



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**“Fabricación y caracterización térmica-estructural y
mecánica de cintas metálicas amorfas
 $\text{Fe}_{58+x}\text{Ni}_{14-x}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$ ($x=0, 2, 4$)”**

Tesis que para obtener el Grado de

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS
DE LOS MATERIALES**

Presenta:

ING. Jorge Alberto Villagómez Moreno

Director de Tesis

DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTÍNEZ

Morelia Michoacán, febrero de 2018

Agradecimientos.

Quiero agradecer al doctor Jorge Alejandro Verduzco Martínez por la oportunidad y el apoyo que me brindo en la realización de este proyecto de investigación, además de la valiosa amistad que me brindo. También, me gustaría dedicar este gran logro a mis padres Jorge Villagómez Reyna, a mi mamá Marisela Moreno Velázquez que fueron un gran apoyo en el tiempo que me encontré en este camino y en el final y nunca dejaron de creer en mí y siempre encontraron las palabras que necesitaba, a mis abuelos y tíos también les dedico este gran logro.

Finalmente, quiero dedicarle este logro a mi hija Leah Yareli Villagómez Buendía esperando que el día de mañana que pueda leer este pequeño mensaje, se dé cuenta que así como mis padres me apoyaron en mi camino profesional, yo siempre estaré en el suyo apoyándola sin importar nada, a mi esposa Mayely Buendía Mandujano, que me supo escuchar cuando lo necesite, que obtuve un gran apoyo, que me ayudo en todo lo que estuvo a su alcance y nunca dudo de mí.

Índice general.

Índice de Figuras.....	5
Índice de Tablas.....	8
Lista de abreviaturas y símbolos.....	9
Resumen.....	10
Abstract.....	11
1. Capítulo I; Introducción.....	12
Justificación.....	14
Hipótesis.....	15
Objetivos.....	16
2. Capítulo II; Revisión bibliográfica.....	17
2.1 Vidrios metálicos.....	17
2.2 Características estructurales.....	20
2.3 Formación de vidrios metálicos.....	25
2.3.1. Subenfriamiento del líquido y formación vítrea.....	26
2.3.2. Habilidad para formar vidrios en aleaciones metálicas.....	28
2.3.3. Clasificación de los sistemas de aleación de formadores de vidrio.....	31
2.4 Método de obtención de vidrios metálicos.....	36
2.4.1. Enfriamiento en horno (enfriado al aire).....	37
2.4.2. “ <i>Splat cooling</i> ” (enfriado con líquido).....	37
2.4.3. “ <i>Melt spinning</i> ” (enfriamiento giratorio).....	37
2.4.4. Evaporación (condensación de vapor).....	39
2.4.5. “ <i>Láser glassing</i> ” (enfriamiento por láser).....	39
2.4.6. “ <i>Chill block melt spinning</i> ” (CBMS enfriamiento giratorio).....	40
2.5 Estado amorfo y preparación.....	41
2.6 Cintas amorfas.....	42
2.6.1. Técnica de producción de cintas amorfas “ <i>chill block melt spinning</i> ”.....	44
2.7 Velocidades de enfriamiento.....	49
2.8 Propiedades mecánicas de los vidrios metálicos.....	50
2.8.1. Resistencia a la tensión.....	52
2.9 Comportamiento a la deformación de los vidrios metálicos.....	52

2.10	Mecanismos de deformación.....	53
2.11	Fractura de los vidrios metálicos.....	53
2.11.1	Fractura dúctil.....	54
2.11.2	Fractura frágil.....	55
2.12	Bandas de corte en vidrios metálicos.....	55
2.13	Aplicaciones de los vidrios metálicos.....	55
2.9	Nanoindentación.....	56
3.	Capítulo III; Desarrollo experimental.....	59
3.1	Diagrama de flujo del proceso experimental.....	59
3.2	Material.....	60
3.3	Fabricación de cintas amorfas.....	60
3.2	Morfología de las cintas (MEB).	62
3.3	Caracterización estructural.....	63
3.3.1.	Difracción de rayos X.....	63
3.3.2.	Análisis térmico diferencial (ATD).....	64
3.4	Microdureza.....	65
3.5	Nanoindentación.....	66
3.6	Pruebas de tensión.....	67
4.	Resultados y Discusiones.	69
4.1	Colada de las cintas.....	69
4.2	Caracterización estructural.....	75
4.2.1	Difracción de rayos x.....	75
4.2.2	Análisis térmico diferencial (ATD).....	77
4.3	Caracterización mecánica.....	80
4.3.1	Microdureza.....	80
4.3.2	Nanodureza.....	85
4.3.3	Tensión.....	94
4.4	Conclusiones.....	101
	Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro.....	102
	Referencias.....	103

Índice de Figuras.

Figura 2.1. Comparación del acomodo de las estructuras formadas por los átomos en un metal y un vidrio metálico [5].	18
Figura 2.2. Estructura atómica cristalina y estructura amorfa [5].	20
Figura 2.3. Ordenamiento atómico en (A) un sólido cristalino, (B) un sólido amorfo y (C) un gas [8].	21
Figura 2.4. Agujeros básicos que constituyen el modelo de Bernal de estructura DRP: a) tetraedro; b) octaedro; c) prisma trigonal; d) tetragonal dodecaedro [9].....	24
Figura 2.5. Curva viscosidad (η), temperatura (T), comportamiento correspondiente a la cristalización y vitrificación de un baño metálico [14].	27
Figura 2.6. Dependencia de la temperatura, entalpía y calor específico correspondiente a la cristalización de un baño metálico [14]......	28
Figura 2.7. Patrón de difracción de rayos x de las aleaciones amorfas Mg-Cu [15].....	32
Figura 2.8. Difractogramas de aleaciones binarias Ni-P; a) Melt spinning; b) Melt-spun [16].	34
Figura 2.9. Curvas DSC de las cintas de aleación Ni _{100-x} P _x con 30 μ m de espesor a una velocidad de calentamiento de 20 K/min [16].....	35
Figura 2.10. Ilustración de la técnica "melt spinning" [8].....	38
Figura 2.11. Métodos de formación de sólidos amorfos: a) templado al aire, b) "splat cooling" y evaporización [8].	39
Figura 2.12. Ilustración esquemática del proceso “Chill block melt spinning” [8].	40
Figura 2.13. Ilustración esquemática del proceso CBMS actual [14].	41
Figura 2.14. Ilustración esquemática del proceso a) “crucible melt extraction” y b) “pendant drop extraction” [13].	43
Figura 2.15. Ilustración esquemática del proceso a) “free jet chill block melt spinning” y “planar flow casting” [13].	44
Figura 2.16. Cintas fabricadas con diferentes gases en la cámara de fusión [20].	45
Figura 2.17. El diagrama muestra el origen de las fallas de una fractura dúctil y su relación con las bandas de corte. Las flechas indican la dirección de propagación de la cavitación de la capa de líquido a la rotura [14].	54
Figura 2.18. Parámetros de indentación para penetradores Berkovich [30].....	58

Figura 2.19. Curva carga-desplazamiento para un sólido elástico; A) es el límite elástico que al dejar de aplicar la carga, B) representa la zona elastoplástica, C) es el punto de máxima carga aplicada y D) en esa curva es donde se aplica el método de Oliver y Pharr [30].	58
Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso experimental del presente trabajo de investigación.	59
Figura 3.2. a) Imagen de la maquina Melt Spinning SC, b) imagen del crisol de cuarzo en el cual se fundieron las aleaciones.....	61
Figura 3.3. Ilustración de corte transversal del crisol de cuarzo.	61
Figura 3.4. Gráfica de relación entre espesor y velocidad del disco de cobre.	62
Figura 3.5. Fotografía del microscopio electrónico de barrido del IIMM.....	63
Figura 3.6. Ilustración del acomodo de las cintas en el porta muestras.	63
Figura 3.7. Fotografía del equipo de difracción de rayos X.	64
Figura 3.8. Fotografía del equipo DSC-TGA del IIMM.	65
Figura 3.9. a) Microdurómetro Vickers Mitotuyo / visión UnitHM-200, b) Corte transversal de las cintas montadas en resina epóxica.....	66
Figura 3.10. Fotografía e ilustración de la maquina universal utilizada y preparación de la muestra respectivamente.....	68
Figura 4.1. Fotomicrografías de la aleación Fe ₅₈ Ni ₁₄ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , a) cinta sin contacto del disco enfriante de cobre a 35X.....	69
Figura 4.2. Fotomicrografías de la aleación Fe ₅₈ Ni ₁₄ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre a 200 y 180 X, respectivamente.	70
Figura 4.3. Fotomicrografías de la aleación Fe ₅₈ Ni ₁₄ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , c) superficie de la cinta en contacto con la superficie del disco enfriante a 35X.	70
Figura 4.4. Fotomicrografía de la aleación Fe ₆₀ Ni ₁₂ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , a) Superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre.....	71
Figura 4.5. Fotomicrografía de la aleación Fe ₆₀ Ni ₁₂ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante aumentado a 180X.	71
Figura 4.6. Fotomicrografía de la aleación Fe ₆₀ Ni ₁₂ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , c) superficie de la cinta en contacto con el disco enfriante de cobre.....	72
Figura 4.7. Fotomicrografía de la aleación Fe ₆₂ Ni ₁₀ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , a) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre.....	72

Figura 4.8. Fotomicrografía de la aleación Fe ₆₂ Ni ₁₀ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre aumentado a 180X.	73
Figura 4.9. Fotomicrografía de la aleación Fe ₆₂ Ni ₁₀ Cr ₈ P ₁₃ B ₇ , c) superficie de la cinta con contacto con el disco enfriante de cobre.....	73
Figura 4.10. Patrones de espectro difuso de cada muestra de las cintas amorfas.	76
Figura 4.11. Gráficas de los resultados de DSC de las cintas amorfas.	78
Figura 4.12. Gráfica de la microdureza de las cintas amorfas base hierro.....	81
Figura 4.13. Indentaciones realizadas en la cinta amorfa base Fe con un contenido de Ni 10%.....	82
Figura 4.14. Indentaciones realizadas en la cinta amorfa base Fe con un contenido de Ni 12%.....	82
Figura 4.15. Indentaciones realizadas en la cinta amorfa base Fe con un contenido de Ni 14%.....	83
Figura 4.16. Gráfica de resultados de nanodureza de las cintas amorfas base hierro a diferentes contenidos de Ni.	87
Figura 4.17. Gráfica del valor real del módulo de Young de las cintas amorfas con diferente contenido de Ni.....	88
Figura 4.18. Gráfica carga vs penetración de cinta con un contenido de 10% de Ni.....	89
Figura 4.19. Gráfica carga vs penetración de cinta con un contenido de 12% de Ni.....	89
Figura 4.20. Gráfica carga vs penetración de cinta con un contenido de 14% de Ni.....	90
Figura 4.21. Resistencia a la tensión de las tres aleaciones base hierro.....	94
Figura 4.22. Gráfica del módulo de Young GPa.....	95
Figura 4.23. Fractografía de la cinta con un contenido de Ni del 10%.	96
Figura 4.24. Fractografía de la cinta con un contenido de Ni del 12%.	97
Figura 4.25. Fractografía de la cinta con un contenido de Ni del 14%.	97

Índice de Tablas.

Tabla 2.1. Generalidades de los vidrios metálicos [7].....	19
Tabla 2.2. Características térmicas y parámetros de GFA de las aleaciones base Mg-Cu [15].	33
Tabla 2.3. Resultados térmicos de las cintas amorfas a una velocidad de calentamiento de 20 K/min [16].	36
Tabla 3.1. Parámetros de colada de las cintas amorfas.....	62
Tabla 4.1. Microdurezas de las cintas base hierro con diferente contenido de níquel.	80
Tabla 4.5. Valores de Er, H y Modulo de Young, obtenidos en la prueba para la aleación con un contenido de níquel de 10%.	86
Tabla 4.6. Valores obtenidos de Er, H y Modulo de Young, para la aleación con un contenido de níquel de 12%.	86
Tabla 4.7. Valores obtenidos de Er, H y Modulo de Young, para la aleación con un contenido de níquel de 14%.	87
Tabla 4.5. Valores de dureza de las aleaciones base Co y base Fe [45].....	91
Tabla 4.6. Resultados de nanodureza obtenidos por Zhu y colaboradores [46].	92
Tabla 4.7. Resistencia a la tensión de las tres aleaciones base hierro.	94
Tabla 4.8. Valores obtenidos para el módulo de rigidez GPa.	95
Tabla 4.9. Propiedades mecánicas de varias aleaciones a temperatura ambiente [50].....	99
Tabla 4.10. Tabla de resultados obtenidos en la caracterización mecánica.....	100

Lista de abreviaturas y símbolos.

ASTM: American Society for testing and materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales.)

DRX: Difracción de Rayos X.

CBMS: Chill Block Melt Spinning (Trefilado por bloque de enfriamiento rotatorio).

DSC: Differential Scanning Calorimeter (Calorímetro Diferencial de Barrido).

ATD: Análisis Térmico Diferencial.

BMG: Bulk Metallic Glasses (Vidrios Metálicos en Volumen).

SAS: Structural Amorphous Steel (Aceros de estructura amorfa).

RDF: Radial Distribution function (Función de distribución radial).

T_g: Temperatura de transición vítrea.

T_x: Temperatura de cristalización.

GFA: Glass Forming Ability (Habilidad Formadora vítrea).

GFR: Glass Forming Rapidly (Formación rápida vítrea).

X_c: Espesor crítico de las cintas amorfas.

RGF: Rank Glass Forming (Rango de formación vítrea).

TL-M: Metal de transición-Metalóide.

FFMS: Free Flight Melt Spinning.

PFC: Planar Flow Casting (Colada por flujo planar).

E: Módulo de Young.

MEB: Microscopio Electrónico de barrido.

IIM-UNAM: Instituto de Investigaciones en Materiales- Universidad Nacional Autónoma de México.

IIMM: Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales.

Resumen.

Las aleaciones amorfas, producidas por solidificación rápida, exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y altas resistencias mecánicas. Por lo tanto, una considerable atención se ha dedicado a diseñar y caracterizar aleaciones vítreas para estudiar su idoneidad para una variedad de aplicaciones.

En este proyecto se fabricaron cintas metálicas amorfas de tres aleaciones base hierro: Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇, usando el proceso de enfriamiento con bloque rotatorio, “*chill block melt spinning*”. Se encontró que la calidad de la superficie de la cinta amorfa aumenta conforme la cantidad de níquel disminuye. Ensayos de flexión en las tres aleaciones tuvieron un comportamiento frágil; sin embargo, patrones de difracción presentaron un patrón de espectro difuso, sin mostrar algún tipo de cristalinidad el cual es característico de un material amorfo. A las tres muestras de cintas se les realizó un análisis térmico diferencial con el fin de obtener las temperaturas de cristalización; de cada una de las gráficas se obtiene un pico exotérmico a la temperatura de 458, 472 y 479°C, para las aleaciones Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇ y Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇, respectivamente. Ensayos de microdureza arrojaron valores de 855.09 Hv, 847.08 Hv y 845.185 Hv, para las aleaciones mostradas en el orden anterior. El comportamiento nos indica que al aumentar el contenido de níquel la microdureza se mantiene constante sin mostrar un aumento considerable. Los ensayos de tensión arrojaron valores de 818.8 MPa, 606.4 MPa y 388.3 MPa, con valores en su módulo de Young de 368 GPa, 48 GPa y 16 GPa, respectivamente. Este comportamiento nos indica que la aleación con mejor resistencia a la tensión fue con un contenido de 14% de Ni, además de que nos indica que es la aleación más dúctil de las tres, por otra parte, la aleación con un contenido del 10% de níquel, mostro que es la aleación menos dúctil. Finalmente, los ensayos de nanodureza arrojaron valores de 9.657 GPa, 7.924 GPa y 10.653 GPa respectivamente. Este comportamiento nos muestra que la aleación con una mayor dureza es la aleación con un contenido de 10% de níquel.

Palabras clave; Cintas amorfas, microdureza, amorfo, tensión, nanodureza.

Abstract.

Amorphous alloys, produced by rapid solidification, exhibit excellent physical, chemical and high mechanical resistance properties. Therefore, considerable attention has been devoted to designing and characterizing vitreous alloys to study their suitability for a variety of applications.

In this presenter search project, amorphous metal ribbons of three iron based alloys were fabricated: Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇, using the chill block melt spinning process. It was found that the surface quality of the amorphous tape increases as the amount of nickel decreases. Flexural tests in the three alloys had a fragile behavior; however, diffraction patterns presented a diffuse spectrum pattern without showing some type of crystallinity characteristic of an amorphous material. The three belt samples were subjected to a differential thermal analysis in order to obtain the crystallization temperatures; of each of the graphs an exothermic peak at the temperature of 458, 472 and 479°C, is obtained for the alloys Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇ and Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇, respectively. Microhardness tests showed values of 855.09 Hv, 847.08 Hv and 845.185 Hv, for the alloys shown in the previous order. The behavior indicates that with increasing nickel content the microhardness remains constant without showing a considerable increase. The stress tests yielded values of 818.8 MPa, 606.4 MPa and 388.3 MPa, with values in its Young modulus of 368.206 GPa, 48.435 GPa and 16.088 GPa respectively. This behavior indicates that the alloy with better tensile strength was with a content of 14% Ni, in addition to indicating that it is the most ductile alloy of the three, on the other hand, the alloy with a content of 10%, the values shown indicate that it is the less ductile alloy. Finally, the nanohardness tests showed values of 9.657 GPa, 7.924 GPa and 10.653 GPa respectively. This behavior indicates that the alloy with a higher hardness is the alloy with a content of 10%.

1. Capítulo I; Introducción

Los materiales metálicos son considerados tradicionalmente como de naturaleza cristalina, poseyendo simetría de traslación, es decir, sus átomos constituyentes están dispuestas de manera regular y periódica en tres dimensiones. Sin embargo, una revolución en los metales se produjo en 1960, cuando Pol Duwez, en el Instituto de Tecnología de California en Pasadena, California, sintetizó una aleación de silicio ($\text{Si}_{20}\text{-Au}_{80}$) en el estado vítreo por solidificación rápida desde el estado líquido acercándose a valores de enfriamiento de un millón de grados por segundo [1].

La aleación Au-Si rápidamente solidificada por Duwez no mostró picos cristalinos en su patrón de difracción de rayos x (DRX). En su lugar, la gráfica del microfotómetro del patrón de difracción de Debye-Scherrer, a partir de esta aleación mostró un par de picos un poco amplios y difusos, el profesor Duwez no estaba convencido de que esto era realmente amorfo. Sin embargo, lo interpretó como indicativo de la presencia de una estructura no cristalina en el material [1].

Las investigaciones sobre otras aleaciones solidificadas rápidamente desde el estado líquido a una velocidad de aproximadamente 10^5 a 10^6 Ks^{-1} han confirmado inequívocamente que estas aleaciones son verdaderamente amorfas y carecen de cristalinidad, típico de los materiales metálicos amorfos [1].

Desde el primer descubrimiento de un cristal metálico en 1960, cientos y miles de aleaciones de diferentes composiciones se han preparado como vidrios metálicos. Una gran variedad de vidrios metálicos se ha desarrollado durante los últimos casi 50 años. Estos pueden ser ampliamente clasificados en metal-metaloides o de tipo metal-metal, aunque también existen otras clasificaciones [1].

Las aleaciones de vidrios metálicos se encuentran típicamente cerca de la composición $\text{M}_{80}\text{X}_{20}$ (en %), donde M es un metal de transición y X es uno o más de los metaloides, B, C, Si, etc. Además, ha sido demostrado que tales aleaciones podrían ser elaborados en longitudes continuas, con dimensiones de sección transversal terminados en un solo paso, es decir por enfriamiento rápido desde su estado líquido [2].

Uno de los atractivos de las aleaciones amorfas es su interesante conjunto de propiedades mecánicas. La mecánica de los vidrios metálicos ha probado ser de interés fundamental científico por su contraste con los metales cristalinos convencionales y también ocupan una única posición comparado con otros materiales ingenieriles [3].

En el presente trabajo se fabricaron cintas amorfas base hierro por el método “*Chill Block Melt Spinning*” con los siguientes parámetros de colada; Presión de inyección de gas He .3 bar, velocidad de disco de enfriamiento 25 ms^{-1} , distancia de la boquilla del crisol con el disco de cobre 5 mm, abertura de la boquilla del crisol aproximadamente de 1 mm de diámetro. Los resultados obtenidos en difracción de rayos x mostraron un patrón de espectro difuso característico de los materiales amorfos. Además, por medio de DSC se obtuvieron las temperaturas de cristalización, las cuales son muy importantes para este tipo de materiales debido a que al saber su temperatura de cristalización se puede trabajar con el material a temperaturas que no rebasen su cristalización y no pierda sus propiedades que lo caracterizan.

Justificación.

Las aleaciones amorfas, producidas por solidificación rápida, exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y buenas propiedades mecánicas. Por lo tanto, una considerable atención se ha dedicado a caracterizar estos materiales para estudiar su idoneidad para una variedad de aplicaciones.

La fabricación de cintas amorfas base Hierro y el estudio de su comportamiento mecánico y magnético, sus propiedades físicas, químicas son de interés debido a la búsqueda de nuevas alternativas en costos y procesos de nuevos materiales. Por tal motivo, son de gran importancia científica pues contribuyen nuevas opciones como materiales estructurales. Algunos sistemas de aleaciones base hierro exhiben resistencias altas al esfuerzo y a la corrosión, resistencia al desgaste y propiedades magnéticas, acoplado con bajos costos de fabricación. Las cintas amorfas base hierro y níquel han demostrado tener muy buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y buenas propiedades magnéticas, por tal motivo, el estudio de sus características microestructurales y/o mecánicas son de gran interés de estudio.

Hipótesis.

La habilidad de formación vítrea de aleaciones multicomponentes base Fe, está demostrada de ser alta. Las cintas amorfas fabricadas por el método “*Chill Block Melt Spinning*” y sus velocidades 10^5 - 10^6 Ks⁻¹ es posible producir cintas con un espesor en el rango de 20-50 μ m. Debido a sus velocidades de enfriamiento es posible producir la mayoría de aleaciones posibles en estado vítreo. La sustitución o adición de elementos ha sido probada como un enfoque eficaz para ajustar las propiedades magnéticas, mecánicas u otras propiedades de las aleaciones amorfas, estudios han revelado que la sustitución o la adición parcial de Ni cambia la capacidad formadora de vidrio y por lo tanto las propiedades mecánicas en aleaciones amorfas base Fe. Por tal motivo, al realizar la fabricación de las cintas amorfas base hierro con un contenido del 10%, 12% y 14%, se espera que al aumentar el contenido de níquel las propiedades estructurales y mecánicas aumenten.

Objetivos.

- **Objetivo general.**

Fabricar y caracterizar estructural y mecánicamente cintas amorfas base hierro, obtenidos directamente desde el estado líquido con un proceso de solidificación rápida y comparar el efecto que ejerce la sustitución del Ni por el Fe.

- **Objetivos específicos.**

- I. Fabricar cintas amorfas base hierro directamente desde el estado líquido con un proceso de solidificación rápida “*Chill Block Melt Spinning*” con sustitución de Ni por el Fe.
- II. Realizar una caracterización estructural por medio de difracción de rayos X (DRX) y Análisis térmico diferencial (ADT).
- III. Determinar el efecto que induce la sustitución de Ni por el Fe en las propiedades mecánicas de tensión, microdureza y nanodureza.
- IV. Estudiar la fractografía obtenida de los ensayos de tensión.

2. Capítulo II; Revisión bibliográfica.

La primera generación de vidrios metálicos (es decir, aleaciones metálicas con estructura amorfa) fueron desarrollados en la década de 1960 en forma de cintas o chapas con espesores del orden de los 40 μm . Luego, en los años 70, las aleaciones amorfas basen Fe o Co encontraron rápidamente su lugar en la industria como núcleos de transformadores, debido a sus excelentes propiedades magnéticas blandas. Por lo cual se puede concluir que los vidrios metálicos gracias a su estructura atómica resultan materiales con muy buenas propiedades mecánicas y estructurales. A continuación, se hablará más a detalle la estructura y las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos, además de sus aplicaciones.

2.1 Vidrios metálicos.

Los vidrios metálicos en volumen fueron desarrollados en los años 80 en las aleaciones base Pd y en los 90 en sistemas metal-metal (base metálica y aleantes metálicos), en aleaciones base Zr-,Mg-,La-, siendo los metales de transición temprana los primeros que lograron grandes avances (Zr-,Ti-, y Hf-). El desarrollo de “BMGs”(*Bulk Metallic Glasses*) de metal de transición tardía fue impulsado por una necesidad de tener aleaciones de menor costo y mayor disponibilidad [4].

Luego en 2003 fue desarrollado el primer “BMG” base Fe no magnético a temperatura ambiente en el sistema Fe-Mn-Cr-Mo-C-B con espesores de 4 mm y fue llamado acero amorfo estructural o “*Structural Amorphous Steel*” (SAS). Un año más tarde, se estableció que el agregado de tierras raras como Y,Er,Yb,Gd o Dy incrementaban drásticamente el espesor crítico a 12 y 16 mm [4].

Los vidrios metálicos son un material sólido amorfo uniforme usualmente producido cuando la viscosidad del material en estado líquido se enfría rápidamente por debajo de su temperatura de transición vítrea, sin el tiempo suficiente para formar una red cristalina regular. El término transición vítrea se refiere a la enorme desaceleración en la fluidez de algunos líquidos cuando su temperatura baja [5]. En otras palabras, el nombre de vidrios metálicos se refiere a que la estructura del material fue congelada del estado líquido sin permitirle cristalizar como una aleación metálica convencional, manteniendo una estructura atómica desordenada (amorfa) como la de un vidrio [4].

Las aleaciones amorfas son a menudo preparadas por materiales fundidos enfriados rápidamente. El enfriamiento reduce la movilidad de las moléculas de los materiales antes de que se empaqueten en un estado cristalino. En los metales convencionales, los átomos se acomodan en patrones uniformes en tres dimensiones, conocidos como redes. Los científicos aprendieron cómo hacer vidrios metálicos por enfriamiento rápido de un líquido metálico, logrando que las configuraciones atómicas internas se mantengan estáticos antes de que los átomos tengan la oportunidad de acomodarse entre ellos dentro de un patrón de red. La Figura 2.1 muestra la comparación de la estructura cristalina de un metal convencional y un metal amorfo [5,7]. En la tabla 2.1 se muestran generalidades de los vidrios metálicos.



Figura 2.1. Comparación del acomodo de las estructuras formadas por los átomos en un metal y un vidrio metálico [5].

Se puede decir que los vidrios metálicos constituyen una alternativa muy importante en el mejoramiento de las propiedades físicas y químicas de las aleaciones metálicas. Su carácter amorfo le proporciona un comportamiento diferente a los materiales cristalinos pudiendo presentar propiedades excepcionales tanto mecánicas, eléctricas, magnéticas y o químicas de acuerdo con los elementos componentes de aleación [6].

Tabla 2.1. Generalidades de los vidrios metálicos [7].

Atributos atractivos		Atributos no atractivos.
General	Ausencia de defectos microestructurales tales como límites de grano ausencia de fases y de relación de variaciones composicionales (segregaciones).	- Presentan costos de componentes y procesos. - La optimización para la habilidad de formación vítrea previene la fácil optimización para otras propiedades, incluyendo baja densidad.
Mecánicas.	- Alta dureza, H, dando buena resistencia al desgaste y a la abrasión. - Alto límite elástico, σ_y. - Tenacidad a la fractura K_{Ic}, el cual puede ser muy alta.	- Severa localización de flujo plástico (bandas de corte), dando cero ductilidad en tensión. - Tenacidad a la fractura K_{Ic} y dureza G_c pueden ser muy bajos en algunas aleaciones. - Pueden ser fragilizados por recocido. - Zonas procesadas de tamaños pequeños ($d < 1$ mm) significa que los componentes más grandes podrían fallar de una manera frágil.
Químicas.	Ausencia de estructura de granos asociada a características microestructurales, dando alta resistencia a la corrosión.	
Ambiental	Algunas composiciones son biocompatibles.	

2.2 Características estructurales.

La estructura atómica de los vidrios metálicos es la característica más sorprendente de las aleaciones vítreas y es una característica fundamental que se diferencia con los metales ordinarios. Las aleaciones vítreas poseen una estructura atómica amorfa. En contraste a la estructura cristalina, que no existen patrones discernibles en la estructura atómica de las aleaciones vítreas únicas.

Por lo tanto, las propiedades superiores a los límites de los metales convencionales pueden ser mejoradas. En la estrecha estructura empaquetada de los vidrios metálicos los desplazamientos de los átomos son obstruidos. Su inusual estructura atómica le otorga sus distintivas propiedades mecánicas y magnéticas. En la Figura 2.2 se muestra el acomodo de la estructura atómica de dicho material [5].

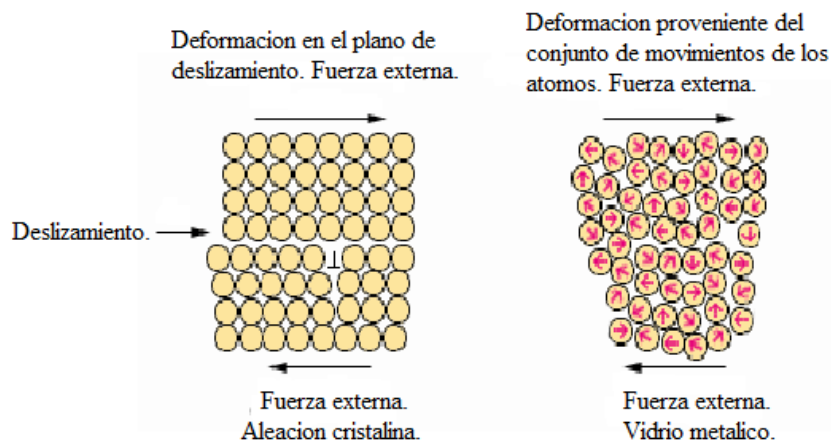


Figura 2.2. Estructura atómica cristalina y estructura amorfa [5].

Los sólidos amorfos, al igual que los líquidos y gases, son isótropos, es decir sus propiedades son iguales en todas las direcciones. Esto se debe a la falta de regularidad en el ordenamiento o una distribución al azar de las partículas, representado en la Figura 2.3, lo cual determina que todas las direcciones sean equivalentes [8].

La viscosidad se entiende por la resistencia de una sustancia a deformarse. Si un líquido puede ser enfriado rápidamente, sin que cristalice, su viscosidad tiende a aumentar hasta un valor muy elevado. Tan elevado que el flujo bajo una presión moderada puede volverse despreciable y difícil de medir experimentalmente. Si una carga se aplica al material (aunque sea relativamente liviana) y por un intervalo razonable de tiempo, la sustancia desarrollará una deformación material amorfo pseudo-permanente, es decir, fluirá como si fuera un líquido de viscosidad extremadamente alta. Cada material amorfo tiene un punto de fusión bien definido. Ahora bien, si se calienta dos materiales amorfos de la misma composición, tales sustancias pueden diferir en su respuesta (según el grado de amorfización en su estructura), ablandándose progresivamente, aumentando con relativa rapidez la tendencia a una deformación permanente bajo carga, es decir, se le proporciona capacidad plástica [8].

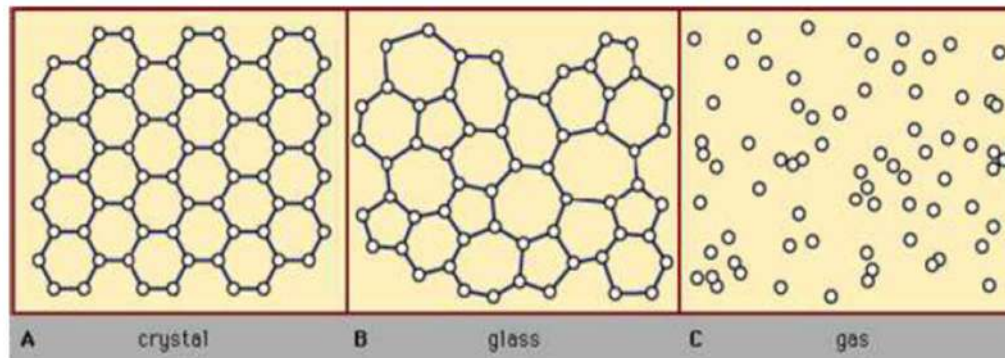


Figura 2.3. Ordenamiento atómico en (A) un sólido cristalino, (B) un sólido amorfo y (C) un gas [8].

En un cristal ideal, cada átomo tiene los vecinos que corresponden a satisfacerlos enlaces en la condición de equilibrio, lo cual se manifiesta como un orden de corto alcance. Por ejemplo, en el C diamante, cada C tendrá 4 vecinos en disposición tetraédrica. Al estar determinado el ordenamiento atómico en el corto alcance, también lo estará en el largo alcance. Los materiales cristalinos presentan orden de largo alcance, en términos de la posición y ordenamiento de los átomos o moléculas del cristal. De esta manera, si se conoce en forma precisa el arreglo atómico en una zona del sólido, se conoce el arreglo atómico en forma exacta, en cualquier parte.

Sin embargo, en un líquido no hay orden de largo alcance. No obstante, normalmente sí hay un cierto orden de corto alcance; es decir, algunos primeros vecinos de un átomo cualquiera (e incluso, ocasionalmente, todos los vecinos de uno que otro átomo) estarán en las posiciones que corresponderían a satisfacer enlaces. Pero, al no ser perfecto el orden de corto alcance, consecuentemente, no habrá orden de largo alcance[8]. Se puede obtener un material amorfo al enfriar un líquido de forma suficientemente rápida, de modo que los átomos no alcancen a ordenarse al pasar al estado sólido. De esta manera, los sólidos amorfos tienen una estructura interna, en términos del grado de ordenamiento atómico, similar a la de un líquido (un cierto orden de corto alcance pero no de largo alcance) [8].

La estructura de un material amorfo ha sido mucho tiempo un misterio. Desde Dixmier et al, primero calculando la función de la distribución radial (R.D.F.) desde las medidas de intensidad de rayos X en la aleación amorfa Ni-P, muchas determinaciones estructurales han sido realizadas por el análisis de rayos X [9].

También, se ha utilizado microscopia de transmisión electrónica de alta definición, microscopia de ion de campo, medidas de Mössbauer y medida de absorción de positrón como herramientas para resolver estructuras. Estos estudios revelaron que las estructuras amorfas se caracterizan por una estructura homogénea en lugar de por límites interiores que separan regiones pequeñas, y por un arreglo atómico aleatorio donde el orden es de corto alcance y esta menos a $\pm 15.1 \text{ \AA}$. Particularmente, la intensidad de la curva de difracción de rayos X se caracteriza por una cresta principal ancha que es menos afilada y más intensa como si fuera de un líquido, y tres o cuatro subcrestas, muy débiles. Es más, se observa a menudo que la curva de intensidad de rayos X de algunas aleaciones amorfas tienen un “hombro” en la segunda cresta [9].

Para intentar describir una estructura amorfa, generalmente, se han preparado tres modelos hasta ahora: modelo cristalino, modelo de celosía de capa aleatorio y el modelo Bernal un modelo de empaquetamiento denso aleatorio [9]. En el caso del modelo cristalino, se asume una estructura cristalina con un tamaño pequeño para una muestra en particular y se calcula directamente en función de la interferencia $i(k)$ con la ecuación de Debye.

Calculando la función de la interferencia para fcc, hcp, y Ni₃P tipos de cristales de tamaño pequeño para comparar éstos a los resultados experimentales obtenidos en las aleaciones amorfas de Ni-P. Cargill encontró que estos modelos no coincidían completamente con las observaciones experimentales aun cuando se tomaron en cuenta las fallas por apilamiento y esfuerzos internos, sin embargo, una película delgada amorfa, Ag-Cu, mostro coincidencia razonable con un modelo fcc, indicando que estas películas eran microcristalinas. Otro modelo cristalino era el acercamiento a cuasicristal. Este modelo empieza con las distancias atómicas entre los átomos y ocupación numérica de una estructura cristalina propuesta, y se asume una distribución de la función Gaussiana para cada cuerpo a considerar para el desplazamiento desordenado alrededor del centro del cuerpo [9].

El modelo de celosía de capa aleatorio fue usada por Dixmier et al [10], para investigar las aleaciones amorfas Ni-P. La función de la interferencia calculada coincidió con sus resultados experimentales. Así, ellos concluyeron que la estructura de la aleación amorfa Ni-P consiste en capas hechas al azar condensadas-cerradas con las dimensiones finitas. Sin embargo, este modelo fue criticado por Cargill que calculó la función de la interferencia que tiene en cuenta además del (h, k) – tipo de reflexión considerada por Dixmier et al, la reflexión (001). El demostró que el espacio entre r_1 de las capas necesario para reproducirse en la posición de la primera cresta función de la interferencia experimental ($r_1 = 2.03 \text{ \AA}$) es mucho más pequeño que el diámetro atómico de un átomo de níquel en níquel cristalino ($2.49 \text{ \AA}$)[9]. Finalmente, se ha usado el empaquetamiento denso aleatorio de esferas rígidas (D.R.P.) para investigar la estructura amorfa. Substancialmente se simuló un líquido monoatómico simple que usa empaquetamiento denso aleatorio de esferas rígidas. Esto consistió en sólo cinco tipos de agujeros de las unidades básicas (Fig. 2.4) que se combinó de una manera ilimitada. En la Figura 2.4 los agujeros a, b, c, d y e hacen un 86.2, 5.9, 3.8, 0.5 y 3.7%, respectivamente, de los agujeros presentes totales en el material en el modelo D.R.P.

Se determinó que la densidad de empaquetamiento ρ_P , era de 0.6366 ± 0.0004 , donde ρ_P se expresa como:

$$\rho_P = (4/3) \pi r^3 / V \quad (1)$$

Donde r denota el radio de la esfera rígida y V el volumen de la esfera en la estructura completa[9].

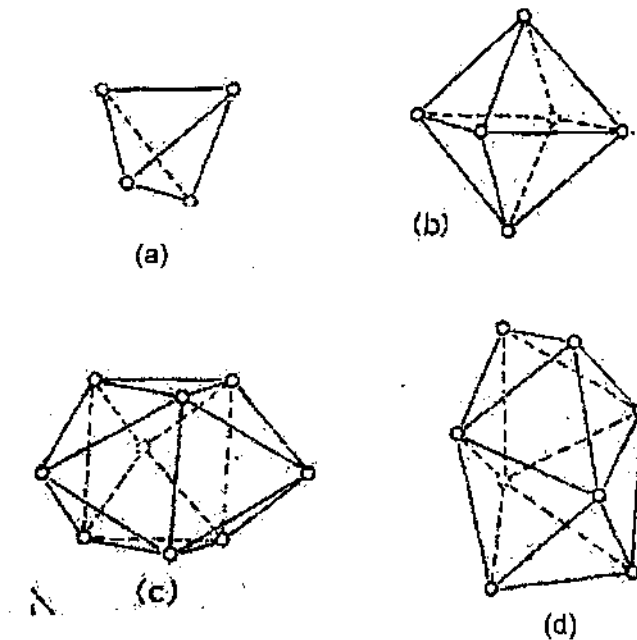


Figura 2.4. Agujeros básicos que constituyen el modelo de Bernal de estructura DRP: a) tetraedro; b) octaedro; c) prisma trigonal; d) tetragonal dodecaedro [9].

La estructura de empaquetamiento aleatorio denso, consta de un conjunto de huecos poliédricos con átomos en los vértices y con longitudes de borde que son como máximo un 15% más grandes que la distancia cercana al vecino para los metales empaquetados cerrados; Se cree que existen cinco tipos de huecos. Son estos huecos, inherentes al empaquetamiento aleatorio denso, que los metaloides ocupan en este modelo [11].

Generalmente, la estructura amorfa son distinguidas de las estructuras cristalinas por algunos o todos los siguientes efectos [11]:

- a) Difracción de rayos X y difracción de electrones proporcionan un número limitado de aureolas amplias y sobrepuestas.
- b) Microscopia electrónica de alta resolución revela sin contraste de difracción, y, en particular, ningún efecto de contraste normalmente asociada con granos y defectos estructurales en la red cristalina.

2.3 Formación de vidrios metálicos.

La fase sólida no cristalina representa el último estado metaestable de un sólido y puede ser formada por diferentes rutas, incluyendo solidificación desde el estado líquido o gaseoso (vapor), depositación desde una solución química o electrolítica, etc. El sólido no cristalino formado por enfriamiento continuo desde el estado líquido es conocido como un vidrio [12].

La vitrificación de un metal requiere que éste deba ser enfriado a una velocidad relativamente alta, de manera de prevenir un grado considerable de cristalización, de manera que la configuración atómica del estado líquido sea retenida. La formación de un vidrio ocurre fácilmente en algunas familias de vidrios de materiales no cristalinos tales como silicatos y polímeros orgánicos [12].

Los vidrios metálicos no tienen dirección en el enlace ya que el arreglo atómico ocurre rápidamente. De aquí, que altas velocidades de enfriamiento ($> 10^5 \text{ Ks}^{-1}$) deben ser generalmente impuestas a la formación de vidrios metálicos. El primer vidrio metálico que fue hecho por enfriamiento continuo desde el baño metálico, se debe a Willens y Duwes en 1960 [12]. Algunos estudios han demostrado que fases metálicas amorfas pueden ser formadas a velocidades de enfriamiento de 10^6 Ks^{-1} o menos en un amplio rango de sistemas de aleación, algunos de estos sistemas tienen una importante atracción tecnológica, tales como la resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y como materiales magnéticos suaves [13]. Estas propiedades han estimulado a una amplia gama de estudios científicos junto con el desarrollo de las cintas amorfas, las cuales tienen una explotación comercial significativa como una nueva clase de material [11].

2.3.1. Subenfriamiento del líquido y formación vítrea.

Durante la fusión el cristal y la fase líquida se encuentran en equilibrio, para un metal puro, el volumen, entalpía y entropía se incrementan. Los metales en estado líquido tienen una alta fluidez debido a su naturaleza no direccional en el enlace metálico mientras, en contraste, con los silicatos, boratos etc., los cuales su enlace atómico es fuertemente covalente, lo que hace que tenga poca fluidez o, una alta viscosidad [14].

En el enfriamiento, el líquido debe enfriarse por debajo de la temperatura de cristalización, antes de esto, la cristalización puede comenzar por la existencia de una barrera energética a la formación del núcleo. El grado de enfriamiento que ocurre depende de varios factores, incluyendo la viscosidad inicial del líquido, la velocidad con la que la viscosidad se incrementa con el decremento de la temperatura, la temperatura depende de la diferencia de la energía libre entre el líquido subenfriado y la fase cristalina, la energía interfacial entre el líquido y el cristal [14].

Sin embargo, cuando el líquido es enfriado rápidamente la influencia de la nucleación heterogénea se demora debido a razones cinéticas y, como la velocidad de enfriamiento es incrementada, el sobreenfriamiento aumenta. Así que, el rango de temperatura sobre el cual la cristalización procede será cada vez más baja dando así modificaciones estructurales, esto nos da inicialmente un refinamiento de las características microestructurales [14].

Eventualmente, cuando la velocidad de enfriamiento es suficientemente alta, la cristalización es suprimida debido a un tiempo insuficiente para un crecimiento significativo del cristal, para la nucleación en este caso la viscosidad del baño “ η ”, se incrementa continuamente como se muestra en la Figura 2.5 [14]. Al enfriar el material a temperaturas menores se produce un cambio en la pendiente de la curva con respecto a la temperatura, la temperatura promedio en este estrecho de intervalo de temperaturas sobre el cual cambia la pendiente de la curva se denomina temperatura de transición vítrea T_g [14].

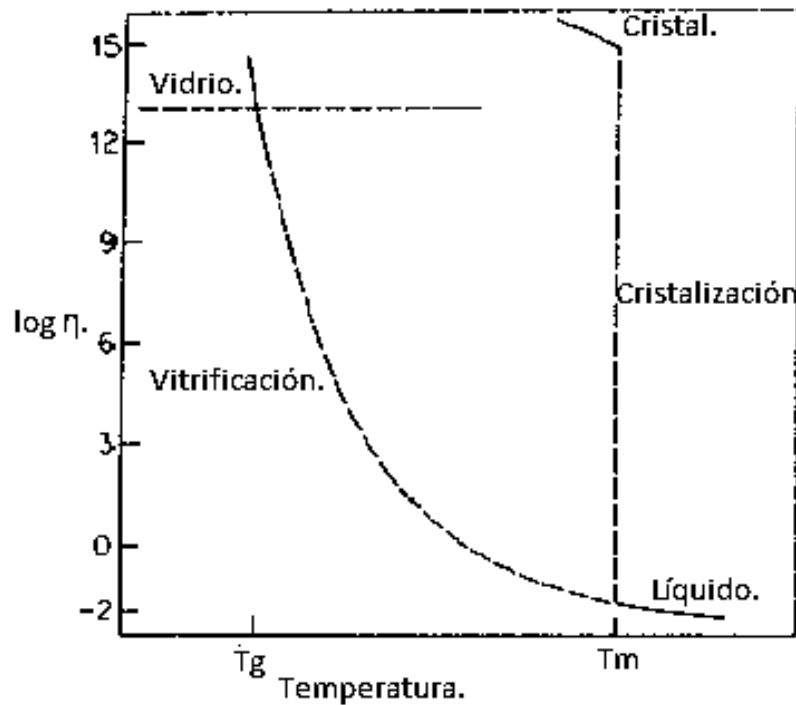


Figura 2.5. Curva viscosidad (η), temperatura (T), comportamiento correspondiente a la cristalización y vitrificación de un baño metálico [14].

El enfriamiento estructural del estado vítreo es por convección, considerado cuando η se encuentra alrededor de 10^{13} poises, para T_g , la dependencia de la temperatura, del volumen y el discontinuo decremento de la entalpía da un marcado decremento en el C_p . Sin embargo, la diferencia entre ΔC_p en el calor específico del líquido subenfriado y el incremento del estado cristalino con la caída de la temperatura, esta diferencia se vuelve muy pequeña una vez que la vitrificación se ha dado, véase en la Figura 2.6 [14].

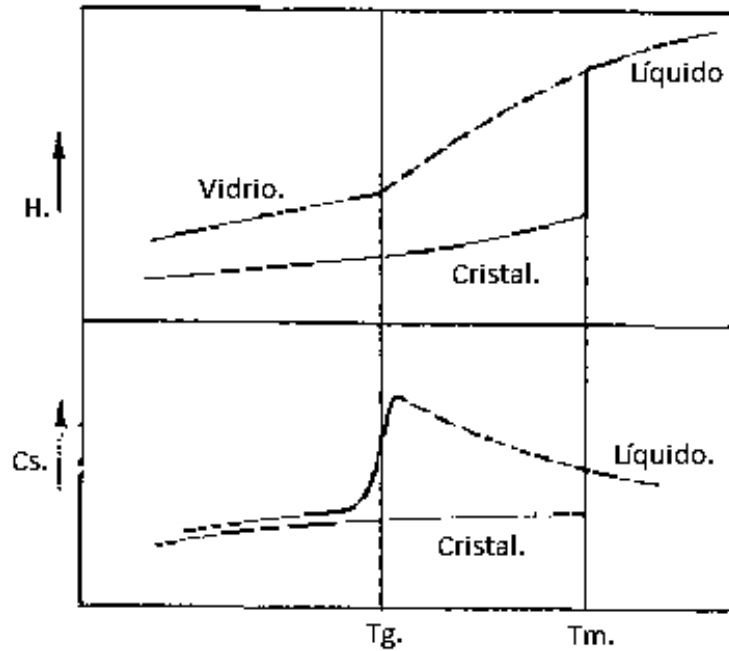


Figura 2.6. Dependencia de la temperatura, entalpía y calor específico correspondiente a la cristalización de un baño metálico [14].

El proceso de vitrificación de un líquido es estrictamente, el de evitar la nucleación de cristales durante el enfriamiento, la habilidad de formación de un vidrio de un material esta entonces determinada por la cinética de los procesos de nucleación y, para propósitos prácticos de las primeras etapas del crecimiento de un cristal [14].

2.3.2. Habilidad para formar vidrios en aleaciones metálicas.

2.3.2.1. Metales puros.

De acuerdo con un punto de vista cinético de la formación de vidrios, es probable que alguna aleación metálica conteniendo más de o al menos, un porcentaje atómico pequeño de soluto y, posiblemente tan pequeño como una fracción de un por ciento, puede ser enfriada para un vidrio, dada una suficientemente alta velocidad de enfriamiento V_e , lo más importante, que esta temperatura de enfriamiento sea suficientemente baja para evitar la cristalización espontánea [14]. La situación de los metales puros y aleaciones muy diluidas es menos claras.

Algunos estudios han sido hechos de películas delgadas producidas por condensación desde la fase vapor a muy bajas temperaturas. Este es un proceso que da una velocidad de enfriamiento mucho más alta (del orden de 10^{13} Ks^{-1}) que es normalmente obtenible del metal; ya que la deposición ocurre átomo por átomo y el calor de condensación es rápidamente removido a través de la película delgada [14].

Las películas delgadas amorfas de algunos metales de transición, generalmente de pureza no especificada, han sido producidas por deposición de vapor y, por ejemplo, la temperatura de cristalización T_x arriba de 530 K ha sido reportada para películas amorfas de níquel. En contraste, subsecuentes estudios cuidadosos de la influencia de la impureza de los gases sobre la condensación no pueden ser producidas a 4 K cuando el contenido de impurezas fue de 0.007% (por otro lado, películas de otro metal empacado fuertemente, cobalto, cromo, hierro y manganeso, de similar contenido nominal de impureza, condensaron en un estado amorfo a 4 K pero es posible que fueran más susceptibles a la estabilización de las impurezas que el níquel) [14].

En el caso de enfriamiento del metal, una fase vítrea fue observada en secciones muy delgadas (alrededor de 100 nm de espesor) en la orilla de la cinta de níquel, enfriada en aire. Esta fase fue encontrada al cristalizar a 420 K y es probable ser estabilizada por impurezas gaseosas disueltas, posiblemente arriba de 2%at. La velocidad de enfriamiento T correspondiente a los 100 nm de espesor es estimado ser del orden de 10^9 - 10^{10} Ks^{-1} .

El germanio puro vitrifica a un T similar, ambos por “*splat quenching*” en argón y por dispersión del metal como partículas de 30 nm en argón. Sin embargo, aunque el germanio metálicamente se deposita en estado líquido, este acepta una estructura tetrahedral, con uniones covalentes sobre la vitrificación y la reestructuración requerida para la cristalización estabilizar el vidrio a altas temperaturas, incluso en la ausencia de átomos de impurezas. Similarmente, el silicio puro tiene también que ser vitrificado en secciones muy pequeñas por usar una técnica de fundición de laser pulsado sobre la superficie [14].

No obstante, varios reportes de películas amorfas de metales puros nominalmente, el equilibrio de demostración sugiere que un mínimo de concentración de átomos impuros es requerido para promover la vitrificación de un metal pero que puede depender de la naturaleza química de las impurezas. Para metales puros teniendo empaquetamiento de la estructura del cristal cerrado o denso, la cristalización de una fase vítrea requiere pequeños reajustes estructurales y no la activación térmica, que, en efecto, a medida que la presencia de una superficie libre, donde el empaquetamiento atómico es relativamente flojo, puede llegar a una espontánea cristalización [14].

2.3.2.2. *Influencia de las aleaciones.*

El efecto de adicionar átomos de soluto a un metal puro, y específicamente si son de diferente tamaño y carácter químico de los átomos presentes, esto requiere un significativo reacomodo difuso ocurra durante la cristalización de la fase vítrea. Cuando la concentración de soluto aumenta, T_g generalmente incrementa y T_x , cuando es medido dinámicamente bajo condiciones de calentamiento relativamente rápido (más que 1 Ks^{-1}), aproxima más cerrado a T_g . Por otro lado, sobre aleaciones, la temperatura a la cual empieza a congelarse bajo condiciones de equilibrio, es decir, la habilidad de formar vidrios GFA (Glass Forming Ability) es incrementada [14].

De acuerdo con los sistemas de aleaciones para lo cual la formación de vidrios ocurre más rápidamente, es decir, teniendo una alta GFA, son aquellos que manifiestan uno o más puntos eutécticos, o a etapas y considerable decremento en T_l con el incremento en el porcentaje de soluto, para una “plateau” (meseta) encima de que T_l es baja en comparación con el punto de fusión T_m del metal presente. Así, hay una tendencia para la GFA para variar inversamente con la relación T_g/T_l , tal es referido como la temperatura de reducción de vidrios T_{rg} .

El más alto valor conocido de T_{rg} para aleaciones metálicas son en el rango de 0.66 – 0.69, por ejemplo; 0.69 para $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$. El significado de “vidrios formados rápidamente o sin esfuerzo” es algo arbitrario; por convección, ha sido tomado para indicar completa formación de vidrio formado con “splat-quenching” con laminillas de 10 – 20 μm de espesor o, más recientemente, con el desarrollo del proceso melt spinning, con cintas o tiras de 10 – 20 μm de espesor.

Así, el rango de formación de vidrios (GFR) para un sistema de aleación es convencionalmente definido como X_c (*espesor crítico de las cintas*) es más que $10 - 20 \mu\text{m}$. En realidad, el valor del GFR puede depender del valor escogido de x_c . Valores de x_c de $10 - 20 \mu\text{m}$ corresponden a T del orden de $106 - 107 \text{ Ks}^{-1}$, para la mayoría de los procesos de fusión enfriada comúnmente empleados, y para T_g/T_l generalmente de 0.45. En la práctica, también, hay un requerimiento adicional que T_g ser más grande que la temperatura ambiente, a no ser que la aleación es enfriada bajo ambiente [14].

2.3.3. Clasificación de los sistemas de aleación de formadores de vidrio.

Hay un número de distintas categorías de sistemas de aleaciones dentro de las cuales la formación de vidrios para la fusión ocurre rápidamente. Listas de composiciones RGF (*Rank Glass Forming*) y rangos de composición han sido presentadas, al igual que sistemas binarios metal-metal. El número y diversidad son continuamente incrementadas, sin embargo, se presentan una exhaustiva lista por la complejidad en el caso de aleaciones ternarias, cuaternarias y de alto orden [14].

Loic perrier y colaboradores [15] fabricaron cintas amorfas en aleaciones base Mg-Cu con sustitución de cobre por níquel y mischmetal sustituido por itrio y los observaron que al realizar difracción de rayos x el difractograma obtenido era el de un patrón de espectro difuso característico de un material amorfo, la Figura 2.7 muestra los difractogramas obtenidos [15].

Observaron que no hay una influencia de la sustitución del mischmetal por el itrio en T_g , T_m , y T_l en contraste, de T_x que decrece gradualmente con el incremento de la cantidad de mischmetal. Por otra parte, el incremento del contenido de níquel lleva a un incremento en T_g , T_x y T_m [15].

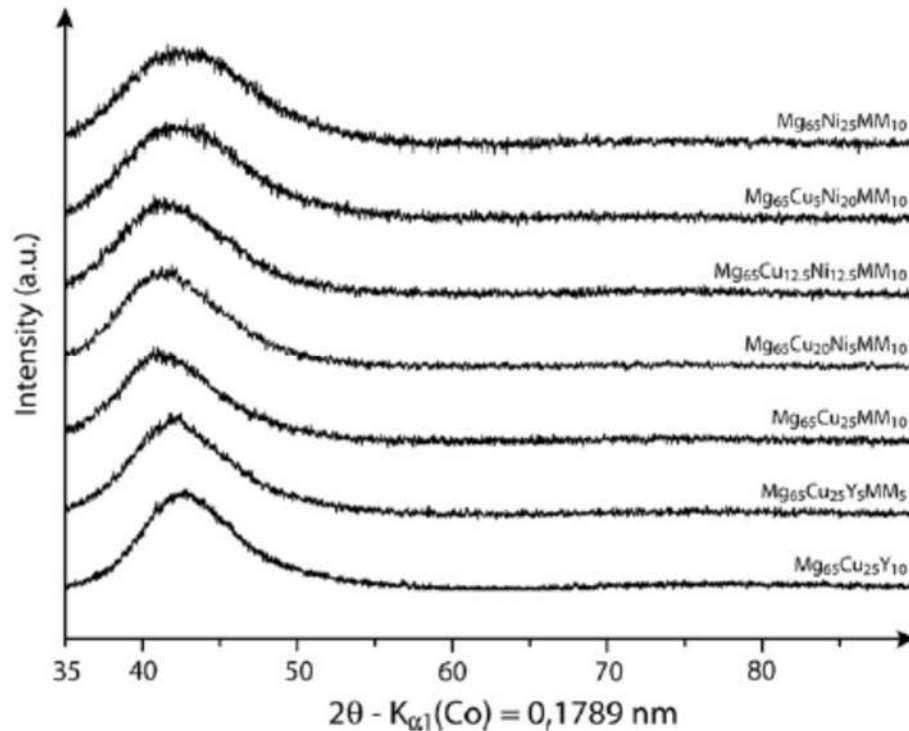


Figura 2.7. Patrón de difracción de rayos x de las aleaciones amorfas Mg-Cu [15].

Para las aleaciones sin contenido de níquel y con un bajo contenido de níquel, la cristalización es dividida en severos pasos de baja energía (al menos 4 en los casos de Mg₆₅Cu₂₅Y₅MM₅, Mg₆₅Cu₂₅MM₁₀ y Mg₆₅Cu₂₅Ni₅MM₁₀). Para un alto contenido de níquel (> 12.5%) así como para la aleación de referencia Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀, la secuencia de cristalización involucra un primer paso importante (pico de alta intensidad) seguido por severas reacciones menores.

La adición de mischmetal induce a un decremento de ΔT_x de 51 K para Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ a 23 K para Mg₆₅Cu₂₅MM₁₀ y un decremento en la estabilidad térmica de las aleaciones con contenido de mischmetal debe ser el esperado en el régimen superenfriado. La Tabla 2.2 muestra los parámetros de GFA y las características térmicas de las aleaciones Mg-Cu [15].

Tabla 2.2. Características térmicas y parámetros de GFA de las aleaciones base Mg-Cu [15].

Aleación	T_g (K)	T_X (K)	T_m (K)	T_l (K)	T_{rg}	ΔT_X
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	418	469	728	738	0.574	51
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀ MM ₅	417	443	714	735	0.584	26
Mg ₆₅ Cu ₂₅ MM ₁₀	407	430	712	745	0.572	23
Mg ₆₅ Cu ₂₀ Ni ₅ MM ₁₀	413	437	728	750	0.567	24
Mg ₆₅ Cu _{12.5} Ni _{12.5} MM ₁₀	422	457	758	790	0.557	35
Mg ₆₅ Cu ₅ Ni ₂₀ MM ₁₀	435	459	784	828	0.555	24
Mg ₆₅ Ni ₂₅ MM ₁₀	447	468	794	828	0.563	21

Huang y colaboradores fabricaron por medio de dos procesos cintas amorfas binarias Ni-P; Melt “CBMS” y por medio de “Melt-Spun” y encontraron al realizar difracción de rayos X que las cintas por medio de melt spinning mostraban un patrón de espectro difuso mientras que las cintas amorfas fabricadas por melt-spun las cintas mostraban un difractograma característico de un material cristalino [16]. La Figura 2.8 muestra los difractogramas de las cintas amorfas obtenidas por diferentes procesos.

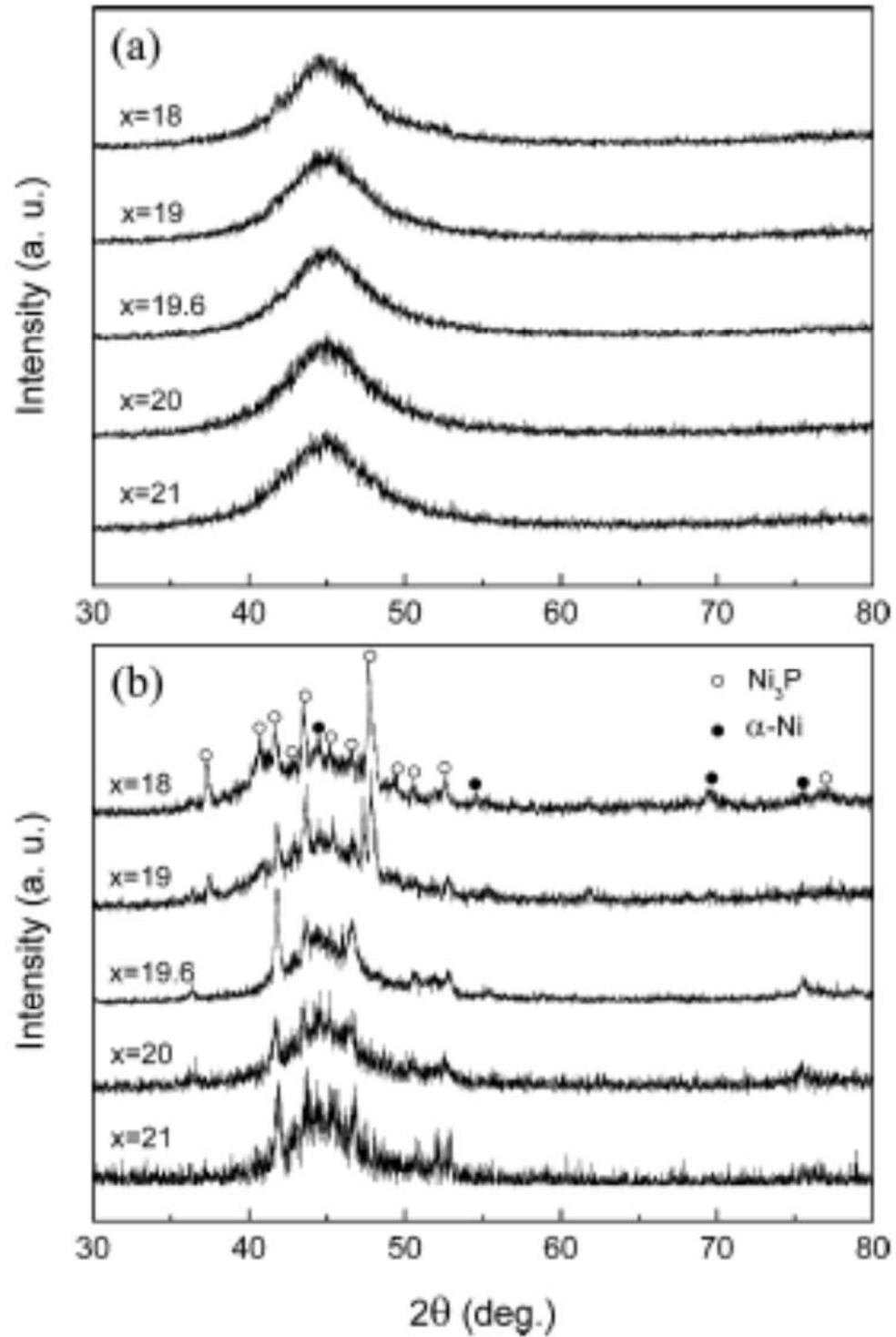


Figura 2.8. Difractogramas de aleaciones binarias Ni-P; a) Melt spinning; b) Melt-spun[16].

Se cree generalmente que la alta densidad de empaquetamiento de los átomos en el líquido, mejora la habilidad formadora vítrea de las aleaciones y el alto esfuerzo mecánico del enfriamiento de los vidrios metálicos. De hecho, una configuración atómica densa podría no aprovechar para difusión atómica la cual es esencial para la cristalización. Por lo tanto, los vidrios metálicos con empaquetamiento atómico más denso debería exhibir una temperatura de cristalización más alta T_X durante el proceso de calentamiento como se muestra en la Figura 2.9 [16].

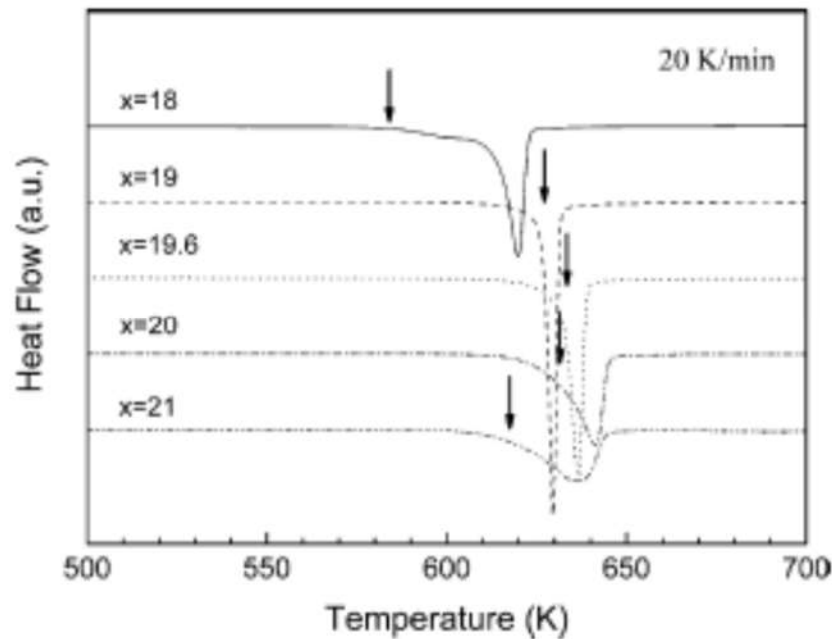


Figura 2.9. Curvas DSC de las cintas de aleación $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ con 30 μm de espesor a una velocidad de calentamiento de 20 K/min [16].

Huang y colaboradores observaron que el GFA de las cintas decrecían en el orden de $\text{Ni}_{80.4}\text{P}_{19.6} > \text{Ni}_{80}\text{P}_{20} > \text{Ni}_{79}\text{P}_{21} > \text{Ni}_{81}\text{P}_{19} > \text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$. La mejor composición formadora de vidrio de la aleación Ni-P se encuentra localizada en la composición eutéctica. La tabla 2.3 muestra los resultados térmicos a una velocidad de calentamiento de 20 K/min y el espesor crítico de las cintas amorfas [16].

Tabla 2.3. Resultados térmicos de las cintas amorfas a una velocidad de calentamiento de 20 K/min [16].

Aleación	D_c (μm)	T_X (K)	T_X/T_L
Ni ₈₂ P ₁₈	35	584	0.49
Ni ₈₁ P ₁₉	40	627	0.53
Ni _{80.4} P _{19.6}	70	633	0.54
Ni ₈₀ P ₂₀	50	631	0.53
Ni ₇₉ P ₂₁	45	617	0.52

Huang y colaboradores concluyeron que la habilidad formadora de vidrio de las aleaciones Ni-P cambia considerablemente con la composición. Las composiciones cercanas a la composición eutéctica, mejoran el GFA para las aleaciones binarias Ni-P. Hay una relación muy cercana con el GFA y la microdureza [16].

2.4 Método de obtención de vidrios metálicos.

Existen varios métodos de enfriamiento, diferenciándolos básicamente por los índices de enfriamiento, la atmósfera gaseosa a la que se somete el proceso, el material con el que se fabrican los moldes y otros elementos [8].

Las técnicas más conocidas de formación de sólidos amorfos son:

- Enfriamiento en horno (enfriado al aire).
- “*Splat cooling*” (enfriado con líquido).
- “*Melt spinning*” (enfriamiento giratorio).
- Evaporización (condensación de vapor).
- “*Laser glassing*” (enfriamiento por láser).
- “*Chill block melt spinning*” (enfriamiento giratorio).

2.4.1. Enfriamiento en horno (enfriado al aire).

Esta técnica no es fundamentalmente diferente de las que se usa para preparar estructuras cristalinas, ya que requiere de un tiempo prolongado y temperaturas estables. Esta técnica puede ser utilizada para materiales con alta tendencia a la formación de sólidos amorfos. Se puede obtener la fundición con enfriamiento lento, lo que se consigue apagando el horno. Típicamente, el rango de enfriamiento es aproximadamente entre $[10^{-4}, 10^{-1}]$ K/s. Los sólidos amorfos de esta categoría son SiO₂, As₂S₃ y poliestireno [8].

2.4.2. “Splat cooling” (enfriado con líquido).

Básicamente se trata de sumergir una probeta o recipiente mediante baños de agua y hielo, entre los rangos de enfriamiento del orden de $[10^1, 10^2]$ K/s. Las sustancias tienen una tendencia suficientemente alta como para permitir la producción de un pequeño volumen de estructura amorfa. Entre las sustancias amorfas que se logran obtener con este método destacan las aleaciones de Al-Au, el selenio y un vidrio metálico como el Pd-Ni-P [8].

2.4.3. “Melt spinning” (enfriamiento giratorio).

Esta técnica ha sido usada para hacer una gran variedad de metales amorfos y nanocristalinos desde los años sesentas hasta la actualidad, como por ejemplo el Mg_{0.6}Cu_{0.4}, Hf₆₀Ti₁₅Ni₁₅Cu₁₀, materiales base Al-, fibras de polímeros, etc. Otros vidrios metálicos utilizados por sus propiedades magnéticas, como los de base Fe- y Ni-, son elaborados mediante esta técnica, representada en la Figura 2.10. El funcionamiento consiste en fundir el material mediante una bobina de inducción, y mediante un sistema de gas a presión, el chorro del metal fundido es propulsado contra la superficie de un disco de cobre el cual se encuentra en rotación muy rápida [8].

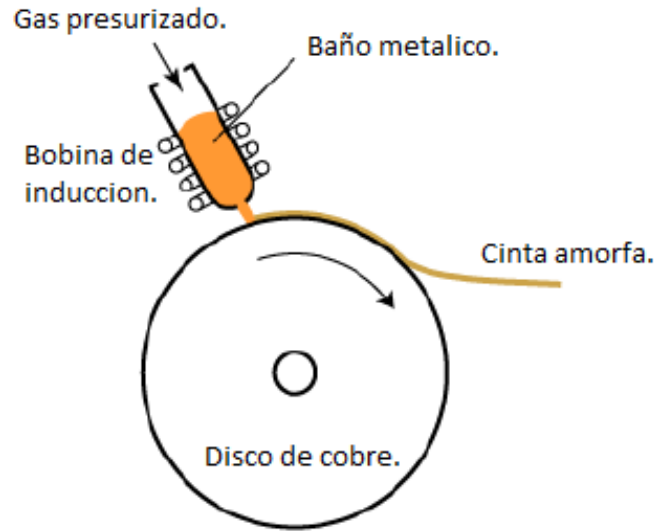


Figura 2.10. Ilustración de la técnica "melt spinning" [8].

El metal líquido se convierte en una delgada cinta, de unas pocas decenas de micras de espesor ($10\ \mu\text{m} = 0.01\ \text{mm}$). Estos espesores tan pequeños se deben a que un mayor espesor permitiría generar con más facilidad un material policristalino. Las variables más importantes que intervienen en este método son:

- Velocidad de rotación del disco de cobre.
- Recubrimiento y terminación de la superficie del disco.
- Diámetro y ángulo de salida del chorro metálico.
- Naturaleza y presión del gas.

Los índices de enfriamiento están comprendidos entre 10^4 y 10^7 K/s. La cinta sólida de aleación metálica amorfa es expulsada del rotor, como una cinta continua, a velocidades que exceden los 25 m/s. Las cintas resultantes pueden diferir en su geometría y uniformidad de sus dimensiones, y también en el grado de suavidad o rugosidad de la superficie [8].

2.4.4. Evaporación (condensación de vapor).

Un flujo de vapor formado dentro de una cámara de vacío mediante una fuente de evaporación térmica del material en cuestión, choca y se deposita en la superficie fría, formándose materia amorfa. Trabaja en torno a 10^9 , 10^{12} K/s. Variaciones de este método pueden involucrar vaporización de la fuente por el uso de haces de electrones, o utilizando el bombardeo de iones[8].

Otro método consiste en la descomposición inducida de plasma en una especie molecular, técnica desarrollada para depositar la silicona amorfa desde el vapor de SiH_4 . Mediante esta técnica se preparan Si, Ge, H_2O , Fe, Co, Bi y hasta se consigue fullerenos (unos de los estados del carbono como el C_{60} con forma esférica) a partir de la vaporización de placas de grafito. En la Figura 2.11 se muestra los métodos de formación de sólidos amorfos templado al aire, splat cooling y evaporización [8].

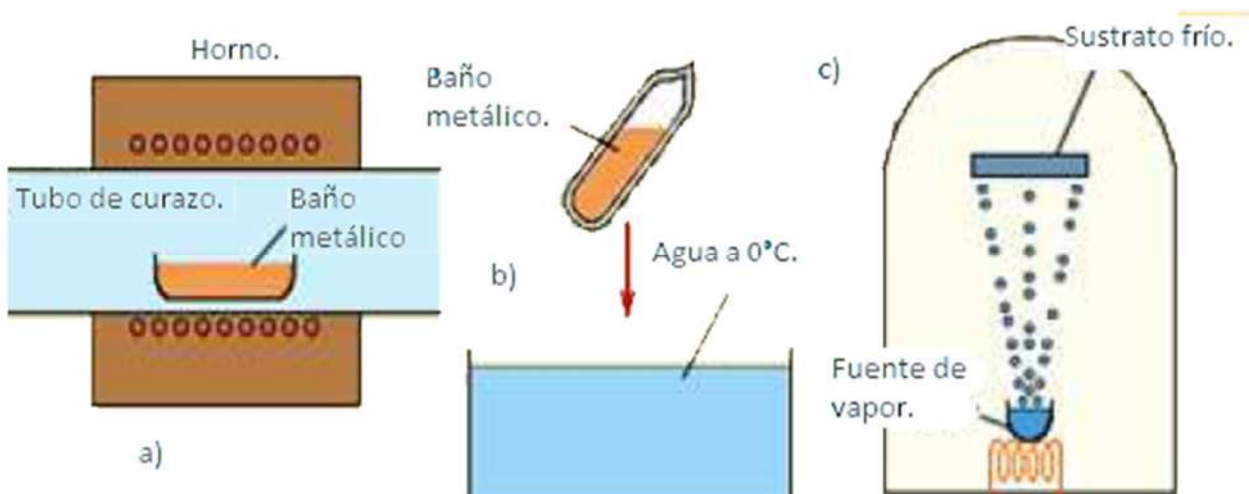


Figura 2.11. Métodos de formación de sólidos amorfos: a) templado al aire, b) "splat cooling" y evaporización [8].

2.4.5. “Láser glassing” (enfriamiento por láser).

Comienza con un material cristalino, y un intenso pulso de láser, penetra el material fundiéndolo en una pequeña región. Al apagar el láser, el resto del material cristalino no fundido actúa como refrigerante de modo que el líquido se enfría rápidamente formando un vidrio. Este método tiene una velocidad de templado alrededor de 10^{10} , 10^{12} K/s [8].

2.4.6. “Chill block melt spinning” (CBMS enfriamiento giratorio).

Este proceso data desde 1908, y fue reinventado por Pond. Este proceso involucra la inyección de un jet líquido en un extractor frío de calor móvil, donde el jet (chorro) se enfría obteniendo una nueva forma. El jet al contacto con el disco forma un “charco” líquido, con un espesor aproximadamente igual al jet y con una longitud al doble que el mismo. Cuando comienza la solidificación, la cinta es expulsada de la superficie del disco, como se muestra en la Figura 2.12. Ya que el orificio se puede poner muy cerca del disco, y por lo tanto la distancia del hilo líquido minimizada, la estabilidad del jet no es tan crítica en el CBMS como *free flight melt spinning* (FFMS) [14].

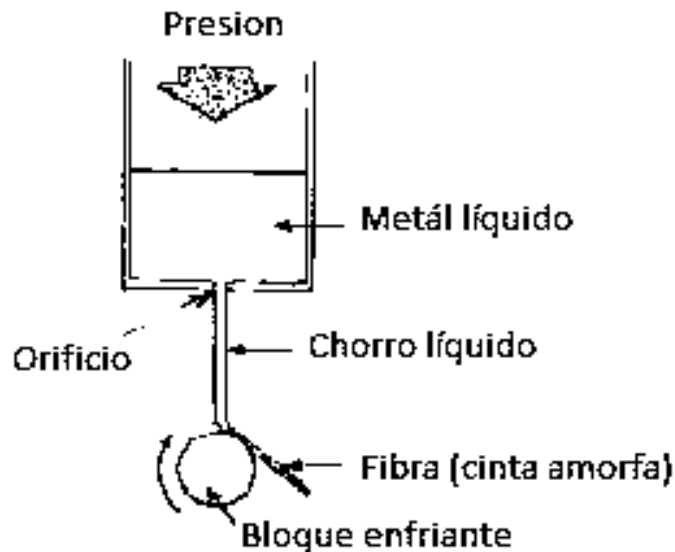


Figura 2.12. Ilustración esquemática del proceso “Chill block melt spinning” [8].

En la versión original de Pond., el bloque enfriante, rotando casi en un eje vertical tenía una impresión cóncava superficial. Filamentos largos y continuos con espesores de 1 a 100 μm se pudieron producir a velocidades del disco entre 15 a 300 ms^{-1} . Pond y Maddin cambiaron el diseño inyectando el metal líquido a través de un orificio fino para impregnarlo dentro de una superficie interior de un crisol rotando rápidamente. La aceleración radial por el crisol al líquido resulta en una propagación eficiente del chorro y promueve un buen contacto térmico entre el líquido y el bloque enfriante. Siguiendo la aplicación exitosa de este método para producir especímenes adecuados para pruebas mecánicas, se ha usado rutinariamente por Masumoto y su grupo en Japón.

Una boquilla con diámetro de 100 μm y velocidades de rotación de $\sim 5,000$ r.p.m. producen cintas con espesores de 20 a 40 μm , y cintas más delgadas se produjeron con velocidades de $\sim 10,000$ r.p.m. Se han usado copas de 380 mm de diámetro y operado al vacío. Se reportó que el vacío promovido la formación de cintas más uniformes al minimizar las perturbaciones aerodinámicas. Cintas vítreas de casi 10 a 40 μm de espesor se produjeron en aleaciones Fe-Ni-B a velocidades de 20 a 40 ms^{-1} [14].

El método de CBMS (*Chill Block Melt Spinning*) más común, en el cual el chorro de metal líquido se impregna en la superficie externa de un disco girando, se desarrolló por Bedell. Aquí, la fuerza centrífuga actúa para sacar la cinta del disco a velocidades de casi 50 ms^{-1} y por agua enfriando el disco, el proceso puede ser continuo. La Figura 2.13 muestra el equipo de CBMS [14].

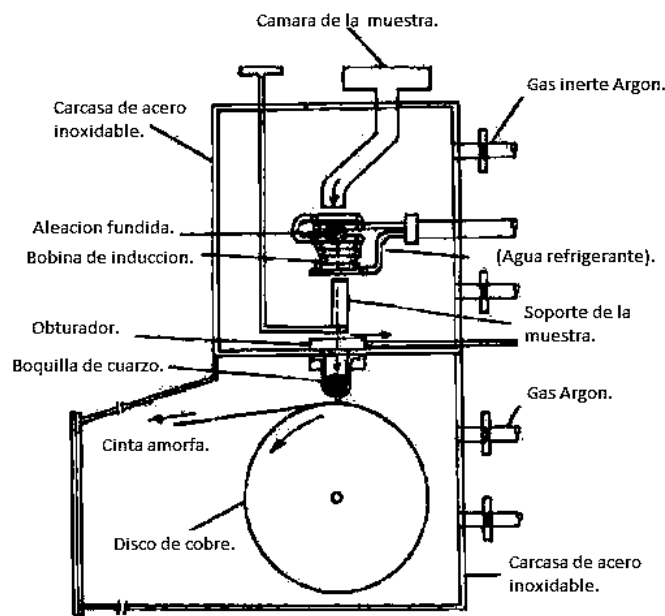


Figura 2.13. Ilustración esquemática del proceso CBMS actual [14].

2.5 Estado amorfo y preparación.

A diferencia del estado cristalino, la estructura amorfa se caracteriza por la falta de periodicidad atómica más allá de algunas distancias atómicas. Se han utilizado dos expresiones generales para describir la estructura no cristalina: mientras que el vidrio metálico se refiere a cristales no cristalinos metales obtenidos por subenfriamiento del baño metálico, el término metales amorfos se utiliza cuando se obtienen por condensación atómica.

En ambos casos, el estado no cristalino corresponde a un estado termodinámicamente metaestable, no sólo con respecto a un cristal, también puede ser estructuralmente relajado hacia estados más estables cuando se someten a tratamientos térmicos antes de que se produzca la cristalización. Hay una serie de maneras diferentes de fabricar estos materiales no cristalinos.

La primera y probablemente de las aplicaciones tecnológicas más usadas debido a la capacidad de la producción en masa es un enfriamiento rápido del baño metálico. Se han desarrollado diferentes técnicas basadas en el mismo principio y los materiales así obtenidos son en su mayor parte en forma de cinta, aunque más recientemente los especímenes en forma de alambres. Otros métodos basados o condensación atómica son comúnmente Utilizado: electrodeposición, pulverización catódica, deposición química, etc [17].

2.6 Cintas amorfas.

Entre los métodos para obtener cintas se encuentra el proceso del bloque de enfriamiento que se subdivide en los procesos de extracción en estado líquido, que incluyen la extracción por fusión del crisol y la extracción colgante del líquido fundido y los procesos de trefilado en fusión en bloque frío, MEP y CBMS tienen las características de extraer el baño líquido de una fuente estancada por una rueda de enfriamiento que se mueve a una velocidad muy alta, típicamente $\sim 20 \text{ ms}^{-1}$. Para el MEP, cuando el metal fundido está contenido en un crisol, el proceso se le conoce como “*crucible melt extraction*” Figura 2.14 a), y cuando la fuente del metal fundido se introduce bajo la acción de la tensión superficial / gravedad, como “*pendant drop melt extraction*”, Figura 2.14 b). Ambos procesos fueron originalmente destinados a la producción de fibras de acero, pero tienen la ventaja de que se puede producir una variedad de aleaciones. La magnitud de la velocidad de enfriamiento puede variar de 10^3 a 10^6 Ks^{-1} , dependiendo del espesor del producto y la velocidad del disco [13].

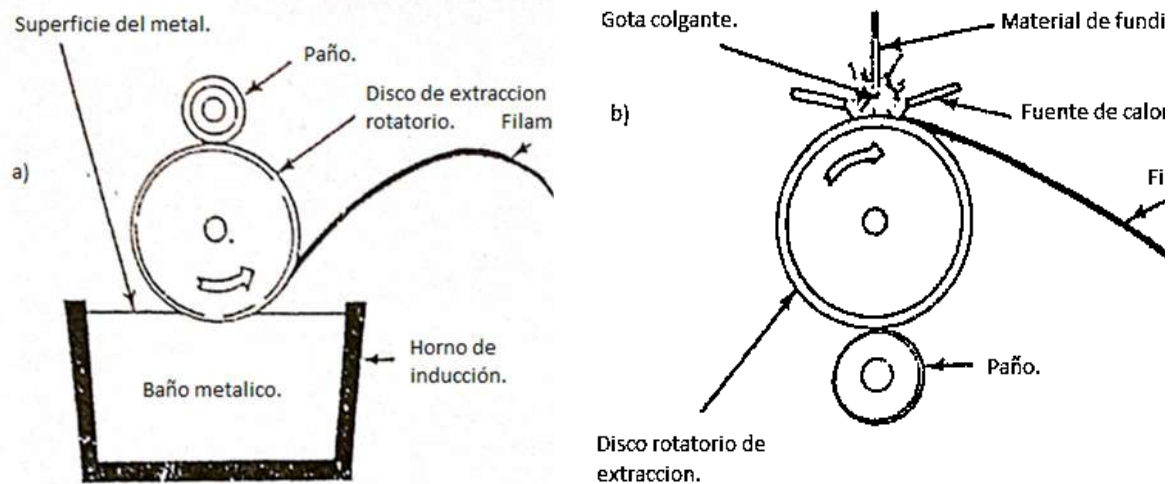


Figura 2.14. Ilustración esquemática del proceso a) “crucible melt extraction” y b) “pendant drop extraction”[13].

En el CBMS, el material se funde en un crisol y la aleación fundida es expulsada a través de un pequeño orificio por presión de gases, generalmente argón. El chorro de metal fundido choca con la superficie de la rueda que se encuentra en una rotación rápida y por lo que solidifica el baño metálico obteniendo así el filamento en forma de cinta Figura 2.15 (a. Por otra parte, el procedimiento PFC que es una técnica CBMS (*Chill Block Melt Spinning*) mejorada, utiliza un orificio de boquilla ranurada que se mantiene muy cerca del sustrato. La cinta resultante es más uniforme porque la restricción mecánica del baño metálico, por la boquilla del crisol lo estabiliza, permitiendo la colada de una cinta más ancha igual a la anchura de la ranura Figura 2.15 (b [13].

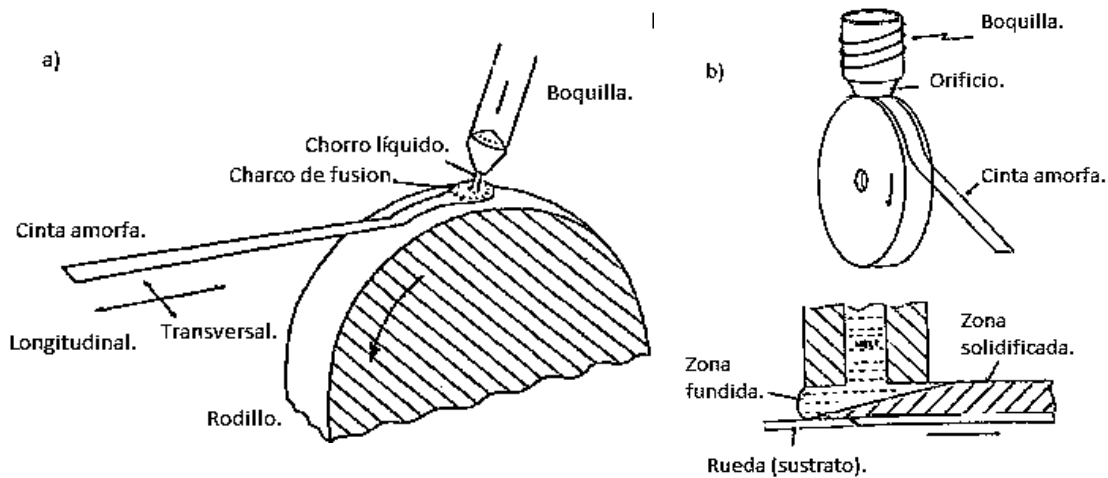


Figura 2.15. Ilustración esquemática del proceso a) “free jet chill block melt spinning” y “planar flow casting” [13].

Liebermann [18] estudio la geometría de las cintas amorfas y estableció parámetros para la fabricación de cintas amorfas de buena calidad. Los parámetros de proceso establecidos fueron; el chorro metálico, el ángulo de inyección relativo al movimiento rápido rotatorio al sustrato de cobre, la presión de inyección del gas (o la velocidad de inyección del chorro metálico) el diámetro de la boquilla del crisol, la velocidad del disco de cobre, diámetro, microacabado y el material, temperatura del baño metálico y la composición, y la atmosfera a la cual se llevó la colada de las cintas. Para un buen acabado de las cintas amorfas los parámetros se llevaron a cabo bajo las condiciones por el límite de la capa de gas descritas por el número de Reynolds.

2.6.1. Técnica de producción de cintas amorfas “chill block melt spinning”.

Dentro de los últimos pocos años muchos de las cintas amorfas se han producido por la técnica de “chill block melt spinning” (CBMS por sus siglas en ingles). Esta técnica involucra la inyección de metal líquido sobre una rueda comúnmente hecha de cobre, que por diferencia de temperaturas solidifica el metal líquido obteniendo así la cinta amorfa [19].

Lieberman [20] estudio las imperfecciones de las cintas fabricadas por CBMS al momento de la colada de la aleación. Esto debido al flujo de la aleación con la superficie del sustrato y la atmosfera dentro de la cámara. La variación en el chorro de la aleación fundida durante la fabricación causaría que la cinta no fuera uniforme en su superficie.

Por ejemplo, estudio la relativamente fácil desestabilización del chorro cilíndrico y planar de las aleaciones fundidas y cuales han sido mostrados en los resultados de metales líquidos teniendo alta tensión superficial y baja viscosidad. Por lo tanto, factores tales como las imperfecciones geométricas de la boquilla de inyección del metal líquido y vibraciones impuestas en el metal líquido pueden causar ruptura prematura del chorro líquido, formando así gotas y no un chorro líquido constante de metal líquido en el sustrato. De igual manera estudio el efecto del gas en la cámara de colada y observo que dependiendo de los cálculos en el número de Reynolds la superficie de la cinta serían las adecuadas en la Figura 2.16 se puede observar los resultados de la fabricación de cintas obtenidos a diferentes condiciones.

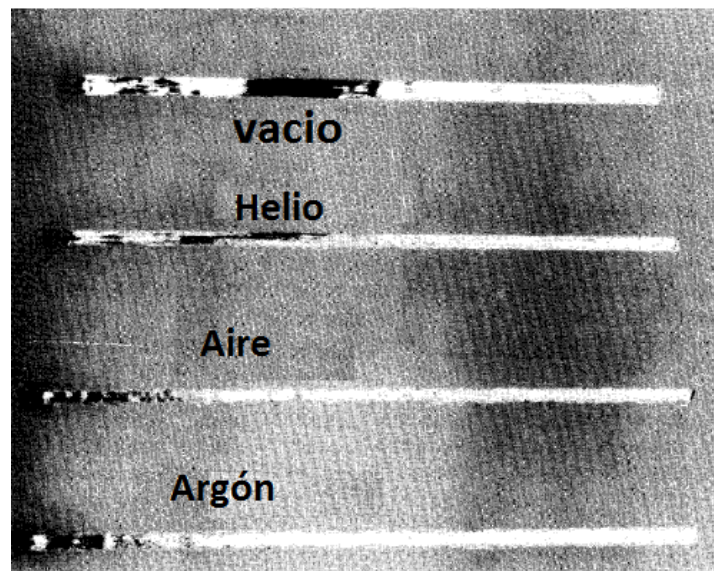


Figura 2.16. Cintas fabricadas con diferentes gases en la cámara de fusión [20].

2.6.1.1. Cisoles.

La selección del crisol se basa en la compatibilidad química con el metal, la resistencia a la temperatura, resistencia al choque térmico, baja conductividad y baja porosidad (permeabilidad del gas). La alúmina densa disponible comercialmente es impermeable para el gas y son útiles para temperaturas mayores a los 1600°C. La mayor desventaja es la susceptibilidad a la fractura cuando son calentados internamente a una alta velocidad. Los crisoles de cuarzo son adecuados para temperaturas menores de 1400°C, son resistentes al choque térmico, relativamente baratos y se pueden adquirir fácilmente con la boquilla hecha. La mayor desventaja son las limitaciones de temperatura y posible reactividad con el baño [14].

2.6.1.2. Discos.

Los discos para el “*melt spinning*” se han hecho por una gran variedad de materiales, aunque el cobre es el más popular. Primeramente, el objetivo es seleccionar un material que extraerá el calor de la cinta tan pronto como sea posible y que permita que el material líquido lo moje y forme la cinta. Se desea un enfriamiento del disco para un gran número de corridas como sean necesarias en operaciones comerciales.

La textura de la superficie y limpieza del disco influyen en la calidad del producto y la forma. En lado de la cinta colada que está en contacto con el disco en condiciones de vacío, es una réplica de la superficie del mismo. Un progresivo desgaste de la superficie del disco es un problema serio, pero se puede remediar refinando el disco durante cada colada. El equipo de colada se puede diseñar para retardar el desgaste del disco, llevando a cabo la colada de tal forma que se minimice la relación del área de la cinta con el área de la superficie del disco. Esto se puede hacer empleando un disco de gran diámetro o desplazando continuamente la unidad del crisol-boquilla a lo largo de la vértebra del cuerpo cilíndrico enfriante durante la operación para que la parte desgastada se recorra a lo largo del disco. Ambas medidas ofrecen un beneficio adicional de reducir la temperatura en la superficie.

Se han encontrado que la dureza del substrato es uno de los factores que influyen en la resistencia al desgaste ya que es un rodillo hecho de una aleación de Cu-2% Be endurecida por envejecimiento mostro menor desgaste aún después de un largo tiempo de servicio que el cobre puro. Todas las cintas coladas sobre cobre muestran trazas perceptibles de cobre en el lado del contacto, lo cual está enteramente ausente en las cintas producidas en el disco de Cu-Be. Otros materiales para el disco son el acero, cromo, tungsteno o molibdeno [14].

2.6.1.3. Atmosfera de la cámara.

La colada se puede llevar a cabo en vacío, aire, gas inerte o gas reactivo dependiendo de las propiedades químicas y físicas de la carga. Las aleaciones susceptibles a la oxidación se pueden colocar en vacío o gas inerte. La atmosfera de la cámara influye en la calidad de la cinta con respecto a la uniformidad de la superficie y definición de las orillas. Muchas aleaciones coladas al vacío tienen orillas regulares y uniformes, además los lados que están en contacto con el disco son casi una réplica exacta de la superficie del substrato.

Las mismas aleaciones coladas en helio pueden tener las orillas con una rugosidad con apariencia de dientes de sierra y las superficies de los lados en contacto con el disco con pequeñas picaduras e irregularidades. La colada en argón agrava la condición y en aire es aún peor [14].

2.6.1.4. Presión de inyección.

La inyección del líquido del crisol es hecha por la presurización de gas. Aunque generalmente se usa un gas inerte, se puede usar gas compatible con la aleación, las presiones de inyección de 5 a 70 kPa se han usado dependiendo de la velocidad de inyección deseada. El uso de altas presiones de inyección resulta en una mejora de la mojabilidad y por lo tanto en un mejor contacto térmico entre el metal líquido y el substrato rotatorio [14].

2.6.1.5. Velocidad del disco.

Generalmente, el incremento de la velocidad del disco resulta en cintas más delgadas. Por ejemplo, una aleación Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ colada en un disco de cobre de 250 mm de diámetro rotando a una velocidad de 26.6 ms⁻¹ produjo una cinta de 37 μm de espesor. Incrementando la velocidad de 46.5 ms⁻¹ fue de solo 22 μm.

El tiempo de contacto del material solidificado sobre el bloque enfriante es de importancia decisiva en la fabricación de filamentos metálicos amorfos. Si el filamento se separa del disco muy rápido, puede ocurrir una cristalización y descomposición de fase durante un enfriamiento secundario del líquido en el estado sólido. En operaciones prolongadas, esto se puede eliminar incrementando deliberadamente el tiempo de contacto del filamento empleando un disco auxiliar cargado con resorte en contacto con el disco principal del “*melt spinning*”. El “*melt spinning*” centrífugo, el efecto de enfriamiento prorrogado ocurre de un tambor girando rápidamente.

Las velocidades de enfriamiento alcanzadas en este proceso son típicamente de 10⁶ Ks⁻¹ y la cinta es de solamente pocos milímetros de ancho. El método de CBMS ha sido modificado para producir cintas vítreas en forma de hélice, aleaciones compuestas y depósitos multicapas [14].

Davor Pavuna [19] encontró tres importantes variantes en el proceso para obtener cintas amorfas de buena calidad en condiciones de laboratorio a temperatura ambiente:

- 1) La velocidad del flujo volumétrico, “ Q ”, debe mantenerse prácticamente constante durante el procedimiento de producción a través de la boquilla del crisol.
- 2) El charco metálico debe de mantenerse estable y protegerse de la turbulencia (polvo y suciedad etc.) causado por el disco rotando.
- 3) La superficie del disco debe de ser cuidadosamente pulido y limpiado para asegurarse de un buen contacto tanto térmico como mecánico con el charco metálico.

Si estas condiciones son satisfechas entonces por una selección de combinaciones optimas del diámetro de la boquilla, ángulo de inyección, calibre de la presión de inyección, velocidad de la superficie del disco, longitud de la boquilla y distancia entre la boquilla y el sustrato para algunas composiciones de aleaciones maestras, uno puede esperar producir cintas amorfas. Todo esto podría sin embargo, ser insuficiente y uno entonces tiene que considerar algunos de los siguientes factores; sobrecalentamiento, el tiempo correcto de aplicar la presión si el baño metálico es controlado visualmente, la forma interior del crisol, el material óptimo para la superficie del disco, la recolección de las cintas mientras son producidas por el disco, la formación de un gradiente de temperatura en la región de la boquilla del crisol (resultando en un bloqueo de la boquilla), la forma y diámetro de la bobina de inducción, la vibración causada por el disco y muchas otras variantes [19].

S.C. Huang y colaboradores [21] encontraron que las relaciones entre el espesor de la cinta y la longitud del charco metálico son establecidos para las aleaciones $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ a una velocidad de colada de 1500, 2000 y 2660 cm s^{-1} . Los análisis de estos revelaron que la formación de la cinta ocurrió en la isoterma de $T_t = 1000^\circ\text{C}$, donde T_t es la temperatura formadora de la cinta, para todas las velocidades de colada estudiadas. En consecuencia, puede concluirse que una capa líquida de alta viscosidad las cuales son definidas por las isotermas $T_t = 1000^\circ\text{C}$ (un sobreenfriamiento de 150°C) y $T_g = 450^\circ\text{C}$ (un sobreenfriamiento de 700°C) también contribuyeron al espesor final de las cintas amorfas.

2.7 Velocidades de enfriamiento.

La velocidad de enfriamiento de un vidrio metálico antes, durante y después de la solidificación, en principio se puede calcular y medir experimentalmente. Un conocimiento de tales velocidades ayuda en primera instancia a evaluar las eficiencias relativas de diferentes técnicas de enfriamiento rápido. Un entendimiento de las variables que afectan las velocidades de enfriamiento permite optimizar las condiciones para alcanzar las máximas velocidades de enfriamiento posibles. Además, la magnitud de la velocidad de enfriamiento y su variación ayuda a interpretar las microestructuras obtenidas. Por lo tanto, no es sorprendente que varios intentos se hayan hecho para estimar, medir o calcular las velocidades de enfriamiento en RSP en laboratorio o industria [14].

En la mayoría de los procesos de solidificación rápida, la dimensión delgada de los productos es típicamente $\leq 100 \mu\text{m}$, con una velocidad de enfriamiento $\geq 10^5 \text{ Ks}^{-1}$. Así, el enfriamiento y solidificación se completan en cosa de pocos milisegundos. Registros reales de las variaciones de temperaturas en tales tiempos tan cortos poseen serias dificultades experimentales. De todas formas, algunas mediciones se han llevado a cabo. Por otro lado, características microestructurales del producto de solidificación tales como el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios o espacios laminares eutécticos pueden ser usados para estimar la velocidad de enfriamiento fácilmente en el punto de solidificación. Sin embargo, esta aproximación falla cuando el producto de RSP es una fase vítrea [14]. Las primeras mediciones de velocidades de enfriamiento en aleaciones preparadas por el método de pistola se produjeron en 1965, en dicho método la salpicadura se enfrió en un par de metales disímiles colocando entre ellos una base aislante, formando así la unión caliente de un termopar. Los datos se registraron en un osciloscopio y se hicieron algunas suposiciones (no todas justificables), las velocidades fueron de 1 a $5 \times 10^8 \text{ Ks}^{-1}$ para la plata y 10^6 Ks^{-1} para aleaciones Au-Sb₁₄ [14]. Se han hecho mediciones de velocidad de enfriamiento en cintas preparados por “*melt spinning*” usando técnicas fotográficas por lo que se ha establecido una calibración entre la densidad de la película y la temperatura de la superficie, usando el perfil de la temperatura a lo largo de la cinta ya sea fotografía a color o blanco y negro. De estas investigaciones también se pudo establecer que la velocidad de enfriamiento se incrementa con velocidades del disco más altas y por lo tanto espesores menores [14].

Las velocidades de enfriamiento en el “*melt spinning*” se pueden representar por una sencilla relación del tipo:

$$\dot{T} = \alpha V \quad (2)$$

Donde $\dot{T}$ es la velocidad de enfriamiento en la zona del punto de solidificación, V es la velocidad del disco y α es una constante ($= 1.2 \cdot 10^4 \text{ K m}^{-1}$). Aunque la ecuación es dependiente del espesor del espécimen, esta es virtualmente independiente del material u otras variables del “*melt spinning*” [14].

2.8 Propiedades mecánicas de los vidrios metálicos.

Los vidrios metálicos exhiben una extraordinaria combinación de excelente dureza, buena formabilidad y una alta tenacidad a la fractura. Los vidrios metálicos son más formables y duros que los vidrios óxidos amorfos, y su dureza excede a las aleaciones cristalinas [14].

Tecnológicamente, los vidrios metálicos son de gran interés debido a que son elásticamente rígidos; tienen una gran resistencia al menos de 25855.5 bar; algunos de estos pueden ser cortados plásticamente por esfuerzos tan grandes que la unidad; algunos tienen gran resistencia a la corrosión; tienen baja conductividad eléctrica y térmica; tienen alta permeabilidad magnética y fuerzas coercitivas bajas; propagan ondas de sonido con baja atenuación y la fabricación de estos son económicos en términos de energía, capital y tiempo [22].

Los vidrios metálicos también tienen una fascinación científica debido a que algunas de sus propiedades tienen características inesperadas y ambigüedades. Por ejemplo, a pesar de que consisten en gran parte de agregación de átomos aleatorios, sus densidades son solo ligeramente diferentes de las densidades de los cristalinos teniendo la misma composición. También, a pesar de que son elásticamente más rígido que los vidrios sillicos estos no son frágiles, pero tienen una habilidad considerable para deformarse plásticamente. Otro ejemplo de su unicidad es que a pesar de que los vidrios base hierro son tan duros como los aceros totalmente martensíticos y por lo tanto podría esperarse que sean ferromagnetos duros y son extremadamente ferromagnetos suaves [22].

A pesar de que las aleaciones amorfas tienen las principales características de los metales, estos están libres de imperfecciones tales como límites de grano y fallas de apilamiento. Por esta razón, las propiedades mecánicas de algunas aleaciones amorfas metálicas son diferentes de los metales convencionales y sus aleaciones [13]. Los vidrios metálicos amorfos fueron las aleaciones que rápidamente enfriaron desde el estado líquido hasta el estado sólido a altas velocidades de enfriamiento evitando la nucleación y el crecimiento de granos cristalinos. Así al no tener defectos estructurales (vacancias, dislocaciones, y límites de grano) las aleaciones metálicas amorfas se le otorgan sus propiedades características, debido a la distorsión de la estructura atómica y la ausencia de periodicidad de un cristal, el vidrio metálico amorfo muestra superiores propiedades mecánicas y químicas [23].

Los vidrios metálicos claramente no pueden tener definido cristalográficamente los sistemas deslizamiento de los metales policristalinos. En la ausencia de deslizamiento mediado por desplazamiento, estos muestran tensiones de alto rendimiento, mucho más cerca para los límites teóricos que sus contrapartes cristalinas. Tales resistencias elevadas significan que las fallas de las muestras de los vidrios metálicas son probablemente sensibles a defectos [24]. Las propiedades mecánicas tanto como la resistencia a la corrosión y al desgaste de los materiales metálicos son en gran parte dictados por su microestructura. El distintivo estado estructural de las aleaciones amorfas carente de defectos microestructurales a la combinación única de propiedades y capacidades de procesamiento atractivas para implantes [25].

Vidrios metálicos base circonio son usados como materiales estructurales, por tal motivo es importante examinar la relación de las propiedades mecánicas bajo diferentes condiciones de velocidad de deformación. Algunos estudios han investigado la habilidad básica de formación amorfa de vidrios metálicos y el comportamiento mecánico de la tensión a la fractura [26].

Los vidrios metálicos pertenecen a la categoría de aleaciones con ultra-alta resistencia, teniendo resistencias más grandes que 1.22×10^9 Pa. Por ejemplo, se ha encontrado que la resistencia de los vidrios base Fe es de alrededor de 3.43×10^9 Pa, esto puede ser comparado con la resistencia a la tensión (2.05×10^9 Pa) del acero maraging 300 el cual es uno de los aceros estructurales con ultra-alta resistencia.

Aunque la resistencia de los sólidos de hierro en forma de whiskers de Fe, estos tienen resistencia tan alta como 1.17×10^{10} Pa, la cual se aproxima a la resistencia teórica del hierro (1.37×10^{10} Pa), su resistencia es dependiente del tamaño. En contraste con el comportamiento de los whiskers, las cintas de vidrios metálicos no sufren ninguna degradación en la resistencia con el incremento del espesor [14].

2.8.1. Resistencia a la tensión.

Algunas características generales de los vidrios metálicos tales como las excepcionales propiedades elásticas y magnéticas y la alta movilidad atómica están estrechamente relacionada con el arreglo atómico obtenido por el enfriamiento de la aleación fundida y enfriada lo suficientemente rápido para prevenir la cristalización. Aunque el desorden atómico reduce un poco los valores de las constantes elásticas son comparados con los materiales cristalinos, la alta homogeneidad de los vidrios metálicos en ningún límite de grano ni dislocaciones o defectos similares, mejora el límite elástico de los valores teóricos, por ejemplo ha sido repostado una mejoría de $E/50$ (E = módulo de Young) [17].

2.9 Comportamiento a la deformación de los vidrios metálicos.

La inspección de las muestras y la superficie de fractura después de los ensayos muestran que el modo de deformación de los vidrios metálicos es diferente a altas y bajas temperaturas. Temperaturas debajo de T_g el deslizamiento de deformación es localizado dentro de una pequeña banda de corte. En el caso de cintas las cuales son probadas a tensión, esas bandas son usualmente planas las cuales quedan perpendiculares al lado delgado de la cinta y son orientadas a 45° del eje de tensión. El deslizamiento sobre esos planos puede ser extenso. La separación empieza con un proceso *shearing-off* inicial y termina en un tipo menisco inestabilizado de fractura que conduce a una topografía final de fractura [14].

A temperaturas más altas, arriba de $0.7 T_g$, los vidrios metálicos exhiben notable inelasticidad antes de una cedencia general y el comportamiento a la deformación varía con la velocidad de deformación aplicada. A alta velocidad de deformación (10^{-3} s^{-1}), la fractura ocurre prematuramente en una manera a la cual es análoga a la observada a bajas temperaturas. Por otro lado, a baja velocidad de deformación (10^{-1} s^{-1}), exhiben una carga máxima y un cuello a lo largo del espécimen, resultando en una considerable ductilidad[14].

La inclinación del cuello desarrollado, es orientada a lo largo del plano normal del ancho de la cara y es marcado en un ángulo cerca de 57° con respecto al eje de tensión. La superficie de fractura a menudo exhibe hoyuelos en lugar de venas. Además debido a la alta susceptibilidad de la velocidad de deformación, múltiples iniciaciones de cuellos pueden ocurrir a altas temperaturas [14].

2.10 Mecanismos de deformación.

Cuando un material amorfo se encuentra bajo tensión es una máquina de tensión convencional, exhibe un comportamiento frágil antes de una cedencia bien definida en la curva esfuerzo-deformación. Este comportamiento puede ser referido como frágil, en términos de ingeniería. El balance de energía en el sistema máquina-espécimen puede permitir un espécimen en masa o un espécimen en una máquina con una alta rigidez, ambos previenen tal inestabilidad de tensión, y nos revela la cedencia microscópica [14].

2.11 Fractura de los vidrios metálicos.

La primera fractografía estudiada en las aleaciones metálicas amorfas fue llevada a cabo en filamentos Pd₈₀Si₂₀ probadas en tensión. Asumieron que la aleación amorfa se comportaría como otros materiales amorfos, tales como silicatos vítreos, con características de fractura frágil es decir con una pequeña deformación plástica. Sin embargo, la aleación Pd₈₀Si₂₀ amorfa (el primer vidrio metálico estudiado con respecto a sus propiedades mecánicas) se encontró que un comportamiento puramente vítreo se obtuvo de la siguiente manera:

- a) La aparición de una fisura después de ceder, pero se mantuvo estable en una región mostrando evidencia de flujo plástico.
- b) La región de flujo plástico en la punta de la fisura fue limitada a unas pocas decenas de nm.
- c) El tipo de viscosidad rasgado ocurre en la superficie de la fractura.

En el análisis de fallas se necesita estudiar la causa de éstas, analizando factores que influyeron en las mismas y finalmente, solucionar o prevenir las fallas que podrían ocurrir en el futuro. En el orden del estudio de las causas de la falla, la observación fractográfica o

Estas observaciones formaron las bases para la especulación que el flujo plástico ocurre a través de movimiento de concentraciones de esfuerzo localizados y que la fractura es iniciada por corte adiabático macroscópico [13].

2.11.2 Fractura frágil.

Las principales causas de la fragilización de los vidrios metálicos son a) una baja temperatura de deformación, b) relajación por recocido y c) cristalización. Spaepen sugirió que la fragilización inducida por recocido está relacionada con los siguientes puntos [14]:

- Es muy dependiente de la composición: aleaciones amorfas base-Fe, especialmente con grandes adiciones de metaloide, se fragilizan fácilmente; aleaciones amorfas base-Pd, por otro lado, pueden ser recocidas por periodos extensos sin que se hagan frágiles, similarmente, las aleaciones base-Ni, son generalmente muy resistentes a la fragilización térmica.
- Se relaciona con la relajación estructural.
- Puede ser reversible por irradiación de neutrones.

2.12 Bandas de corte en vidrios metálicos.

A temperaturas ambiente el flujo plástico mostrado por los vidrios metálicos es localizado dentro de las bandas de corte. Esta localización y las características casi líquidas se ven en las superficies fracturadas y son consistentes con el corte ablandado en las bandas. El aumento de la temperatura no parece controlar el espesor de la banda de corte. [28].

2.13 Aplicaciones de los vidrios metálicos.

Los vidrios metálicos han atraído considerablemente la atención durante la última mitad de siglo, no sólo por sus buenas propiedades mecánicas y propiedades físicas, también por su estructura única y problemas de transición vítrea. Debido a su excelente capacidad de formación neta, los vidrios metálicos podrían ser usados para hacer pequeños dispositivos estructurales e instrumentos de precisión, como un nuevo tipo de material potencial ingenieril. Los vidrios metálicos han retado a los métodos de procesamiento tradicional, por ejemplo en el enfriamiento rápido para evitar la cristalización, composicional y requerimientos de pureza [29]. Otras áreas de aplicación para este material son artículos de lujo, artículos electrónicos, artículos médicos y en la defensa [25].

Las propiedades mecánicas (alta resistencia a la tracción, dureza, resistencia a la fricción y ductilidad) de los vidrios metálicos los hacen útiles como material de reforzamiento. En este tipo de aplicaciones es importante su rigidez de fabricación, su bajo costo, al obtenerse directamente las cintas por temples ultrarrápidos desde el líquido sin necesidad de posteriores operaciones o tratamientos metalúrgicos. Las propiedades magnéticas (imán blando con muy bajo campo coercitivo y alta permeabilidad) tienen aplicación en todas las clases de transformadores, así como para materiales de apantallamiento y cabezas de “magnetofón” [6].

2.14 Nanoindentación.

La técnica de nanoindentación consiste simplemente en una prueba de indentación cuya escala de longitud de la penetración de indentación es medida en nanómetros (10^{-9}); caso contrario a los ensayos de dureza convencionales donde las escalas se dan en milímetros (10^{-3}) y en varios casos micras (10^{-6}). Otra característica que se aprecia en esta técnica es la medición indirecta de la zona de contacto, que es el área de contacto entre el indentador y la muestra caso contrario a las mediciones directas de la impresión residual de las indentaciones convencionales. La impresión residual por esta técnica es del tamaño del orden de micras y/o demasiados pequeños para ser medidos directamente. El área de contacto se determina mediante la profundidad de la indentación del indentador en la superficie del espécimen. Y, con la geometría del penetrador se mide de manera indirecta la zona de contacto.

Los datos experimentales de carga del indentador y la profundidad de penetración dan una medida indirecta de la zona de contacto a plena carga, de los cuales se puede estimar la presión media de contacto, y por lo tanto la dureza. Debido a la caracterización mecánica de películas delgadas y materiales con pocos volúmenes, en la actualidad se utilizan las pruebas de indentación. El procedimiento de prueba con penetradores piramidales implica una secuencia de carga y descarga elástoplástico. Las fuerzas que involucra la prueba están en un rango de mili-newton (10^{-3} N) y se mide en una resolución de unos nano-newtons (10^{-9} N). Las profundidades de penetración son del orden de micras con una resolución de menos de un nanómetro (10^{-9} m). Además, cabe mencionar que por medio de esta técnica se determina el módulo de elasticidad, exponente de endurecimiento por deformación, tenacidad a la fractura (en caso de los materiales frágiles), y propiedades viscoelásticas.

La profundidad máxima de penetración para una carga en particular, junto con la pendiente de la curva de descarga al punto en la carga máxima, conduce a una medida de dureza y módulo de elasticidad del material de muestra. En términos de contacto elástico, en los penetradores piramidales Berkovich de tres lados se aplica directamente las ecuaciones de Hertz. Para los cuales el área de contacto se encuentra en las dimensiones del perímetro de contacto (punta del indentador).

El indentador Berkovich posee un ángulo de cara de 65.27°, el radio de punta para un nuevo indentador oscila alrededor de 50-100 nm y con el uso aumenta aproximadamente 200 nm. El área proyectada para este penetrador piramidal es:

$$A = \pi h_p^2 \tan^2 \alpha \quad (3)$$

Donde h_p , es la profundidad de penetración medida desde el borde del círculo o área de contacto que es $A= 24.5h^2$. En la Figura 2.18 se observan los parámetros de indentadores Berkovich.

El objetivo principal de la prueba es determinar el módulo de elasticidad y la dureza del material de los datos experimentales de la carga del indentador y la profundidad de penetración. La Figura 2.19 describe una curva carga-penetración obtenida en base al ensayo, donde se presentan diferentes zonas en la curva: A) es el límite elástico que al dejar de aplicar la carga, el material regresaría a su forma inicial sin presentar deformación, B) representa la zona elastoplástica donde podrían presentarse varios cambios de acuerdo al material, esto dependerá de su homogeneidad, C) es el punto de máxima carga aplicada y D) en esa curva es donde se aplica el método de Oliver y Pharr, que al dejar de aplicar la carga en esta zona si el material fuese elástica recuperaría su forma original [30].

Finalmente, podemos concluir que los vidrios metálicos al poseer estructura amorfa son capaces de tener muy buenas propiedades mecánicas, por lo cual, al tener conocimiento de tal hecho, las cintas amorfas base hierro al realizar ensayos mecánicos y estructurales se obtendrán resultados característicos de un material amorfo.

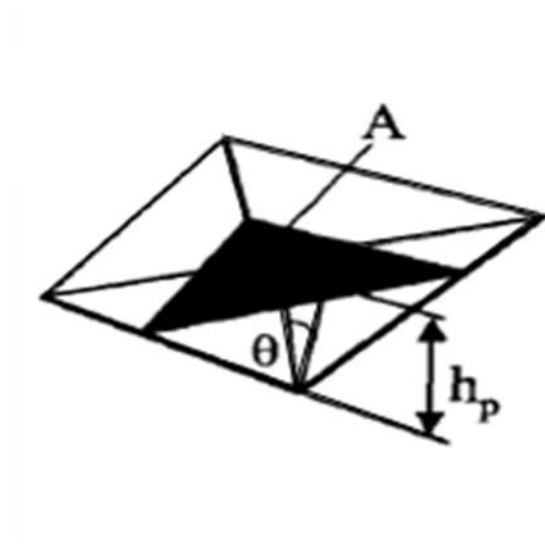


Figura 2.18. Parámetros de indentación para penetradores Berkovich [30].

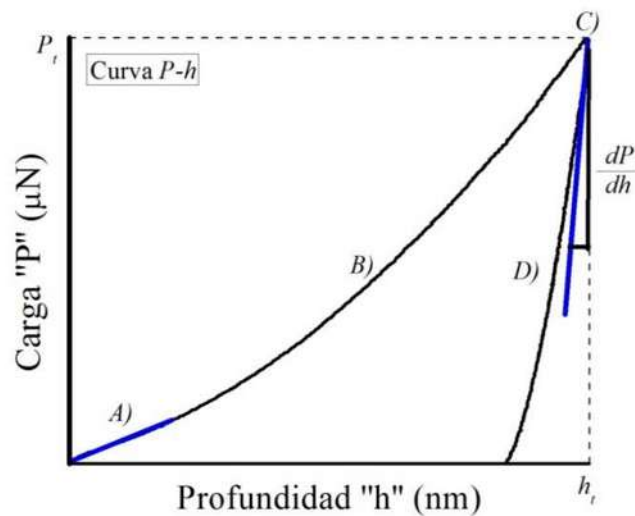


Figura 2.19. Curva carga-desplazamiento para un sólido elástico; A) es el límite elástico que al dejar de aplicar la carga, B) representa la zona elastoplástica, C) es el punto de máxima carga aplicada y D) en esa curva es donde se aplica el método de Oliver y Pharr [30].

La fabricación de las cintas amorfas, al ser un material amorfo es un material isotrópico para lo cual la realización de las pruebas mecánicas tales como tensión, microdureza, nanodureza, además de la caracterización estructural ayudaran en el conocimiento del comportamiento del material.

3. Capítulo III; Desarrollo experimental.

El presente trabajo de investigación, está dividido en diferentes etapas, las cuales son mostradas en el diagrama de flujo de la Figura 3.1.

3.1 Diagrama de flujo del proceso experimental

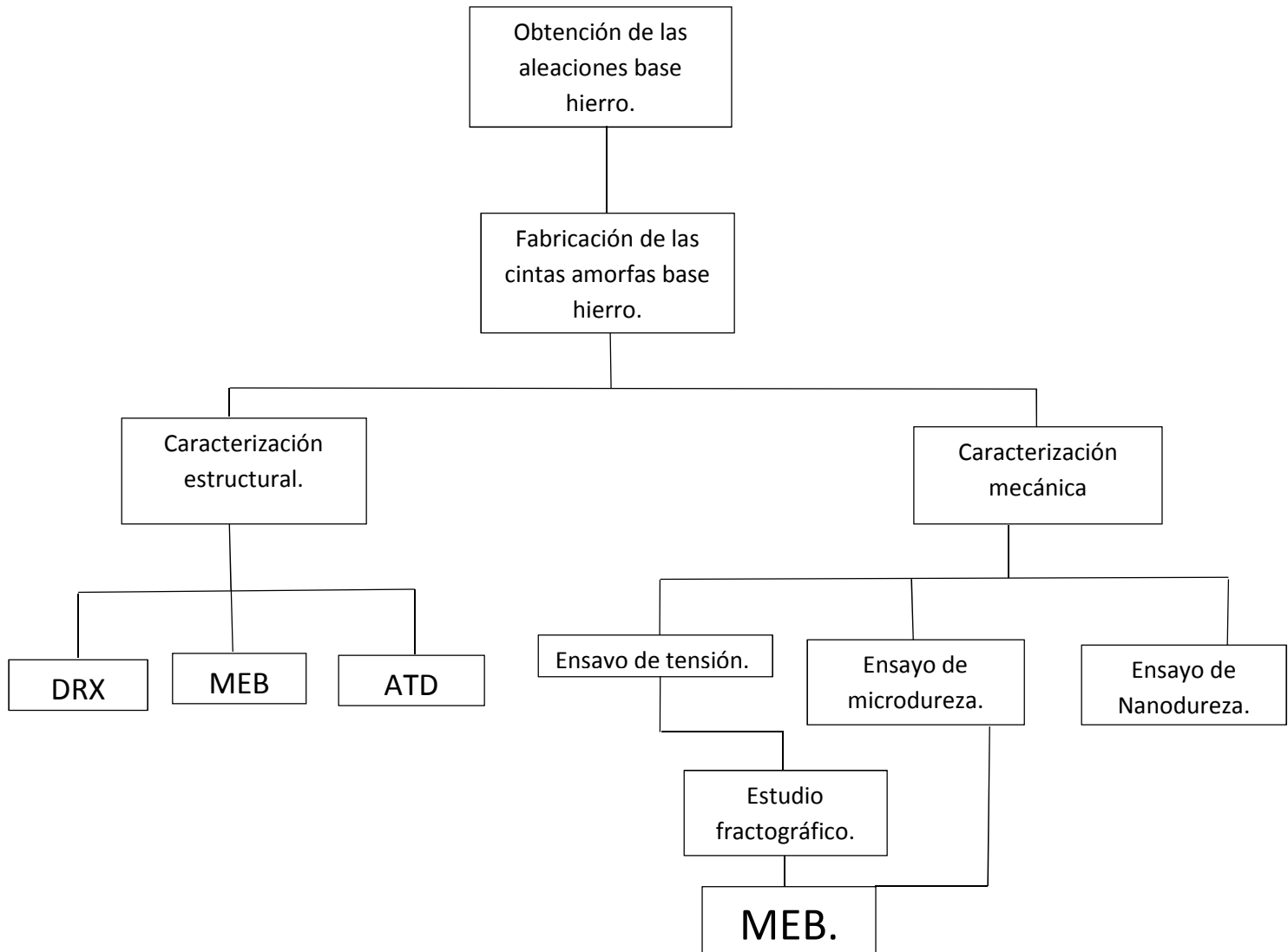


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso experimental del presente trabajo de investigación.

3.2 Material.

El material que se utilizó en el presente trabajo fueron tres lingotes de aleación base hierro de composición; Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇, Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇.

3.3 Fabricación de cintas amorfas.

Las cintas amorfas fueron preparadas utilizando el proceso “*Chill Block Melt spinning*” instalado en el instituto de investigaciones de materiales en la IIM-UNAM Figura 3.2 a). En este proceso la aleación se fundió en un crisol de cuarzo y fue inyectado, a través de un pequeño orificio por medio de la presión de gas helio (He) Figura 3.2 b). La presión de He empuja el metal líquido a una presión de .3 bar, para impregnar la superficie del disco, el cual se encuentra girando rápidamente (25 ms⁻¹) originando que el metal líquido solidifique y forme de esta manera las cintas.

Los lingotes fueron fragmentados para posteriormente ser colocados en el crisol de cuarzo, al cual se le hizo previamente la boquilla de ~ 1 mm de diámetro. Este diámetro se logró lijando la punta del crisol con una lija del número 80 hasta obtener el diámetro que se deseaba. El crisol con la aleación se colocó dentro de la bobina de inducción del equipo. El cual tiene un tiempo de vida útil hasta el momento en que aparece algún tipo de fractura, si no hay fractura solamente se limpia con acetona y se vuelve a reutilizar. El crisol se colocó a una distancia de 5 mm a la superficie del disco de cobre, el cual fue previamente pulido con una lija de carburo de silicio del número 1500, para después limpiar con un paño impregnado de acetona y así quitar cualquier tipo de impurezas o defectos que el disco pudiese tener, la Figura 3.3 muestra un corte transversal del tubo de cuarzo en la colada del metal líquido. Se cierra la cámara y para después realizar vacío hasta una presión de 880 mbar.



Figura 3.2. a) Imagen de la maquina Melt Spinning SC, b) imagen del crisol de cuarzo en el cual se fundieron las aleaciones.

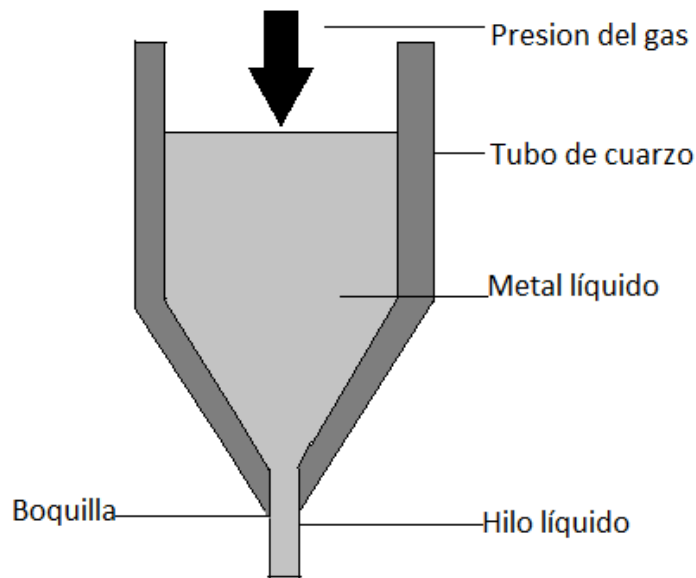


Figura 3.3. Ilustración de corte transversal del crisol de cuarzo.

Una vez al estar en su lugar el crisol de cuarzo se llevó a cabo la colada del metal líquido en el disco de cobre que se encontraba girando a una velocidad de 25 ms^{-1} obteniendo como resultado la cinta amorfa con un espesor de $34 \mu\text{m}$. Los valores de espesor se midieron en base a una gráfica que relacionaba el espesor de la cinta contra velocidad del disco de cobre Figura 3.4. En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros que se utilizaron para la obtención de las cintas amorfas.

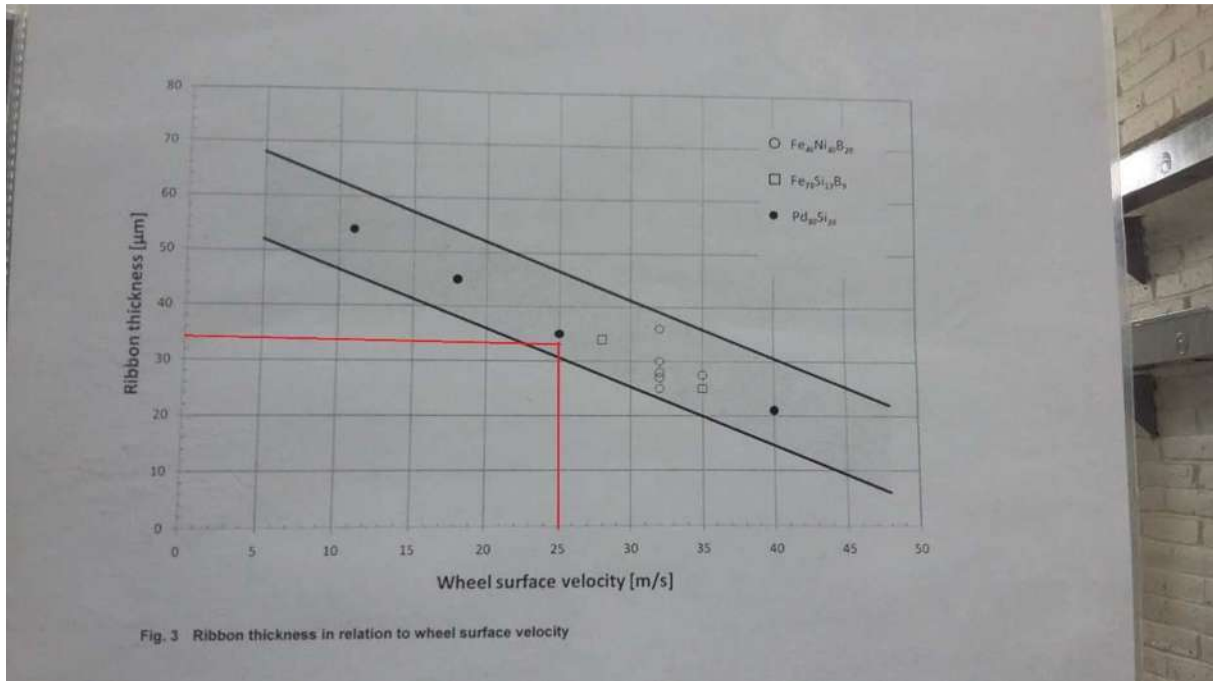


Figura 3.4. Gráfica de relación entre espesor y velocidad del disco de cobre.

Tabla 3.1. Parámetros de colada de las cintas amorfas.

Distancia del crisol al disco de cobre	5 mm
Presión del helio en la cámara	0.3 bar
Velocidad del disco de cobre	25 ms ⁻¹
Presión de inyección	880 mbar
Diámetro de la boquilla del crisol.	1 mm

3.3.1 Morfología de las cintas (MEB).

Con el fin de observar los resultados y calidad de las cintas fabricadas por el método chill block melt spinning y sus parámetros de colada, se tomaron fotomicrografías en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F que se encuentra en el IIMM Figura 3.5. Las cintas se colocaron dentro del microscopio de tal manera que se observaron en la superficie que estaba en contacto con el disco de cobre y la superficie que no estaba en contacto con el disco de enfriamiento.



Figura 3.5. Fotografía del microscopio electrónico de barrido del IIMM.

3.4 Caracterización estructural.

3.4.1. Difracción de rayos X.

Las tres aleaciones base hierro en forma de cinta fueron analizadas usando difracción de rayos X, con el fin de analizar si las tres muestras tienen estructura amorfa. Se cortaron seis tramos de cinta de 25 mm de longitud y se pegaron en un porta muestras. En la Figura 3.6 se muestra una ilustración del acomodo de las cintas para su análisis.

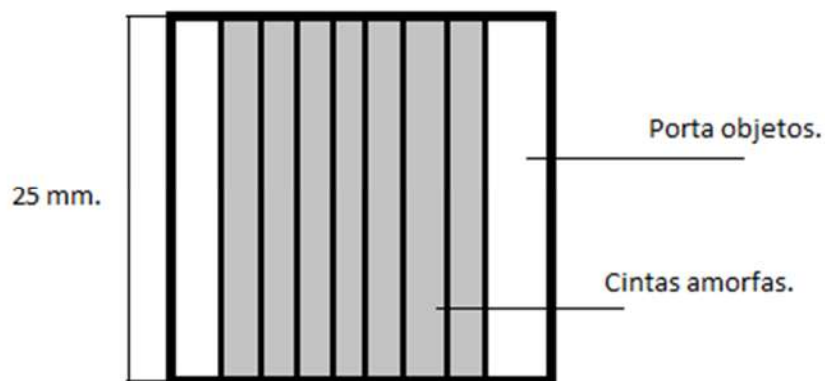


Figura 3.6. Ilustración del acomodo de las cintas en el porta muestras.

Las muestras fueron analizadas en un difractómetro de rayos X D8 ADVANCE de Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å) que se encuentra instalado en el IIMM, en la Figura 3.7 se muestra una fotografía del difractómetro de rayos X. El ángulo de barrido fue de 5 a 120° para verificar una posible cristalización a un ángulo de barrido mayor. Una vez que se obtuvieron los resultados, las cintas fueron clasificadas como amorfas al presentar un patrón de espectro difuso típico de una estructura amorfa.



Figura 3.7. Fotografía del equipo de difracción de rayos X.

3.4.2. Análisis térmico diferencial (ATD).

En los vidrios metálicos cuentan con un problema al momento de analizar a altas temperaturas en comparación a otros materiales metálicos y este problema es debido que al calentar un vidrio metálico se podría perder su estructura amorfa debido a la cristalización, y por ende, todas sus propiedades características de un vidrio metálico podrían perderse también. Por tal motivo es de gran interés determinar la temperatura de cristalización de las tres muestras en cintas. Las temperaturas de cristalización fueron determinadas por análisis térmico diferencial (ATD, utilizando un calorímetro SDT Q600 Figura 3.8. Se tomaron 30 mg de cada muestra. La muestra fue calentada a una velocidad de 20°C min⁻¹ desde 20 a 1400°C.



Figura 3.8. Fotografía del equipo DSC-TGA del IIMM.

3.5 Microdureza.

Las mediciones de microdureza Vickers H_V , se tomaron de las tres aleaciones cuatro muestras de una longitud de 25 mm con el objetivo de observar el efecto del contenido de níquel en la microdureza. Las muestras se prepararon montando las cintas en posición vertical en resina epóxica por 24 horas, como se ilustra en la Figura 3.9-b).

El número de dureza Vickers (H_V) [31] relaciona la carga aplicada y el área de la superficie dejada por la huella después de quitar la carga.

$$H_V = 1.8544 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (4)$$

Donde;

H_V = Numero de dureza Vickers.

P = Carga aplicada.

d = diagonal promedio de la huella (mm).

Una vez montadas, las cintas fueron lijadas con granulometría 80 hasta 1500 y después pasaron al paño, donde se efectuó el pulido fino con pasta de diamante de 1 μm , todo esto fue con la finalidad de facilitar la medición de las indentaciones al tener una imagen clara.

El ensayo se realizó en un microdurómetro Vickers Mitotuyo / visión modelo UnitHM-200 que se muestra en la Figura 3.9-a), con un indentador de diamante piramidal. La indentación fue hecha aplicando una carga de 50 g por 20 segundos, se tomaron 20 lecturas por cada muestra, se calculó el promedio y consecuentemente su desviación estándar.

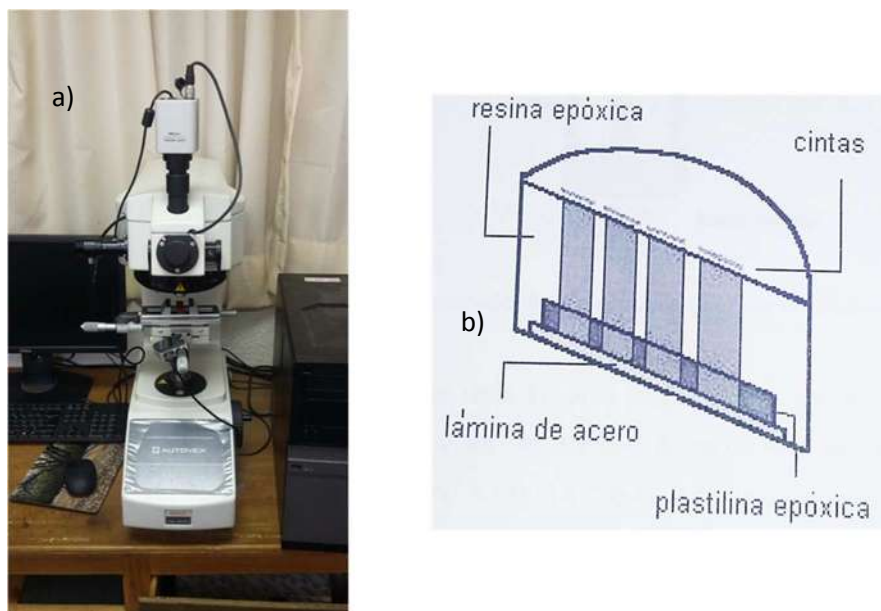


Figura 3.9. a) Microdurómetro Vickers Mitotuyo / visión UnitHM-200, b) Corte transversal de las cintas montadas en resina epóxica.

3.6 Nanoindentación.

Se colocaron tres cintas (de cada una de las aleaciones) con una longitud de 2 cm en una placa de acero, cabe mencionar que para realizar el ensayo de nanodureza las caras de la placa de acero deben encontrarse paralelos entre sí, y la superficie donde se colocan las muestras deben tener un acabado espejo. Las muestras fueron pegadas con pegamento epóxica. Las cintas una vez montadas en la placa de acero no se deben de pulir debido a que se despegan por el alcohol utilizado en la silica. En el ensayo se realizaron 5 nanoindentaciones con una carga de 4000 μN en cada cinta.

Para llevar a cabo el ensayo, se colocaron las muestras en el interior del nanoindentador, bajo las condiciones ambientales de 26°C. Es muy importante realizar este ensayo con una humedad por abajo del 50% esto para evitar una vibración operacional del equipo y no afecte esto en los resultados.

Los valores obtenidos por nanoindentación de nanodureza (H), fueron determinados usando la ecuación $H = P/A$, donde P es el valor de la carga máxima y A es el área de contacto (Πa^2), donde a es el radio del círculo de contacto a P máxima, método establecido por Oliver y Pharr [30].

El método de Oliver y Pharr [30]. (Método de descarga de múltiples puntos) usa la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga para determinar la profundidad de la huella de contacto y así determinar el módulo combinado o reducido (E_r) a través de la ecuación:

$$E_r = \frac{1}{2} \left(\frac{dP}{dh} \right) \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \right) \quad (5)$$

Donde A = área de contacto (Πa^2) y dp/dh es la pendiente al inicio de la curva de descarga. Obteniendo como resultado curvas de carga profundidad de penetración y tablas de valores de H , modulo reducido (E_r), mediante el método de Oliver y Pharr y posteriormente el módulo real (E_s) obtenido mediante la ecuación:

$$E_s = \frac{(1-\nu^2)}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right)} \quad (6)$$

Los valores de los módulos de Poisson correspondientes a cada una de las zonas fueron de: para las cintas fueron tomados como $\nu_{base Fe}=0.32$. Los datos de la punta del indentador (diamante) fueron $E_i=1140$ GPa y $\nu_i=0.07$.

3.7 Pruebas de tensión.

La resistencia a la tensión, deformación y módulo de Young de las tres aleaciones, utilizando una máquina de tensión universal zwick/ Roell Z100 con una velocidad de deformación de 0.48 mm/min (que es la velocidad de deformación que por convención se utiliza para estos materiales).

Debido a la dificultad que presenta hacer este tipo de ensayos a las cintas, fue necesario montarlas sobre papel de lija en los extremos de la cinta para asegurar que la mordaza de la máquina universal tuviera el sujeción necesaria para realizar exitosamente el ensayo, el papel de lija que se utilizó fue de granulometría 240 y el adhesivo que se utilizó para pegar la cinta y la lija fue un pegamento instantáneo, las dimensiones de las probetas fueron de 90 mm de largo por 0.3 mm de ancho, en la Figura 3.10 (a-b) se muestra la maquina universal utilizada y la preparación de la cinta.

La cinta preparada, se montó verticalmente en la máquina universal alineando la muestra con los ejes de carga y en ese momento los lados de la lija fueron cortados para que la carga fuera solamente en la muestra y no en la lija y arrojaran resultados erróneos.

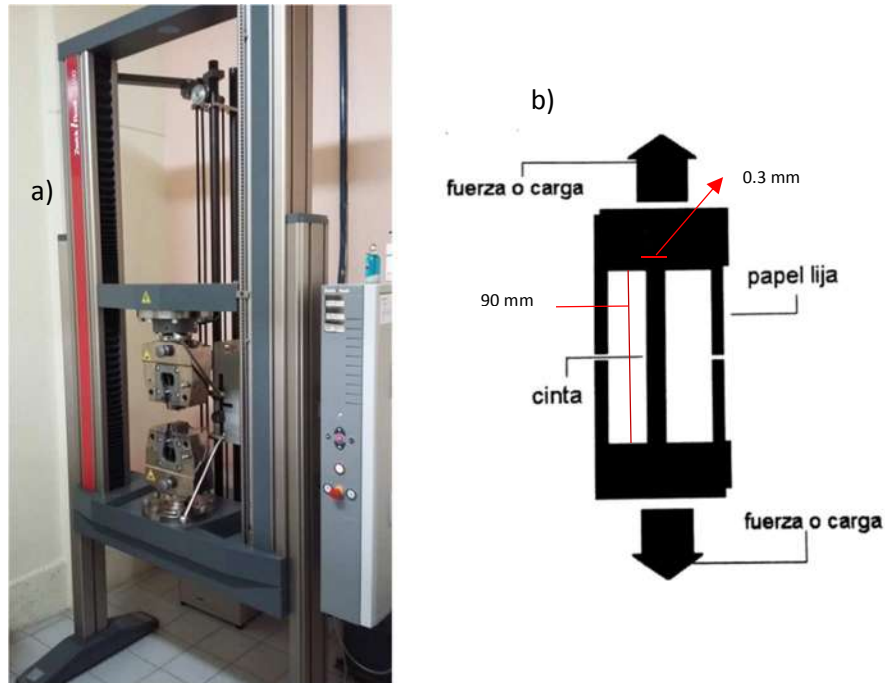


Figura 3.10. Fotografía e ilustración de la maquina universal utilizada y preparación de la muestra respectivamente.

4. Resultados y Discusiones.

En este capítulo, se puede observar los diferentes resultados obtenidos en la realización de la fabricación de las cintas amorfas base hierro, para lo cual se integraron los resultados obtenidos en la caracterización estructural, y mecánica.

4.1 Colada de las cintas.

Al realizar la colada de las cintas amorfas base hierro se esperaba que la calidad de las cintas fuese de muy buena calidad, debido a que se llevó a cabo la experimentación bajo parámetros controlados y estudiados anteriormente, sin embargo, los resultados fueron los contrarios esto se debió a que las cintas mostraron imperfecciones tales como; poros, alas, rugosidad y fragilidad. Las fotomicrografías se tomaron en consideración a la superficie en contacto con el disco de cobre y la superficie que no se encuentra en contacto con la superficie del disco de cobre. A continuación, en la Figura 4.1, Figura 4.2 y la Figura 4.3 se pueden observar las fotomicrografías a) cinta sin contacto del disco enfriante de cobre a 35X, b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre a 200 y 180 X, respectivamente y c) superficie de la cinta en contacto con la superficie del disco enfriante a 35X.

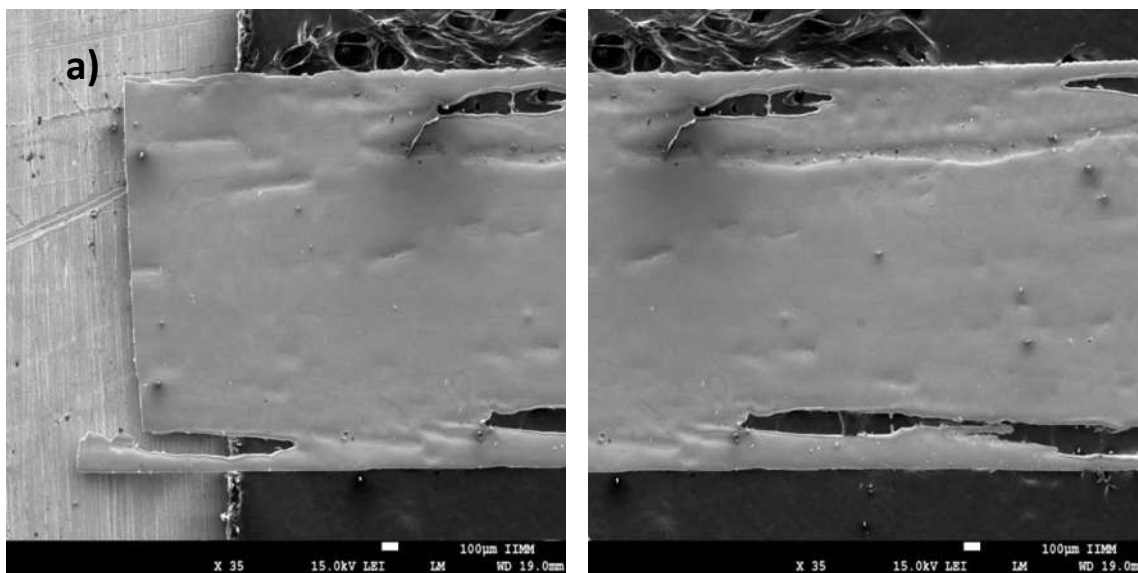


Figura 4.1. Fotomicrografías de la aleación Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇, a) cinta sin contacto del disco enfriante de cobre a 35X.

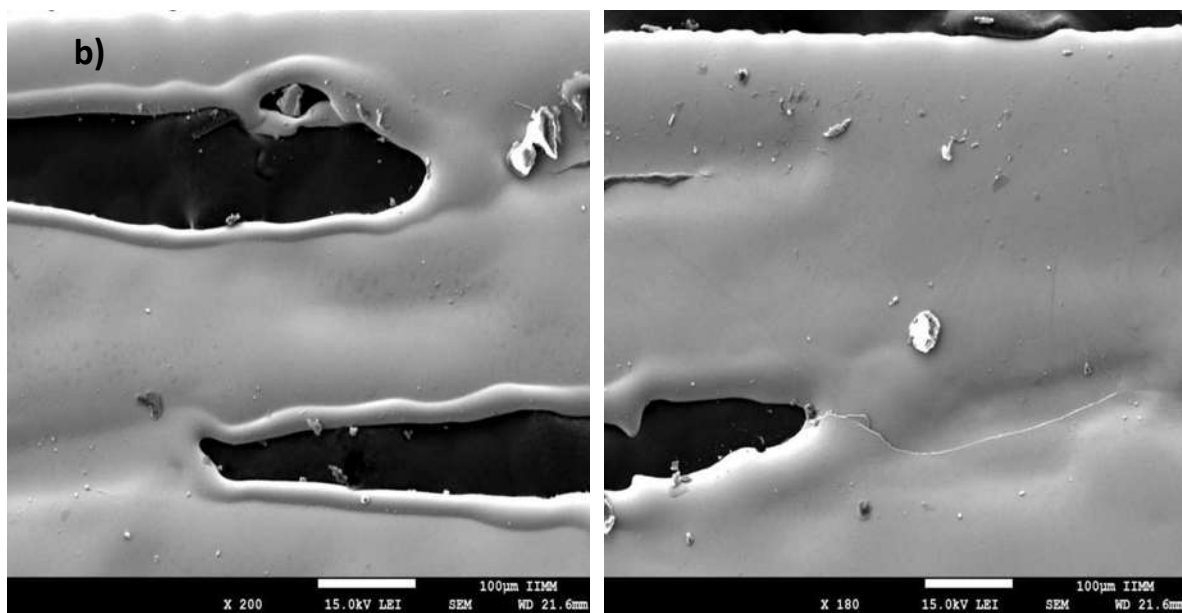


Figura 4.2. Fotomicrografías de la aleación $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{14}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$, b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre a 200 y 180 X, respectivamente.

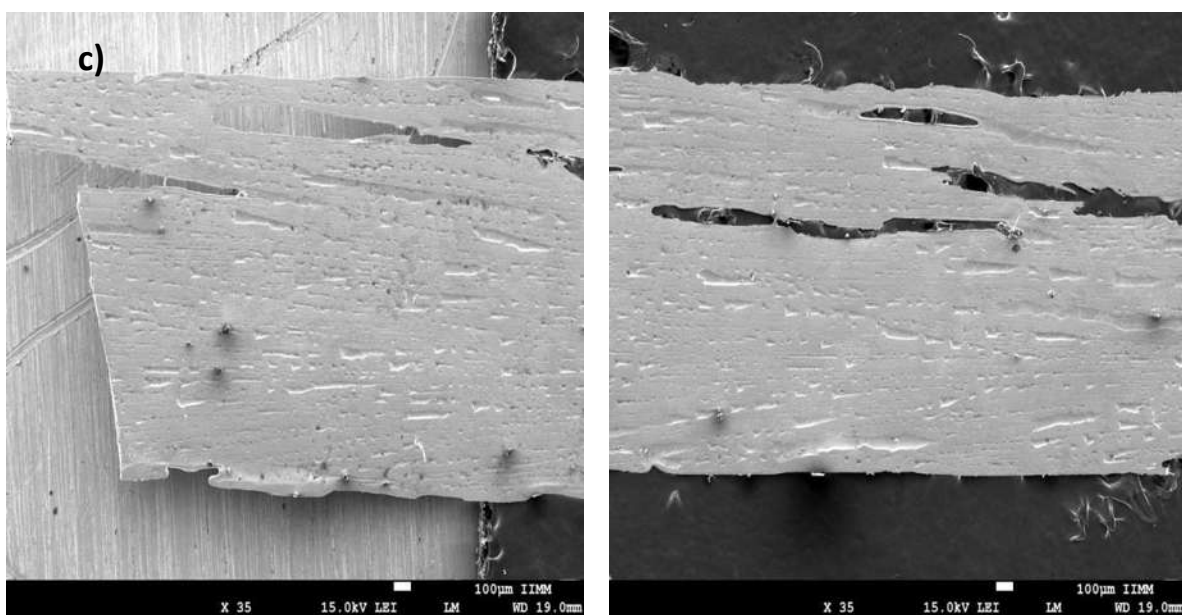


Figura 4.3. Fotomicrografías de la aleación $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{14}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$, c) superficie de la cinta en contacto con la superficie del disco enfriante a 35X.

En la Figura 4.4, 4.5 y 4.6 se pueden observar las fotomicrografías de la aleación $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$; a) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre, b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante aumentado a 180X y finalmente c) superficie de la cinta en contacto con el disco enfriante de cobre.

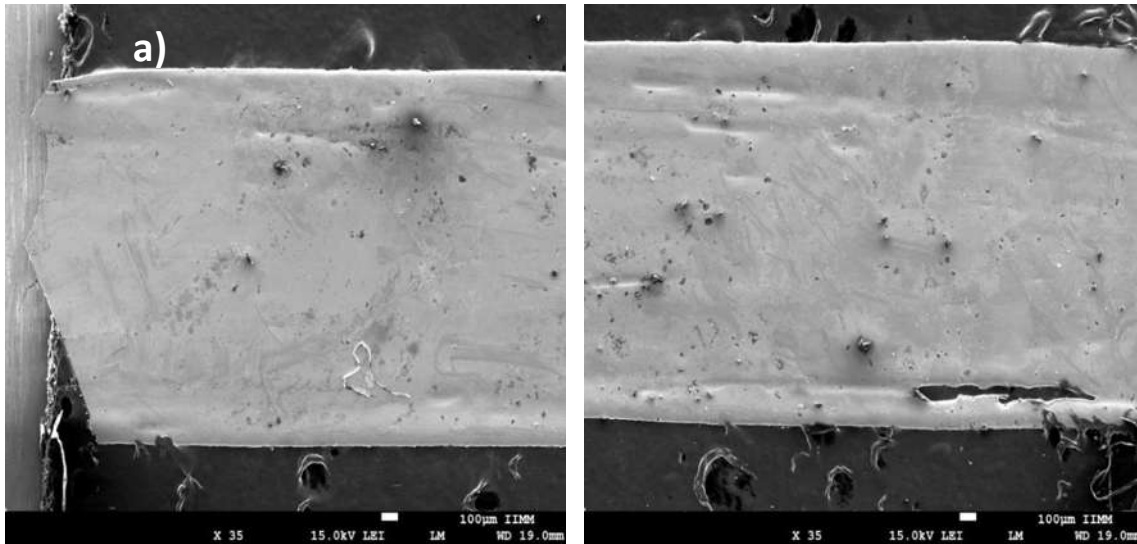


Figura 4.4. Fotomicrografía de la aleación Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇, a) Superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre.

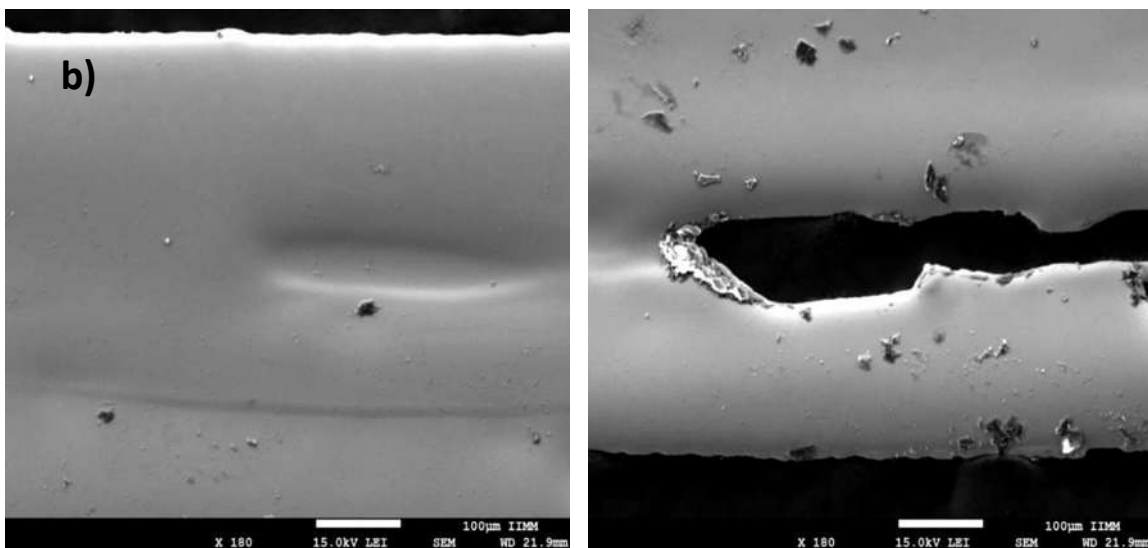


Figura 4.5. Fotomicrografía de la aleación Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇, b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante aumentado a 180X.

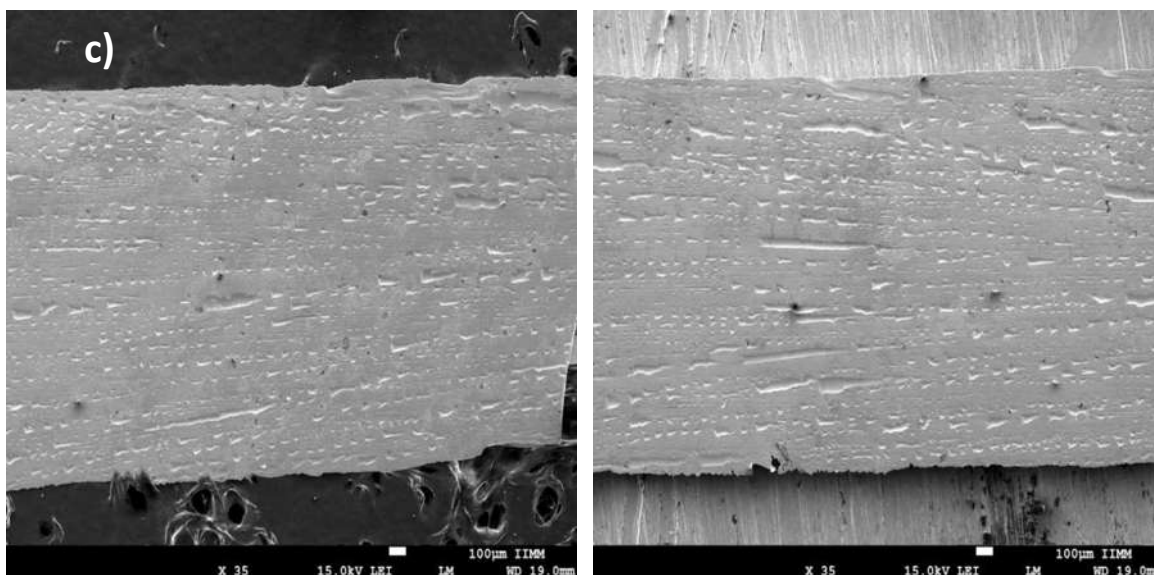


Figura 4.6. Fotomicrografía de la aleación $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$, c) superficie de la cinta en contacto con el disco enfriante de cobre.

En la Figura 4.7, 4.8 y 4.9, se pueden observar las fotomicrografías de la aleación de la aleación $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$; a) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre, b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre aumentado a 180X y finalmente c) superficie de la cinta con contacto con el disco enfriante de cobre.

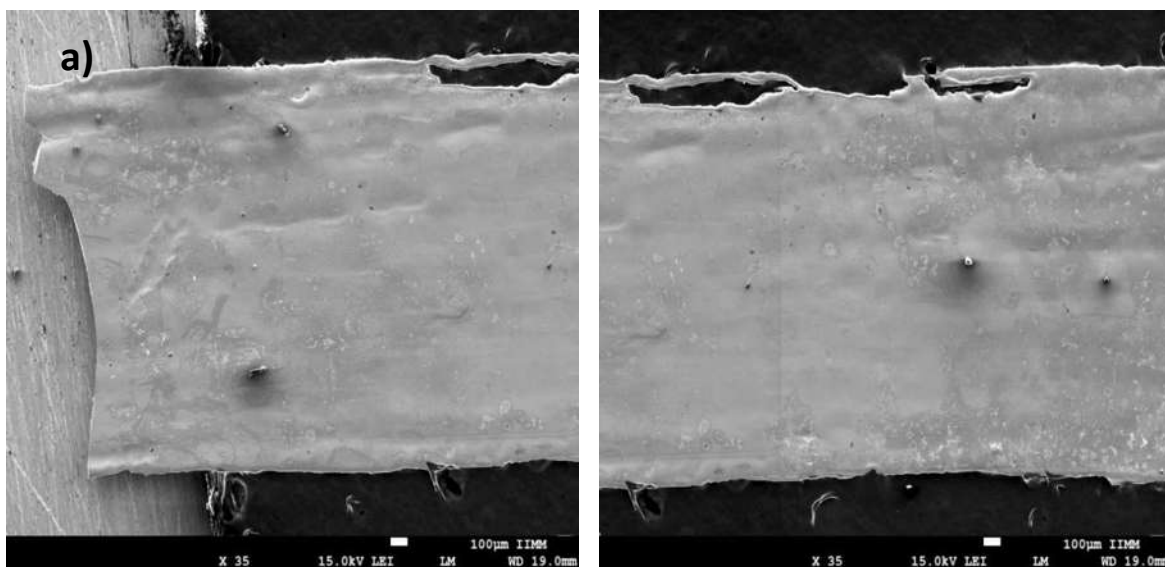


Figura 4.7. Fotomicrografía de la aleación $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$, a) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre.

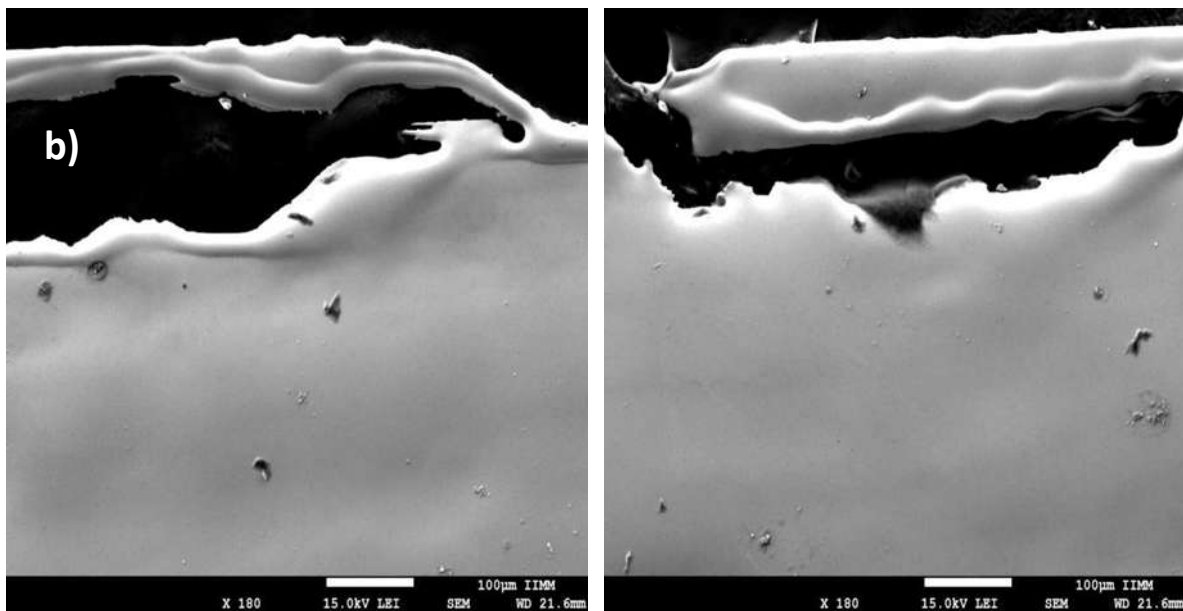


Figura 4.8. Fotomicrografía de la aleación $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$, b) superficie de la cinta sin contacto con el disco enfriante de cobre aumentado a 180X.

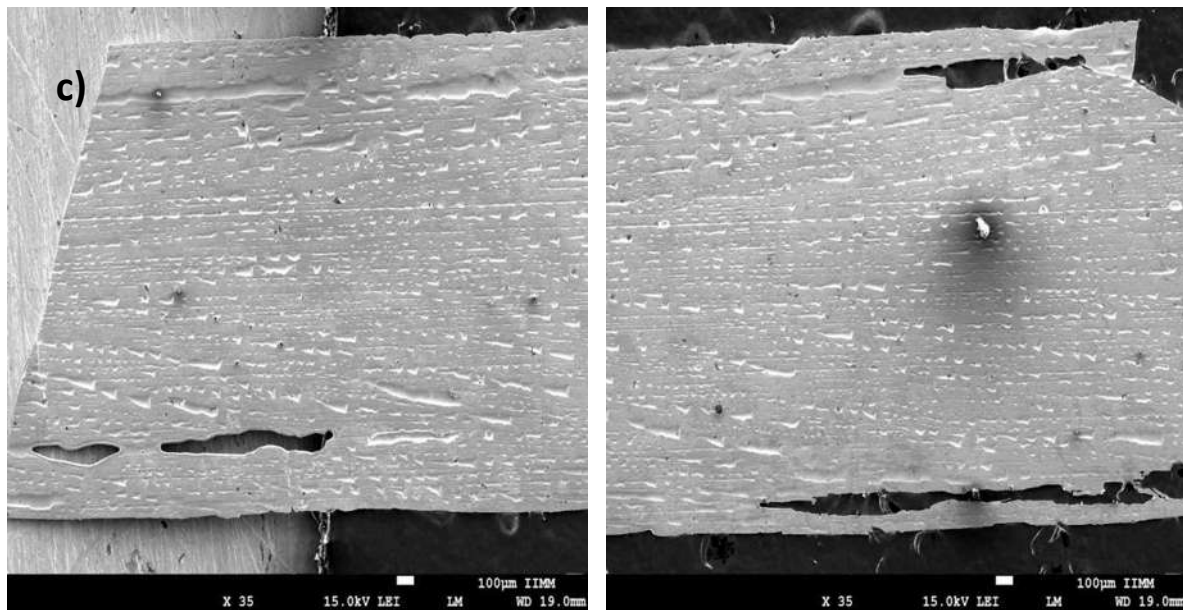


Figura 4.9. Fotomicrografía de la aleación $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$, c) superficie de la cinta con contacto con el disco enfriante de cobre.

Como se puede observar en las micrografías, la calidad de la superficie de la cinta amorfa aumenta conforme la cantidad de níquel disminuye, disminuyendo así los defectos de la superficie tales como poros, alas. También se puede observar en las fotomicrografías la inconsistencia de la superficie de la cinta, pues se puede notar como hubo zonas donde el metal solidificó sin que hubiera una homogenización de la superficie. Esto debido a que se formaba una capa entre la superficie del sustrato y la cinta amorfa, provocando así defectos tales como poros, alas, etc.

Figuerola y colaboradores [32] realizaron la colada de cintas amorfas base hierro por medio del método “*Chill Block Melt Spinning*”, con dos tipos de gas inerte; gas argón y gas helio, y llegaron a la conclusión de que al fabricar cintas con argón, las muestras resultaban con defectos tales como alas, poros, zonas sin contacto con el sustrato, obteniendo nanocrystalización, fragilización y por ende cintas de muy mala calidad. Por otra parte, al realizar la colada de las cintas en una atmósfera de helio, las muestras fueron de muy buena calidad con un mejor contacto con el sustrato y obteniendo una cinta amorfa.

Q.S. Huang y colaboradores [16] fabricaron cintas amorfas de aleaciones binarias Ni-P por el método *melt-spun* y de igual manera utilizó una atmósfera de argón y monitorearon su temperatura de fusión debido a que un sobrecalentamiento de la aleación tendrían problemas en la solidificación, y por medio de microscopio óptico y observaron que las cintas no tenían homogeneidad en su superficie debido a que encontraron cristales en la superficie conforme el espesor de la cinta era mayor.

Verduzco [13] fabricó cintas amorfas base hierro con dos tipos de atmósfera; de argón y otra de helio y observó que las cintas fabricadas bajo la atmósfera de argón las cintas resultaban con defectos como poros, fragilización, alas, superficie rugosa, en cambio al utilizar la atmósfera de helio las cintas obtuvieron una muy buena calidad pues hubo un mejor contacto con la aleación y la superficie del sustrato.

R. Seino y colaboradores [33] fabricaron cintas amorfas con la siguiente composición; $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{18}\text{B}_{14}$ utilizando el método “*Planar Flow Casting*” (PFC) para el cual desarrollaron un método para poder observar el comportamiento del chorro metálico con el sustrato (disco de cobre) con una atmósfera de aire y una atmósfera al vacío dentro de la cámara de fusión y

pudieron observar que la longitud de la cinta aumentaba con la atmosfera de aire y disminuía bajo una atmosfera al vacío, además llevaron a cabo pruebas en el microscopio electrónico de barrido para observar la superficie en contacto con el sustrato y observaron que las cintas fabricadas bajo una atmosfera de aire la superficie mostraba más entrampamientos de aire en la superficie que las cintas fabricadas bajo una atmosfera al vacío algo muy perjudicial en las cintas amorfas debido a que podría formar cristales en un material amorfo haciendo perder sus propiedades características.

Liebermann y colaboradores [34] estudiaron la fragilización de los vidrios metálicos. Observaron que la fragilización de algunos vidrios metálicos podría ocurrir sin comenzar su temperatura de recristalización. El fósforo es un metaloide usado en la formación de algunos vidrios metálicos y el descubrimiento de la fragilización en las aleaciones que contienen este elemento sugirieron que el enriquecimiento de fósforo en una escala altamente localizada en estas aleaciones durante un recocido, resultando en muestras frágiles debido a la reducción drástica de la ductilidad en las regiones segregadas y la medida en que se suprime la temperatura de transición dúctil-frágil que varía directamente con el contenido de fósforo.

Encontraron la fragilización de un vidrio metálico no es solamente dependiente de la adición de elementos aleantes fragilizadores, sino que también son determinados por condiciones de procesamiento por los cuales las muestras fueron fabricadas. Explican que han sido encontrado que las aleaciones vítreas frágiles incrementan debido al menor contacto que hay entre el sustrato y la cinta amorfa durante el proceso de “*Chill Block Melt Spinning*”, otro factor es el espesor de las cintas a mayor espesor más frágiles serán las muestras.

4.2 Caracterización estructural.

4.2.1 Difracción de rayos x

Otra de las pruebas que se le realizó fue la de difracción de rayos X para corroborar que nuestro material tiene características de un material amorfo, y contar con sus propiedades mecánicas deseadas en los ensayos siguientes. Al observar que el material tenía un comportamiento frágil, se pensó que el material no era amorfo si no al contrario contaba con una estructura cristalina, sin embargo, fue muy diferente debido a que los patrones mostraron un patrón de espectro difuso, sin mostrar algún tipo de cristalinidad característico de un

material amorfo. En la Figura 4.10 se pueden observar los patrones de espectro difusos de cada aleación en forma de cintas amorfas.

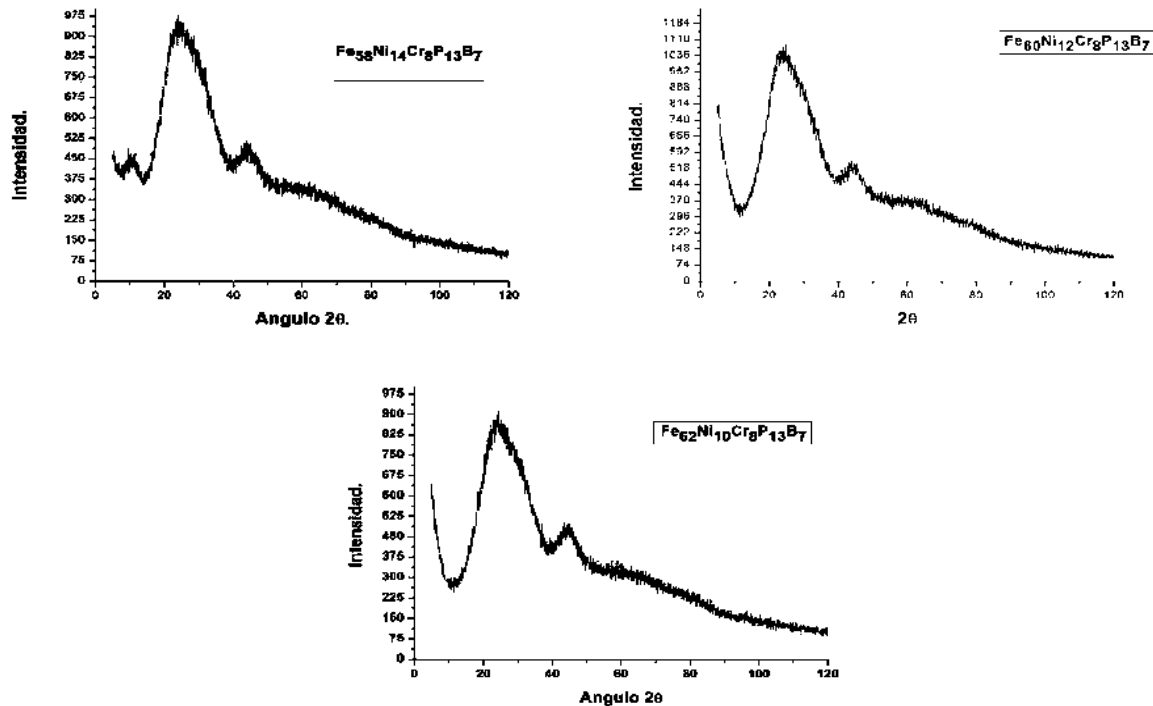


Figura 4.10. Patrones de espectro difuso de cada muestra de las cintas amorfas.

Solimán y colaboradores [35] fabricaron cintas amorfas de composición Fe₈₃B₁₇ por el proceso *CBMS* en una atmósfera de helio utilizando un disco de acero y estudiaron la cinética de cristalización usando diferentes modelos teóricos. Para mediciones estructurales, las cintas resultantes ($\approx 25 \mu\text{m}$ de espesor y 1 mm de ancho) fueron llevados a ensayos de DRX usando radiación $K\alpha$ molibdeno $\lambda = 0.711 \text{ \AA}$. Encontraron en los patrones de difracción antes de la temperatura de cristalización, consistía de un pico ancho y un segundo pico con un “hombro” indicando una estructura de un vidrio metálico amorfo. En el patrón de difracción después de la temperatura de cristalización, observaron que en la aleación Fe₈₃B₁₇, cristalizó en dos fases llamadas bcc-Fe de red constante $a = 2.867 \text{ \AA}$ y en tetragonal Fe₂B ($a = 5.136 \text{ \AA}$ y $c = 4.380 \text{ \AA}$). Esto fue corroborado por medio del diagrama de fases de equilibrio para sistemas de aleaciones binarias Fe_{100-X}B_X los cuales indicaron para estas dos fases en el rango de temperatura entre 27 y 700 °C.

Illeková y colaboradores [36] estudiaron el comportamiento de cristalización en cintas amorfas de composición $\text{Fe}_{80}\text{Sn}_5\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_5\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{75}\text{Sn}_5\text{B}_{20}$, para ello fabricaron cintas amorfas por el proceso “*Plana Flow Casting*” con una atmosfera en aire, además de estudiar su estabilidad térmica por medio de DSC y su estructura cristalina por medio de DRX usando radiación $\text{CuK}\alpha$. Observaron que los patrones de DRX confirmaron un estado amorfo en las cintas $\text{Fe}_{80}\text{Sn}_5\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_5\text{B}_{17}$. En el caso de $\text{Fe}_{75}\text{Sn}_5\text{B}_{20}$, líneas estrechas de Sn en la aureola amorfa claramente identificaron la presencia de Sn en la superficie de la cinta en contacto con la atmosfera y no con el sustrato (los picos de Sn difractados decrecen significativamente en intensidad y son detectados en estos patrones de difracción debido solamente a los entrampamientos de aire). Para $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_5\text{B}_{17}$, después de un recocido, observaron que a 673 K toma lugar la formación de una fase bcc-Fe(Sn). A altas temperaturas (alrededor de 723 K), la formación de Fe_2B toman lugar de la matriz restante amorfa y la supe saturación de bcc-Fe(Sn) con el decrecimiento de Sn, indicado por un decrecimiento del parámetro red bcc-Fe(Sn) de 0.2903 ± 0.00005 nm a 723 K y baja a 0.28866 ± 0.00005 nm s 873 K. Los átomos de Sn son probablemente acomodados también dentro de Fe_2B .

Figuroa y colaboradores [32] fabricaron cintas amorfas base hierro por medio del método “Chill Block Melt Spinning”, bajo dos atmosferas; atmosfera de argón y atmosfera de helio. Observaron que las cintas bajo una atmosfera de argón los patrones de difracción mostraban picos muy intensos lo cual confirmaba la presencia de microcristales los cuales cambiaban las propiedades de las cintas que caracterizan a un material amorfo, en las cintas bajo una atmosfera de helio los patrones de difracción mostraron un patrón de difracción característico de un material amorfo confirmando su presencia.

4.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD).

Las tres muestras de cintas amorfas base hierro se les realizó un análisis en el DSC-TGA con el fin de obtener las temperaturas de cristalización para que en investigaciones futuras logren hacer otro tipo de experimentos que necesiten algún tipo de calentamiento en el material y no rebasar la temperatura de cristalización y no perder sus propiedades características. Se pueden observar los pequeños cambios tanto en la temperatura de cristalización y en su temperatura de fusión. En las gráficas de la Figura 4.11 es posible observar su pico exotérmico donde resulta su temperatura de cristalización.

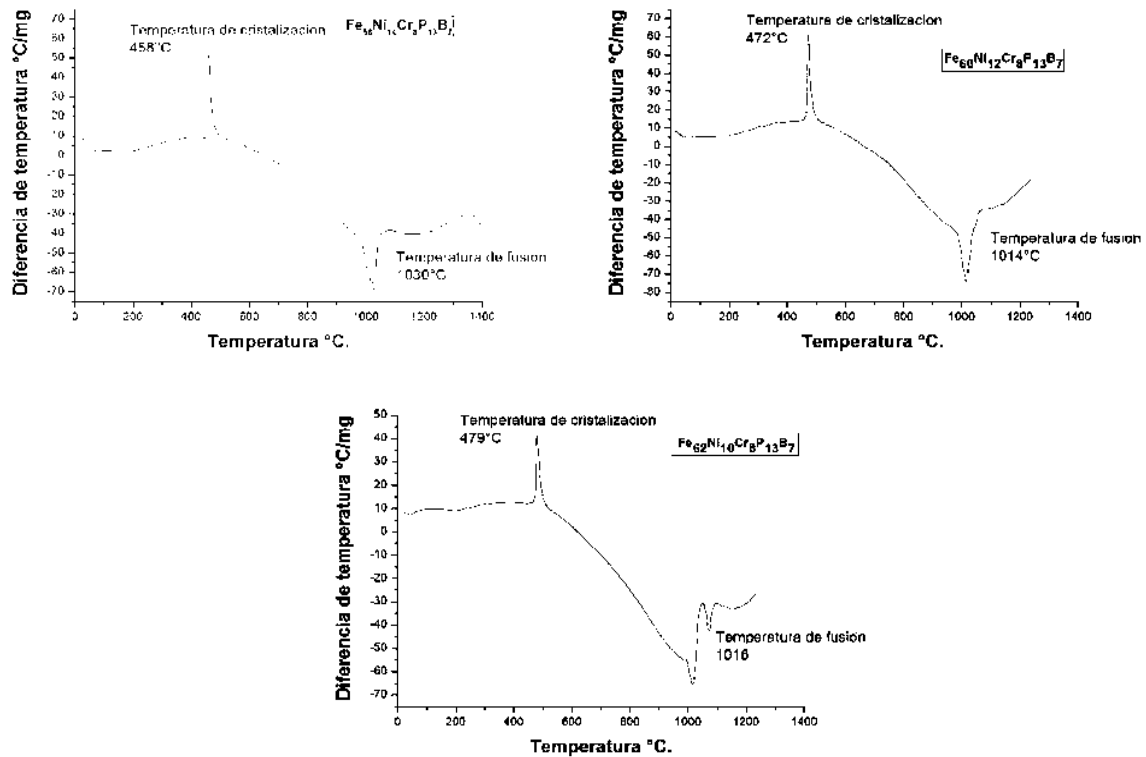


Figura 4.11. Gráficas de los resultados de DSC de las cintas amorfas.

De cada una de las gráficas se obtiene un pico exotérmico a la temperatura de 458°C, 472°C y 479°C correspondiente a la temperatura de cristalización, la presencia de un solo pico sobre esta región de las gráficas significa la transformación directa de la fase vítrea a una fase cristalina estable. Los picos muestran un comportamiento exotérmico debido a la energía que emana del material para realizar el cambio a una estructura cristalina más estable. Esto es debido a que el níquel es un elemento formador vítreo lo cual ayuda que la aleación forme una estructura vítrea más fácilmente.

Torrijos y colaboradores [37] realizaron la caracterización mecánica, mediante ensayos de tracción, desde la temperatura ambiente hasta 500 °C, de una aleación amorfa de composición Mg-10Ni-10Y (%at.) obtenida mediante el proceso “*Chill Block Melt Spinning*”. Realizaron un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido para comprobar la naturaleza amorfa de la cinta, analizar su estabilidad térmica y conocer las transformaciones que experimenta hasta la cristalización.

Ellos observaron que, durante el calentamiento continuo de la cinta amorfa, desde temperatura ambiente hasta 500 °C, se producen tres transformaciones exotérmicas; estas transformaciones aparecen a 200°C, 273°C y 373°C.

Pudieron observar que la cinta presentaba hasta 250°C, temperatura por encima del primer pico, una estructura amorfa. Observaron que la cinta calentada por encima del segundo pico, 285 °C, indica que la cinta comenzaba a cristalizar. Observaron que la microestructura está compuesta por nanocristales extremadamente pequeños, distribuidos homogéneamente. Tras el calentamiento de la cinta por encima de la tercera transformación exotérmica, observaron una microestructura completamente cristalizada. Concluyeron que las adiciones de itrio al Mg-Ni retrasan la cristalización, pudiendo considerar que este elemento es un estabilizador de la fase amorfa. Ese efecto fue relacionado con el mayor tamaño atómico de ese elemento con respecto al magnesio y al níquel y, por tanto, a la mayor dificultad que tiene para difundir.

Moscoso y colaboradores [38] estudiaron la influencia del contenido de boro en las propiedades térmicas y magnéticas de cintas amorfas con las siguientes composiciones; Fe₈₀B₁₀Si₁₀ y Fe₇₈B₁₃Si₉ usando las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA). En la cual observaron la aparición de dos etapas en el proceso de cristalización. Los resultados de TGA que obtuvieron indicaron que el estado magnético de las aleaciones cambiaba debido a los procesos de nanocristalización. Ellos concluyeron que la temperatura de cristalización primaria T_{p1} y la energía de activación Q_K , aumentan cuando el contenido de boro aumenta, indicando que el estado amorfo se torna más estable. De igual manera la temperatura de Curie de la fase amorfa y la nanocristalina aumentan con el aumento de contenido de boro.

Qingling y colaboradores [39] estudiaron el efecto del níquel en sustitución de hierro en la aleación Fe_{80-X}Ni_XP₁₃C₇ (X= 0, 10, 20 y 30) en sus propiedades magnéticas y su estabilidad térmica. Los parámetros térmicos incluyendo la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_X), y la región líquida superenfriado (ΔT_X) obtenidas por el DSC fueron analizadas. La temperatura de Curie (T_c) lo pudieron obtener por medio de DSC, y encontraron que, con el incremento del contenido de níquel, T_g disminuye de 662 a 624, la temperatura de cristalización decrece gradualmente de 689 a 662 K y ΔT_X decrece de 27 a 20 K y después incrementa hasta 38 K.

Así que observaron que las cintas vítreas tienen $\Delta T_X > 20$ K entre la transición vítrea y el comienzo de la cristalización cuando X va desde 0 hasta 20, esto sugirió que la estabilidad térmica del líquido superenfriado decrece ligeramente con menor adición de Ni.

Zhang y colaboradores [40] estudiaron la sustitución de Co y Ni por Fe en una aleación vítrea Fe₇₅P₁₀C₁₀B₅. En el cual pudieron observar que los vidrios metálicos se incrementan la estabilidad del líquido superenfriado (ΔT_X) y la habilidad de formación vítrea. Observaron que la sustitución de Co y Ni por Fe en la aleación Fe₇₅P₁₀C₁₀B₅ no solamente incrementaba ΔT_X , sino que también decrecía el T_g . El ΔT_X y T_g eran de 55 K y 643 K respectivamente, para Fe₄₀Ni₃₅P₁₀C₁₀B₅, 56 K y 704 K respectivamente, para Fe₄₀Co₃₅P₁₀C₁₀B₅, y 60 y 675 K, respectivamente, para la aleación Fe₄₀Co₂₀Ni₁₅P₁₀C₁₀B₅. La sustitución de Co y Ni por Fe también decrece T_l de la aleación Fe₇₅P₁₀C₁₀B₅, el cual lleva a incrementar los parámetros de GFA, es decir reduciendo la temperatura de transición vítrea.

4.3 Caracterización mecánica.

4.3.1 Microdureza.

Los resultados de microdureza, H_V , se muestran en la Tabla 4.1, en la cual se puede observar que no hay un aumento considerable en la microdureza conforme aumenta el contenido de níquel. En la Figura 4.12 se puede observar la microdureza de las tres aleaciones. Por tal motivo se tomó la decisión de realizar prueba de nanodureza y observar el comportamiento de las cintas amorfas base hierro.

Tabla 4.1. Microdurezas de las cintas base hierro con diferente contenido de níquel.

Aleación	Microdureza Vickers HV.	Promedio D1	Promedio D2	Relación del área de la huella.	Desviación estándar.
Fe ₆₂ Ni ₁₀ Cr ₈ P ₁₃ B ₇	850.51	10.723	10.178	0.8490	38.48
Fe ₆₀ Ni ₁₂ Cr ₈ P ₁₃ B ₇	845.18	10.776	10.177	0.8448	21.79
Fe ₅₈ Ni ₁₄ Cr ₈ P ₁₃ B ₇	844.64	10.716	10.245	0.8442	21.06

Por medio de la ecuación 4 que se presentó en el capítulo 3 se obtuvo la profundidad y área de la huella dejada por el indentador piramidal, y se observó que los valores obtenidos no tienen una diferencia muy marcada al igual que en la microdureza. Por tal motivo, se realizaron pruebas de nanodureza. A continuación, se mostrarán las fotomicrografías representativas del ensayo de microdureza. En la Figura 4.13, 4.14 y 4.15 se muestran las fotomicrografías de las huellas del indentador Vickers en las cintas.

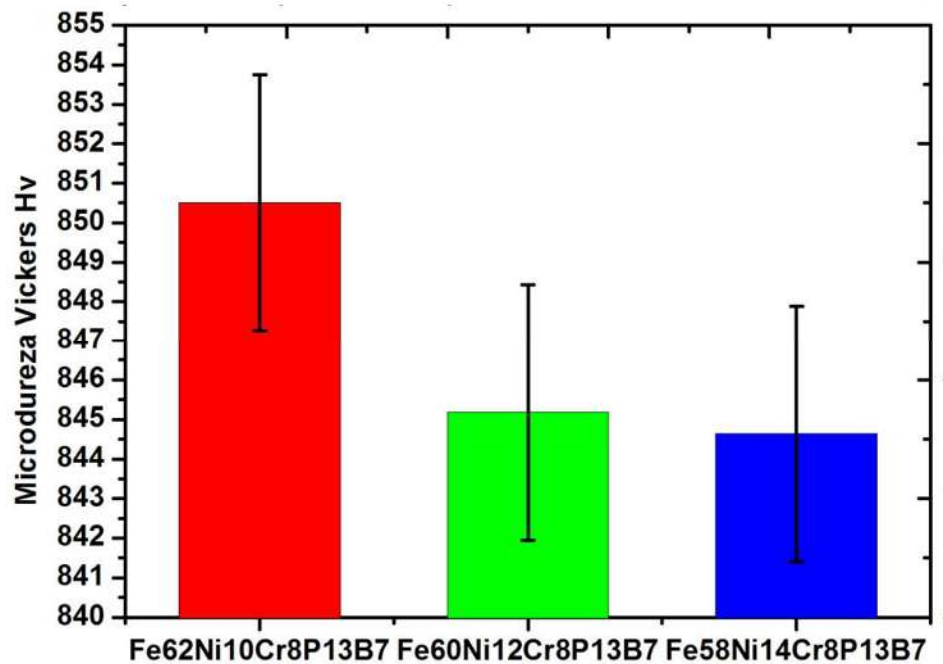


Figura 4.12. Gráfica de la microdureza de las cintas amorfas base hierro.

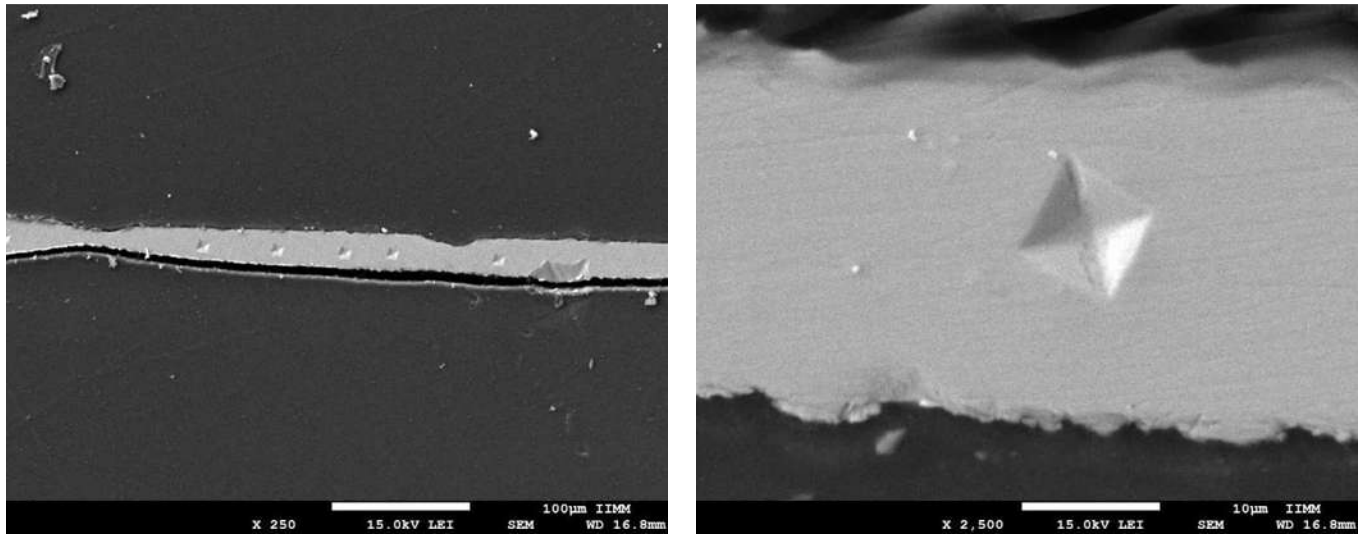


Figura 4.13. Indentaciones realizadas en la cinta amorfa base Fe con un contenido de Ni 10%.

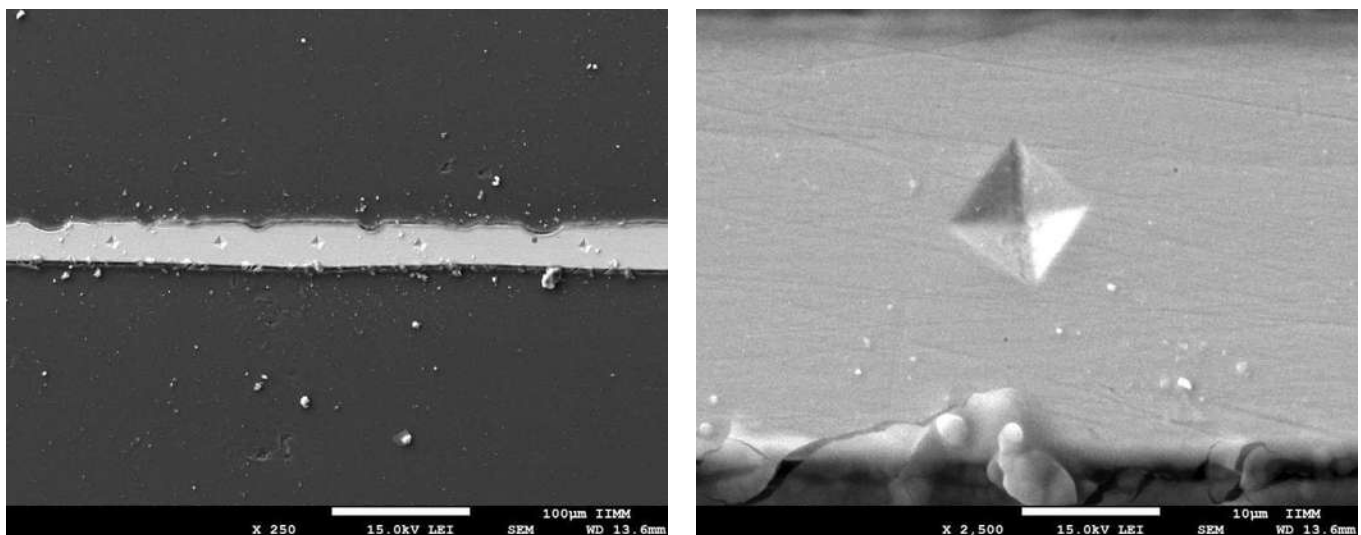


Figura 4.14. Indentaciones realizadas en la cinta amorfa base Fe con un contenido de Ni 12%.

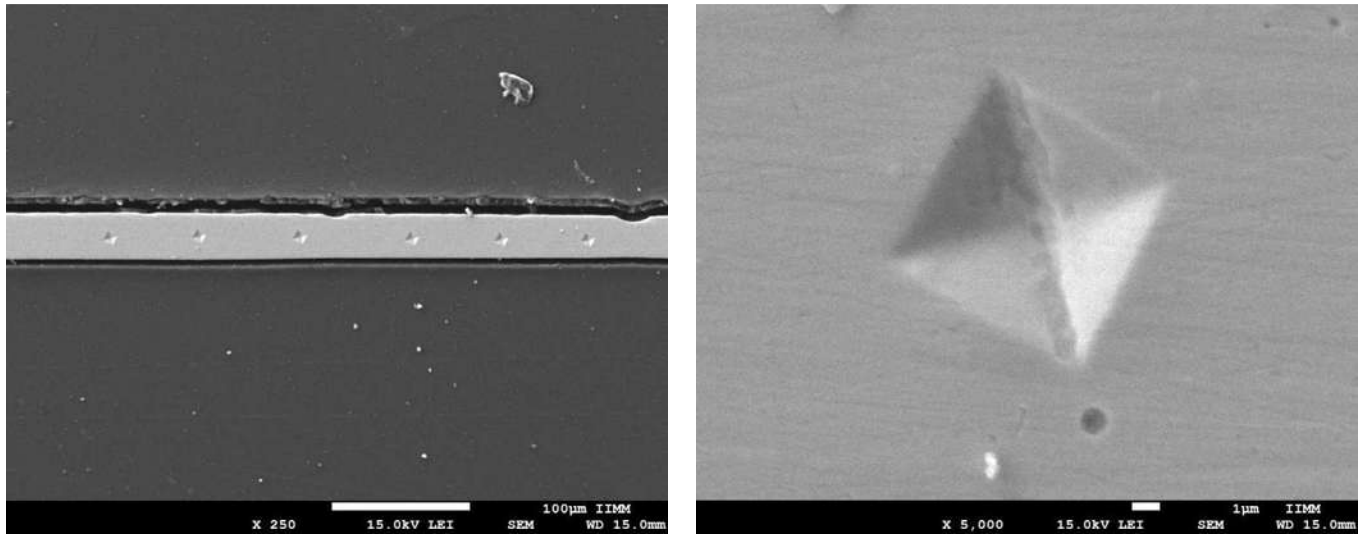


Figura 4.15. Indentaciones realizadas en la cinta amorfa base Fe con un contenido de Ni 14%.

Pérez y colaboradores [41] estudiaron de las propiedades mecánicas durante la cristalización de la aleación amorfa en cintas $\text{Mg}_{83}\text{Ni}_9\text{Y}_8$ fabricadas por medio de *melt spinning*, en los cuales observaron las diferentes transformaciones de fase en las cintas amorfas durante un calentamiento. Además, midieron sus valores de microdureza a temperatura ambiente y después de sus transformaciones de fase (cristalización). La evaluación de la microdureza fue llevada con una carga de 0.1 N por 15 segundos. Los resultados que obtuvieron fueron que las diferentes transformaciones de fase en la aleación influían sustancialmente en las propiedades mecánicas.

El arreglo atómico en el estado amorfo causó un incremento de 60 Hv. Sin embargo, en la nanocristalización a P2 y P3 en su curva DSC produjo una leve disminución comparada con P1. La formación de estructuras nanométricas consistiendo de Mg, Mg_2Ni y una fase desconocida lleva nuevamente a un incremento en la dureza. Estos altos valores que obtuvieron, cercanos a los amorfos reordenados, son principalmente asociados con el tamaño de grano fino de la microestructura. La máxima dureza que obtuvieron se llevó a cabo cuando la fase Mg_{24}Y_5 apareció partículas finas en forma de cubo. A temperatura ambiente debajo del tercer pico, sin embargo, el itrio disuelto dentro de las diferentes fases podría contribuir a la dureza de la aleación. Los valores obtenidos fueron: Punto RS; 243 ± 21 Hv, P1; 307 ± 18 Hv, P2; 261 ± 18 Hv, P3; 275 ± 19 Hv, P4; 301 ± 43 Hv, P5; 306 ± 27 Hv, P6; 306 ± 6 Hv, P7 341 ± 7 Hv y finalmente P8; 232 ± 10 .

Finalmente llegaron a la conclusión, que el reacomodo atómico en el estado amorfo resulta en el incremento de la dureza, la cual disminuye después de la cristalización primaria. Por lo tanto, la formación de fases intermetálicas aumenta la dureza de la aleación. En cual la máxima dureza fue en la aleación $Mg_{24}Y_5$.

Blagojević y colaboradores [42] estudiaron la correlación entre la dureza de la aleación amorfa de composición $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ fabricada en cintas por medio del método *melt spinning* y las transformaciones estructurales inducidas térmicas por medio de ensayos de microdureza en una serie de muestras calentadas a diferentes temperaturas de 25 a 1000 °C. Observaron que la aleación tenía relativamente alta dureza de 917 Hv en el estado amorfo, esto debido a su composición química involucrando Si, B y C.

Se dieron cuenta que cuando la aleación comenzó a cristalizar la microdureza incremento y alcanzando en la región de temperatura una curva entre 500-560 °C de 1199 Hv, debido a la formación de una estructura compuesta involucrando pequeños nanocristales de fases α -Fe(Si) y Fe_2B dispersadas en la matriz amorfa. Después del tratamiento a altas temperaturas, las estructuras nanocompuestas son remplazadas por estructuras más granuladas llevando a la disminución de la microdureza.

Karaköse y colaboradores [43] estudiaron la evolución microestructural y la microdureza de una aleación de composición Al-6Ni-2Cu-Si por *melt spinning*. Fabricaron cintas por solidificación rápida por medio de la técnica *melt spinning* durante la solidificación rápida, un flujo de aleación fundida con una temperatura de 850°C fue inyectada a presión de argón de una boquilla de aproximadamente 0.5 mm de diámetro sobre un disco rotando a una velocidad de 13, 15, 20, 25, 27, 30, 32 y 35 m/s. resultando en cintas con una longitud de varios metros y de entre 2-5 mm de ancho con un espesor de entre 54-150 μm . Las mediciones de microdureza se llevaron a cabo a temperatura ambiente a diferentes cargas (0.098, 0.245, 0.49, 0.98, 1.47, y 1.96 N) con un tiempo de 10 segundos. Los resultados que obtuvieron fueron que los valores de microdureza para la velocidad (35 m/s) más alta, fueron los valores más altos, esto es debido, a que la microestructura de esa cinta fue evidentemente más fina que las otras.

Esto fue porque la distribución homogénea de las pequeñas partículas actuaba como un factor efectivo para las altas durezas. A continuación, se pueden observar los valores de microdureza obtenidos: *Chill casting* 48.7 ± 7.5 kg/mm, Cinta (15 m/s) 141.1 ± 8.75 kg/mm, cinta (20 m/s) 146.4 ± 7.13 kg/mm, cinta (25 m/s) 151.4 ± 5.52 kg/mm, cinta (30 m/s) 158.3 ± 3.47 kg/mm, cinta (35 m/s) 163.2 ± 9.11 kg/mm.

Figuroa y colaboradores [32] estudiaron el efecto que tiene el contenido de B y Si en tres aleaciones base Fe serie 1; $\text{Fe}_{92-x}\text{Si}_8\text{B}_x$ ($10 \leq x \leq 18$) – serie 2; $\text{Fe}_{90-x}\text{Si}_{10}\text{B}_x$ ($10 \leq x \leq 18$), serie 3; $\text{Fe}_{82-x}\text{Si}_{10}\text{B}_x\text{Cr}_8$ ($12 \leq x \leq 20$). Y observaron que para la serie 1 exhibían valores de dureza más altas que las series 2 y 3 para un contenido de B por arriba de 18%. Los valores de Hv para la serie 1 variaban de 9.12 a 12.01 GPa, mientras que los valores para la serie 2 los rangos fueron de 8.41 a 11.96 GPa y para la serie 3 de 9.7 a 12.42 GPa, para un contenido del 20% de B, observaron un mejoramiento gradual de la microdureza con el incremento del contenido de B, pero para la serie con un bajo contenido de Si mostraron altos valores que con esos con alto contenido de ese elemento. Finalmente llegaron a la conclusión que el efecto variable del contenido de Si y B en las propiedades mecánicas de las cintas amorfas FeBSi en la microdureza Hv incremento con el incremento del contenido de B para todas las series de aleaciones.

4.3.2 Nanodureza.

En la Tabla 4.5 se encuentran los valores obtenidos para la aleación con 10% de contenido de níquel. Se tomó como nanodureza el promedio y desviación estándar de los datos obtenidos, se observan dos valores de módulo de elasticidad, módulo de elasticidad reducido (Er) y módulo de elasticidad real (Rs); especificando que el valor de módulo elástico reducido muestra un valor no muy exacto porque al momento de aplicar la carga el indentador penetra al material y genera deformación, pero el indentador también se deforma, así que por medio de la fórmula mencionada en el capítulo III obtenemos el módulo de elasticidad entre cada uno de estos datos, así el módulo de elasticidad real (Es) representa los valores de la sumatoria de la deformación de material y deformación del indentador, los valores varían entre ellos para las seis muestras a diferentes condición debido a que las muestras son muy frágiles y entre más contenido de Ni la muestras es más dúctil.

Tabla 4.2. Valores de Er, H y Modulo de Young, obtenidos en la prueba para la aleación con un contenido de níquel de 10%.

$\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$	Er (GPa)	H (GPa)	Módulo de Young Es GPa
1	191.09	11.83	205.87
2	171.85	10.39	181.48
3	163.27	9.19	170.90
4	174.16	11.18	184.36
Promedio	175.09	10.65	185.65
Desviación estándar	11.65	1.13	14.66

En la Tabla 4.6 se muestra los valores obtenidos para la aleación con un contenido de níquel de 12% en el cual se observa que su nanodureza y módulo de Young disminuyen.

Tabla 4.3. Valores obtenidos de Er, H y Modulo de Young, para la aleación con un contenido de níquel de 12%.

$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$	Er(GPa)	H (GPa)	Módulo de Young Es GPa
1	44.72	6.90	41.77
2	48.20	8.07	45.16
3	53.43	7.62	50.31
4	55.16	8.20	52.02
5	57.02	8.15	53.86
6	59.15	8.62	55.99
7	56.20	7.87	53.05
Promedio	53.41	7.92	50.31
Desviación estándar	5.15	0.54	5.07

Finalmente, la Tabla 4.7 muestra los valores obtenidos para la aleación con un contenido de níquel de 14% en cual se observa un incremento en su nanodureza y su módulo de Young.

Tabla 4.4. Valores obtenidos de Er, H y Modulo de Young, para la aleación con un contenido de níquel de 14%.

$\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{14}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{B}_7$	Er (GPa)	H (GPa)	Módulo de Young Es GPa
1	108.56	9.55	107.64
2	109.05	9.74	108.18
3	120.59	10.62	120.97
4	111.59	10.15	110.97
5	96.21	8.20	94.27
Promedio	109.20	9.65	108.41
Desviación estándar	8.72	0.90	9.55

En la Figura 4.16 se muestra el comportamiento de los valores obtenidos por los ensayos de nanodureza que se realizaron a las cintas amorfas base Fe con diferente contenido de Ni. En los cuales se puede observar y confirmar que la aleación con un contenido del 10% de Ni, es la que mostró mayor dureza y por ende la muestra tiene un comportamiento frágil, por otro lado, la muestra con un contenido del 14% de Ni mostro una dureza y un comportamiento más dúctil.

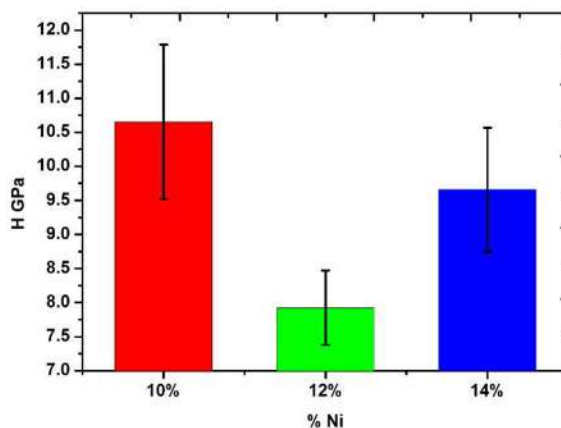


Figura 4.16. Gráfica de resultados de nanodureza de las cintas amorfas base hierro a diferentes contenidos de Ni.

En la Figura 4.17 se muestran los valores reales del módulo de Young, como ya se había comentado módulo elástico reducido muestra un valor no muy exacto porque al momento de aplicar la carga el indentador penetra al material y genera deformación, y se puede observar que en la aleación con un contenido del 10% de Ni el valor de E_s , es mayor que en la aleación con un contenido del 14% de Ni. Mientras que en la aleación con un contenido del 12% se puede observar que tanto la nanodureza como el módulo de Young resultaron con valores muy bajos.

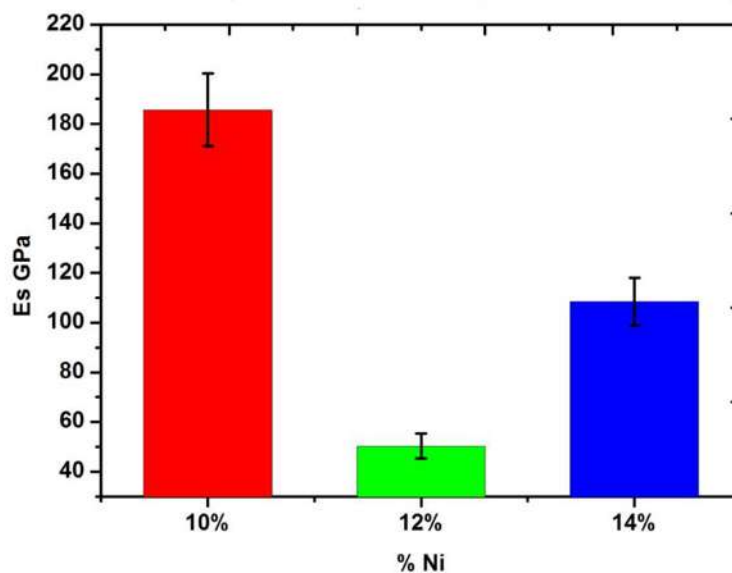


Figura 4.17. Gráfica del valor real del módulo de Young de las cintas amorfas con diferente contenido de Ni.

En la Figura 4.18, 4.19 y 4.20 se observan las gráficas de carga vs penetración de las tres aleaciones con diferentes contenido de Ni, y se puede observar que en las aleaciones con contenido del 12 y 10% de contenido Ni en la zona elastoplástica se observa que no se genera alguna discontinuidad las curvas en esta zona son continuas y homogéneas, mantienen una curva perfecta con poca dispersión entre ellas sin ningún tipo de incremento o decremento, lo que indica que las muestras en esas zonas no tienen porosidad ni defectos superficiales, por otro lado en la gráfica de la aleación con un contenido del 14% de Ni se observa que en dicha zona hay más dispersión y con menos homogeneidad, debido posiblemente a algún tipo de rugosidad.

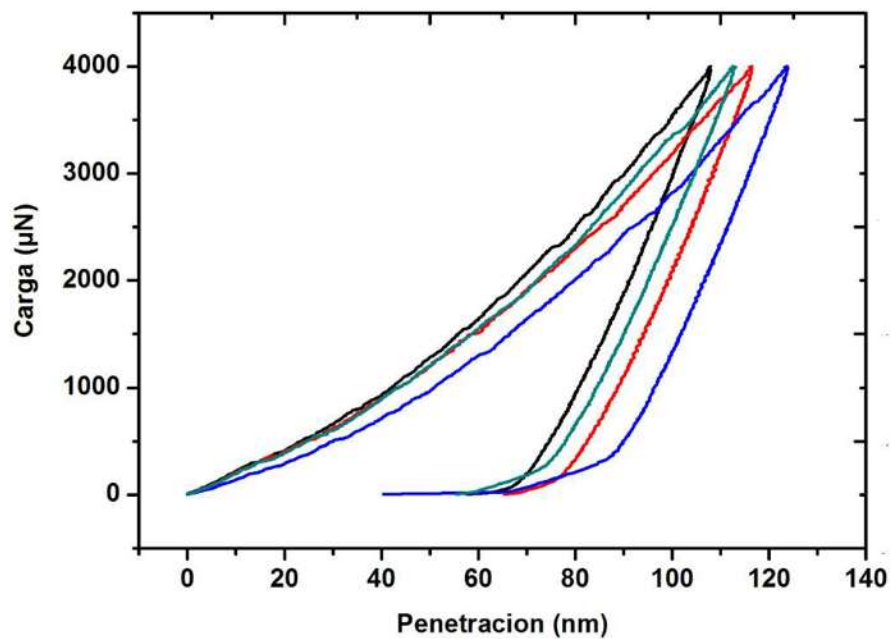


Figura 4.18. Gráfica carga vs penetración de cinta con un contenido de 10% de Ni.

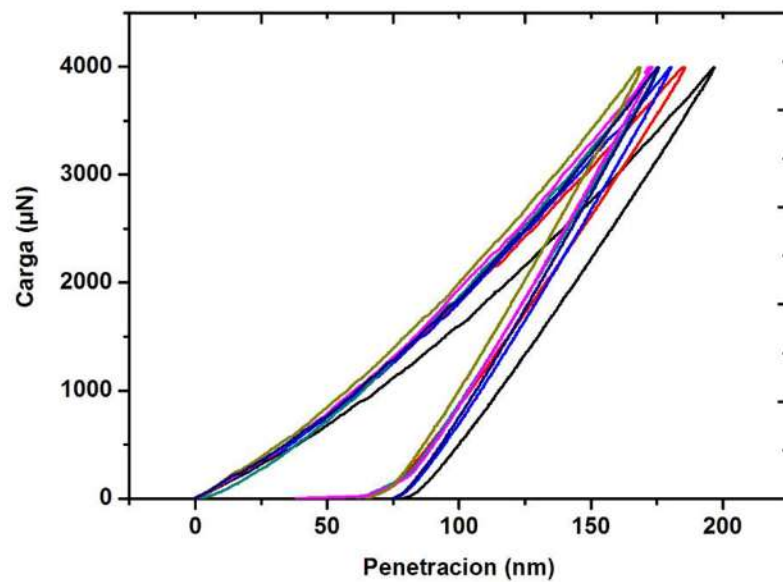


Figura 4.19. Gráfica carga vs penetración de cinta con un contenido de 12% de Ni.

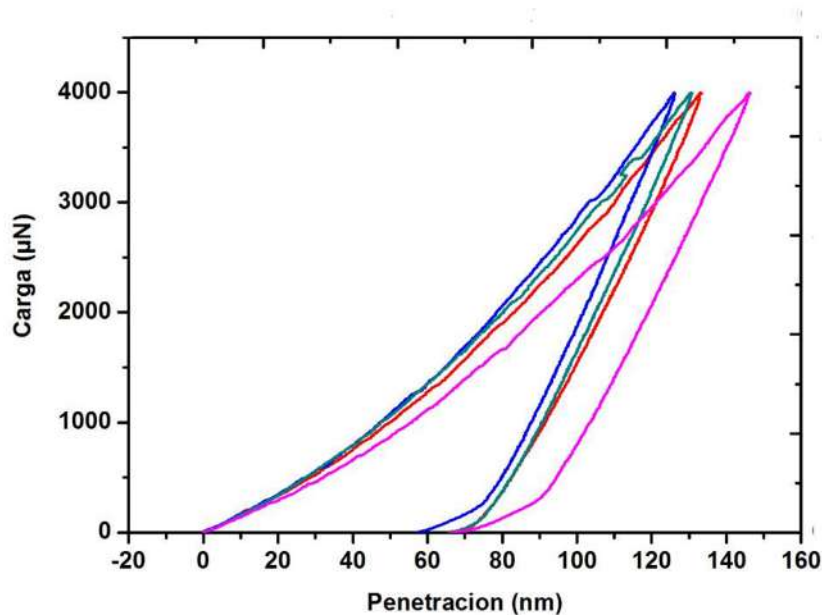


Figura 4.20. Gráfica carga vs penetración de cinta con un contenido de 14% de Ni.

Lashgari y colaboradores [44] estudiaron el comportamiento mecánico por nanoindentación en cintas amorfas base Fe de composición $\text{Fe}_{80.75}\text{Si}_8\text{B}_{11.25}$ sometidas a tratamientos térmicos, observaron que los elementos aleantes como Si y B podrían fortalecer la aleación en las primeras etapas de recocido, pero, el tiempo de recocido prolongado genera precipitación de compuestos Fe_2B y/o Fe_{23}B_6 , que son extremadamente frágiles y que pueden proporcionar una interfase débil que fomenta la nucleación y propagación de grietas. Además, observaron que el crecimiento del grano reduce la separación entre partículas y, como resultado, las partículas de $\alpha\text{-Fe}$ (Si), las cuales no pueden proporcionar una barrera efectiva a las bandas de corte de propagación. En el tratamiento de la tensión-relajación y la cristalización (parcial o totalmente), la dureza y el módulo de elasticidad aumenta y la profundidad máxima de penetración disminuye indicando una mayor dureza después de la nanoindentación a temperatura de 500°C a tiempo de permanencia de 60 minutos $H=8.5$ GPa y con un módulo de Young $E_s=165$ GPa, los valores son mayores en la muestra cristalina que puede estar relacionada con la heterogeneidad de la microestructura (compuestos de $\alpha\text{-Fe}$ (Si), $\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ y probablemente la matriz amorfa restante) mientras que las muestras amorfas y relajadas por esfuerzo son más homogéneas y los resultados obtenidos son menos dispersos.

Finalmente concluyeron que al realizar un tratamiento térmico de recocido a 500 °C con una permanencia de 3 horas aumenta la dureza y el módulo de Young. Además, observaron un comportamiento anormal de endurecimiento en durante el ciclo de cargas de las muestras amorfas y de estrés y relajación atribuidas al co-efecto de la densificación del esfuerzo inducido.

Pezek y colaboradores [45] estudiaron las propiedades mecánicas de cintas amorfas base Fe y Co de composición $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_{11.5}$ y $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$ y una aleación multicomponente $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}$ por medio de pruebas de nanoindentaciones usando un nanoindentador DUH-202 con un indentador Vickers con una carga de 500 mN (≈ 50 g). Las cintas amorfas se fabricaron por medio de las técnicas *melt spinning* y se obtuvieron en estado amorfo y parcialmente cristalinos este último obtenido después de un tratamiento de recocido a 400°C en una atmosfera de argón. Los valores de las durezas estuvieron en un rango de entre 595 y 5259 H_M (H_M = dureza Martens), la Tabla 4.5 muestra los resultados obtenidos por Pezek y colaboradores al igual que el módulo de Young. Ellos concluyeron, que al realizar tratamiento térmico a las cintas amorfas base Co y Fe los resultados obtenidos fueron mayores que los resultados de las cintas en estado amorfo.

Tabla 4.5. Valores de dureza de las aleaciones base Co y base Fe [45].

No.	Aleación	Estado	H_M Mínimo	H_M Máximo	E MPa
1	$\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$	Amorfo	791	3756	59304
2	$\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$	400°C/1h	1574	5259	86597
3	$\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}$	Amorfo	1469	3651	58799
4	$\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}$	400°C/1h	1244	4339	66981
5	$\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_{11.5}$	Amorfo	838	3870	58810
6	$\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_{11.5}$	400°C/1h	595	4532	77594

D. Zhu y colaboradores [46] el efecto de la velocidad del disco en la microestructura y la nanodureza en una aleación amorfa con un contenido de Ti-48Al-2Cr usando la técnica *melt spinning*. La cinta fabricada por este método utilizó diferentes velocidades en el disco de 10, 20 y 30 m/s y el metal líquido fue inyectado bajo una atmósfera de argón. Las microestructuras que obtuvieron debido a las diferentes velocidades de enfriamiento causado por las velocidades del sustrato fueron estudiadas por medio de DRX. Encontraron que la aleación Ti-48Al-2Cr a diferentes velocidades se componía de la fase α_2 -Ti₃Al, la fase γ -TiAl y finalmente la fase B2 respectivamente. Ellos estudiaron las propiedades mecánicas de la cinta amorfa a diferentes velocidades por medio de nanodureza, observaron que después de la solidificación rápida, la matriz de Ti-48Al-2Cr cambia a fase γ a la velocidad de 10 y 20 m/s. Notaron que el promedio de los valores de la nanodureza de la estructura Ti-48Al-2Cr incrementa con la velocidad del sustrato. Observaron que cuando la velocidad del disco era de 30 m/s, la dureza incrementaba un 98.5% comparada con la aleación principal. Debido al análisis anterior, la solidificación rápida disminuye el tamaño de grano de la cinta de la aleación de Ti-48Al-2Cr, lo que conduce inevitablemente al aumento de la nanodureza. La solidificación rápida también aumenta la solubilidad del Cr en la matriz. La existencia de las partículas de fase dispersiva B2 en cintas solidificadas rápidas es otra razón para el aumento de la nanodureza. A medida que la velocidad de la rueda aumenta a 30 m / s, la matriz cambia de fase beta a fase alfa. El aumento de la nanodureza es una acción comprensible del cambio de la matriz, el fortalecimiento de la solución sólida y el fortalecimiento de la precipitación. A continuación, en la Tabla 4.6 se muestran los resultados de nanodureza obtenidos por Zhu y colaboradores.

Tabla 4.6. Resultados de nanodureza obtenidos por Zhu y colaboradores [46].

Muestras	Nanodureza (GPa).
Ti-48Al-2Cr	4.8 ± 0.28
10 m/s	7.2 ± 0.20
20 m/s	8.7 ± 0.06
30 m/s	9.53 ± 0.15

Lashgari y colaboradores [47] estudiaron la estabilidad térmica, realizaron un análisis mecánico dinámico y estudiaron el comportamiento de la nanoindentación de la aleación amorfa FeSiB(Cu). Fabricaron aleaciones maestras de composición; Fe_{80.75}Si₈B_{11.25} (libre de Cu y rico en Silicio), Fe_{85.2}Si_{0.9}B_{12.62}Cu_{1.28} y Fe_{78.6}Si_{1.8}B_{17.75}Cu_{1.85} (Conteniendo Cu y pobre en Silicio), para luego fabricar cintas amorfas por medio de *melt spinning*. Estudiaron su estructura atómica por medio de DRX. Además, realizaron DSC a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 20, 30 y 40 K/min), realizando un tratamiento de recocido a las cintas para observar el comportamiento de las cintas. Los experimentos de nanoindentación se realizaron utilizando un indentador de tres caras de punta Berkovich a diferentes cargas: 10, 30, 50, 70 y 90 mN. Observaron que la dureza y el módulo elástico de las muestras recocidas son considerablemente altas que las muestras con estructura amorfa. En la muestra 1 a 500°C por una hora incremento la dureza y el módulo elástico, 35% y 40%, respectivamente, en la muestra 2 a 470°C aumento 61% y 141%, respectivamente, y finalmente en la muestra 3 a 460°C mejoro la dureza y el módulo elástico un 42% y 90% respectivamente. Después del tratamiento de recocido la microestructura es la combinación de α -Fe (Si) incrustado en la matriz residual amorfa. La razón del incremento de la dureza en las muestras recocidas puede ser atribuido por la aniquilación del volumen libre de una estructura relajada y disminución concomitante de la distancia interatómica (fortalecimiento de la energía de la unión atómica) y también la interacción de las bandas de corte con partículas nanocristalinas dificultando la propagación de las bandas de corte en la matriz residual amorfa. La dureza en la muestra 1 es levemente alta que la muestra 2 y 3 ($H_{\text{muestra 1}} = 11.786 \pm 0.841 \text{ GPa} > H_{\text{muestra 2}} = 10.66 \pm 0.635 \text{ GPa} > H_{\text{muestra 3}} = 9.72 \pm 0.567 \text{ GPa}$).

4.3.3 Tensión.

A continuación, en la Tabla 4.7 se muestran los valores obtenidos de la resistencia a la tensión de las tres aleaciones. Los valores de resistencia a la tensión, σ_{TS} , para la aleación con un 14% de contenido de níquel fueron mayor tal y como se esperaba, para la aleación con un 12% de contenido de níquel su resistencia a la tensión disminuyó y finalmente la aleación con 10% de contenido de níquel disminuyó drásticamente aún más su resistencia a la tensión. En la Figura 4.21 se puede observar la resistencia a la tensión de las tres aleaciones.

Tabla 4.7. Resistencia a la tensión de las tres aleaciones base hierro.

Muestra	Resistencia a la tensión σ_{TS} MPa	Desviación estándar.
Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇	388.3	296.37
Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇	606.4	120.08
Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇	818.8	243.68

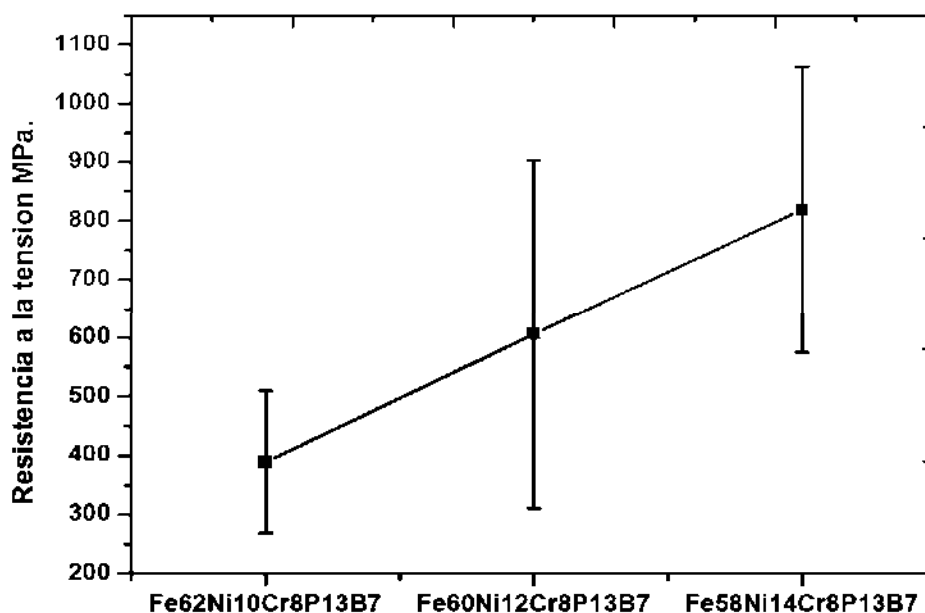


Figura 4.21. Resistencia a la tensión de las tres aleaciones base hierro.

4.3.3.1 Módulo de Young.

El módulo de rigidez o de Young, se muestra a continuación en la Tabla 4.8, en la cual se pueden observar que la aleación con un contenido de 14% de níquel fue el mejor resultado, disminuyendo con la aleación con un contenido de 12% y finalmente disminuyendo drásticamente con la última aleación es de un contenido de 10% de níquel, confirmando que la aleación con un contenido del 10% es la aleación más frágil y la de un contenido del 14% la aleación más dúctil. En la Figura 4.22 se puede observar la gráfica resultante del módulo de rigidez.

Tabla 4.8. Valores obtenidos para el módulo de rigidez GPa.

Muestra	Módulo de Young GPa.	Desviación estándar
Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇	16.0885	25.31
Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇	48.4357143	58.47
Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇	368.206	570.50

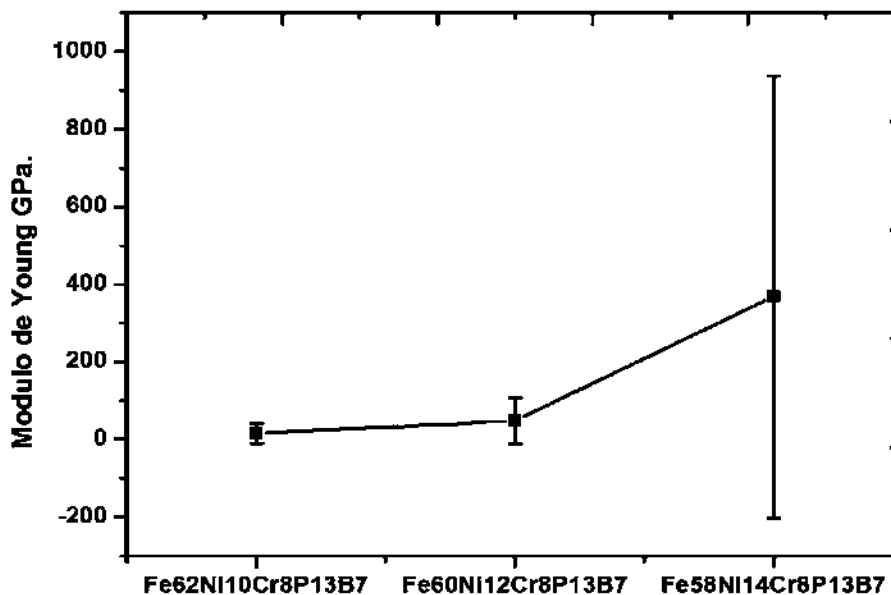


Figura 4.22. Gráfica del módulo de Young GPa.

Cabe mencionar, que los valores obtenidos en las tres aleaciones de las cintas amorfas con valores muy diferentes, se debe a los defectos que se encuentran en la superficie de las cintas y la fragilidad de las cintas, sin embargo, el valor obtenido en la cinta con 14% de níquel es debido a que es la cinta con mayor ductilidad que las últimas dos aleaciones.

Las muestras, después de las pruebas a tensión se al microscopio electrónico de barrido y los resultados mostraron que, para la aleación con contenido del 10% de Ni se comportó de manera muy frágil tal y como se esperaba, con la aleación con 12% de Ni la aleación se comportó más dúctil, sin embargo, la aleación con un contenido del 14% de Ni fue la que mejor comportamiento mostró debido a que fue la aleación con mayor ductilidad y mayor resistencia a la tensión obtuvo. A continuación, se muestran en las fractografías más representativas de las tres aleaciones vítreas base Fe.

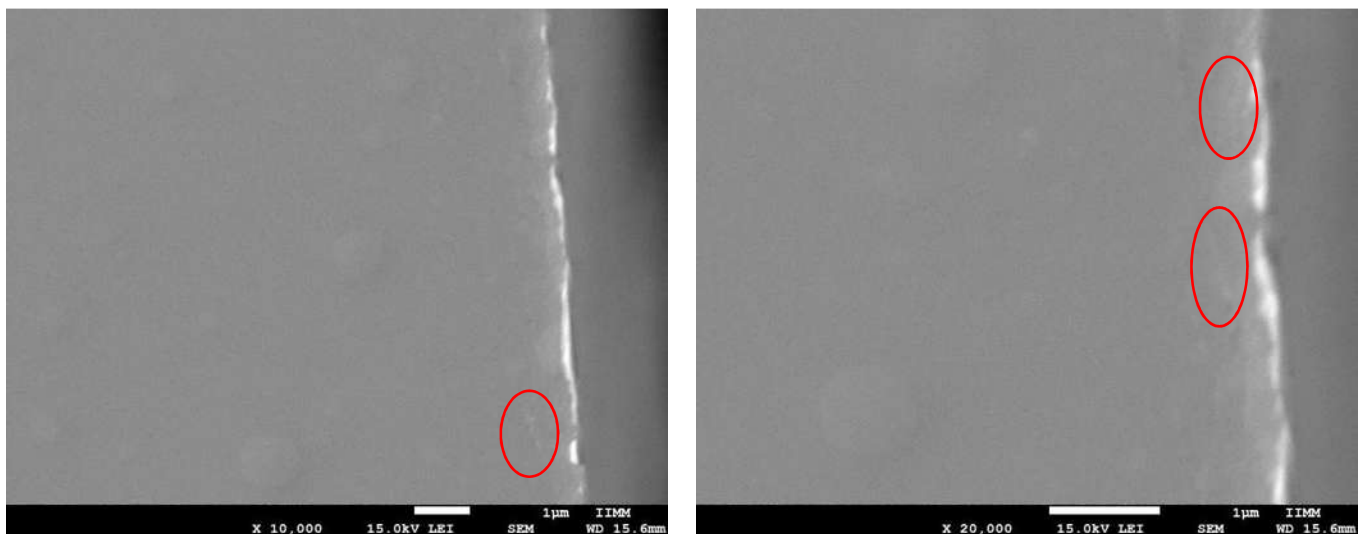


Figura 4.23. Fractografía de la cinta con un contenido de Ni del 10%.

Como se puede observar en las fractografías de la Figura 4.23 la aleación con un contenido del 10%, no muestran bandas de corte muy marcadas, esto es debido al comportamiento frágil que tuvo la cinta. La cinta amorfa al momento de realizar las pruebas de tensión fracturaba al instante, provocando que la muestra no tuviera ductilidad y por lo tanto las bandas de corte tuvieran un comportamiento frágil.

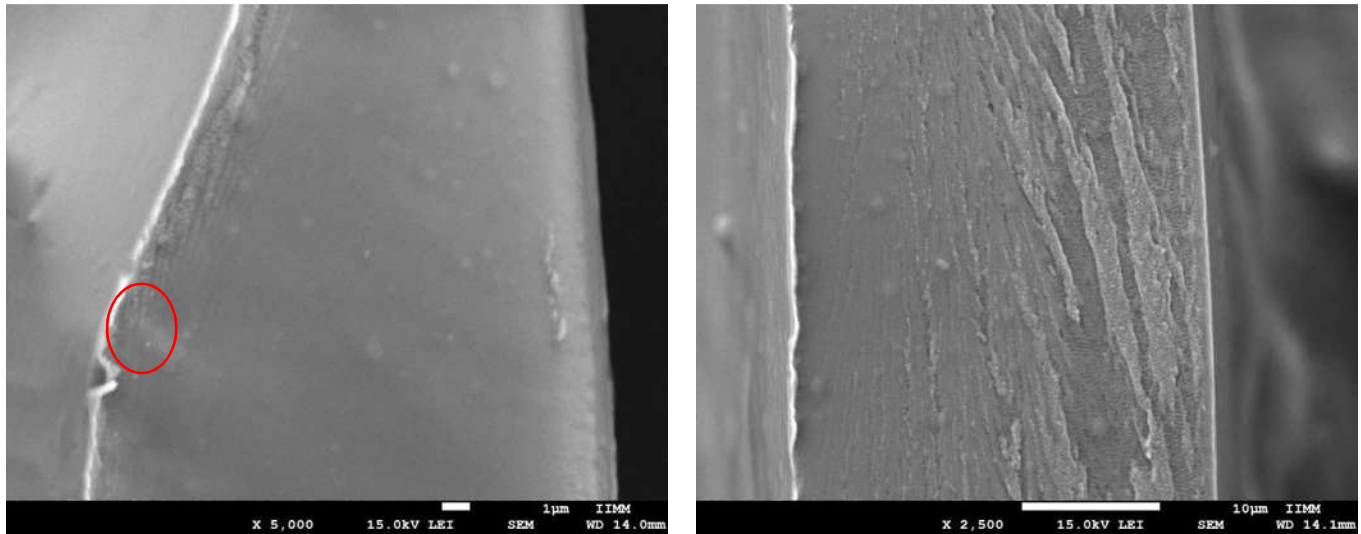


Figura 4.24. Fractografía de la cinta con un contenido de Ni del 12%.

Como se puede observar en las fractografías de la Figura 4.24 la aleación con un contenido del 12%, muestran bandas de corte más marcadas, esto debido al comportamiento dúctil pero aun con un poco de fragilidad que tuvo la cinta. La cinta al momento de realizar las pruebas de tensión soportaba más la carga, provocando que no hubiera una fractura al instante y por lo tanto las bandas de corte tuvieron un comportamiento más dúctil.

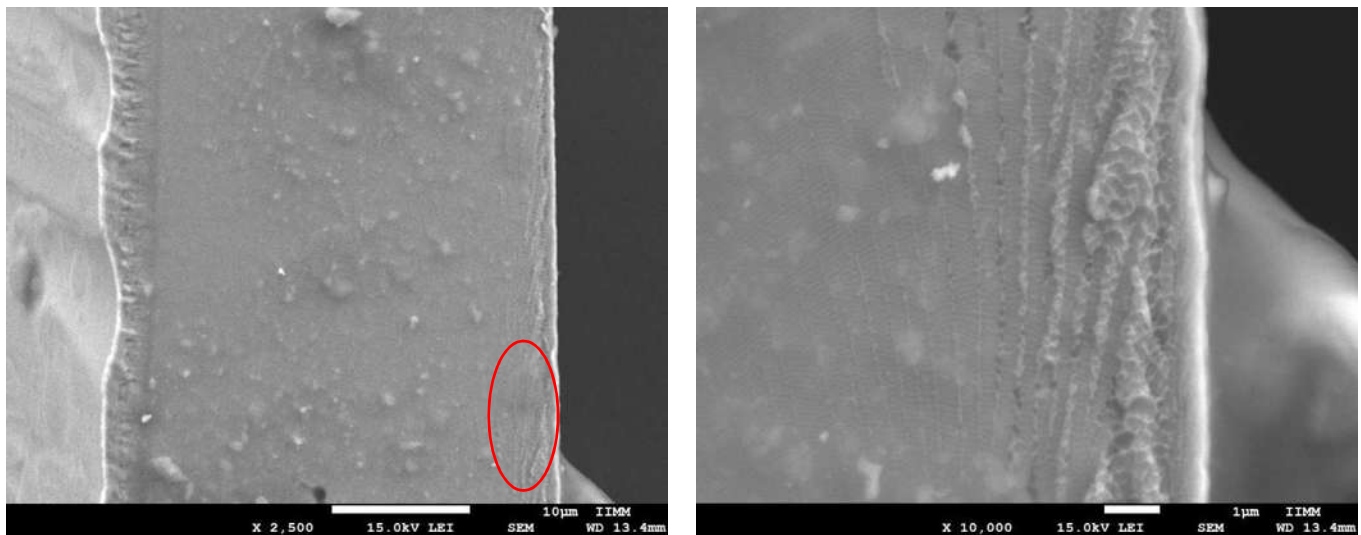


Figura 4.25. Fractografía de la cinta con un contenido de Ni del 14%.

Como se puede observar en las fractografías de la Figura 4.25 la aleación con un contenido del 14%, muestran bandas de corte más marcadas, esto debido al comportamiento dúctil pero aun con muy poca fragilidad que tuvo la cinta. La cinta al momento de realizar las pruebas de tensión soportaba más la carga que las aleaciones anteriores, provocando que no hubiera una fractura al instante y por lo tanto las bandas de corte tuvieron un comportamiento más mucho más dúctil.

El-shabasy y colaboradores [48], estudiaron el efecto que tiene el cambio en la composición en las cintas base hierro (Fe-Si-B) en sus propiedades mecánicas tales como tensión, ductilidad, tenacidad, microdureza y nanodureza. Fabricaron cintas amorfas con la siguiente composición; Fe₇₈Si₉B₁₃, Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, por medio del proceso CBMS obteniendo un espesor aproximadamente de 30 y 38 μm , respectivamente.

Observaron que las cintas de aleación Fe₇₈Si₉B₁₃ exhibieron valores de esfuerzo a la tensión de 1640 ± 35 MPa, mientras que las cintas de aleación, Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, lograron valores de esfuerzos a la tensión de 2000 ± 100 MPa. La falla de las muestras a tensión siempre estuvo dentro de la longitud del calibre, indicando buena reproducibilidad del material y técnica de ensayo. Estudiaron el comportamiento mecánico de dos diferentes cintas de vidrio metálicas base Fe en tensión. Demostraron que los cambios químicos afectan significativamente en la dureza, la resistencia a la tensión, la ductilidad y el comportamiento de flexión, tenacidad.

Liang colaboradores [49], estudiaron el efecto del contenido de Fe en las propiedades magnéticas y la ductilidad de cintas amorfas de aleación; Fe_{83-X}(Si₂B₁₁P₃C₁)_(1+X/17) (X=0, 3, 6, 9, 12) antes y después de un tratamiento de recocido. Y encontraron que todas las aleaciones tenían una alta capacidad formadora vítrea y buenas propiedades magnéticas suaves después de un tratamiento de recocido. También encontraron que la aleación un contenido alto de 80% de Fe exhibió muy buena ductilidad antes y después del tratamiento de recocido. Llegaron a la conclusión de que las cintas con un contenido mayor de Fe de 80% exhibieron buena ductilidad antes y después del tratamiento de recocido. Las cintas con un contenido de 71% de Fe fueron frágiles incluso en condiciones de fabricación. Propusieron que es factible fabricar cintas de aleaciones amorfas con altas propiedades de ductilidad y altas propiedades magnéticas después de un tratamiento de recocido.

Lavvafi y colaboradores [50] estudiaron el comportamiento mecánico realizando pruebas de flexión, fatiga y tensión, a alambres, hojuelas y cintas de aleaciones amorfas $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ y aleaciones Al-Gd-Ni con un espesor de 50 a 55 μm por medio de CBMS. Las pruebas de tensión realizadas por Lavvafi y colaboradores las realizaron bajo la norma ASTM.E8M-99 que generalmente utilizan en este tipo de material. Los resultados que obtuvieron se muestran en la Tabla 4.9 observando que la aleación con mejores propiedades fue $\text{Al}_{85}\text{Gd}_6\text{Ni}_7\text{Fe}_2$ con un valor en resistencia a la tensión de 1160 MPa. Observaron que las muestras de las cintas amorfas todas exhiben una clásica fractura en la superficie con un patrón de venas, evidencia de un significativo descenso en la viscosidad que produce una fractura de cizalla catastrófica y baja plasticidad a la tensión global en estos materiales.

Tabla 4.9. Propiedades mecánicas de varias aleaciones a temperatura ambiente [50].

Muestra	E (GPa)	σ_Y (MPa)
$\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Ni}_7\text{Fe}_1$	82.2	1050
$\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Ni}_7\text{Co}_1$	82.4	1065
$\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Ni}_7\text{Fe}_2$	84.7	1160
$\text{Al}_{85}\text{Gd}_6\text{Ni}_7\text{Fe}_1\text{Co}_1$	84.5	1075
$\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Ni}_7$	81.6	970

Figuroa y colaboradores [32] estudiaron el efecto que tiene el contenido de B y Si en tres aleaciones base Fe serie 1; $\text{Fe}_{92-x}\text{Si}_8\text{B}_x$ ($10 \leq x \leq 18$) – serie 2; $\text{Fe}_{90-x}\text{Si}_{10}\text{B}_x$ ($10 \leq x \leq 18$), serie 3; $\text{Fe}_{82-x}\text{Si}_{10}\text{B}_x\text{Cr}_8$ ($12 \leq x \leq 20$). A estas cintas les realizaron ensayos de tensión y encontraron que las aleaciones con 8% de Si poseía un alto valor en su resistencia a la tensión que las aleaciones contenían un 10% de Silicio. Sin embargo, pudieron apreciar que la serie 2 tenía una máxima resistencia con 14% de contenido de B, disminuyendo drásticamente más allá de ese contenido de B. Por otra parte, observaron que la máxima resistencia de la serie 3 fue alcanzado con un contenido del 16% de B, con una tendencia a disminuir para altas concentraciones de B.

El σ_{TS} para la serie 1 mostraron un comportamiento incrementando linealmente dentro del rango de 2.87 – 3.30 GPa. Por otra parte, observaron que los valores de σ_{TS} para la serie 2 fueron altos en las primeras tres aleaciones con un valor de 2.97 GPa ($Fe_{76}Si_{10}B_{14}$) y disminuyo significativamente a 2.10 GPa ($Fe_{72}Si_{10}B_{18}$). Por medio del microscopio electrónico de barrido estudiaron las fracturas obtenidas en los ensayos de tensión y encontraron y dos tipos fracturas; una fractura dúctil correspondiente a la aleación $Fe_{76}Si_{10}B_{16}$ y una fractura frágil correspondiente a la aleación $Fe_{62}Cr_{8}Si_{10}B_{20}$. Finalmente concluyeron que el esfuerzo a la fractura para la serie 1 aumenta gradualmente en función del contenido de B, mientras que el esfuerzo a la tensión σ_{TS} para la serie 2 y 3 alcanzan valores máximos a 14 y 16% de contenido de B, respectivamente.

En la Tabla 4.10 se muestran todos los resultados obtenidos de la caracterización mecánica del presente trabajo.

Tabla 4.10. Tabla de resultados obtenidos en la caracterización mecánica.

Aleación	H_v	σ_{TS} MPa	Módulo de Young GPa.	H (GPa).
Fe₆₂Ni₁₀Cr₈P₁₃B₇	850	388	16	10
Fe₆₀Ni₁₂Cr₈P₁₃B₇	845	606	48	7
Fe₅₈Ni₁₄Cr₈P₁₃B₇	844	818	368	9

Finalmente. Los resultados obtenidos en el presente trabajo, demuestra que las cintas amorfas base hierro con un contenido de 10%, 12% y 14% de níquel se observa que al contener un mayor porcentaje de níquel las propiedades estructurales y mecánicas son mejores que al disminuir el contenido de níquel.

4.4 Conclusiones.

- ✓ Las cintas amorfas base hierro muestran defectos debido que, en la colada, la cinta no hubo un buen contacto del metal líquido con la superficie del disco de cobre enfriante.
- ✓ Los análisis de difracción de rayos X muestran patrones de característicos de líquidos subenfriados, con lo cual se concluye que las cintas obtenidas presentan una estructura amorfa.
- ✓ Las gráficas obtenidas por el DSC revelan la temperatura exotérmica de cristalización de 458, 472 y 479°C, respectivamente. Esto puede servir de referencia para que en investigaciones futuras puedan ser usadas a temperaturas inferiores de éstas, sin sus propiedades puedan ser afectadas y se mantengan sus características de un material amorfo.
- ✓ Como se puede observar en los resultados obtenidos en las pruebas de microdureza, no hay un aumento o una disminución en la microdureza conforme el contenido de níquel aumenta, por lo tanto, se tomó la decisión de realizar pruebas de nanodureza.
- ✓ Los resultados obtenidos por los ensayos de tensión, indican que la aleación con mejor ductilidad, es la aleación con un contenido del 14% de Ni. Mientras que, la aleación con un contenido del 10% tiene un comportamiento menos dúctil, confirmando así, que al manipular las cintas con 10% de Ni tenga un comportamiento más frágil que las otras dos aleaciones. Por lo cual se puede concluir que al aumentar el contenido de níquel aumenta la ductilidad y su resistencia a la tensión en las cintas amorfas base hierro.
- ✓ Los valores arrojados por el ensayo de nanodureza, indican que la aleación con un contenido de Ni del 10% muestra mayor dureza, teniendo un comportamiento más frágil, en cambio, la aleación con un contenido del 14% de Ni muestra menor dureza, por ende, mayor ductilidad.

Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro.

- ✓ Utilizar una atmosfera de Helio en la cámara de fusión del equipo del proceso Chill Block Melt Spinning, para realizar comparación de las cintas resultantes debido a la densidad de los gases entre el disco de cobre y la superficie de la cinta.
- ✓ Aumentar la velocidad del sustrato y obtener menor espesores en las cintas resultantes para obtener mayor uniformidad en la cinta y no se forme algún cristal en la estructura amorfa.
- ✓ Disminuir el contenido de fosforo en las aleaciones, debido a que el fosforo puede actuar como como elemento fragilizador en la aleación.
- ✓ Realizar pruebas en el microscopio electrónico de transmisión para confirmar la presencia de algún cristal formado.
- ✓ Realizar pruebas mecánicas a la fatiga y obtener el factor de intensidad de esfuerzos.

Referencias.

1. Suryanarayana C, Inoue A (2011) Bulk Metallic Glasses. doi: 10.1201/9781420085976-1
2. Davis LA (1976) Fatigue of metallic glasses. J Mater Sci 11:711–717
3. Schuh CA, Hufnagel TC, Ramamurty U (2007) Mechanical behavior of amorphous alloys. Acta Mater 55:4067–4109
4. Marta L, Lavorato G, Berejnoi C, Bernal C, Moya J (2010) Vidrios Metálicos Masivos. 107–123
5. Mivsek katrca DJ (2006) Metallic glass. 19
6. Ortiz LAQ, Coronel JC, Durán JM (2004) Elaboración de cintas amorfas por solidificación rápida de una aleación. Rev la Fac Ing Fis Univ Ind Santander 3:51–60
7. Ashby MF, Greer AL (2006) Metallic glasses as structural materials. Scr Mater 54:321–326
8. Elkan S (2010) Vidrios metálicos y su aplicacion en la aeronáutica. Potencia 2:02–09
9. Téllez. MGA (2006) Union de acero inoxidable AISI 316L usando una cinta metalica amorfa (Ni76.5Fe4.2Cr13B2.8Si4.5). Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo
10. Dixmier J., Doi k. and GA (1965) “Physics of Noncrystalline Solids.” 67
11. Masumoto T, Maddin R (1975) Structural stability and mechanical properties of amorphous metals. Mater Sci Eng 19:1–24
12. Luborsky FE (ed) (1983) Amorphous Metallic Alloys. 1983
13. Martinez JAV (2000) Study of the fatigue behavior of some Fe-based metallic glass wires. The university of Sheffield.
14. Figueroa. IAV (2003) Producción y caracterización de cintas metálicas amorfas Fe92-XSi8BX, Fe90-XSi10BX y Fe82-XCr8Si10BX. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo
15. Perrière L, Béucia B, Ochín P, Champion Y (2013) Nickel improves glass-forming ability of mischmetal substituted yttrium in the Mg-Cu based alloys. J Non Cryst Solids 371–372:37–40
16. Huang QS, Lu BF, Kong LT, Li JF (2012) On the glass-forming ability of Ni-P binary alloys. Mater Res Bull 47:1973–1977
17. Search H, Journals C, Contact A, Iopscience M, Address IP (1988) Metallic glasses and sensing applications. 1129:
18. Liebermann HH (1980) The dependece of the geometry of glassy alloy ribbons on

- the Chill Block Melt Spinning process parameters. *Mater Sci Eng* 43:203–210
19. Pavuna D (1981) Production of metallic glass ribbons by the chill-block melt-spinning technique in stabilized laboratory conditions. *J Mater Sci* 16:2419–2433
 20. Liebermann HH (1984) Rapidly solidified alloys made by chill block melt-spinning processes. *J Cryst Growth* 70:497–506
 21. Huang SC, Fiedler HC (1981) Amorphous ribbon formation and the effects of casting velocity. *Mater Sci Eng* 51:39–46
 22. Gilman JJ (1975) Mechanical behavior of metallic glasses. *J Appl Phys* 46:1625–1633
 23. Huang CH, Huang JC, Li JB, Jang JSC (2013) Simulated body fluid electrochemical response of Zr-based metallic glasses with different degrees of crystallization. *Mater Sci Eng C* 33:4183–4187
 24. Greer AL (2009) Metallic glasses...on the threshold. *Mater Today* 12:14–22
 25. Calin M, Gebert A, Ghinea AC, Gostin PF, Abdi S, Mickel C, Eckert J (2013) Designing biocompatible Ti-based metallic glasses for implant applications. *Mater Sci Eng C* 33:875–883
 26. Chen T-H, Tsai C-K (2015) The Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Zr-Based Metallic Glass under Different Strain Rate Compressions. *Materials (Basel)* 8:1831–1840
 27. Udomphol T (2013) Fractography. 1–22
 28. Lewandowski JJ, Greer AL (2006) Temperature Rise at Shear Bands in Metallic Glasses. *Nat Mater* 5:15–18
 29. Liao W, Hu J, Zhang Y (2012) Micro forming and deformation behaviors of Zr50.5Cu 27.45Ni13.05Al9 amorphous wires. *Intermetallics* 20:82–86
 30. Fischer-Cripps AC (2011) Nanoindentation. *Profiles Drug Subst Excip Relat Methodol*. doi: 10.1016/B978-0-12-387667-6.00013-0
 31. Ramírez MÁC (2013) Dureza Vickers y Microdureza. 23
 32. Figueroa IA, Betancourt I, Lara G, Verduzco JA (2005) Effect of B, Si and Cr on the mechanical properties of Fe-based amorphous metallic ribbons. *J Non Cryst Solids* 351:3075–3080
 33. Seino R, Sato Y (2014) Observation of melt puddle behavior in planar flow casting in air. *J Alloys Compd* 586:4–6
 34. Liebermann HH, Luborsky FE (1981) Embrittlement of some metallic glasses by Sb, Se, and Te. *Acta Metall* 29:1413–1418

35. Soliman AA, Al-Heniti S, Al-Hajry A, Al-Assiri M, Al-Barakati G (2004) Crystallization kinetics of melt-spun Fe₈₃B₁₇ metallic glass. *Thermochim Acta* 413:57–62
36. Illeková E, Mat'ko I, Švec P, Švec P, Janičkovič D (2011) The crystallization behavior of amorphous Fe-Sn-B ribbons. *J Alloys Compd* 509:46–51
37. Torrijos MA, Garcés G, García-Barriocanal J, Pérez P, Adeva P (2006) Evolución de las propiedades mecánicas con la temperatura de cintas amorfas Mg₁₀Ni₁₀Y. *Rev Metal* 42:32–40
38. Moscoso-Londoño o., Rosales- Rivera A. P-GP (2007) Influencia del contenido de boro en la estabilidad térmica y magnética de aleaciones FeBSi. *Changes* 53:150–153
39. Liu Q, Liu H, Wang M, Zhang Y, Ma Z, Zhao Y, Yang W (2017) Effects of Ni substitution for Fe on magnetic properties of Fe_{80-x}Ni_xP₁₃C₇ (x = 0–30) glassy ribbons. *J Non Cryst Solids* 463:68–71
40. Zhang W, Miao H, Li Y, Chang C, Xie G, Jia X (2017) Glass-forming ability and thermoplastic formability of ferromagnetic (Fe, Co, Ni)₇₅P₁₀C₁₀B₅ metallic glasses. *J Alloys Compd* 707:57–62
41. Perez P, Garcés G, González S, Nitsche H, Sommer F, Adeva P (2007) Change in mechanical properties during crystallization of amorphous Mg₈₃Ni₉Y₈. *Mater Sci Eng A* 462:211–214
42. Blagojević VA, Minić DM, Žák T, Minić DM (2011) Influence of thermal treatment on structure and microhardness of Fe₇₅Ni₂Si₈B₁₃C₂ amorphous alloy. *Intermetallics* 19:1780–1785
43. Karaköse E, Karaaslan T, Keskin M, Uzun O (2008) Microstructural evolution and microhardness of a melt-spun Al-6Ni-2Cu-1Si (in wt.%) alloy. *J Mater Process Technol* 195:58–62
44. Lashgari HR, Cadogan JM, Chu D, Li S (2016) The effect of heat treatment and cyclic loading on nanoindentation behaviour of FeSiB amorphous alloy. *Mater Des* 92:919–931
45. Pesek L, Dobrzanski LA, Zubko P, Konieczny J (2006) Mechanical properties of metallic ribbons investigated by depth sensing indentation technique. *304*:645–647
46. Zhu D, Dong D, Ni C, Zhang D, Zhou Z, Wang H, Wei Z (2015) Effect of wheel speed on the microstructure and nanohardness of rapidly solidified Ti-48Al-2Cr alloy. *Mater Charact* 99:243–247
47. Lashgari HR, Chen Z, Liao XZ, Chu D, Ferry M, Li S (2015) Thermal stability, dynamic mechanical analysis and nanoindentation behavior of FeSiB(Cu) amorphous alloys. *Mater Sci Eng A* 626:480–499

48. El-Shabasy AB, Hassan HA, Lewandowski JJ (2012) Effects of composition changes on strength, bend ductility, toughness, and flex-bending fatigue of iron-based metallic glass ribbons. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 43:2697–2705
49. Liang X, He A, Wang A, Pang J, Wang C, Chang C, Qiu K, Wang X, Liu CT (2017) Fe content dependence of magnetic properties and bending ductility of FeSiBPC amorphous alloy ribbons. *J Alloys Compd* 694:1260–1264
50. Lavvafi H, Lewandowski JR, Lewandowski JJ (2014) Flex bending fatigue testing of wires, foils, and ribbons. *Mater Sci Eng A* 601:123–130