desde su estado líquido, requiere de un enfriamiento lo suficientemente rápido que evite la cristalización. Bajo esta condición, su viscosidad aumenta y la entropía configuracional disminuye continuamente hasta que el material alcanza su T_g , la cual se caracteriza por presentar una viscosidad igual o mayor a 10^{13} poise [9].

Los metales en estado líquido poseen una viscosidad baja, siendo necesarias altas velocidades de enfriamiento (entre $10^5 - 10^6$ K/s) en orden de formar VM con las aleaciones metálicas convencionales. Por

otro lado, se han desarrollado aleaciones denominadas BMG, las cuales requieren de velocidades de enfriamiento más lentas (de 1 a 100 K/s e incluso menores) para formar VM [7, 9, 10, 46].

Con el objeto de cumplir con las velocidades de enfriamiento requeridas, y obtener una reproducibilidad en los resultados, han surgido diversas técnicas de enfriamiento, cuyo principio es el mismo, siendo el poner a la masa fundida en contacto con una superficie altamente conductora térmicamente para lograr un enfriamiento súbito [5, 11, 18]. Estas técnicas se denominan procesos de solidificación rápida desde la fusión (SRF) y se dividen de manera general en dos ramas, siendo estas [46]:

- Aquellas que engloban procesos de formación de gotas, incluyen las técnicas de atomización, depositación o por rocío.
- En las que se genera la solidificación a partir de un flujo continuo fundido, generando en la mayoría de los casos un producto continuo tipo listón.

La técnica de melt-spinning es un proceso ampliamente utilizado en la producción de cintas vítreas metálicas [19 y 20]. Esta técnica se encuentra englobada dentro del segundo grupo de técnicas de SRF (técnicas de flujo continuo fundido) [46].

El proceso típico de melt-spinning se basa en la fusión de una masa entre 5-100 g dentro de un crisol aislado (generalmente de vidrio de cuarzo o de nitruro de boro para uso a alta temperatura), bajo una atmósfera controlada (comúnmente argón) [9] para evitar la oxidación del metal que es calentado hasta su completa fusión por una bobina de inducción [4]; esto se ilustra en la etapa 1 de la figura 6.

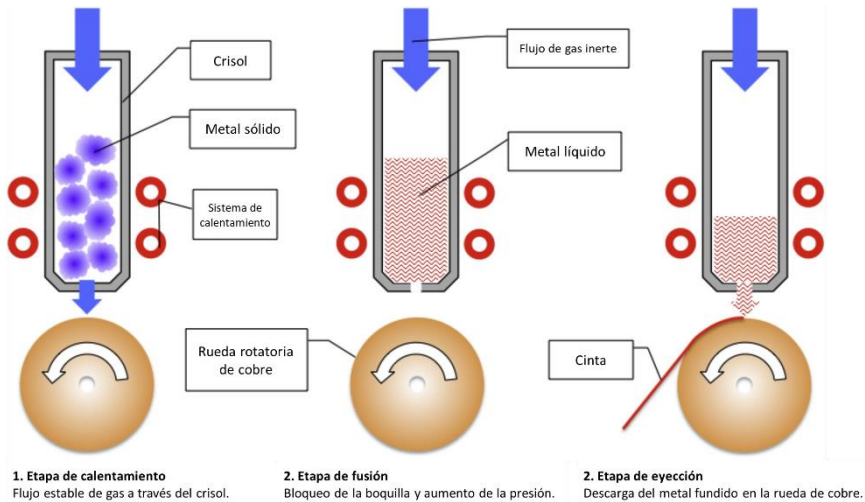


Figura 6. Esquema del proceso de colada por melt-spinning. Adaptado de Ref. [46].

Siguiendo con las etapas 2 y 3 de la figura 6, una vez que el metal se encuentra en estado líquido, al crisol se le inyecta un gas inerte a presión (comúnmente helio), ocasionando que el metal líquido fluya a presión, a través de una boquilla fina ubicada en la parte inferior del crisol, directamente sobre una rueda metálica (generalmente de cobre) que se encuentra bajo una rotación rápida (comúnmente entre 5,000 - 7,000 rpm). Dicha velocidad de rotación proporciona altas velocidades de enfriamiento, mediante las cuales se forman VM continuos tipo listón [4, 5].

La solidificación dentro del proceso de melt-spinning depende de las condiciones de giro de la rueda de cobre [46]. Las velocidades típicas de enfriamiento obtenidas con dicha técnica se encuentran entre 10^5 - 10^6 K/s, según las condiciones de operación [4, 45]. Una disminución de la velocidad del flujo del metal y/o un aumento en la velocidad del disco rotatorio ocasionan un incremento en la velocidad de enfriamiento, obteniendo una reducción en el espesor del producto [5, 45].

1.9 Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica semi cuantitativa y no destructiva de análisis elemental, es empleada para determinar la composición química de diversos tipos de muestras, tales como sólidos, líquidos, lodos y polvos [48, 49].

El principio de funcionamiento de la técnica es comúnmente explicado a partir del modelo atómico de Bohr (figura 7), en el cual el átomo consiste en un núcleo, cargado positivamente, que se encuentra rodeado de electrones, cargados negativamente, los cuales giran alrededor del núcleo en orbitales circulares. Los orbitales de los átomos se clasifican con las letras: K, L, M, N, ..., comenzando desde la capa interna hacia la capa distal del núcleo [50-52].

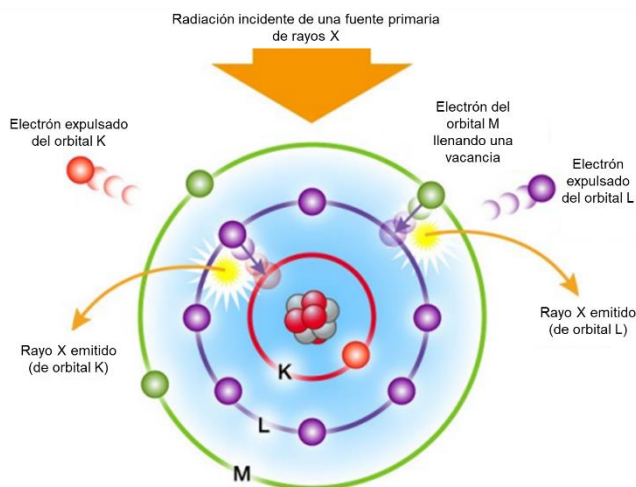


Figura 7. Esquema del modelo atómico de Bohr, mostrando el principio de la técnica de FRX. Adaptado de Ref. [50].

Siguiendo la figura 7, que esquematiza el proceso de FRX, cuando los átomos de un material son excitados externamente por una radiación de alta energía y longitud de onda corta de suficiente energía, como los rayos X, los electrones de capas atómicas internas son desplazados hacia un orbital energéticamente superior. La vacancia, generada en el orbital, es posteriormente reemplazada por un electrón de mayor energía de una capa externa [50-53].

Durante la transición electrónica, el exceso energético es liberado en forma de fotones (radiación secundaria), con una longitud de onda característica que se encuentra en función del gradiente energético entre los orbitales implicados en la transición [53, 54]. Las transiciones son muy específicas y particulares de cada elemento, caracterizando de esta manera los elementos presentes en la muestra. Por otro lado, la cantidad presente de cada elemento en la muestra está determinada por la intensidad de la señal de radiación secundaria detectada [54].

1.10 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica, no destructiva de análisis atómico o molecular, utilizada comúnmente para caracterizar propiedades cristalinas de los materiales, tales como: parámetro de red, estructura cristalina, tamaño y orientación de cristales, así como para identificar fases en una muestra [55-57].

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz monocromático de rayos X, colimados para concentrarse y dirigirse hacia la muestra (figura 8), este haz interactúa con el material y finalmente es difractado. El haz difractado es recolectado por un detector y posteriormente analizado para determinar la estructura de la muestra [55, 56].

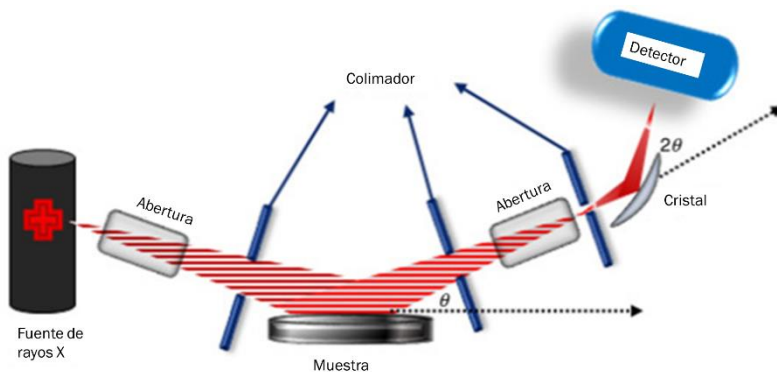


Figura 8. Esquema de DRX. Adaptado de Ref. [57].

El haz difractado posee diferentes valores de longitud de onda, cuya intensidad varía según las interferencias, constructivas o destructivas, generadas al difractar en el material de acuerdo con la ley de Bragg (ecuación 1) [56].

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{ecuación 1})$$

Para que ocurra la difracción, es decir que ocurra una interferencia constructiva, la interacción entre el haz de rayos X y la muestra debe cumplir con dos condiciones: que el ángulo de incidencia sea igual al de dispersión y la diferencia de trayectorias ($2d \cdot \text{sen}\theta$) sea igual a un número múltiplo entero (n) de la longitud de onda (λ) [55-57].

Durante el análisis, la muestra es escaneada, irradiada con los rayos X a lo largo de un intervalo del ángulo 2θ , cubriendo así las posibles direcciones de difracción presentes en la red; los rayos X difractados a lo largo de este recorrido son entonces detectados, procesados y contados dentro de un patrón [57].

Cada pico obtenido en el patrón resultante es característico, dado que la distancia entre cada plano de red (d) es distinto, generando entonces diferentes picos de difracción que son caracterizados de acuerdo con patrones de referencia [55, 57].

1.11 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría es una rama de la física, cuyo objeto de estudio es el cálculo de la cantidad de energía involucrada en un proceso químico o físico. Entre una de las técnicas empleadas para determinaciones calorimétricas se encuentra la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés de Differential Scanning Calorimetry), la cual es una técnica destructiva que determina la cantidad de energía, en forma de calor, absorbida o liberada por una muestra en función del tiempo y de la temperatura [58].

Hoy en día se ha convertido en el método de análisis térmico más utilizado para caracterizar propiedades termodinámicas y cinéticas, además de transiciones de fase [59]. Uno de los equipos empleados en

la técnica de DSC es el calorímetro diferencial de barrido para mediciones de flujo de calor, su funcionamiento se basa en el análisis del comportamiento térmico de dos crisoles inertes, en donde uno de ellos aloja a la muestra y el otro funge como referencia (se encuentra vacío). Ambos crisoles se colocan en un disco termoeléctrico, aislado dentro de un horno a presión constante, que se calienta bajo una velocidad controlada [60]. El equipo determina la diferencia de temperatura entre ambos crisoles y esto se convierte en una señal de cambio de entalpía, obteniendo, comúnmente, gráficos de flujo de calor contra temperatura [58, 59]; un ejemplo de este tipo de gráfico se muestra en la figura 9.

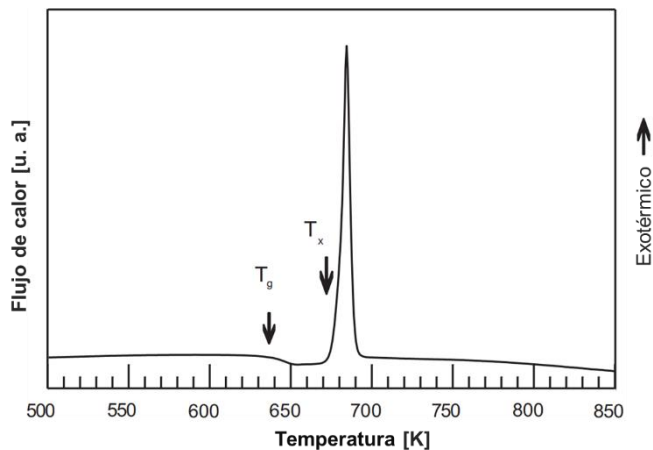


Figura 9. Termograma, obtenido por DSC, del vidrio metálico Pd₈₁Si₁₉ (% at.), señalando las temperaturas características T_g y T_x. Adaptado de Ref. [61].

1.12 Tratamiento térmico

La American Society for Metals International define a los tratamientos térmicos como el calentamiento y enfriamiento de un metal o aleación en estado sólido, de tal manera que se obtengan las condiciones o propiedades deseadas [62].

Los tratamientos térmicos desempeñan un papel importante en el desarrollo de materiales y componentes metálicos. Como lo menciona la definición antes expuesta, estos procesos dan lugar a cambios microestructurales en los materiales, los cuales facilitan el procesamiento

de un material durante el proceso de manufactura, así como también mejoran el desempeño de un componente en servicio.

Generalmente, el tratamiento térmico (TT) de un material metálico se basa en ciclos de calentamiento y enfriamiento, donde en cada uno el material supone un tiempo de permanencia, según sea la microestructura buscada. En el caso de los VM, dada su obtención, el comportamiento estructural se caracteriza por un arreglo a corto alcance de sus átomos, es decir, tienen una estructura vítrea [1], la cual puede ser modificada al ser sometidos a un tratamiento de cristalización. En otras palabras, al aplicarle un tratamiento de este tipo, se promueve el acomodo atómico y la formación de estructuras en equilibrio.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1 Pesaje de elementos

Mediante la ecuación 2 se determinó la cantidad de masa necesaria, de Ni y Nb, para la obtención de dos lingotes, de 8 gramos cada uno, de la aleación Ni_{59.5}Nb_{40.5} (% at.).

$$\% \text{ de } A = \frac{(M_A)(\% \text{ at.}_A)}{(M_A)(\% \text{ at.}_A) + (M_B)(\% \text{ at.}_B)} \quad (\text{ecuación 2})$$

La masa atómica considerada para Ni fue de 58.693 g/mol [22] y de 92.9064 g/mol [29] para el Nb. La materia prima empleada fue Ni de pureza 99.98%, en forma de pellets, y Nb de pureza 99.95%, en forma de barras. Previo a su pesaje, dichas materias primas fueron laminadas en frío con una laminadora marca FENN modelo 5 MILL (figura 10a). Las láminas obtenidas de Ni y Nb se muestran en la figura 10b y 10c, respectivamente.

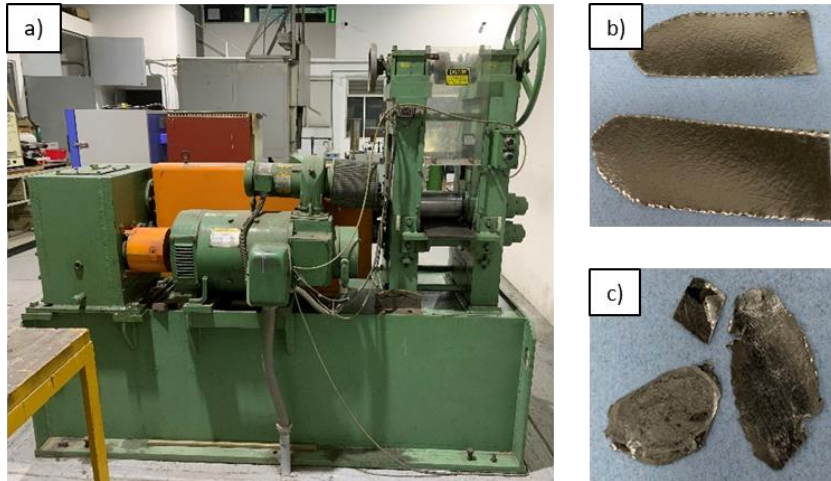


Figura 10. a) Imagen de la laminadora. b) Imagen de láminas de Ni. c) Imagen de láminas de Nb.

Las láminas, de Ni y Nb, fueron posteriormente recortadas con tijeras para corte de lámina marca PRETUL (figura 11a) y pesadas en una balanza analítica marca VELAB modelo VE-300 (figura 11b).

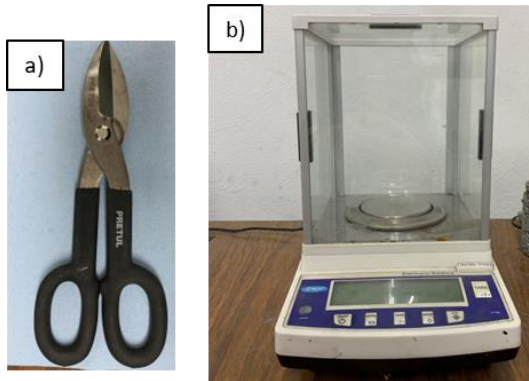


Figura 11. a) Imagen de tijeras de corte. b) Imagen de balanza analítica.

2.2 Fabricación de la aleación

La elaboración de los lingotes, de composición $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.), se llevó a cabo bajo una atmósfera controlada de Ar al 99.998% de pureza, esto dentro de un horno de arco eléctrico marca Edmund Bühler GmbH, modelo AM 500 (figura 12a). Respecto a los electrodos, este horno emplea un cátodo de tungsteno y el ánodo es de cobre refrigerado por agua (figura 12b).

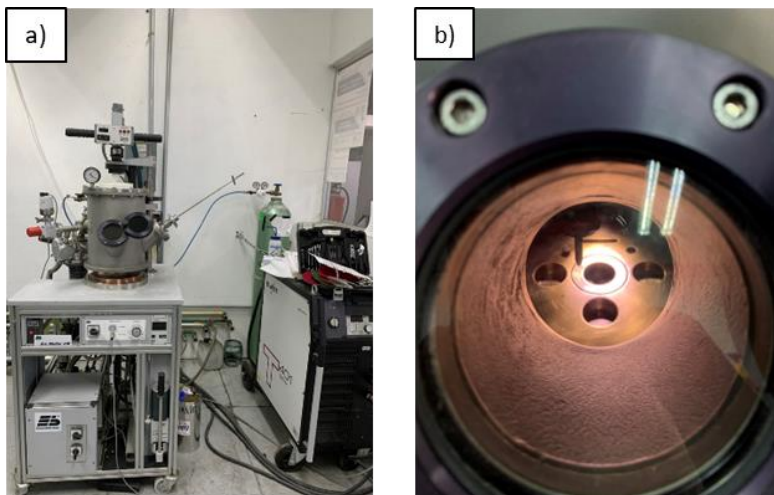


Figura 12. a) Imagen de horno de arco eléctrico. b) Imagen de electrodos del horno de arco eléctrico.

La materia prima de cada lingote y un lingote adicional de titanio, fueron colocados dentro los crisoles del ánodo. Al equipo se le realizaron purgas con gas Ar, hasta alcanzar una presión de vacío de 1.66 mPa. Previo a la fusión de los lingotes de Ni-Nb, para asegurar una atmósfera libre oxígeno, se realizó la fusión del lingote de titanio, esto con el objetivo de consumir el oxígeno remanente.

Los lingotes obtenidos, de la aleación Ni-Nb, fueron refundidos 5 veces antes de ser retirados del horno, esto con el fin de asegurar una composición química homogénea en todo el lingote.

2.3 Análisis elemental por FRX

Los lingotes y las cintas fueron analizadas, mediante FRX, con el propósito de asegurar la composición deseada de la aleación. La determinación se realizó por triplicado a cada uno de los lingotes, reportando el promedio de composición obtenido. El equipo empleado se muestra en la figura 13, este corresponde a un equipo portátil de FRX marca Bruker, modelo S1 Titan 600-800.



Figura 13. Imagen de equipo de FRX.

2.4 Producción de cintas

Las cintas vítreas fueron elaboradas, a partir de los lingotes de Ni-Nb, mediante la técnica de melt-spinning, dentro del equipo marca Edmund Bühler GmbH, modelo Melt Spinner MSP 10 (figura 14). El proceso de melt-spinning se llevó a cabo bajo una atmósfera inerte de He al 99.998% de pureza, la superficie de la rueda giratoria de cobre es de 20 cm de diámetro. Previo a la fabricación de las cintas vítreas, se realizaron purgas con el gas He hasta alcanzar una presión de vacío de 639.9 mPa.



Figura 14. Imagen de equipo de melt-spinning.

La capacidad del equipo es de 5-10 g de muestra, la cual es colocada dentro de un crisol de cuarzo con boquilla redonda (figura 15). El diámetro empleado en la boquilla del crisol de cuarzo fue de 0.8 mm. La distancia de trabajo aplicada entre la boquilla del crisol y la rueda giratoria de cobre fue de 5 mm. La velocidad aplicada para la fabricación de las cintas vítreas fue de 25 m/s, bajo una presión de inyección de 30 kPa.



Figura 15. Imagen de crisol empleado en el proceso de melt-spinning.

2.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

Los análisis de DSC se llevaron a cabo en el equipo marca TA, modelo SDT Q-600 (figura 16a), bajo un flujo continuo de 100 mL/min de Ar, con una pureza de 99.998%. El equipo utiliza crisoles de alúmina (figura 16b), con una capacidad volumétrica de 79.66 mm³. Respecto a la capacidad de masa máxima del equipo, esta es de 350 mg (considerando la masa del crisol).

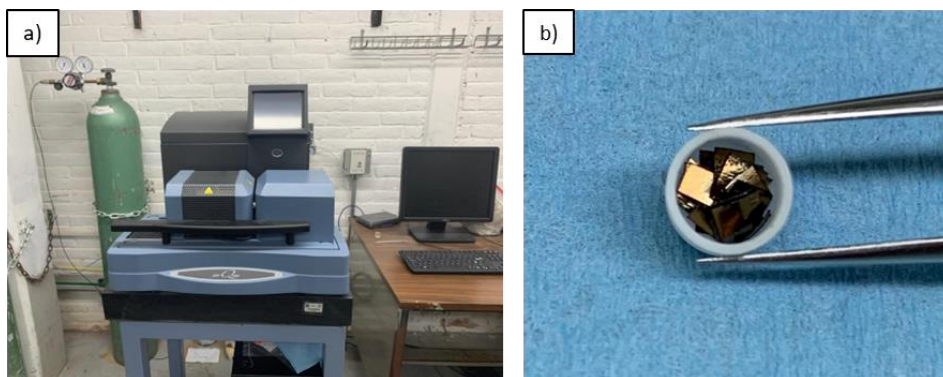


Figura 16. a) Imagen de equipo SDT Q-600. b) Imagen de crisol de alúmina con muestra de cinta en su interior, posterior a su análisis de DSC.

La cantidad de muestra empleada en los análisis osciló entre los 50-52 mg. Para esto, la cinta vítrea fue seccionada en pedazos con un largo menor a 5 mm (figura 17), esto mediante las tijeras mostradas en la figura 11a. El manejo de las muestras, instrumental y equipo se llevó a cabo mediante guantes de nitrilo y pinzas. Tanto la cinta como el instrumental empleado para manipular la cinta fueron previamente

limpiados con acetona para evitar la presencia de agentes contaminantes de cualquier tipo.



Figura 17. Imagen de pedazos de cinta vítrea.

2.6 Encapsulamiento de cintas

Se tomaron muestras de la cinta vítrea y estas fueron introducidas en un tubo de cuarzo de 12 mm de diámetro externo, con espesor de 2 mm. El tubo fue sellado por uno de sus lados y dotado de una atmósfera de Ar de pureza 99.999%. Para esto, se realizaron purgas con este gas inerte hasta alcanzar una presión de vacío de 9.3 Pa. Finalmente, fueron selladas térmicamente del otro extremo, obteniendo las cápsulas que se muestran en la figura 18. El equipo empleado para el proceso de encapsulamiento bajo atmósfera inerte, así como el proceso de sellado térmico se muestran en las figuras 19a y 19b, respectivamente.



Figura 18. Imagen de encapsulados de cinta vítrea bajo atmósfera de Ar.

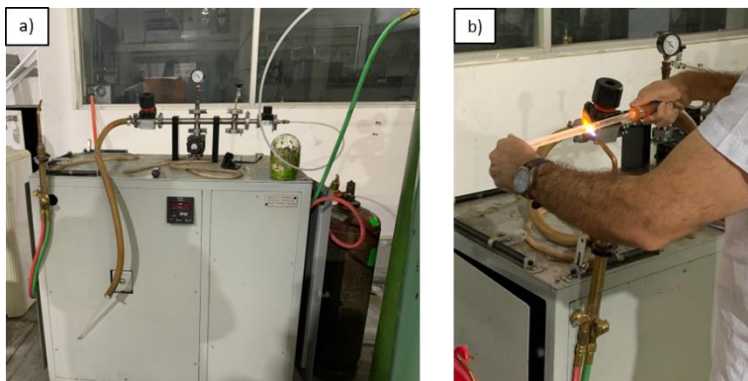


Figura 19. a) Imagen de equipo empleado para encapsulamiento. b) Imagen de proceso de sellado térmico del encapsulado.

2.7 Tratamiento térmico de las cintas

Determinada la temperatura de pico cristalización del vidrio metálico, se realizó su TT bajo dicha temperatura (929.15 K) durante diferentes tiempos (1, 2, 3, 4, 8, 16, 32, y 48 horas), esto dentro de un horno mufla marca BIOBASE modelo MX6-12TP (figura 20a). La temperatura interna de la mufla fue verificada mediante un termopar tipo K, acoplado a un multímetro de gancho marca Steren con función para medición de temperatura (figura 20b).

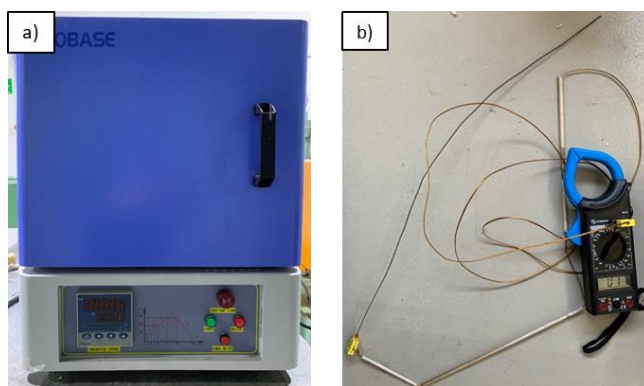


Figura 20. a) Imagen de horno mufla. b) Imagen de termopar tipo K acoplado a multímetro.

Transcurrido el tiempo respectivo al TT, la muestra encapsulada se retiró del horno mufla y fue templada, en un baño de aceite a 273.15 K, con la finalidad de retener la estructura cristalina obtenida. La temperatura del baño de aceite fue corroborada con el termopar tipo K, tal como se muestra en la figura 21.

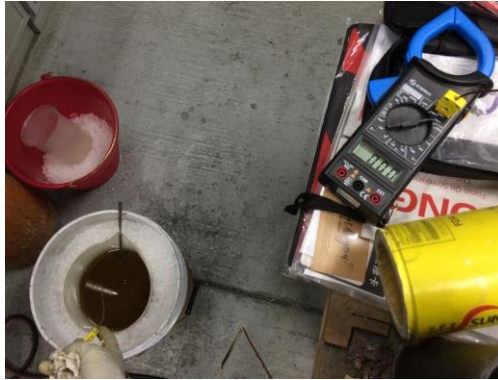


Figura 21. Imagen de medición de temperatura del baño de aceite empleado para el temple de la muestra encapsulada.

2.8 Identificación de fases por DRX

Las cintas vítreas fabricadas, así como las cintas cristalinas obtenidas después de los tratamientos térmicos realizados, fueron analizadas mediante DRX con un difractómetro Siemens modelo D5000, con una longitud de onda de cobre $\lambda_{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$, dentro del intervalo de 20-100° en 2θ (figura 22).



Figura 22. Imagen del equipo de DRX.

Respecto a la preparación realizada a las muestras analizadas, ambas muestras, tanto las cintas tratadas térmicamente (cristalinas), como las cintas vítreas, fueron seccionadas y montadas en cubreobjetos de vidrio mediante cinta doble cara, tal como se muestra en las figuras 23a y 23b, dejando expuesta un área superficial mínima de 1 x 1 [cm] para su análisis.

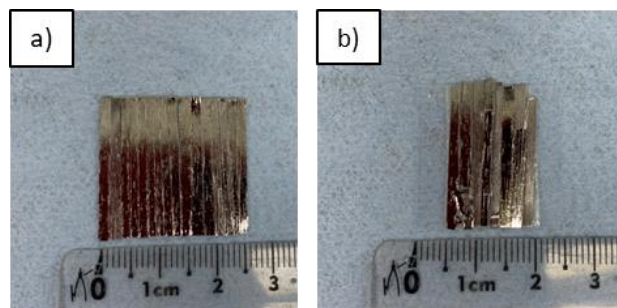


Figura 23. a) Imagen de cinta vítrea y b) imagen de cinta cristalina (correspondiente a 4 h de TT). Ambas cintas montadas en cubreobjetos.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Fabricación de la aleación

En la tabla 1 se resumen las masas de la materia prima, así como la masa final y el porcentaje de masa perdida en la fabricación de los 2 lingotes de la aleación $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.).

Tabla 1. Parámetros básicos de la fabricación de los lingotes de la aleación $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.), mediante horno de arco eléctrico.

Número de lingote	Masa materia prima [g]	Masa lingote [g]	Masa perdida [%]
1	8.007	8.001	0.075
2	8.004	7.999	0.063

De acuerdo con los datos de la tabla 1, las masas de la materia prima y las masas de los lingotes son muy parecidas, lo cual se ve reflejado en porcentajes de masa perdida menores al 0.1%. Esto implica que las pérdidas de material, durante la fabricación de la aleación, fueron mínimas.

3.2 Elaboración de cintas

Las cintas vítreas obtenidas se muestran en la figura 24a. Estas fueron continuas, con un espesor de 50 μm y un ancho de 2 mm, mostrando uniformidad a lo largo de toda la cinta. Esto indica que las condiciones, de presión de inyección (30 kPa) y tamaño de boquilla (0.8 mm), empleadas en su obtención fueron adecuadas.

Uno de los extremos de cada cinta fabricada presentó un ancho mayor a 2 mm, con una morfología foliar (figura 24b). Dicha variación observada se debe a que esta parte de la cinta fue generada a partir del flujo inicial del metal líquido, el cual, al entrar en contacto con la rueda giratoria, generó una proyección del material que incrementó la anchura en esa parte de la cinta, produciendo entonces dicha morfología. Dadas las variaciones en las condiciones de enfriamiento asociadas a esta parte

de la cinta, esas zonas fueron retiradas y descartadas para los análisis posteriores.

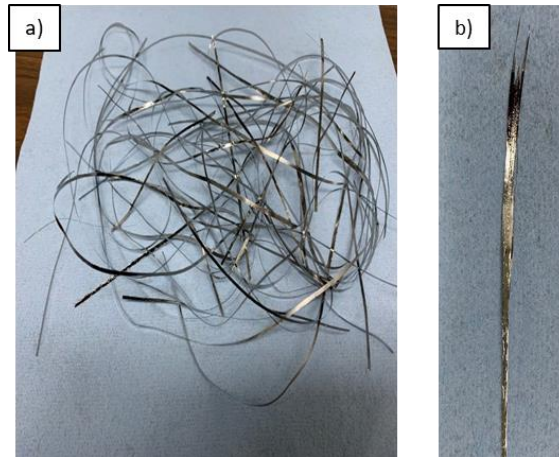


Figura 24. a) Imagen de cinta vítrea obtenida mediante melt-spinning. b) Imagen de extremo de cinta vítrea con morfología foliar.

Otro aspecto acerca de las cintas es que presentaron un lado opaco y un lado brillante (figura 25), el lado opaco corresponde al lado en contacto con la rueda de cobre, siendo el primero en solidificar; mientras que el lado brillante es aquel en contacto con la atmósfera del sistema y el material que solidifica posteriormente. Sin embargo, dada la rápida velocidad de enfriamiento dentro del proceso de melt-spinning, los gradientes de enfriamiento presentados en ambas caras de la cinta son despreciables, asumiendo por ende una solidificación homogénea a lo largo de toda la cinta.



Figura 25. Imagen de ambas caras de la cinta vítrea, donde la cinta superior presenta mayor brillo que la inferior.

3.3 Análisis elemental por FRX

La determinación de la composición química se realizó por triplicado a cada uno de los lingotes y cintas, reportando el valor promedio. Dichos resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química promedio de los lingotes y cintas vítreas de la aleación Ni_{59.5}Nb_{40.5} (% at.), obtenidas mediante FRX.

Muestra	% m/m experimental Ni	% m/m experimental Nb	% m/m teórico Ni	% m/m teórico Nb
Lingote 1	47.89	51.69	48.14	51.86
Lingote 2	48.08	51.78		
Cinta 1	47.8	51.65		
Cinta 2	48	51.60		

El primer aspecto que se observa en los resultados experimentales de la tabla 2 es que, para todos los casos, la suma de los porcentajes máxicos de Ni y Nb no representa el 100%. Esto se debe a que la técnica de FRX es una técnica semicuantitativa, la cual muestra una composición basada en todos los elementos detectados. Para ambos casos (lingotes y cintas), los resultados experimentales mostraron la presencia de los elementos In y Rh, los cuales al ser considerados se completa el 100%, sin embargo, dado que las cantidades eran mínimas, estos fueron descartados y por ende no fueron reportados.

Siguiendo con la tabla 2, se aprecia una ligera variación entre las composiciones experimentales de los lingotes y cintas, estas son debidas a la presencia de las impurezas antes mencionadas. Por otra parte, entre las composiciones experimentales y teóricas, los resultados muestran valores muy similares entre sí, corroborando entonces la composición de la aleación.

3.4 Calorimetría diferencial de barrido, fracción recristalizada y determinación del número de Avrami

Los resultados de los análisis térmicos, realizados mediante DSC, se muestran en las figuras 26 y 27. El estudio de la aleación vítrea partió de un análisis no isotérmico llevado a cabo bajo una velocidad de calentamiento de 20 K/min, hasta la temperatura de 1,673.15 K. El

resultado de dicho análisis se muestra en la figura 26, en donde se encuentran señaladas las temperaturas T_g , T_{x1} , T_{p1} y T_{p2} . El valor de las temperaturas antes mencionadas se encuentra resumido en la tabla 3.

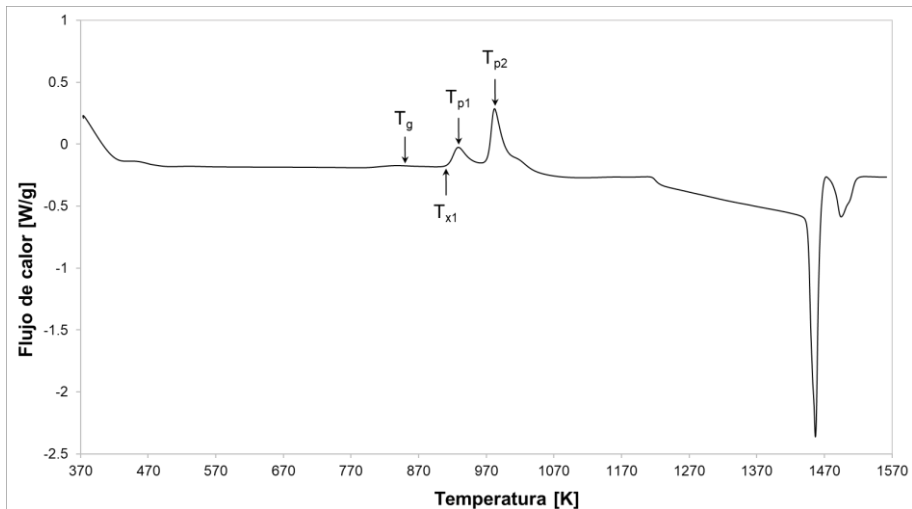


Figura 26. Termograma de análisis no isotérmico para el vidrio metálico $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$ (% at.), obtenido bajo una velocidad de calentamiento de 20 K/min hasta 1,673.15 K.

Tabla 3. Temperaturas características del vidrio metálico $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$ (% at.), obtenidas a partir del análisis no isotérmico mostrado en la figura 26.

Temperatura característica	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{p2}
Valor [K]	852	911	929	982

En el termograma de la figura 26 se muestran transiciones de un estado vítreo a un estado cristalino. Dichas transformaciones se denotan con los dos picos exotérmicos característicos del proceso de cristalización. Con base en la tabla 3, los valores correspondientes a dichas temperaturas son: $T_{p1} = 929$ K y $T_{p2} = 982$ K.

La presencia de dos picos exotérmicos implica que la aleación presenta dos transformaciones de fase. Dados los alcances del proyecto, el estudio se basó en la cinética de cristalización de la primera fase,

eligiendo entonces como temperatura de estudio la T_{p1} (929 K). Dicha temperatura fue determinada en el punto máximo del primer pico de cristalización.

Por otro lado, dado el proceso endotérmico asociado a la transición vítrea, la T_g se identifica a partir del primer cambio de pendiente continuo, siendo calculado, generalmente, a partir del punto de inflexión de la curva. Considerado esto, el termograma de la figura 26 muestra su primer cambio de pendiente en el intervalo de 800 a 870 [K], dentro de este intervalo se calculó el valor de la T_g mediante el criterio de cambio de pendiente, siendo corroborado mediante el criterio de la segunda derivada, resultando un valor de 852 K.

Respecto a la T_{x1} , esta se define como el intervalo de temperaturas en el cual inicia la cristalización del sistema, siendo calculada como la temperatura promedio de dicho intervalo. En el caso del material vítreo, esta representa la temperatura en la cual el material reacomoda su estructura vítrea hacia una más estable (cristalina). Empleando el termograma de la figura 26, el cálculo y ajuste de la T_{x1} se realizó bajo el mismo criterio aplicado a la T_g , siendo aplicado al proceso exotérmico relativo a la cristalización, resultando un valor de 911 K.

Cotejando las temperaturas características obtenidas (tabla 3), con las reportadas en el trabajo realizado por [1] (tabla 4), se aprecia una variación entre dichas temperaturas, teniendo una diferencia de 3 K para la T_{p1} , de 8 K para la T_{x1} y de 29 K para la T_g . Como se puede notar, los valores de la T_{p1} y la T_{x1} son relativamente similares, sin embargo, la variación entre el valor de la T_g es considerablemente mayor. Esto se atribuye a variables no reportadas en los estudios de la Ref. [1], tal como el uso de un criterio diferente en la determinación de dicha temperatura, así como de una variación estructural en la cinta (referido a una fracción de fase cristalina asociada a la matriz de la aleación).

Tabla 4. Parámetros térmicos de la aleación $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$ (% at.), colada a 25 m/s por método de melt-spinning, reportados en Ref. [1].

Temperatura característica	T_g	T_{x1}	T_{p1}
Valor [K]	881	919	932

A partir de las temperaturas obtenidas en el análisis no isotérmico (tabla 3), se establecieron las temperaturas de trabajo dentro del intervalo de estudio (ΔT_x). Sin embargo, los análisis realizados en dicho intervalo no mostraron una cristalización dentro de un tiempo de 24 h. Este comportamiento se relaciona con la estabilidad vítrea de la aleación, la cual retarda el arreglo cristalino de largo alcance en el material, el cual es necesario para llevar a cabo el proceso de cristalización [63]. Debido a esto, el intervalo de estudio fue modificado, estableciendo aquel entre las temperaturas T_{x1} y T_{p1} (911-929 [K]).

El estudio cinético de la aleación se llevó a cabo cerca de la T_{x1} (911 K). La primera temperatura de estudio corresponde a la de 911.15 K, eligiendo un incremento de temperatura de 2 K para cada análisis, hasta llegar a la temperatura de 921.15 K. Los resultados de dichas pruebas se resumen en la figura 27. Adicionalmente, en esta figura se muestra una curva para la temperatura de 929.15 K, dicha curva corresponde al análisis llevado a cabo en el pico de cristalización, reservando su discusión a detalle en párrafos posteriores a la determinación del número de Avrami.

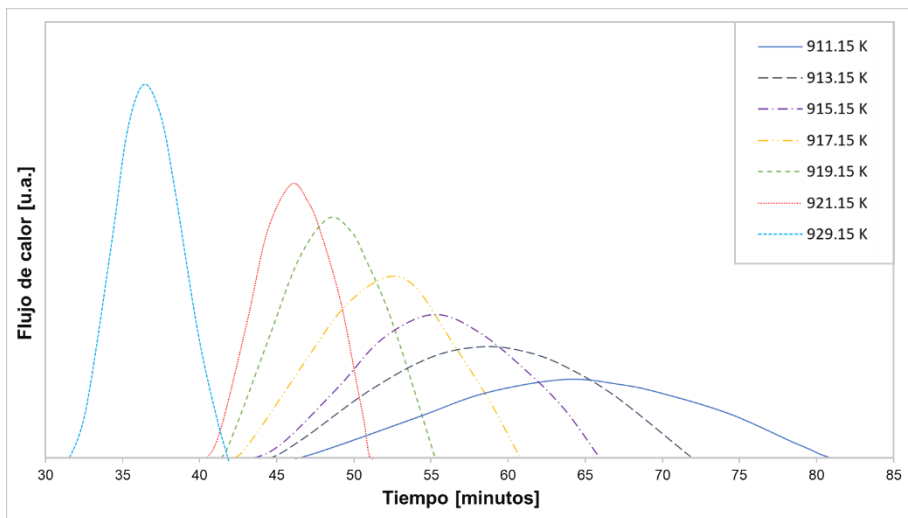


Figura 27. Comparación de los termogramas correspondientes a los análisis isotérmicos llevados a cabo mediante DSC.

En la figura 27 se aprecia la misma tendencia entre los termogramas, donde el comportamiento para todas las temperaturas es similar al de la función gaussiana. Todas las gráficas muestran un crecimiento (flujo exotérmico de la muestra) hasta un máximo, seguido de un decrecimiento de manera constante hasta terminar el flujo exotérmico. Otro aspecto de los termogramas de la figura 27 es la variación entre los tiempos de cristalización, ya que, si bien los seis análisis fueron realizados por un tiempo de tres horas, los procesos de cristalización se encuentran acotados entre 40 a 85 [min], efectuando el proceso de cristalización en intervalos de tiempo entre 11 a 35 [min].

Siguiendo la figura 27, se aprecia que la mayor temperatura de estudio (921.15 K) presenta el mayor flujo de calor, asimismo, a esta temperatura, la cristalización se lleva a cabo dentro del intervalo de tiempo menor (11.08 min). Por otro lado, conforme disminuye el valor de la temperatura, las curvas decrecen en su flujo máximo de calor, así como también incrementa el intervalo de tiempo de la cristalización, teniendo un tiempo de 34.56 min para la temperatura de 911.15 K.

El comportamiento antes descrito concuerda con el esperado, teniendo que una mayor temperatura favorece la cinética y la termodinámica de cristalización, haciendo que disminuya el tiempo y la energía requerida para llevar a cabo el proceso de cristalización.

A partir de las curvas mostradas en la figura 27, se calculó la fracción cristalizada (α) para cada una de ellas. El cálculo de la α para las seis temperaturas analizadas (911.15, 913.15, 915.15, 917.15, 919.15 y 921.15, [K]) se llevó bajo el criterio de que la fracción de volumen de cristalización es directamente proporcional a la fracción de área correspondiente al pico de flujo de calor exotérmico. Por lo tanto, el valor de la α fue determinado mediante la ecuación 3.

$$\alpha = \frac{A_T}{A} \quad (\text{ecuación 3})$$

Siguiendo la ecuación 3, A_T corresponde a la fracción de área del pico de cristalización entre el inicio del tiempo de cristalización (t_0) y el tiempo t , mientras que A es el área total del pico de cristalización exotérmica [1]. Con base en el criterio antes mencionado, se

desarrollaron las gráficas que correlacionan la α con el tiempo para las diferentes temperaturas estudiadas, estas se muestran en la figura 28. Adicionalmente, en la figura 28 se muestra la α para la temperatura de 929.15 K, sin embargo, su discusión se encuentra en párrafos posteriores.

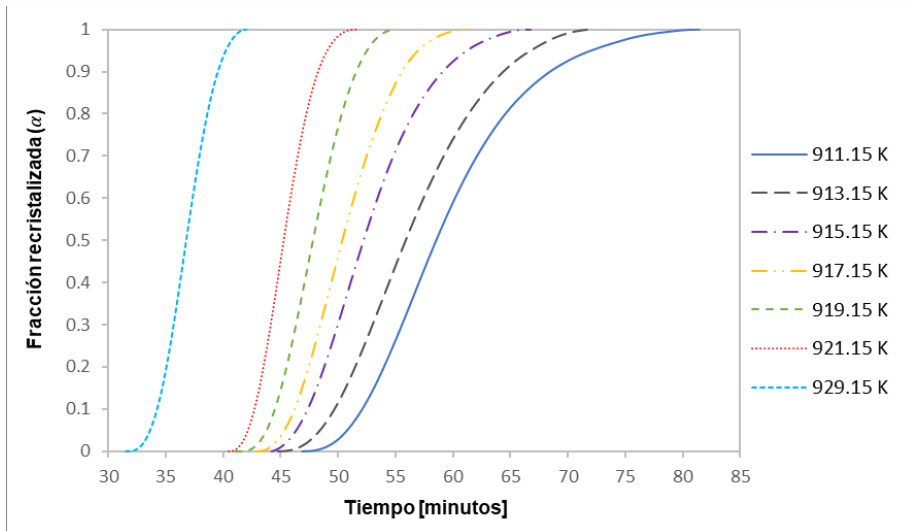


Figura 28. Comparación de curvas de transformación isotérmica (fracción recristalizada contra tiempo) a diferentes temperaturas.

La cinética del proceso de cristalización se estudió bajo el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), descrito por la ecuación 4.

$$\alpha = 1 - \exp(-k(t - \tau)^n) \quad (\text{ecuación 4})$$

En el modelo de JMAK, α corresponde a la fracción recristalizada; t corresponde al tiempo del proceso de recristalización; τ es el tiempo de incubación asociado al proceso -considerado como el tiempo de inicio de cristalización, según el criterio establecido en la Ref. [64]-; k es un parámetro que abarca las velocidades de crecimiento de grano -siendo empleada para el cálculo de energía de activación y crecimiento de grano [65]-; y n corresponde al coeficiente de JMAK [64]. El coeficiente de JMAK es generalmente conocido como coeficiente de Avrami, el cual

corresponde al valor de la pendiente de la expresión linealizada de la ecuación de JMAK (ecuación 5).

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \cdot \ln(t - \tau) + \ln(k) \quad (\text{ecuación 5})$$

A partir de las curvas de transformación isotérmica, se determinó el número de Avrami para cada una de las temperaturas respectivas al intervalo de estudio, resultando las gráficas presentes en la figura 29. Dichas gráficas fueron desarrolladas siguiendo el criterio establecido en la Ref. [66, 67], donde debido al comportamiento sigmoideal de las curvas de transformación isotérmica, la determinación del coeficiente de Avrami se realiza considerando el intervalo de fracción recristalizada de 10-90%.

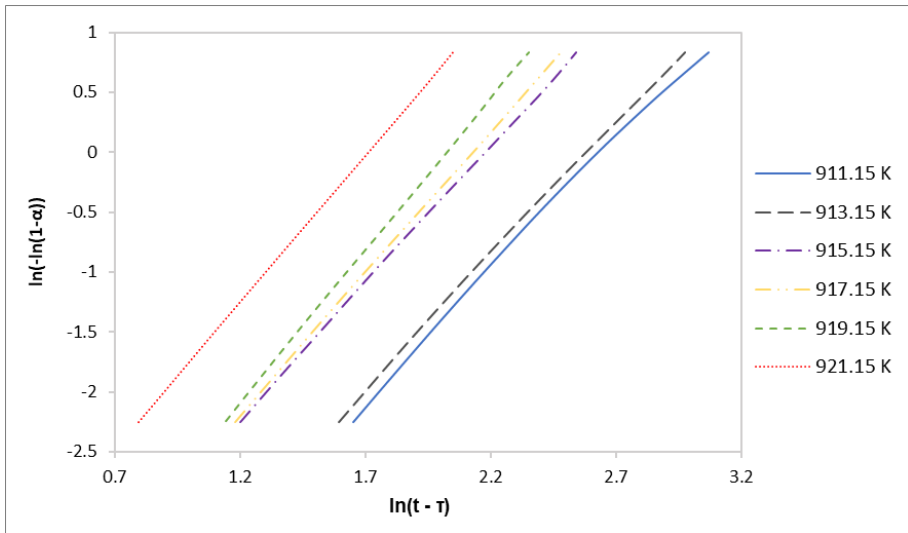


Figura 29. Comparación de gráficos de JMAK, para la aleación Ni_{59.5}Nb_{40.5} (% at.), a diferentes temperaturas.

A las curvas mostradas en la figura 29 se les realizó la regresión lineal, bajo el modelo de JMAK, para determinar el coeficiente de Avrami. Las respectivas ecuaciones de la recta, para las diferentes temperaturas estudiadas, se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Ecuaciones linealizadas de las curvas de JMAK, obtenidas a partir de las temperaturas de tratamiento estudiadas.

Temperatura [K]	Ecuación linealizada
911.15	$y = 2.16x - 5.7099$
913.15	$y = 2.2x - 5.6818$
915.15	$y = 2.27x - 4.9497$
917.15	$y = 2x - 4.5214$
919.15	$y = 2.27x - 4.9493$
921.15	$y = 2.45x - 4.1933$

Para facilitar la comparación y análisis, los tiempos de cristalización y los valores del coeficiente de Avrami (n) respectivos a cada temperatura de estudio se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Tiempos de cristalización y valores del coeficiente de Avrami, respectivos a las temperaturas de tratamiento estudiadas.

Temperatura [K]	t_0 [min]	t_{50} [min]	t_{100} [min]	t_c [min]	n	Dimensionalidad
911.15	46.88	58.54	81.43	34.56	2.16	2D
913.15	44.76	55.89	72.25	27.48	2.20	
915.15	44.21	52.22	66.75	22.54	2.27	
917.15	42.88	50.37	61.37	18.49	2.00	
919.15	41.06	47.82	55.06	14.00	2.27	
921.15	40.51	45.28	51.58	11.08	2.45	

Respecto a las curvas mostradas en la figura 28, el proceso de cristalización de las 6 temperaturas de estudio (911.15, 913.15, 915.15, 917.15, 919.15 y 921.15, [K]) mostró el perfil sigmoidal característico de las curvas de cristalización, distinguiendo tres zonas: donde la velocidad de transformación es baja (1^a), en el comienzo (cuando $\alpha < 0.1$) y (3^a), al finalizar (cuando $\alpha > 0.9$); y cuando la transformación es rápida (2^a), en el estado intermedio (cuando $0.1 < \alpha < 0.9$).

La distinción de las tres etapas mencionadas se debe a los procesos que se llevan a cabo durante esos intervalos de tiempo. En la primera zona, es decir a tiempos cortos, se lleva a cabo la nucleación, provocando entonces que la fracción recristalizada siga siendo pequeña. Posteriormente, en la segunda etapa, los primeros granos nucleados

empiezan a crecer y la fracción de material cristalizado aumenta rápidamente hasta terminar la nucleación. Finalmente, en la tercera etapa, los granos cristalizados comienzan a chocar entre sí, aquí el proceso pierde velocidad y por ende las últimas zonas sin cristalizar tardan en transformarse [68].

Con base en la tabla 6, para todas las temperaturas, el tiempo de inicio de cristalización (t_0) se encuentra acotado en el intervalo de tiempo de 40-47 min. Siguiendo estos valores, se aprecia que la variación de tiempo entre las temperaturas 913.15 - 915.15 [K] y 919.15 - 921.15 [K] (de 0.55 min, para ambos casos) no es tan significativo como el presente entre las otras temperaturas, cuya variación de tiempo es mayor a 1 min.

No obstante, comparando los t_0 para las seis temperaturas (tabla 6), se aprecia nuevamente la tendencia entre el tiempo y la temperatura, donde la menor temperatura presenta el mayor tiempo (46.88 min), y este disminuye conforme se incrementa la temperatura, hasta un tiempo de 40.51 min para la temperatura de 911.15 K.

Si bien los t_0 para las seis temperaturas oscilan en un intervalo relativamente estrecho (6.37 min), la variación se incrementa entre los tiempos con un 50% y un 100% de fracción recristalizada (t_{50} y t_{100} , respectivamente). Relacionando estos tiempos con las seis curvas sigmoidales (figura 28), la variación entre el comportamiento de sus tres etapas es más notoria, donde una mayor temperatura favorece la cinética de las tres etapas. Esto se debe a que los procesos asociados a la cristalización son dependientes de la temperatura, donde una mayor temperatura favorece la cinética de los procesos de nucleación y crecimiento. Dicha tendencia es más distinguible al comparar los tiempos totales de cristalización (t_{tc}), donde la temperatura de 911.15 K posee el tiempo mayor (34.56 min) y este disminuye progresivamente conforme aumenta la temperatura, hasta un tiempo de cristalización de 11.08 min en la temperatura de 921.15 K.

Respecto a los valores obtenidos del coeficiente de Avrami (tabla 6) para las seis temperaturas de estudio, sus valores oscilan en el intervalo de 2-2.45, teniendo un valor de n promedio de 2.22. Este valor se encuentra en el intervalo de 2-2.5, denotando que la 2ª etapa del

proceso de cristalización únicamente se rige por el crecimiento de núcleos (formados en la etapa de nucleación), estando controlada por la difusión de corto alcance de los elementos constituyentes [69]. Siguiendo lo establecido en la teoría de transformación, la aleación presenta entonces un crecimiento en dos dimensiones con geometría de barra [70].

Estudios llevados a cabo a la aleación vítrea de $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (% at.), en el año de 1983, indican que el coeficiente de Avrami posee un valor promedio de 1.3 [71]. El valor reportado en la Ref. [71] se encuentra dentro del intervalo de 1-2, correspondiendo entonces a un crecimiento en una dimensión con geometría de placa [70]. Este resultado no corresponde al mismo tipo de crecimiento obtenido en este estudio, atribuyendo dicha discrepancia a la variación entre las composiciones estudiadas.

Dentro de los estudios de la Ref. [1], se demostró que el incremento de Ni a los VM de Ni-Nb confiere una mayor estabilidad durante la cristalización, esperando entonces la precipitación de una fase diferente al modificar la composición de la aleación Ni-Nb. Esto explica la divergencia antes mencionada entre los valores de n , teniendo la precipitación de una fase diferente entre las aleaciones $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.) y $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (% at.). Sin embargo, dados los alcances del estudio realizado en la Ref. [71] y el incipiente estudio y caracterización de los VM de Ni-Nb, no existen registros para comparar la fase que cristaliza.

Si bien la temperatura de 929.15 K es adicional al grupo de temperaturas de estudio (911.15, 913.15, 915.15, 917.15, 919.15 y 921.15, [K]), siguiendo las figuras 27 y 28, su comportamiento sigue la tendencia descrita, en párrafos anteriores, para las temperaturas de estudio.

Dentro de la figura 27, se aprecia que el termograma de la temperatura de 929.15 K posee un mayor flujo de calor, así como también lleva a cabo la cristalización en un tiempo menor, con respecto a la temperatura de 921.15 K. Por otro lado, respecto a las curvas de transformación isotérmica (figura 28), la curva sigmoideal correspondiente a la temperatura 929.15 K muestra un comportamiento muy similar al de

la temperatura 921.15 K, pero encontrándose desplazada hacia menores valores de tiempo.

Siguiendo los tiempos de cristalización (tablas 6 y 7), la T_{p1} , con respecto a las demás temperaturas (911.15, 913.15, 915.15, 917.15, 919.15 y 921.15, [K]), presenta el inicio de cristalización bajo un tiempo considerablemente menor (8.97 min, respecto a la temperatura de 921.15 K). Sin embargo, comparando ambos t_{tc} , no se aprecia una variación tan significativa entre ellos, tal como la mostrada entre las temperaturas de 911.15 K y 921.15 K. Esto se asocia a la zona en donde se ubican en el proceso de cristalización, teniendo que la temperatura de 911.15 K prácticamente corresponde a la T_{x1} , la cual, al encontrarse al inicio del proceso de la cristalización, ocasiona que la cinética sea más lenta, a comparación de la temperatura de 921.15 K, la cual está cercana a la T_{p1} y por lo tanto se ve favorecida cinéticamente.

Tabla 7. Tiempos de cristalización correspondientes a la T_{p1} .

Temperatura [K]	t_0 [min]	t_{50} [min]	t_{100} [min]	t_{tc} [min]
929.15	31.54	36.8	42.04	10.50

El estudio isotérmico realizado en la T_{p1} se llevó a cabo con el objetivo de precisar la cinética de cristalización a dicha temperatura, obteniendo el tiempo necesario para la cristalización del material (tabla 7) y así llevar a cabo el posterior TT y caracterización estructural de la fase o fases presentes.

3.5 Caracterización estructural

Los resultados obtenidos mediante el análisis de DRX fueron elaborados mediante el programa de análisis de fases Match!, versión 3, para difracción de rayos X. Comparando los difractogramas con las bases de datos disponibles en el mismo y tomando en cuenta el patrón con mayor similitud.

Las cintas vítreas elaboradas fueron analizadas mediante DRX, para asegurar la ausencia de fases cristalinas. El muestreo se realizó de

manera aleatoria, tomando muestras de las orillas y del centro de la cinta. El resultado del análisis se muestra en el difractograma de la figura 30.

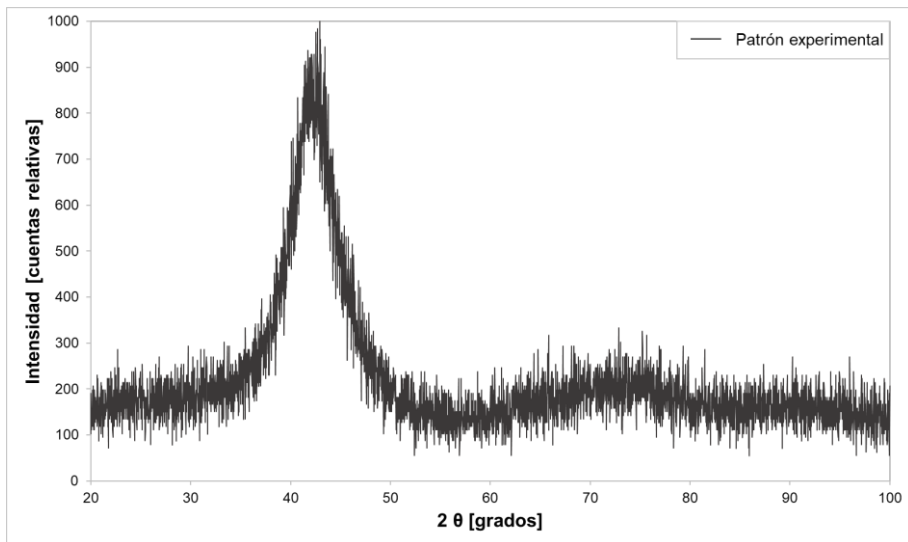


Figura 30. Difractograma del vidrio metálico Ni_{59.5}Nb_{40.5} (% at.) en condiciones iniciales.

A pesar de que el difractograma de la figura 30 presenta diversos picos de señal de baja intensidad, así como un pico de mayor intensidad y amplitud, el cual es de forma difusa, dichos picos no se relacionan con ninguna fase cristalina, confirmando entonces el completo estado vítreo de la cinta.

Siguiendo la ruta de enfriamiento al equilibrio de la aleación Ni_{59.5}Nb_{40.5}, trazada en el diagrama de fases Ni-Nb (isopleta roja de figura 31), se espera la presencia de dos fases intermetálicas al nuclear (Ni₃Nb y Ni₆Nb₇), cuya geometría de crecimiento asociada es de tipo laminar. Investigaciones llevadas a cabo mediante modelos matemáticos, han propuesto que la primera fase en nuclear es la de Ni₃Nb, asociado a una cinética más favorable para la formación de dicha fase [17 y 72].

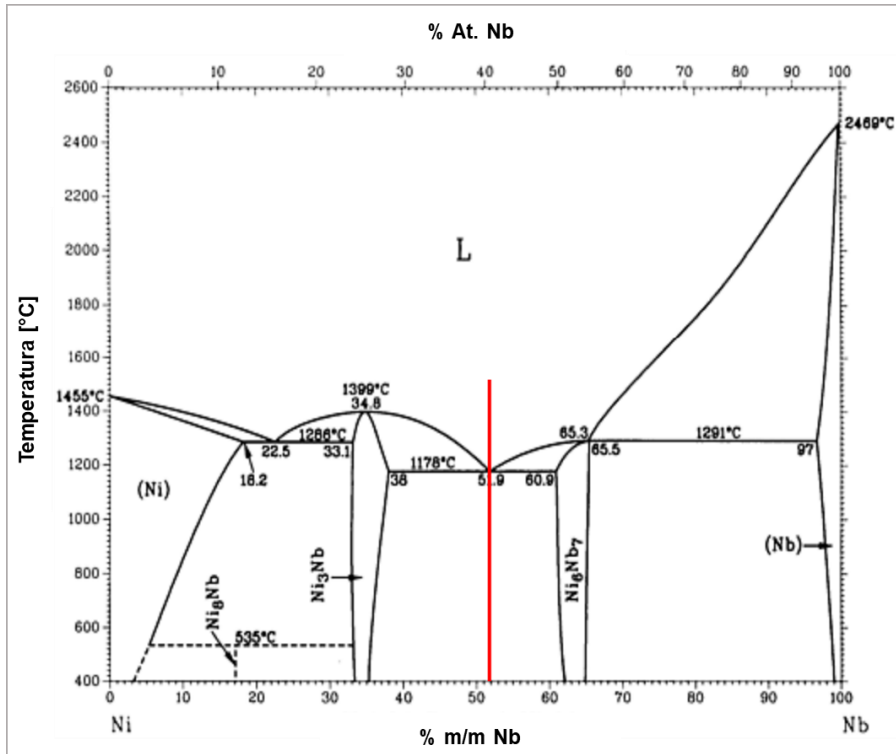


Figura 31. Diagrama de fases Ni-Nb, señalando con una isopleta roja la composición de interés. Adaptado de Ref. [73].

Tomando en cuenta el tiempo de cristalización total para la temperatura de 929.15 K (tabla 7), se realizó el TT de la cinta encapsulada. A esta temperatura se llevaron a cabo los experimentos bajo el procedimiento expuesto en *Tratamiento térmico de las cintas*, esto para evaluar la cristalización de la cinta vítrea en tiempos de 1 a 4 [h]. La prueba que mostró mayor evidencia de cristalización fue aquella sometida al TT de 4 h. A partir de este tratamiento se determinó que el tiempo de cristalización de la muestra sería de 4 horas para la T_{p1} .

Establecido el tiempo de 4 h, a la cinta se le realizaron tratamientos térmicos adicionales durante los tiempos de 8, 16, 31 y 48 [h], caracterizando la estructura obtenida mediante DRX, los resultados obtenidos se muestran en la figura 32.

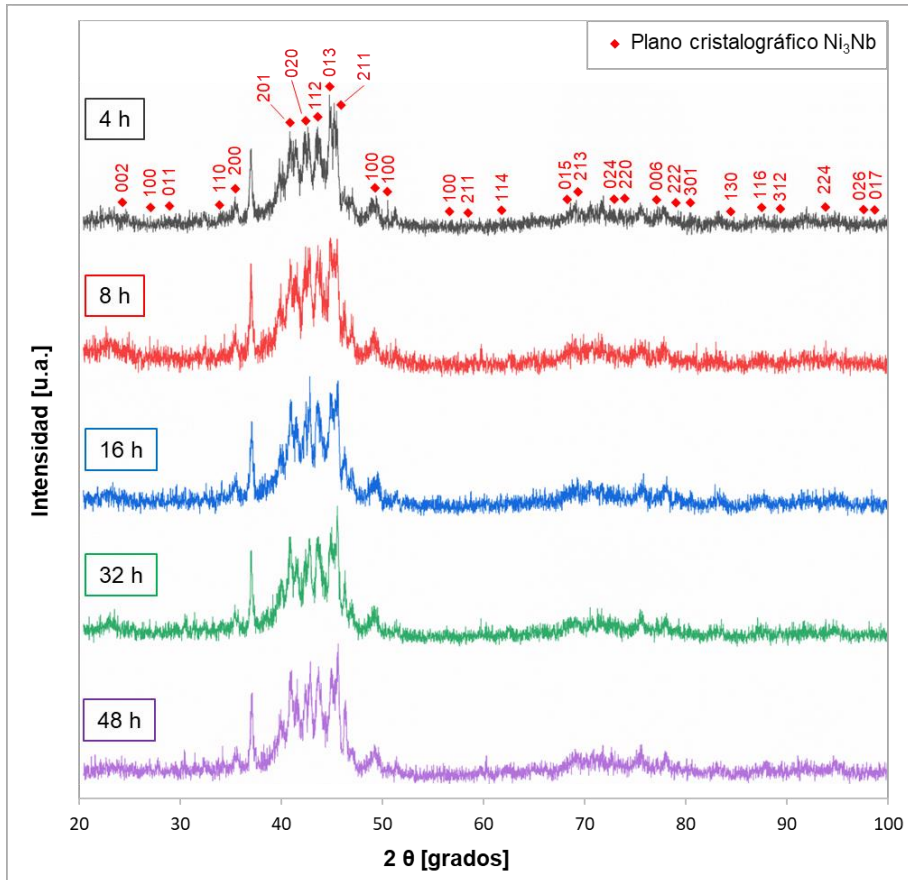


Figura 32. Difractogramas del vidrio metálico $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.) sometido al TT respectivo.

Los cinco patrones experimentales, mostrados en la figura 32, fueron comparados con la base de datos del Comité Conjunto de Normas de Difracción de Polvo (JCPDS, por sus siglas en inglés de Joint Committee on Powder Diffraction Standards) JCPDS 04-004-3644, identificando únicamente la presencia de la fase Ni_3Nb . Este resultado no solo verifica que el TT llevado a cabo fue exitoso, sino que también corrobora los resultados de modelos matemáticos, donde se propone que la primera fase en cristalizar corresponde a la de Ni_3Nb [17 y 72].

El comportamiento esperado al comparar los difractogramas de la figura 32 era un incremento de la señal de cada plano cristalino, sin

embargo, los difractogramas no mostraron dicho comportamiento, presentando mínimas variaciones con respecto a la intensidad de cada plano. Otro aspecto que surge al ver estos difractogramas es la presencia de un remanente vítreo -correspondiente a la parte del gráfico con comportamiento de la onda de diente de sierra-, el cual sigue presente a pesar del incremento en el tiempo del TT. Los comportamientos antes mencionados se deben a que la energía suministrada en la T_{p1} únicamente promueve la cristalización de la fase Ni_3Nb , dejando material remanente en la matriz, el cual es transformado dentro de la siguiente temperatura de cristalización (T_{p2}).

Capítulo 4. Conclusiones

- Dentro del primer intervalo de temperaturas de estudio (cercano a T_g), las muestras no presentaron una cristalización dentro de un tiempo de 24 h, debido a esto, el intervalo de valores fue desplazado hacia temperaturas más cercanas a T_x , asegurando entonces una cinética más rápida de cristalización. Este comportamiento se relaciona con la estabilidad vítrea de la aleación.
- Los análisis isotérmicos realizados a las temperaturas: 911.15, 913.15, 915.15, 917.15, 919.15 K, 921.15 y 929.15 [K], mostraron que la cinética de cristalización se ve favorecida respecto a un incremento en la temperatura.
- Con base en el análisis térmico realizado cerca de la T_{x1} , se determinó que la geometría de crecimiento se lleva a cabo en dos dimensiones, con geometría de barra, teniendo un número de Avrami promedio de 2.22.
- La variación mostrada entre el número de Avrami obtenido en el presente trabajo y el reportado en la Ref. [70], es asociada a la variación entre las composiciones estudiadas, donde un mayor contenido de níquel confiere una mayor estabilidad estructural a la aleación.
- Experimentalmente se determinó que la primera fase en cristalizar, de la aleación $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$ (% at.), corresponde a Ni_3Nb .
- Se propone continuar con el estudio y caracterización de los VM de la aleación Ni-Nb, dentro de las composiciones eutéctica, hipoeutéctica e hipereutéctica, con el fin de obtener una caracterización completa de la aleación.
- La cinta vítrea no mostró una evolución significativa de su matriz cristalina con respecto al incremento del tiempo de TT. Estos difractogramas presentaron un remanente vítreo, el cual se espera que sea transformado en su totalidad dentro del siguiente pico de cristalización.

TRABAJO FUTURO

- Realizar análisis mediante microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia de energía dispersiva, a las cintas cristalinas, para obtener información de composición puntual, obteniendo una caracterización morfológica y química de dichas cintas.
- Estudiar el comportamiento de la aleación eutéctica $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ (% at.) bajo el segundo pico de cristalización ($T = 982 \text{ K}$), llevando a cabo una caracterización de la fase cristalina obtenida bajo dicho pico de cristalización.
- Analizar los VM de la aleación Ni-Nb, dentro de las composiciones hipoeutéctica e hipereutéctica, obteniendo una caracterización completa de la aleación.

REFERENCIAS

- [1] Mendoza LE, Hernández JM, González JG, Orgaz E, Lozada O, Figueroa IA. Crystallization Kinetics of Hypo, Hyper and Eutectic Ni–Nb Glassy Alloys. *Metals*. 2022; 12(5): 808. doi: 10.3390/met12050808
- [2] Oreshkin A, Mantsevich V, Savinov S, et al. In situ visualization of Ni–Nb bulk metallic glasses phase transition. *Acta Mater*. 2013; 61(14): 5213-5222. doi: 10.1016/j.actamat.2013.05.014
- [3] DiChristina M, Meyerson B. These are the top 10 emerging technologies of 2021. World Economic Forum. Actualizado febrero 16, 2021. Consultado noviembre 2, 2022. <https://www.weforum.org/agenda/2021/11/these-are-the-top-10-emerging-technologies-of-2021/>
- [4] El-Eskandarany MS. *Mechanical Alloying Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*. 2ª ed. Elsevier. 2015: 1-12. doi: 10.1016/B978-1-4557-7752-5.00001 -2
- [5] Beck H, Black JL, Cote PJ, et al. *Glassy Metals I Ionic Structure, Electronic Transport, and Crystallization*. Springer-Verlag. 1981: 1, 3, 19, 22.
- [6] Wang N, Cao QP, Yao W, et al. Anisotropic and size-dependent mechanical responses of free-standing Ni-Nb metallic glass thin film. *Scr. Mater*. 2021; 198: 1359-6462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.113832
- [7] Russew K, Stojanova, L. *Glassy Metals*. Springer. 2016: 1-4, 9-14, 23, 31, 34. doi: 10.1007/978-3-662-47882-0
- [8] Savaedi Z, Motallebi R, Mirzadeh H, Malekan M. Superplasticity of bulk metallic glasses (BMGs): A review. *J. Non-Cryst. Solids*. 2022; 583: 0022-3093. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121503.
- [9] Budhani R, Goel T, Chopra K. Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses. *Bull. Mater. Sci*. 1982; 4(5): 549-561. doi: 10.1007/BF02824962
- [10] Miller M, Liaw P, Inoue A, et al. *Bulk Metallic Glasses*. Springer. 2008: xi.
- [11] Hasegawa R. *Glassy Metals: Magnetic, Chemical, and Structural Properties*. CRC Press. 1983: 2.
- [12] Krzystyniak M, Syrykh G, Stolyarov A, Sadykov RA, Romanelli G. Force constant disorder in the Ni₄₄Nb₅₆ bulk metallic glass as observed by deep inelastic neutron scattering augmented by isotopic substitution. *Phys. Scr*. 2022; 97: 065702. doi: 10.1088/1402-4896/ac698a
- [13] Güntherodt HJ, Beck H, Baiker A. *Glassy Metals III Amorphization Techniques, Catalysis, Electronic and Ionic Structure*. Springer-Verlag; 1994. 9.
- [14] DOW Jones. Market Watch. Glassy Metal Market. Actualizado diciembre 20, 2022. Consultado enero 4, 2023. <https://www.marketwatch.com/press-release/the-glassy-metal-industry-research-report-constructions-future-of-glassy-metal-market-2022-12-20>

- [15] Chen Y, Hua Y, Tsai C, Yeh J, Chen S, Chang S. Structural evolution during mechanical milling and subsequent annealing of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Ti alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2009; 118: 354–361. doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.07.067
- [16] Wu ZF, Cao QP, Ma Y, et al. Thickness-dependent pitting corrosion behavior in Ni–Nb thin film metallic glass. *Thin Solid Films.* 2014; 564: 294–298. doi: 10.1016/j.tsf.2014.06. 019
- [17] Reddy KV, Pal S. Contribution of Nb towards enhancement of glass forming ability and plasticity of Ni–Nb binary metallic glass. *J. Non-Cryst. Solids.* 2017; 471: 243–250. doi: 10 .1016/j.jnoncrysol.2017.06.007
- [18] Mukherjee S, Zhou Z, Johnson WL, Rhim WK. Thermophysical properties of Ni–Nb and Ni–Nb–Sn bulk metallic glass-forming melts by containerless electrostatic levitation processing. *J. Non-Cryst. Solids.* 2004; 337: 21–28. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.03. 102
- [19] Louzguine-Luzgin DV, Hitosugi T, Chen N, et al. Investigation of transparent magnetic material formed by selective oxidation of a metallic glass. *Thin Solid Films.* 2013; 531: 471–475. doi: 10.1016/j.tsf.2013.01.006
- [20] Nickel Institute. About nickel. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/>
- [21] Phillips JR. Nickel (Ni). Salem Press Encyclopedia of Science. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://search-ebshost-com.pbidi.unam.mx:2443/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=89474791&lang=es&site=eds-live>
- [22] National Center for Biotechnology Information. Element Summary for AtomicNumber 28. Nickel. PubChem. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Nickel>.
- [23] Nickel. Royal Society of Chemistry. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel>
- [24] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. nickel. *Encyclopedia Britannica.* Actualizado marzo 20, 2019. Consultado noviembre 4, 2022. <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>
- [25] Nickel facts. Government of Canada. Actualizado agosto 4, 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://natural-resources.canada.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/nickel-facts/20519#L1>
- [26] National Minerals Information Center. Nickel Statistics and Information. USGS science for a changing world. Consultado noviembre 4, 2022. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/nickel-statistics-and-information>
- [27] National Minerals Information Center. Niobium and tantalum. USGS science for a changing world. Actualizado diciembre 19, 2017. Consultado

- noviembre 4, 2022. <https://www.usgs.gov/publications/niobium-and-tantalum>
- [28] Niobium. Royal Society of Chemistry. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/41/niobium>
- [29] National Center for Biotechnology Information. Element Summary for AtomicNumber 41, Niobium. PubChem. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Niobium>
- [30] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. niobium. *Encyclopedia Britannica*. Actualizado noviembre 24, 2019. Consultado noviembre 4, 2022. <https://www.britannica.com/science/niobium>
- [31] Benson AK. Niobium (Nb). Salem Press Encyclopedia of Science. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://search-ebSCOhost-com.pbidi.unam.mx:2443/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=89474792&lang=es&site=eds-live>.
- [32] Niobium. H.C. Starck Solutions. 2022. Consultado noviembre 4, 2022. <https://www.hcstarcksolutions.com/materials/overview/niobium/>
- [33] Cheng YQ, Ma E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* 2011; 56: 349-473. doi: 10.1016/j.pmatsci.2010.12.002
- [34] Lemley B. Glassy Metals May Be Materials of the Future. Discover Magazine; Publicado abril 20, 2004. Consultado octubre 13, 2022. <https://www.discovermagazine.com/the-sciences/glassy-metals-may-be-materials-of-the-future>
- [35] Piao M, Myazaki S, Otsuka K, Nishida N. Effects of Nb Addition on the Microstructure of Ti-Ni Alloys. *Mater. Trans. JIM*. 1992; 33(4): 337-345. doi: 10.2320/matertrans1989.33.337
- [36] Akatsuka R, Zhang T, Koshiba H, Inoue A. Preparation of New Ni-based Amorphous Alloys with a Large Supercooled Liquid Region. *Mater. Trans. JIM*. 1999; 40(3): 258-261. doi: 10.2320/matertrans1989.40.258
- [37] Lozada O, Figueroa IA. Glass Formation of Null-Matrix Cu-Hf-(Zr, Ti) Alloys. *Mater. Res.* 2019; 22(5): e20190404. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0404
- [38] Basu J, Romano F, Tanaka H. Glass Forming Ability in Systems with Competing Orderings. *Phys. Rev. X*. 2018; 8: 021040. doi: 10.1103/PhysRevX.8.021040
- [39] Davis J, Scott DH, Sanders BR, et al. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM International; 2000: 210-230.
- [40] Basu J, Ranganathan S. Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials. *Sadhana*. 2003; 28(3-4): 783-798. doi: 2443/10.1007/BF027064

- [41] Nowosielski R, Januszka A, Pilarczyk W. Glass forming ability of binary Ni₆₀+xNb_{40-x} (x=0;1;2) alloys. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 2010; 42(1-2): 783-798.
- [42] Yao W, Cao QP, Liu SY, et al. Tailoring nanostructured Ni-Nb metallic glassy thin films by substrate temperature. *Acta Mater.* 2020; 194: 13-26. doi: 10.1016/j.actamat.2020.04.046
- [43] Lafferty JM. *Vacuum Arcs. En Encyclopedia of Physical Science and Technology.* 3^a ed. Academic Press 2003: 359-361. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00804-8
- [44] Arc Melting Furnace. Thermal Technology. 2023. Consultado febrero 18, 2023. <https://www.thermaltechnology.com/products/arc-melting/>
- [45] Compact Arc Melter MAM-1. Edmund Bühler GmbH. Consultado febrero 18, 2023. <https://www.edmund-buehler.de/en/materials-science/arc-melting/compact-arc-melter-mam-1>
- [46] Cardoso, V. *Caracterización microestructural de intermetálicos (FeAl) producidos por la técnica de solidificación rápida de melt spinning.* Tesis de maestría. UNAM; 1991. <http://132.248.9.195/pmig2017/0166393/Index.html>
- [47] Shirzadi A, Koziel T, Cios G, Bala P. Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons. *J. Mater. Process. Technol.* 2019; 264: 377–381. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.09.028
- [48] XRF | X-ray fluorescence. Malvern Panalytical Ltd. 2023. Consultado febrero 19, 2023. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence>
- [49] Flynn GJ. X-Ray fluorescence. Salem Press Encyclopedia of Science, 2022. Consultado febrero 19, 2023. <https://search-ebshost-com.pbidi.unam.mx:2443/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=88806810&lang=es&site=eds-live>.
- [50] XRF Technology in the Lab. Thermo Fisher Scientific Inc. 2021. Consultado febrero 19, 2023. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/brochures/xrf-technology-lab-eBook-non-scientist-2019.pdf>
- [51] Aguilar V. *Caracterización de materiales in situ por difracción y fluorescencia de rayos X.* Tesis de doctorado. UNAM; 2019. <http://132.248.9.195/ptd2019/junio/0790310/Index.html>
- [52] What is X-Ray Fluorescence? XRF Scientific. 2015. Consultado febrero 19, 2023. <https://www.xrfscientific.com/x-ray-fluorescence/>
- [53] Center of Applied Isotope Studies. X-Ray Fluorescence. University of Georgia. 2023. Consultado febrero 19, 2023. http://cais.uga.edu/wp-content/uploads/2019/01/XRF_Background.pdf

- [54] Blondel D. Understanding X-Ray Fluorescence: How Does XRF Work? Actualizado abril 21, 2020. Consultado febrero 19, 2023. <https://www.olympus-ims.com/en/insight/understanding-x-ray-fluorescence-how-does-xrf-work/>
- [55] Dutrow B, Clark C. X-ray Powder Diffraction (XRD). Science Education Resource Center. 2022. Consultado noviembre 12, 2022. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [56] What is X-Ray Diffraction (XRD). SciMed Ltd. 2022. Consultado noviembre 12, 2022. <https://www.scimed.co.uk/education/what-is-x-ray-diffraction-xrd/>
- [57] Seeck OH, Murphy BM. En *X-RAY DIFFRACTION Modern Experimental Techniques*. CRC Press. 2014: 1-5. doi: 10.1201/b15674
- [58] Goel H, Saini K, Razdan K, et al. *En In vitro physicochemical characterization of nanocarriers: a road to optimization*. Academic Press; 2022: 133-179. doi: 10.1016/B978-0-12-820757-4.00018-1
- [59] Janovszky D, Sveda M, Sycheva A, et al. Amorphous alloys and differential scanning calorimetry (DSC). *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022; 147: 7141-7157. doi: 10.1007/s10973-021-11054-0
- [60] Kumar M, Singh A. *En Characterization of Polymers and Fibres*. Woodhead Publishing. 2022: 201-222. doi: 10.1016/B978-0-12-823986-5.00006-3
- [61] Louzguine-Luzgina D, Georgarakisa K, Zadorozhnyya V, et al. Atomic structure changes and phase transformation behavior in Pd–Si bulk glass-forming alloy. *Intermetallics*. 2012; 20(1): 135-140. doi: 10.1016/j.intermet.2011.08.022
- [62] ASM. *Volume 4 Heat Treating*. ASM International. 1991: 2144.
- [63] Zhang W, Qin C, Zhang X, Inoue A. Effects of additional noble elements on the thermal stability and mechanical properties of Cu–Zr–Al bulk glassy alloys *Mater. Sci. Eng.* 2007; 449–451(0921-5093): 631–635 doi: 10.1016/j.msea.2006.02.343
- [64] Mancias J, Attari V, Arróyave R, Tourret D. On the Effect of Nucleation Undercooling on Phase Transformation Kinetics. *Integr. Mater. Manuf. Innov.* 2022; 11: 628–636. doi: 10.1007/s40192-022-00284-1
- [65] Ranganathan S, Von Heimendahl M. The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses. *J. Mater. Sci.* 1981; 16(0022-2461): 2401-2404. doi: 10.1007/BF01113575
- [66] Fukami T, Yamamoto H, Okai D, Yokoyama Y, Yamasaki T, Inoue A. Composition dependence of crystal growth and its time evolution in supercooled liquid of Zr–Al–Cu glassy metals. *Mater. Sci. Eng. C.* 2006; 131(1-3):1-8. doi: 10.1016/j.mseb.2005.07.026

- [67] Liu F, Yang G. Effects of anisotropic growth on the deviations from Johnson–Mehl–Avrami kinetics. *Acta Mater.* 2007; 55: 1629-1639. doi: 10.1016/j.actamat.2006.10.022
- [68] Cattaneo C, Silveti S. Cinética de recristalización en aleaciones bifásicas. *Mecánica Computacional.* 2012; 31: 3309-3317.
- [69] Fukamia T, Okabea K, Okaia D, Yamasakia R, Zhangb T, Inoue A. Crystal growth and time evolution in Zr–Al–Cu–Ni glassy metals in supercooled liquid. *Mater. Sci. Eng. B.* 2004; 111(0921-5107): 189-196. doi: 10.1016/j.mseb.2004.04.020
- [70] Malekan M, Rashidi R, Shabestari S. Mechanical properties and crystallization kinetics of Er-containing Cu–Zr–Al bulk metallic glasses with excellent glass forming ability. *Vacuum.* 2020; 174: 109-223. doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109223
- [71] Collins L, Grant N, Vander J. Crystallization of amorphous Ni₆₀Nb₄₀. *J. Mater. Sci.* 1983; 18: 804-814. doi: 10.1016/j.actamat.2006.10.022
- [72] Xu T, Wang X, Zhang H, et al. Structural evolution and atomic dynamics in Ni–Nb metallic glasses: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* 2017; 147: 144503. doi: 10.1063/1.4995006
- [73] ASM. *Volume 3 Alloy Phase Diagrams.* ASM International. 1992: 1183.