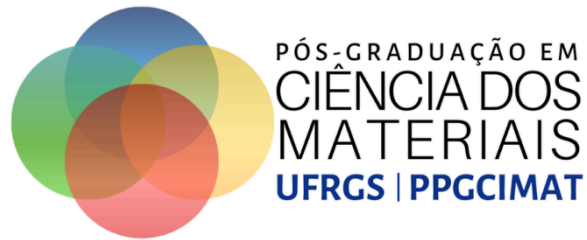
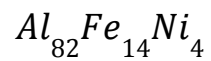


UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS



Efecto de la combinación de los procesos de aleación mecánica y alta presión para la fabricación de vidrios metálicos a partir de la aleación



Leidy Dayanna Mayorga Moreno

Disertación de Maestría

Porto Alegre, Julio de 2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Efecto de la combinación de los procesos de aleación mecánica y alta presión
para la fabricación de vidrios metálicos a partir de la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$**

Leidy Dayanna Mayorga Moreno

Disertación de maestría, realizada bajo la orientación del profesor Dr. Silvio Buchner y la coorientación del Dr. Fabricio Luiz Faita. Presentada en el Programa de Posgrado en Ciencia de los Materiales de la Universidad de Rio Grande do Sul, como parte del cumplimiento de los requisitos para la obtención del título de Máster en Ciencia de los Materiales.

Porto Alegre, Julio de 2025

AGRADECIMIENTOS

A la Coordinación de Perfeccionamiento de Personal de Nivel Superior (CAPES), al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq) y a la Fundación de Apoyo a la Investigación del Estado de Rio Grande do Sul (FAPERGS), por el apoyo financiero.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Silvio Buchner, mi orientador, por su apoyo incondicional durante todas las etapas de mi maestría, y al Dr. Fabricio Luiz Faita, mi coorientador, por las valiosas conversaciones que me ayudaron a definir los próximos pasos para culminar este proceso académico.

A los profesores Leonardo Resende, Alexandre da Cas Viega y Leliz Arenas por haber aceptado participar como jurados de mi defensa de maestría y por sus valiosos aportes y sugerencias para la culminación final del presente documento.

Quiero darle gracias en primer lugar a Dios por mostrarme el camino y haberme permitido viajar desde mi país de origen Colombia hasta Brasil, trayéndome con bien junto con mi hermosa familia. A mi esposo Duvan Fuquen por haberme apoyado en todo momento desde aquel día que recibimos la noticia de este gran viaje. A mi hijo Martín Alejandro: sé que siendo un niño tan pequeño te aventuraste a subirte a este barco junto con tus padres para conquistar mundos desconocidos. Sin embargo, aunque estos dos últimos años he estado ausente y has tenido que aprender a estar solito por largos períodos, tengo la plena convicción que estos sacrificios algún día valdrán la pena y tendrás una excelente calidad de vida. A mis padres y mi hermanita: aunque fue una decisión difícil separarme de ustedes y ahora vivir a miles de kilómetros de distancia, siempre estuvieron en mi mente y en mi corazón, dándome fuerzas para culminar esta etapa tan importante en mi vida. A mi suegra Leonor Sanabria por su apoyo incondicional, porque siempre estuvo dispuesta a que lográramos este sueño de estar en otro país y estuviéramos siempre unidos y felices. Finalmente, a mis colegas de laboratorio Rafael Abel, Leonardo Evaristo y demás integrantes del laboratorio LAPMA por estar siempre dispuestos a ayudarme y compartir su conocimiento para resolver mis dudas y lograr así culminar mi maestría.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

| | |
|---|--|
| $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$ | → Composición de la aleación (Aluminio 82 %, Hierro 14%, Níquel 4%); |
| BMG | → Bulk Metallic Glass (Vidrio metálico a granel); |
| MA | → Mechanical Alloying (Aleación mecánica); |
| CFA | → Capacidad de formar amorfo; |
| T_g | → Temperatura de transición vítrea; |
| T_x | → Temperatura de inicio de cristalización; |
| T_m | → Temperatura de inicio de fusión; |
| T_{rg} | → Temperatura de transición vítrea reducida; |
| RSP | → Rapid solidification process (Proceso de solidificación rápida); |
| DRX | → Difracción de rayos X; |
| VSM | → Magnetómetro de muestra vibratoria; |
| GFA | → Glass Forming Ability (Capacidad de formación de vidrio); |
| BPR | → Ball to Power Ratio (Relación Peso Bola - Relación Peso Polvo); |
| rpm | → Revoluciones por minuto; |
| PCA | → Process Control Agent (Agente controlador del proceso); |
| hBN | → Nitruro de Boro Hexagonal; |
| LAPMA | → Laboratorio de altas presiones y materiales avanzados; |
| MPa | → Megapascal; |
| GPa | → Gigapascal; |
| Kgf | → Kilogramo-fuerza; |

| | |
|---------------|--|
| μm | → Micrómetro; |
| Oe | → Oersted; |
| Hs | → Campo de saturación; |
| BDEC | → Bases de estructuras cristalinas; |
| ICSD | → Inorganic Crystal Structure Database (Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas); |
| P | → Presión; |
| T | → Temperatura; |
| K | → Grados Kelvin; |
| °C | → Grados Celsius; |
| HV | → Hardness Vickers (Dureza Vickers); |
| Ms | → Magnetización de saturación; |
| Mr | → Magnetización remanente; |
| Hc | → Campo Coercitivo; |
| Sq | → Relación de remanencia; |

RESUMEN

Los vidrios metálicos a granel (del inglés: *bulk materials glass* - BMG) son un tipo de material con una estructura interna sin un orden atómico (amorfo) como la de los vidrios tradicionales. Donde a través de los años, se ha hecho interesante su investigación debido a sus propiedades mejoradas en comparación con aquellos materiales con estructura cristalina. A su vez, estos materiales han tenido importantes aplicaciones, entre los que se destaca el ámbito deportivo y médico. En este proyecto de investigación, se buscó obtener e identificar los parámetros de obtención de los BMG a partir la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$, mediante los métodos de aleación mecánica y la aplicación de alta presión y temperatura. Este estudio se divide en tres etapas, inicialmente se mezclan los polvos de los elementos en estado puro con las proporciones estequiométricas correctas para iniciar la primera etapa que corresponde a los procedimientos de aleación mecánica, para ello se emplearon 3 tipos diferentes de molino con el propósito de identificar la eficiencia que presenta cada uno frente posibilidad de formación a una muestra amorfa. En la segunda etapa se partió de la muestra inicial, precursores sólo mezclados, y se realizaron procedimientos usando una presión de 7,7 GPa con temperaturas que se encuentran en el rango de $\sim 25^\circ$ hasta 2000°C , teniendo como objetivo observar cómo se comportaba este tipo de aleación cuando es sometido en condiciones extremas. En la tercera etapa se hace una combinación de los procedimientos de aleación mecánica y alta presión y temperatura usando como muestras de partida aquellas que fueron molidas hasta 60h y 80h. Para la caracterización se emplearon técnicas de DRX, microdureza y magnetización de muestras vibratorias (VSM). La muestra que presentó los mejores resultados fue aquella obtenida a partir del polvo molido durante 80 h y posteriormente sometida a una presión de 7,7 GPa a $\sim 25^\circ\text{C}$. A partir de estos resultados, se puede concluir que la combinación de aleación mecánica y procesamiento bajo alta presión representa una estrategia viable para promover la amorfización de la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$, mostrando potencial para la obtención de vidrios metálicos a granel base aluminio.

ABSTRACT

Bulk metallic glasses (BMGs) are a type of material characterized by an internal structure without long-range atomic order, known as an amorphous structure, similar to that observed in conventional glasses. Over the years, these materials have attracted considerable research interest due to their enhanced properties compared with crystalline materials. In addition, BMGs have shown relevant applications in different fields, particularly in the sports and medical sectors. In this research project, the objective was to obtain and identify the processing parameters for the formation of BMGs from the $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$ alloy, using mechanical alloying combined with high-pressure and high-temperature processing. The study was divided into three stages. In the first stage, powders of the pure elements were mixed according to the appropriate stoichiometric proportions and then subjected to mechanical alloying. For this purpose, three different types of mills were used in order to evaluate their efficiency in promoting the formation of an amorphous structure. In the second stage, the initial sample, composed of only mixed precursor powders, was subjected to high-pressure processing at 7,7 GPa and temperatures ranging from approximately 25 °C to 2000 °C. The aim of this stage was to evaluate the behavior of the alloy under extreme processing conditions. In the third stage, mechanical alloying was combined with high-pressure and high-temperature processing, using as starting materials the samples milled for 60 h and 80 h. The samples were characterized by X-ray diffraction, Vickers microhardness measurements, and vibrating sample magnetometry. The sample that presented the best results was obtained from the powder milled for 80 h and subsequently subjected to a pressure of 7,7 GPa at approximately 25 °C. Based on these results, it can be concluded that the combination of mechanical alloying and high-pressure processing represents a viable strategy to promote the amorphization of the $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$ alloy, showing potential for the development of aluminum-based bulk metallic glasses.

RESUMO

Os vidros metálicos maciços, do inglês bulk metallic glasses BMGs, são materiais caracterizados por uma estrutura interna sem ordem atômica de longo alcance, conhecida como estrutura amorfa, semelhante à observada nos vidros convencionais. Ao longo dos anos, esses materiais têm despertado grande interesse científico devido às suas propriedades aprimoradas quando comparados aos materiais com estrutura cristalina. Além disso, os BMGs apresentam importantes aplicações em diferentes áreas, com destaque para os setores esportivo e médico. Neste projeto de pesquisa, buscou-se obter e identificar os parâmetros de processamento para a formação de BMGs a partir da liga $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$, utilizando os métodos de moagem mecânica e processamento sob alta pressão e alta temperatura. O estudo foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, os pós dos elementos puros foram misturados de acordo com as proporções estequiométricas adequadas e, posteriormente, submetidos ao processo de moagem mecânica. Para isso, foram utilizados três tipos diferentes de moinho, com o objetivo de avaliar a eficiência de cada um na promoção da formação de uma estrutura amorfa. Na segunda etapa, partiu-se da amostra inicial, composta apenas pelos pós precursores misturados, a qual foi submetida a uma pressão de 7,7 GPa e a temperaturas no intervalo de aproximadamente 25 °C até 2000 °C. O objetivo dessa etapa foi avaliar o comportamento da liga quando submetida a condições extremas de processamento. Na terceira etapa, foi realizada a combinação dos processos de moagem mecânica e processamento sob alta pressão e alta temperatura, utilizando como materiais de partida as amostras moídas por 60 h e 80 h. Para a caracterização das amostras, foram empregadas as técnicas de difração de raios X, microdureza Vickers e magnetometria de amostra vibrante. A amostra que apresentou os melhores resultados foi aquela obtida a partir do pó moído durante 80 h e posteriormente submetida a uma pressão de 7,7 GPa a aproximadamente 25 °C. A partir desses resultados, pode-se concluir que a combinação de moagem mecânica e processamento sob alta pressão representa uma estratégia viável para promover a amorfização da liga $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$, demonstrando potencial para o desenvolvimento de vidros metálicos maciços à base de alumínio.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2 OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS | 11 |
| 3 EQUIPOS Y MÉTODOS | 12 |
| 3.1 Parámetros para la aleación mecánica | 14 |
| 3.2 Procesamiento en alta presión y temperatura | 18 |
| 3.3 Difracción de Rayos X | 20 |
| 3.4 Microdureza Vickers | 21 |
| 3.5 Magnetometría de muestras vibratoria (VSM) | 23 |
| 3.6 Diagrama de Flujo | 24 |
| 4 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES | 25 |
| 4.1 Proceso de aleación mecánica (Mechanical alloying) | 25 |
| 4.2 Procesamiento en alta presión y temperatura | 28 |
| 4.3 Difracción de rayos X | 31 |
| 4.4 Microdureza Vickers | 32 |
| 4.5 Ensayo de magnetización | 33 |
| 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES | 35 |
| 5.1 Aleación Mecánica | 36 |
| 5.2 Alta presión y temperatura | 47 |
| 5.3 <i>Aleación mecánica combinada con alta presión y temperatura</i> | 57 |
| 5.4 <i>Microdureza Vickers</i> | 59 |
| 5.5 <i>Ensayo de magnetización</i> | 65 |
| 6 CONSIDERACIONES FINALES Y CONCLUSIONES | 68 |
| 7 REFERENCIAS | 70 |

1 INTRODUCCIÓN

Los vidrios metálicos a granel (del inglés, *Bulk Metallic Glasses* - BMG) definen una nueva clase de materiales sólidos no cristalinos, incluidos los metales amorfos. A su vez, las aleaciones BMG se definen científicamente como aleaciones amorfas que presentan una temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es la propiedad del material donde podemos obtener la temperatura de transición de un estado rígido y vítreo a un estado más blando y gomoso, además, la T_g se puede medir mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA). Un ejemplo, es para las aleaciones de Al-Fe-Ni, donde la T_g oscila entre aproximadamente 250 °C y 400 °C¹, estos valores van a variar dependiendo de las proporciones específicas de los elementos, es por esto que a partir de la T_g se derivan sus extraordinarias propiedades, incluida una resistencia extrema a bajas temperaturas y una alta flexibilidad a altas temperaturas², a su vez, presentan propiedades eléctricas y magnéticas ventajosas para ciertas aplicaciones, elevada resistencia mecánica y resistencia a la corrosión³.

Las aleaciones metálicas amorfas (es decir, vidrios metálicos) son comparativamente nuevas en el grupo de materiales amorfos. La formación del primer vidrio metálico de $Au_{75}Si_{25}$ fue reportada por Duwez en Caltech, EE. UU., en 1960⁴. Desarrollaron técnicas de enfriamiento rápido para enfriar líquidos metálicos a velocidades muy altas de 10^5 – 10^6 K/s. Su trabajo demostró que el proceso de nucleación y crecimiento de la fase cristalina podría evitarse cinéticamente en algunas aleaciones fundidas para producir una configuración líquida congelada, es decir, vidrio metálico. Desde entonces las investigaciones sobre la formación, estructura y propiedades de los vidrios metálicos han atraído una atención cada vez mayor debido a su importancia científica fundamental y su potencial de aplicación en ingeniería^{5,6}.

La investigación sobre vidrios metálicos cobró mayor impulso a principios de los años 1970 y 1980, cuando se desarrollaron los procesos de fundición continua para la fabricación comercial de cintas, líneas y láminas de vidrio metálico. En ese período se produjo una explosión de investigación académica e industrial. Sin embargo, la alta

velocidad de enfriamiento limitó la geometría de las aleaciones amorfas a láminas y líneas delgadas, que es poco probable que encuentren aplicaciones amplias⁷.

Los BMG en aleaciones a base de Zr se prepararon por primera vez en la década de 1990 mediante la estabilización de líquido superenfriado. Desde entonces, se han llevado a cabo muchas investigaciones para el desarrollo de BMG. Al principio, las investigaciones se concentraron en sistemas basados en Zr, Ti, Hf, Ln, Mg, Ca, Pd y Pt debido a su combinación única de propiedades. Las aleaciones a base de Zr son atractivas debido a su buen GFA (*glass forming ability*), sus impresionantes propiedades mecánicas, como alta resistencia, alta resistencia a la fatiga, alta tenacidad a la fractura, alta deformación elástica y bajo módulo de Young^{8,9}. Esta aleación se ha sugerido como un material adecuado para la fabricación de palos de golf, piezas ópticas, motores de microengranajes y sensores de presión^{10,11}. Se espera que las aleaciones basadas en Zr puedan ampliar sus áreas de aplicación a las industrias de astronáutica, aeronáutica y energía nuclear¹².

Actualmente, después de más 40 años estos materiales tienen una gran importancia de estudio, un ejemplo corresponde a los BMG basados en Zr los cuales se consideran como materiales médicos muy prometedores debido a su alta resistencia que junto con la adición de Co han permitido tener mejoras en propiedades como la plasticidad a temperatura ambiente¹³.

Por otro lado, los vidrios metálicos a base de aluminio (Al-BMG) son posiblemente los más atractivos entre todos los vidrios metálicos, debido a su excepcional resistencia específica, excelente resistencia a la corrosión (mejor que las aleaciones de aluminio cristalino convencionales) y costo relativamente bajo¹⁴⁻¹⁷. Desafortunadamente, la capacidad de formación de vidrio (GFA) de las aleaciones ricas en Al es notoriamente baja¹⁸; el tamaño crítico para la formación de vidrio logrado hasta ahora es simplemente del orden de 1 mm, apenas alcanzando el límite de los vidrios metálicos a granel (BMG), a pesar de los incansables esfuerzos desde el descubrimiento de las cintas vítreas hiladas por fusión en 1988¹⁹⁻²³.

Es importante saber que el GFA que es la tendencia de un material a formar vidrio cuando se enfría, a su vez, se caracteriza por la velocidad de enfriamiento

mínima necesaria para que el vidrio se transforme²⁴, a su vez, para mejorar GFA de los sistemas basados en Al-Fe, es necesario seleccionar los metales elementales con entalpía de mezcla negativa entre pares atómicos de elementos, como Al-Fe-Y, Al-Fe-Ti y Al-Fe-Ni²⁵⁻²⁷. En los sistemas Al-Fe-Ni, las entalpías de mezcla entre los elementos binarios Al-Fe, Al-Ni y Fe-Ni son -11, -22 y -2 kJ/mol²⁵ respectivamente, que son favorables para el GFA.

Además del enfriamiento rápido, existen otras técnicas que son comúnmente empleadas para la producción de BMG los cuales son:

El proceso de solidificación rápida (RSP) es un proceso ampliamente utilizado en metalurgia para impartir las características deseadas a las aleaciones. La ciencia detrás de este proceso es crear gotas de metal fundido que se dejan enfriar sobre un disipador de calor. El metal fundido se atomiza a una presión que descompone el metal líquido en pequeñas gotas por el efecto de corte de medios presurizados como el gas. Estas gotas, que tienen una superficie mayor en comparación con su volumen, se enfrían rápidamente sobre el disipador de calor. En las herramientas RSP, los patrones de fabricación aditiva se utilizan como un molde maestro (Figura 1) sobre el cual se rocía metal líquido atomizado capa por capa²⁸.

Uno de los requisitos para lograr altas tasas de solidificación durante el RSP y, en consecuencia, los efectos metaestables en los materiales, es que el calor debe extraerse muy rápidamente de la masa fundida. El logro de tasas de solidificación del orden de 10^6 k/s solo es posible cuando una de las dimensiones de la muestra es delgada, generalmente del orden de aproximadamente 20-50 μ m.

Por lo tanto, los científicos de materiales han estado buscando materiales y/o procesos para producir vidrios metálicos en secciones más gruesas a tasas de solidificación más lentas, muy similar a lo que se hace comúnmente para los vidrios de silicato u óxido. Estos intentos tuvieron éxito a finales de la década de 1980 principalmente debido a los esfuerzos de los profesores Akihisa Inoue y Tsuyoshi Masumoto en la Universidad de Tohoku en Sendai, Japón. Produjeron varillas de 1,2 mm de diámetro de aleación $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ en una condición completamente vítrea

mediante enfriamiento con agua²⁹. Estos vidrios con grandes espesores de sección ahora se denominan vidrios metálicos a granel.

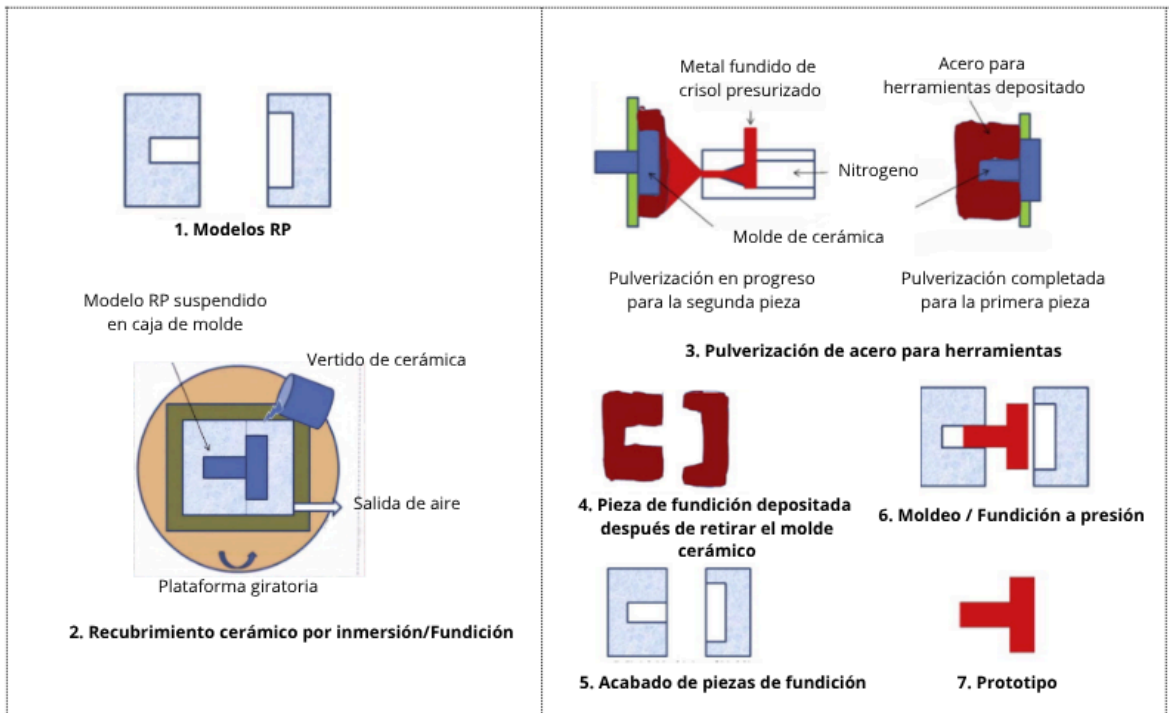


Figura 1. Herramientas rápidas indirectas.

Fuente: Adaptado de Procesamiento Integral de Materiales²⁸.

Más tarde, el profesor Bill Johnson de CalTech y su grupo también produjeron una serie de vidrios metálicos a granel basados en Zr con espesores en el rango de centímetros³⁰.

Cabe mencionar que este tipo de método no se será empleado en el presente trabajo, ya que se necesitan equipos especiales para el suministro continuo de nitrógeno líquido en la muestra, además de equipos de medición de temperatura que permitan calcular la velocidad de enfriamiento, también debe realizarse en atmósfera controlada para evitar que la muestra se oxide y se formen fases intermetálicos, por otro lado, se necesitan hacer moldes en cerámica especiales para fundición que soporten cambios bruscos de temperatura.

Aleación mecánica (MA) que es un método de procesamiento de polvo que fue desarrollado a mediados de la década de 1960 por John Benjamin en INCO

International³¹ para producir superaleaciones reforzadas con dispersión de óxido (ODS) a base de níquel para aplicaciones de turbinas de gas.

En este proceso, descrito como soldadura en frío repetida, fractura y resoldadura de partículas de polvo en un molino de bolas de alta energía, las partículas de polvo elemental mezcladas y el medio de molienda (generalmente bolas de acero inoxidable o carburo de tungsteno) se cargan dentro de un vial y se agitan a alta velocidad durante el tiempo deseado.

Las partículas de polvo blando de cada metal se trituran y se vuelven planas como panqueques. Debido a la fuerte deformación plástica experimentada por los polvos, se introducen defectos cristalinos como dislocaciones, límites de grano, vacantes y otros en las partículas de polvo como se muestra en la figura 2. Al mismo tiempo, también hay un pequeño aumento en la temperatura de las partículas de polvo.

Debido a los efectos combinados de reducción de las distancias de difusión (a causa del aumento en la superficie específica de las partículas que se produce al reducir su tamaño), el aumento de la difusividad (a causa de la presencia de una alta concentración de defectos cristalinos a causa de la deformación plástica, la fractura y las colisiones repetidas de las partículas durante el proceso) y el ligero aumento de la temperatura del polvo (debido a la conversión de la energía mecánica en energía térmica), la difusión se facilita y esto permite que las partículas elementales mezcladas se aleen entre sí a temperatura ambiente o casi ambiente.

También se ha demostrado que los polvos aleados mecánicamente muestran una variedad de cambios constitucionales y microestructurales, por lo tanto, utilizando esta técnica ha sido posible producir aleaciones de equilibrio a partir de polvos elementales mezclados a temperaturas significativamente más bajas que con métodos convencionales. Además, que es posible sintetizar una variedad de fases de no equilibrio, como soluciones sólidas sobresaturadas, fases intermedias metaestables, aleaciones cuasicristalinas, materiales nanoestructurados y vidrios metálicos^{32,33}.

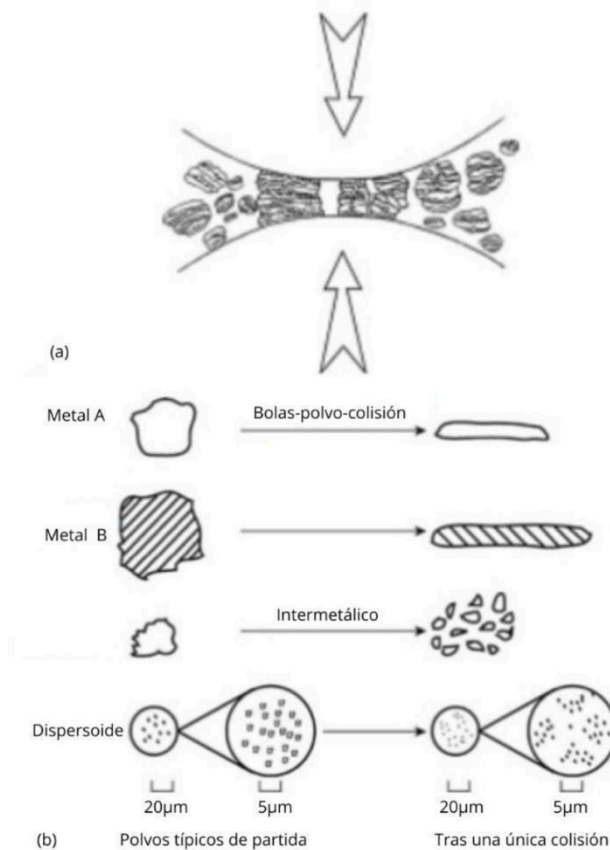


Figura 2. (a) colisión bola-pólvora-bola de la mezcla de polvo durante la MA y (b) características de deformación de los constituyentes representativos de los polvos de partida en la MA.

Fuente: Adaptado de Bulk Metallic Glasses⁷.

Además de conocer el concepto de MA, también es importante conocer algunas de las composiciones que son seleccionadas para la producción de un BMG mediante este método y la BPR (Relación Peso Bolas – Relación Peso Polvo) que usa cada una de ellas para lograr su amorfización, como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones seleccionadas de aleaciones de BMG producidas en estado vítreo por MA. Adaptado de Iron-based bulk metallic glasses.

Fuente: C. Suryanarayana and A. Inoue³⁴.

| Composición Aleación | Molino | BPR | Tiempo de Amorfización (h) |
|---|--------------------------------------|-------------|---------------------------------------|
| $Fe_{72}Al_5Ga_2C_6B_4P_{10}Si_1$ | Molino de bolas planetario AGO-2U | 10:1 o 20:1 | 8-12 |
| $Fe_{60}Co_8Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$ | Molino SPEX | 10:1 | 20 |
| $Fe_{42}Ge_{28}Zr_{10}B_{20}$ | Molino SPEX | 10:1 | 10 |
| $Fe_{42}Ge_{28}Zr_{10}C_{10}B_{20}$ | Molino SPEX | 10:1 | 8 |
| $Mg_{65}Cu_{20}Y_{10}Ag_{5+}ZrO_2$ | Molino planetario | ----- | ----- |
| $Nb_{50}Zr_{10}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ | Fritsch P5 | 14:1 | 200 |
| $Ta_{55}Zr_{10}Ni_{10}Al_{10}Cu_{15}$ | Molino de tambor | 25:1 | 300 |
| $Ti_{60}Al_{15}Cu_{10}W_{10}Ni_5$ | Molino de tambor | 30:1 | 200 |
| $V_{45}Zr_{20}Ni_{20}Cu_{10}Al_{2.5}Pd_{2.5}$ | Molino de tambor | 25:1 | 200 |
| $Zr_{52}Al_6Ni_6Cu_{14}W_{20}$ | Molino de tambor | 60:1 | 200 |

A su vez, la Tabla 2, muestra las composiciones más representativas para la formación de vidrios metálicos y los parámetros que cada una posee como lo es la capacidad para formar amorfo, es decir, la facilidad que tiene una aleación en estado líquido, de que al momento de ser enfriada forme una estructura atómica amorfa sin una apreciable formación de fases cristalinas. Entender y predecir la capacidad de formar amorfo (CFA) es la llave para el desarrollo de nuevos tipos de BMG, ya que uno de los mayores tropiezos para el uso de aleaciones no cristalinas es la baja CFA o la gran velocidad de enfriamiento requerida³⁵.

Tabla 2. La composición de los sistemas representativos de BMG, su temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de inicio de la cristalización (T_x) y el punto de fusión de inicio (T_m) y la capacidad de formación de vidrio representada por la reducción de la temperatura de transición vítrea (T_{rg}).

Fuente: Adaptado de *Bulk Metallic Glasses*⁷.

| BMG | T_g (K) | T_x (K) | T_m (K) | T_{rg} |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|
| Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀ | 454,2 | 477,7 | 725,8 | 0,63 |
| Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅ | 459,3 | 501,4 | 743,0 | 0,62 |
| Zr ₅₃ Ti ₅ Cu ₁₆ Ni ₂₀ Al ₁₆ | 697 | 793 | 1118 | 0,62 |
| Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉ | 662,3 | 720,7 | 1117,3 | 0,59 |
| Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀ | 590,0 | 671,0 | 877,3 | 0,67 |
| Pd _{81,5} Cu ₂ Si _{16,5} | 633,0 | 670,0 | 1008,8 | 0,63 |
| Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀ | 713,0 | 763,0 | 1110,0 | 0,64 |
| Cu ₅₄ Zr ₂₇ Ti ₉ Be ₁₉ | 720,0 | 762,0 | 1090,0 | 0,66 |

El valor de la CFA es posible conocerse apoyándose de medidas de caracterización como el DRX en donde se mide el porcentaje de fase amorfa vs porcentaje cristalino, esto va a permitir conocer el % de amorfización (CFA) que tiene la muestra. También como se muestra en la tabla 2, conociendo los valores de T_g , T_x y T_m es posible calcular la CFA, mediante la siguiente ecuación³⁶ :

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_m} \quad (1)$$

A su vez, dando énfasis a las aleaciones amorfas a base de Al es importante señalar que la mayoría de ellas tienen una alta resistencia a la tracción, hasta 1000 MPa, que es aproximadamente el doble que la de las aleaciones convencionales de aluminio de alta resistencia^{19,37,38}, además, las aleaciones de Al-Fe han atraído el interés tecnológico porque poseen una alta resistencia específica y una excelente resistencia a

la corrosión a temperaturas elevadas en entornos de sulfuración, oxidación y carburación^{39,40}.

Algo que es importante señalar es que las aleaciones de Al, requieren de un largo tiempo de molienda para alcanzar una estructura total o parcialmente amorfa mediante MA. Choi et al. tardaron 350 h en obtener un BMG $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4\text{La}_{10}$ mediante aleación mecánica utilizando un molino planetario de bolas de alta energía (AGO-2) con una BPR 20:1 a 300 rpm⁴¹. Sin embargo, hoy en día pocos trabajos investigan el efecto de la velocidad de molienda en la amorfización y la estabilidad térmica de aleaciones amorfas a base de Al.

Es por esto, que el artículo *“Al-Fe-Ni Metallic Glasses via Mechanical Alloying and Its Consolidations”*¹ resulta ser de gran interés ya que los autores emplean en su estudio una aleación con solo 3 elementos en su composición, mediante el uso de un molino planetario de bolas con una BPR 20:1; en donde comparan la respuesta de formación de la estructura amorfa usando dos tipos de velocidades de molienda: 250 rpm y 350 rpm durante un tiempo total de 60 h; esto permite observar una notable reducción en el número de horas de molienda necesarias para la formación de un vidrio metálico en comparación con lo citado por el autor Choi et al.⁴¹, demostrando que la aleación mecánica puede ser un proceso eficiente en la producción de este tipo de materiales.

Esta comparativa entre los diferentes parámetros de procesamiento, hace posible que se tenga una perspectiva general sobre la existencia de aquellos fenómenos o mecánicos que impulsan a los materiales a evolucionar a nuevos estados y de este modo obtener diferentes propiedades físicas, incluida su estructura; comprender estas alteraciones en condiciones extremas proporciona información sobre la naturaleza de las transformaciones de fase, transiciones cristalinas a amorfas, transiciones amorfas a amorfas, cambios químicos, aumento/disminución de la fusión, temperatura, etc. Por lo cual, los estudios de aplicación de alta presión se hacen realmente interesantes, ya que ayudan a comprender cómo evolucionan los aspectos micro y nanoestructurados, como el tamaño de los cristalitos, las dislocaciones, las vacancias de los materiales⁴².

Autores como R.J Xue et al.⁴³ realizaron ensayos usando muestras con tamaños entre 2-3 mm en una prensa Multi-Anvil aplicando presiones de 10 GPa y 17 GPa, a partir de los cuales demuestran que al aplicar alta presión, independientemente de la temperatura y el tiempo es posible fabricar BMG a base de Pd-Ni-Cu-P con una extraordinaria estabilidad cinética y térmica, también se mejora propiedades como la densidad y la dureza; en donde también destacan que la estabilidad de material puede reforzarse aumentando la presión.

Por otro lado, Ye Wang et al.⁴⁴ investiga el efecto que tiene la alta presión en la evolución de la microestructura en aleaciones de Al-Si-Fe-Mg, los cuales utilizaron una prensa cúbica de alta presión Multi-Anvil, empleando presiones de 1 GPa y 3 GPa por un tiempo de 60 min a temperaturas de 50 K y 100 K respectivamente, por encima de la temperatura de fusión, demostrando que con la variación de alta presión se obtienen diferentes transformaciones de fases intermetálicas asociadas a Si y Fe.

Con base a esta información, el presente trabajo está enfocado en primer lugar en la producción de un BMG $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ mediante el método de aleación mecánica (MA), ya que es un proceso sencillo, con parámetros que son posibles de controlar, además, tiene la ventaja de alear una amplia selección de composiciones como óxidos, carburos, cerámicos y polvos metálicos, siendo una ruta que tiene un costo de preparación bajo, permitiendo ahorro de material y la producción en masa⁴⁵.

En segundo lugar, se investigó la producción de este BMG mediante la aplicación de presión y temperatura. Y finalmente, en tercer lugar se investigó una nueva ruta con la combinación de los dos métodos anteriormente mencionados, lo cual permitió tener una comparativa entre 3 rutas diferentes de producción de BMG y a su vez evaluar las propiedades mecánicas, estructurales y magnéticas que adquiere el material al ser sometido bajo condiciones extremas.

2 OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS

Esta tesis tiene como objetivo general identificar cuáles son los parámetros para la obtención de un vidrio metálico a granel a partir de la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$, mediante el método de aleación mecánica junto con la aplicación de alta presión y temperatura, con el propósito de evaluar rutas alternativas de producción de BMG de alta densidad junto con sus propiedades mecánicas y estructurales, realizando una comparativa con las aleaciones convencionales de estructura cristalina. Esta aleación se seleccionó debido a que es interesante analizar la posible formación de un BMG usando solo 3 elementos, siendo a su vez, una aleación poco estudiada.

El presente trabajo tiene como objetivos específicos:

- Reconocer los parámetros adecuados que se deben emplear en los diferentes molinos para la obtención de polvos amorfs a partir de la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$.
- Identificar los rangos de presión y temperatura a emplear en la muestra para los procesos de compactación y sinterizado usando la prensa toroidal de 400 toneladas.
- Procesar la muestra de $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ en función de presión y temperatura para evaluar su comportamiento cuando se encuentra bajo condiciones extremas.
- Conocer las propiedades adquiridas en las muestras de $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ en diferentes condiciones, a través de su caracterización mediante los ensayos de difracción de rayos x, dureza y magnetismo
- Hacer una comparativa de las propiedades obtenidas de los BMG base $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ frente a las propiedades que ofrecen las aleaciones metálicas convencionales de estructura cristalina.
- Entender los mecanismos de formación de las posibles estructuras amorfas.

3 EQUIPOS Y MÉTODOS

Esta sección presentará los equipos y los métodos experimentales utilizados en los estudios de esta tesis. Para una mejor presentación y discusión, se presentan en subtemas, como se indica a continuación.

Molino Planetario de Bolas PM 100 el cual es un potente modelo de sobremesa con una única estación de molienda y un contrapeso de fácil uso que compensa masas de hasta 8 kg, este contrapeso se puede ajustar sobre un carril guía inclinado para compensar las diferentes alturas de los centros de gravedad de los recipientes de molienda de diferentes tamaños y evitar así oscilaciones no deseadas de la máquina como se muestra en la figura 3.

Este molino permite moler hasta 220 ml de material de muestra por lote. Las fuerzas centrífugas extremadamente altas de los molinos planetarios de bolas dan como resultado una energía de pulverización muy alta y, por tanto, tiempos de molienda cortos, a su vez permite realizar molienda húmeda que se utiliza para obtener tamaños de partículas inferiores a 5 μm , ya que las partículas pequeñas tienden a cargarse en sus superficies y aglomerarse, lo que dificulta una mayor molienda en modo seco. Al agregar un líquido o dispersante, las partículas se pueden mantener separadas.

Adicional a esto, el rendimiento y el resultado de la preparación de la muestra también están determinados por la elección del recipiente de molienda y su carga de bolas, los cuales se encuentran en 5 materiales: acero inoxidable endurecido, carburo de tungsteno, ágata, óxido de aluminio sinterizado, óxido de circonio; además, para obtener resultados de molienda óptimos, el tamaño del recipiente debe adaptarse a la cantidad de muestra a procesar⁴⁶.



Figura 3. Molino Planetario de Bolas PM 100.

Fuente: la autora.

Mixer/Mill 5100 también llamado molino agitador o molino de bolas de alta energía es un equipo pequeño que admite tamaños de muestra que oscilan entre 0,2 y 1.5 gramos. Ideal para moler y pulverizar muestras quebradizas, moler lodos y mezclar polvos. Algunas muestras típicas empleadas en este molino son rocas, minerales, arena, cemento, escoria, cerámica, soportes de catalizadores, vidrio, productos farmacéuticos, tejidos vegetales y animales, semillas⁴⁷. La construcción robusta de este equipo garantiza una larga vida útil para trabajos pesados. La carcasa de acero protege todo el mecanismo de sujeción y los viales y la tapa está equipada con un pestillo de bloqueo como se muestra en la figura 4.

Mixer/Mill Spex Sample Prep. Modelo 8000M es un molino de bolas de alta potencia con movimiento diagonal y capacidad de hasta 10 gramos. Por su alta potencia los molinos de la línea Mixer/Mill pueden macerar o agitar muestras más rígidas como: rocas, minerales, arena, cemento, escorias, cerámicas, soporte de catalizadores, vidrios y semillas. Posee una estructura mecánica ideal para una agitación intensa, promoviendo una rápida pulverización de la muestra. Este tipo de molino cuenta con una amplia selección de recipientes para molienda y mezcla disponibles, incluidos acero endurecido, acero inoxidable, carburo de tungsteno,

cerámica de alúmina, cerámica de zirconio, nitruro de silicio, ágata, poliestireno, metacrilato, poliestireno y policarbonato. En la figura 5, la carcasa de acero protege el mecanismo de abrazadera y la construcción robusta garantiza una larga vida útil en trabajos pesados⁴⁸.

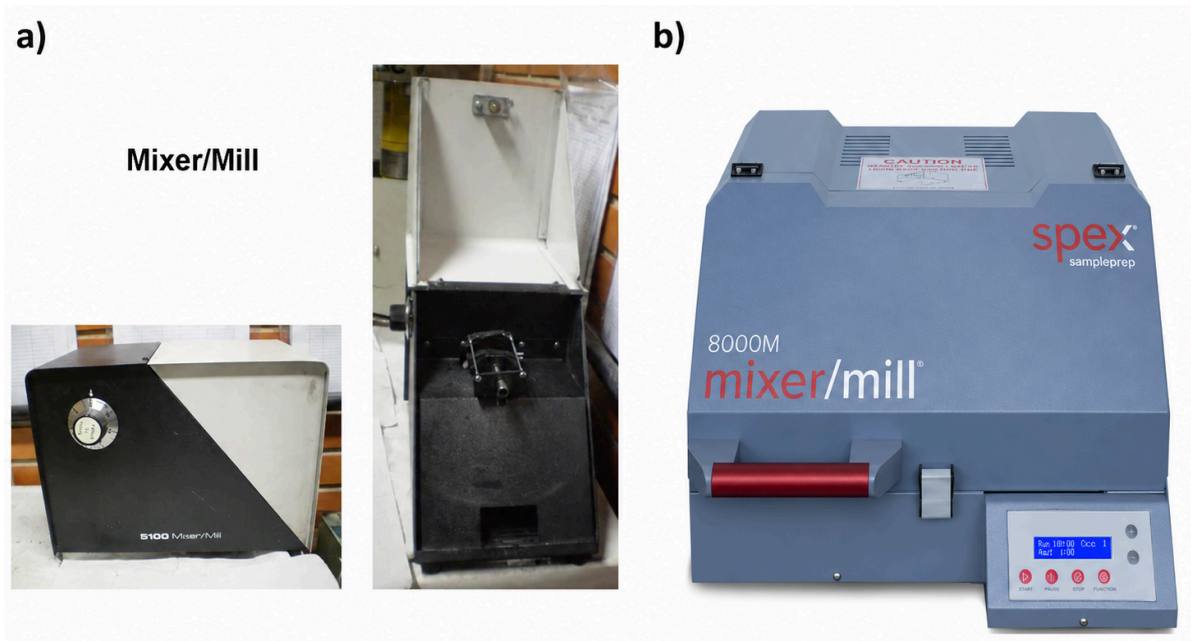


Figura 4. Equipos utilizados para el proceso de aleación mecánica: (a) Mixer/Mill 5100 y (b) Mixer/Mill SPEX SamplePrep, modelo 8000M.

Fuente: (a) la autora; (b) Astro 3448⁴⁸.

3.1 Parámetros para la aleación mecánica

La capacidad de un molino para aleación mecánica (MA) se define por la carga de polvos de aleación y de bolas de acero que se pueden manejar para que el proceso de aleación sea apropiado y se obtenga la cantidad de aleación que se requiere para una aplicación determinada.

Uno de los parámetros más importantes en el diseño de un molino para MA es la relación entre el peso de las bolas y el peso de los polvos (del inglés, *Ball to Powder Ratio* - BPR). Las referencias consultadas⁴⁹ indican que, para propósitos de investigación, esa relación puede estar entre 10:1 y 20:1, este rango es adecuado ya que permite que las partículas del polvo se fracturen gradualmente y obtener de este modo un menor tamaño de grano y así conseguir amorfizar la muestra de forma

homogénea, a su vez, el uso adecuado de la BPR evita un mayor aumento de la temperatura dentro del molino, lo que no sería recomendable ya que podrían formarse fases innecesarias como lo son compuestos intermetálicos.

Es importante destacar que la BPR tiene un efecto importante en el tiempo requerido para llegar a una fase determinada del polvo de aleación. Cuanto más alta es la BPR, más corto es el tiempo de molienda. Por ejemplo, se llegó a una fase amorfa en un molino Spex, después de 7 horas de molienda cuando la BPR era de 10:1; este tiempo se redujo a 2 horas con una BPR de 50:1, y bajó hasta 1 hora con una BPR de 100:1⁵⁰.

Así mismo, el número de bolas que deben ser usadas en la molienda se determina partiendo de la masa total de las mismas. Se estudian luego las dimensiones de éstas teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

El tamaño de las bolas influye directamente en la eficiencia de la molienda. En general, cuanto mayor sea el diámetro de una bola más energía tendrán los impactos causados durante el proceso y menos tiempo consumirá la molienda.

El tamaño final de las partículas aleadas mecánicamente depende del tamaño de las bolas usadas en la molienda: bolas pequeñas en un proceso que dure largo tiempo darán partículas de aleación pequeñas.

Si se usan bolas de diferente diámetro, aumenta la intensidad de molienda. Las bolas de distinto tamaño mejoran la eficiencia del proceso, reducen al mínimo el desgaste de las bolas y del recipiente de molienda y, por tanto, reducen la contaminación de la aleación con material desprendido de bolas y del recipiente (JARAMILLO et al., 2011, p. 93)⁴⁹.

Otro aspecto importante para tener en cuenta en el MA es la elección correcta de un agente controlador del proceso (del inglés, *Process Control Agent* - PCA) cuya función principal de este agente es reducir la tensión superficial de las partículas de los polvos elementales cuando éstos son muy dúctiles; de este modo se equilibran los ciclos de fractura y soldadura en frío de esas partículas, lo cual, es una condición muy importante para que ocurra la aleación mecánica.

En la Tabla 3, se encuentra una lista de los PCA frecuentemente utilizados para la aleación mecánica, con los respectivos porcentajes de su composición química. Conocer estos valores es importante, ya que durante el proceso de MA se corre el riesgo que exista algún tipo de reacción en la muestra con alguno de estos elementos y

dar como resultado la formación de otras fases compuestas inherentes a lo que se desea obtener en el presente trabajo.

En este estudio se espera que con el uso de PCA contribuya en la formación de un material amorfo inhibiendo la nucleación cristalina, favoreciendo la acumulación de desorden (dislocaciones, vacancias, etc.) y finalmente garantizando una composición homogénea.

Tabla 3. Diferentes PCA usados en la molienda mecánica y el porcentaje de sus tres principales componentes.

Fuente: Adaptado de Fundamentos y aspectos generales del aleamiento mecánico⁴⁹.

| Nombre | Fórmula química | Composición (%) | | |
|------------------|--|-----------------|----------------|----|
| | | H ₂ | O ₂ | C |
| Ácido esteárico | CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H | 13 | 11 | 76 |
| Heptano | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ | 16 | 0 | 84 |
| Acetato de etilo | CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ | 9 | 36 | 55 |
| Dodecano | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃ | 15 | 0 | 85 |
| Hexano | C ₆ H ₁₄ | 16 | 0 | 84 |
| Metanol | CH ₃ OH | 13 | 50 | 37 |
| Etanol | C ₂ H ₅ OH | 13 | 35 | 52 |

En cuanto a *la velocidad de molienda*, se suele pensar que, cuanto más rápido gire un molino, mayor será la energía que reciba el polvo de aleación. No obstante, el tipo de molino y su diseño imponen una velocidad máxima a la molienda.

En un molino de bolas convencional, por ejemplo, un aumento en la velocidad de rotación del eje incrementa la velocidad de las bolas hasta un valor crítico que, una vez sobrepasado, las desplaza hacia la parte superior del tazón, donde permanecen adheridas a las paredes internas sin ejercer ninguna fuerza de choque. Por consiguiente, la velocidad máxima de rotación del molino, en general, debe estar apenas por debajo de ese valor crítico; de este modo las bolas se moverán a una altura

inferior a la línea más alta del tazón y entregarán la máxima energía de colisión que necesita el proceso.

Otro parámetro importante para tener en cuenta en los procesos de la técnica MA es *la temperatura de molienda*, ya que, en el proceso de difusión, por ejemplo, la temperatura interviene en la evolución de las fases de la aleación, no importa que el producto final sea una solución en fase sólida, una solución intermetálica, una nanoestructura o una fase amorfa. Se espera, en general, que la temperatura de molienda tenga un efecto significativo en cualquier sistema de aleación⁴⁹.

Por último, *el tiempo de molienda* es otra variable (o parámetro) importante en la técnica de MA. Lo normal es que ese tiempo se alargue suficientemente hasta que la fractura y la soldadura en frío de las partículas del polvo lleguen a un estado de equilibrio.

El tiempo de molienda varía según el tipo del molino utilizado, la intensidad de molienda, la relación BPR y la temperatura de la molienda. Ese tiempo se determina para cada combinación de los parámetros mencionados y para el sistema particular de polvo que se va a alear. Por lo cual, el tiempo de molienda influye en aspectos como la capacidad de amorfización completa, además de asegurar homogeneidad en la mezcla y maximizar propiedades mecánicas en diversos sistemas, a su vez, optimizar este parámetro va a permitir minimizar la contaminación de la molienda y evitar la formación de fases no deseadas³².

De la misma manera, es importante conocer los mecanismos para obtener la amorfización de una aleación mediante el método de aleación mecánica, los cuales son:

En primer lugar, durante la molienda, las partículas se fracturan y se sueldan repetidamente, lo que promueve la difusión atómica forzada entre los elementos de la aleación, a su vez, para lograr una aleación amorfa, la mezcla debe ser lo suficientemente intensa para romper la estructura cristalina y evitar la formación de fases cristalinas.

En segundo lugar, la alta energía de molienda introduce una gran cantidad de dislocaciones, vacancias y bordes de grano, lo que aumenta la energía libre del

sistema, lo que permite que la estructura cristalina se vuelva termodinámicamente inestable y pueda transformarse a un estado amorfo (Figura 5).

En tercer lugar, para evitar que el material recupere su estructura cristalina debe mantenerse una alta tasa de deformación y una temperatura baja, ya que, si la molienda genera un calor excesivo, puede favorecer la difusividad ordenada y dar paso a la formación de fases intermetálicas⁵⁰.

Por esto es importante conocer la importancia de cada uno de los parámetros que intervienen en la aleación mecánica, con el fin, de hacer una adecuada selección de los rangos a trabajar en cada uno de ellos y a su vez, ser capaz de controlar dichos parámetros para así obtener como resultado un material amorfo estable.

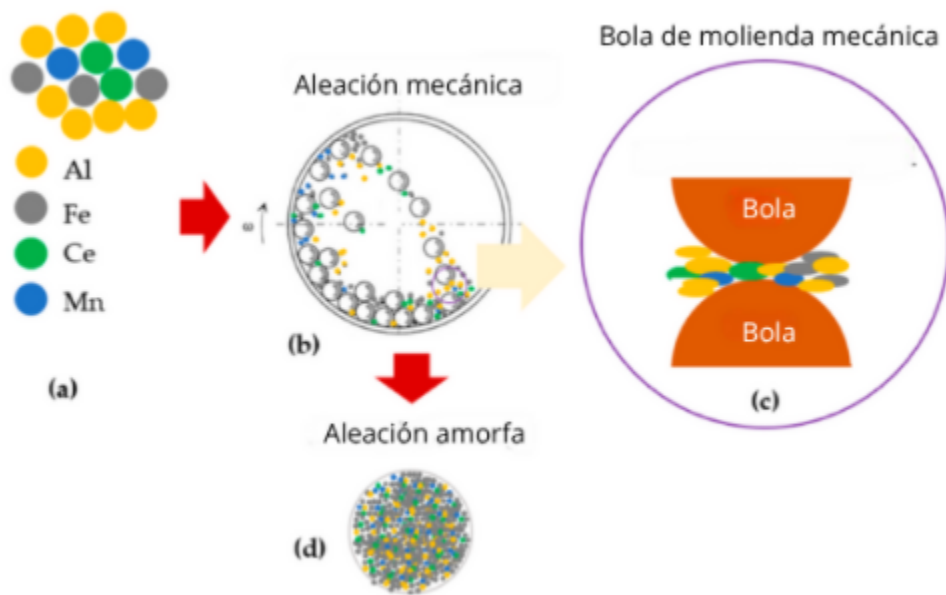


Figura 5. Diagrama esquemático de aleación mecánica: (a) polvos metálicos, (b) vista del vial de molienda de bolas, (c) proceso de aleación durante la molienda de bolas y (d) estado final de la aleación amorfa.

Fuente: Adaptado de la referencia⁵¹.

3.2 Procesamiento en alta presión y temperatura

Los procesamientos en función de la presión y la temperatura son dos variables termodinámicas importantes que pueden provocar varios cambios en la materia

condensada. El estudio de la materia en condiciones extremas ayuda a comprender los mecanismos que permiten la sinterización de nuevos materiales, es por esto que resulta interesante aplicar estas variables en la obtención de vidrios metálicos Al-Fe-Ni, debido a que a partir de las rutas convencionales se necesitan parámetros de control específicos como tasas de enfriamiento muy altas, a su vez, sin los equipos adecuados resulta difícil realizar este tipo de ensayos a escala de laboratorio.

Por lo cual, la aplicación de alta presión y temperatura resulta ser una ruta prometedora, ya que dichas tasas de enfriamiento podrían disminuir considerablemente debido a que la presión suprime la nucleación cristalina y la temperatura ayuda a controlar la movilidad atómica del material, lo que facilita la obtención de una microestructura amorfa.

Teniendo como ventaja que el laboratorio LAPMA cuenta con una prensa hidráulica de 400 Tonf (Figura 6) con un sistema de cámara toroidal, que proviene de los yunques de Bridgman^{52,53}.

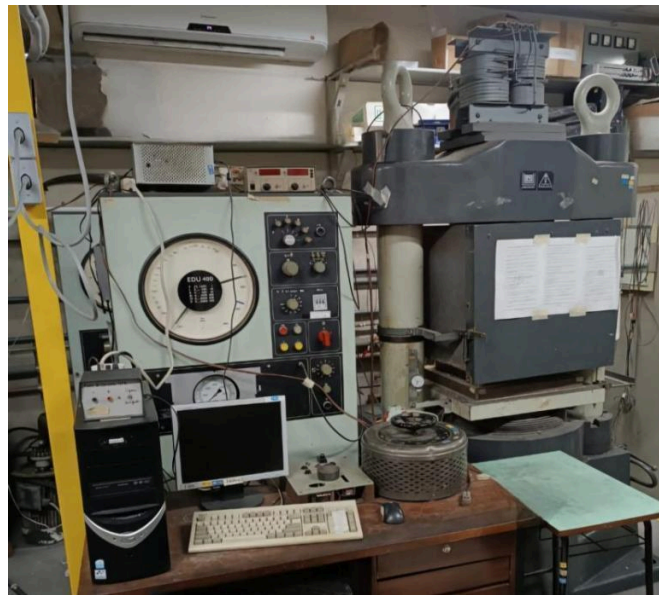


Figura 6. Prensa Hidráulica de 400 T.

Fuente: la autora.

La Figura 7a) muestra la celda de reacción utilizada en el procesamiento, compuesta por un cilindro y tapas de grafito, que actúan como un horno mediante el efecto Joule; tapas de pirofilita, que cumple la función de transmisores de presión para

la muestra; y un cilindro y tapas de h-BN, que mantienen la hidrostaticidad en la muestra durante el procesamiento. La celda de reacción se coloca en una junta, que actúa como sello mecánico, que luego se coloca entre las cámaras toroidales, como se ve en la Figura 7b⁵⁴.

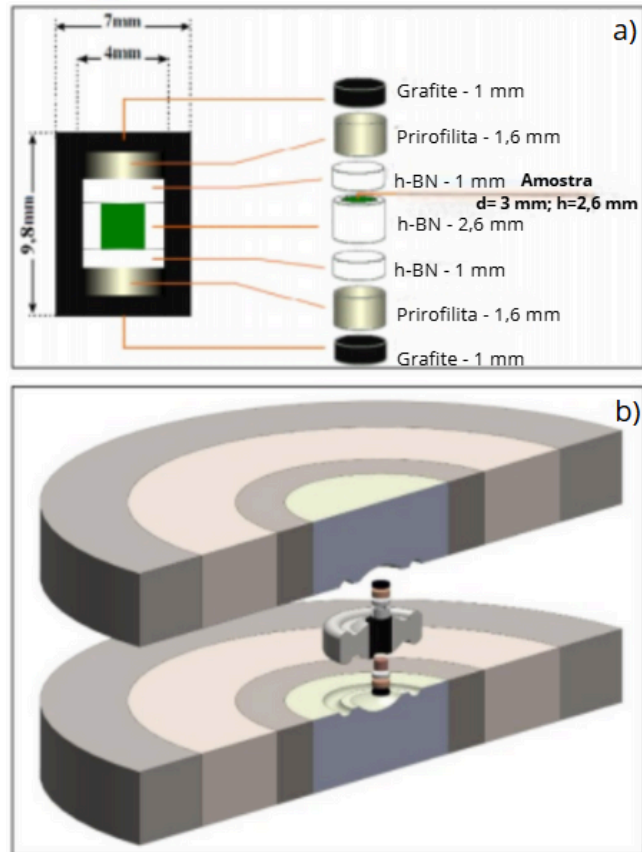


Figura 7. a) Celda de reacción para procedimientos de alta presión y temperatura; b) cámaras toroidales con configuración completa.

Fuente: Adaptado de la referència⁵⁵.

3.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica versátil y no destructiva que se utiliza para analizar propiedades físicas, como la composición de fases, la estructura cristalina y la orientación de muestras en polvo, sólidas y líquidas.

Muchos materiales se componen de pequeños cristalitas. La composición química y el tipo estructural de estos cristales se denominan como su “fase”. Los

materiales pueden ser mezclas monofásicas o multifásicas y pueden contener componentes cristalinos y no cristalinos.

En un difractómetro de rayos X, las diferentes fases cristalinas muestran diferentes patrones de difracción. La identificación de fases se puede realizar mediante la comparación de los patrones de difracción de rayos X obtenidos de muestras desconocidas con los patrones de las bases de datos de referencia⁵⁶.

Para el presente proyecto se utilizó un difractómetro Rigaku, operado con tubo de cobre, el cual emite radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. La difracción de rayos X permite analizar la estructura de los materiales mediante la interacción de los rayos X con los planos atómicos de la muestra. A partir de las señales obtenidas, es posible identificar fases cristalinas, observar la formación de estructuras amorfas y evaluar los cambios estructurales generados durante el procesamiento.

Las muestras correspondientes al proceso de aleación mecánica fueron analizadas en forma de polvo. En el caso de las muestras procesadas bajo alta presión y temperatura, se procuró realizar las mediciones en forma de monolito. No obstante, algunas muestras presentaron fragilización después del tratamiento, por lo que fue necesario macerarlas y analizarlas en forma de polvo. Los difractogramas fueron obtenidos en el intervalo de $2\theta = 10^\circ$ a 80° , en modo continuo, con una tasa de barrido de $1^\circ/\text{min}$ y utilizando geometría θ - θ .

3.4 Microdureza Vickers

La dureza Vickers se basa en la resistencia que ofrece el material a la penetración de una pirámide de diamante de base cuadrada y un ángulo entre caras de 136° , bajo una carga dada. El valor de dureza Vickers (HV) es el cociente entre la carga aplicada (F) y el área de impresión (A) dejada en el cuerpo ensayado. Por lo tanto, para calcular la dureza, se emplea la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 * F * \text{Sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

En el cual,

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3)$$

El equipo (Durómetro Shimadzu Tipo M) que realiza la prueba de Vickers no proporciona el valor del área de impresión de la pirámide, pero permite obtener, mediante un microscopio acoplado (Figura 8), las medidas de las diagonales (d_1 y d_2) formadas por los vértices opuestos de la base de la pirámide⁵⁷, así como se observa en la Figura 9. Cabe mencionar, que otra forma de obtener valores de dureza Vickers es consultar tablas elaboradas para determinadas cargas, basadas en la diagonal media.



Figura 8. Durómetro Shimadzu Micro Hardness Tipo M.

Fuente: la autora.

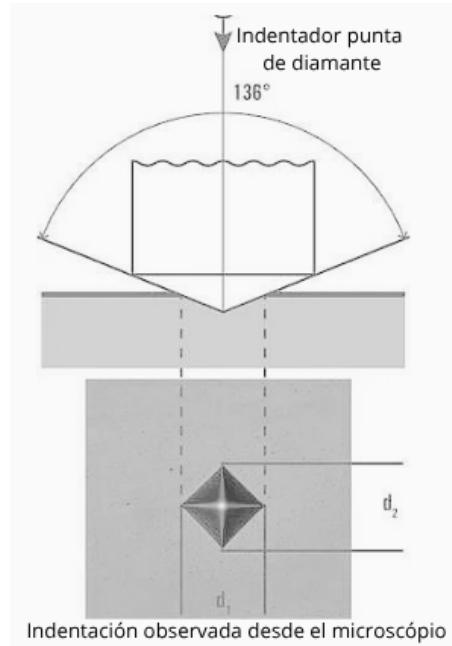


Figura 9. Procedimiento para determinar la dureza Vickers.

Fuente: Adaptada de la referencia⁵⁸.

3.5 Magnetometría de muestras vibratoria (VSM)

Para la realización de este ensayo se emplea un equipo llamado magnetómetro, el cual su funcionamiento consiste en que una fuente genera corriente eléctrica para las bobinas del electroimán que a su vez, genera un campo magnético en la región en donde se encuentra la muestra. La muestra se mantiene mecánicamente en vibración constante, es magnetizada y debido a su vibración se genera un flujo magnético variable en el tiempo y a su vez produce un campo inducido que es leído por el sensor.

De modo general, la dirección e intensidad de la corriente inducida están directamente relacionadas con la magnetización de la muestra (tipo e intensidad) y, por lo tanto, la señal eléctrica se convierte en función de la magnetización inducida.

El laboratorio de magnetismos (LAM) de la Universidad Federal do Rio grande do Sul cuenta con un Magnetómetro de muestra vibratoria (VSM) MicroSense EZ9 (Figura 10) el cual se realizan mediciones de histéresis magnética de películas delgadas, líquidos, polvos y muestras a granel. Este equipo tiene la capacidad de obtener curvas

de magnetización de materiales sometidos a campos magnéticos de hasta 2,2 T y temperaturas en el rango de 77-1000 K.

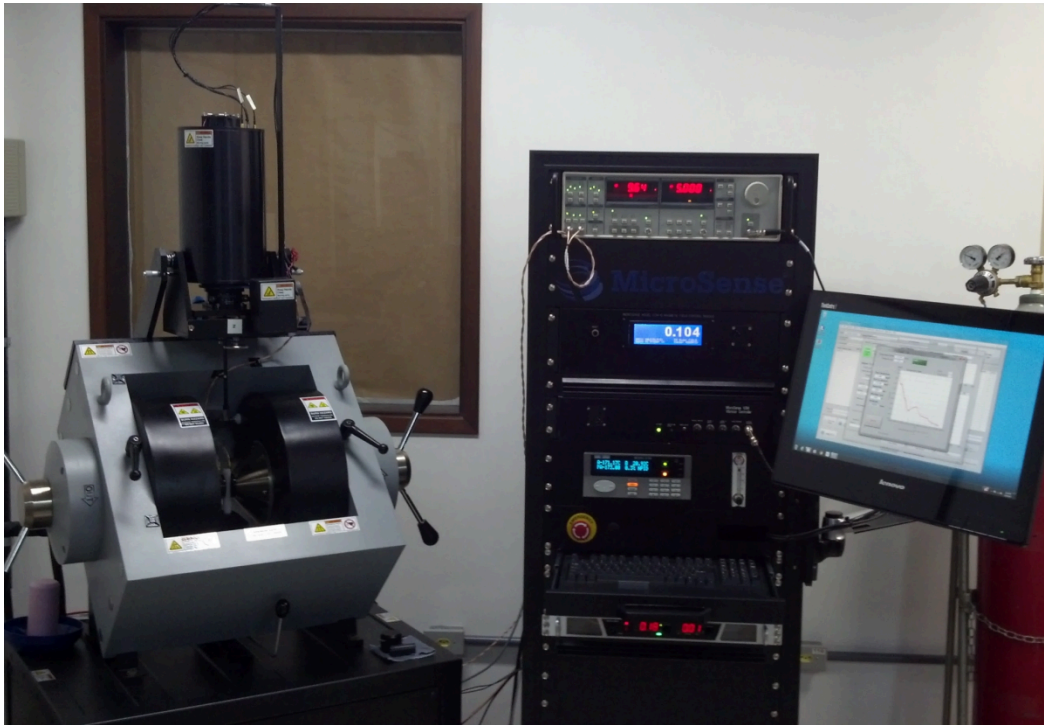


Figura 10. Magnetómetro de muestra vibratoria (VSM) MicroSense EZ9.
Fuente: LAM UFRGS⁶⁰.

3.6 Diagrama de Flujo

El presente diagrama de flujo (Figura 11) presenta el proceso experimental para la posible formación de un vidrio metálico a partir de la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$, mediante los procesos de aleación mecánica y aplicación de alta presión y temperatura, a su vez, se presentan los equipos empleados en cada proceso. Finalmente, se exponen los ensayos de caracterización que se le realizaron a las muestras con el propósito de evaluar las propiedades mecánicas adquiridas por el material.

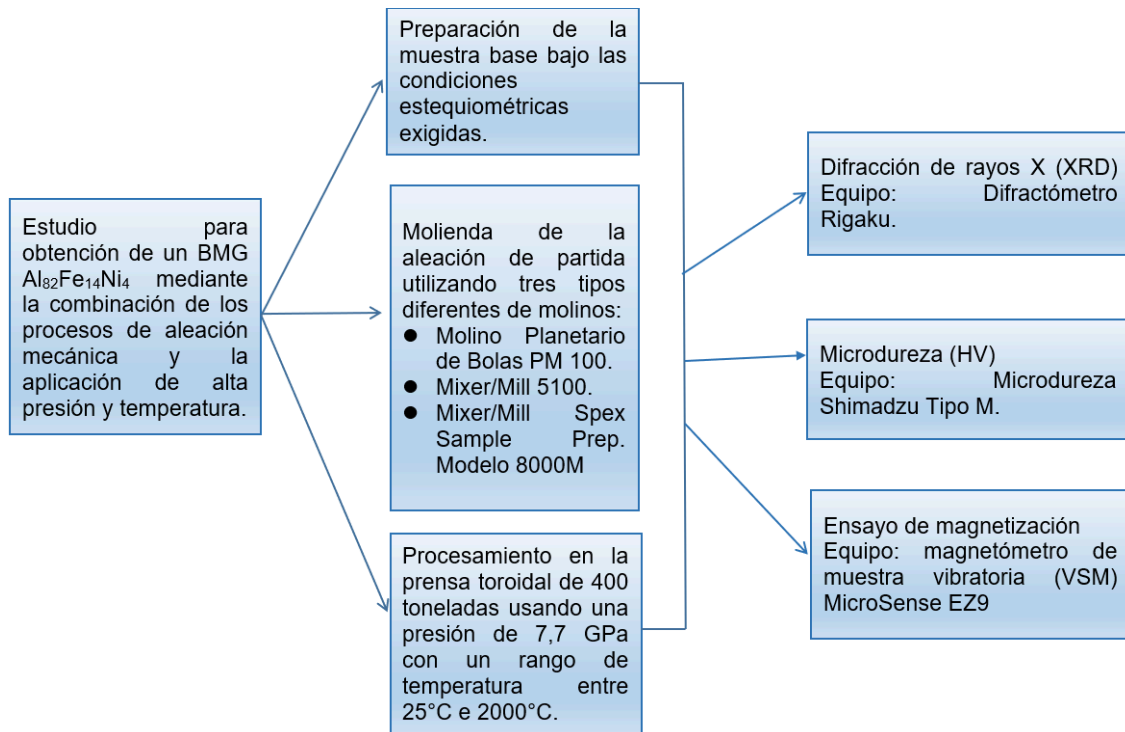


Figura 11. Diagrama de flujo de los experimentos, ensayos de caracterización y equipos utilizados en cada técnica.

Fuente: la autora.

4 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.1 Proceso de aleación mecánica (Mechanical alloying)

Con base a la información plasmada en la parte introductoria del presente proyecto se decide elegir un BMG base Al junto con la adición de dos elementos como los son Fe y Ni para la formación de una aleación metálica; lo cual será una investigación interesante debido a la escasa información literaria, resaltando que la probabilidad de formar un BMG con tan solo tres elementos es muy baja, ya que la mayoría de BMG están formados por 4 o más elementos como se observa en la Tabla 2.

Una vez definida la aleación metálica a trabajar se procede a seleccionar los parámetros más adecuados para el proceso de aleación mecánica, para ello se tiene en cuenta el artículo base “Al-Fe-Ni Metallic Glasses via Mechanical Alloying and Its Consolidation”¹, el cual habla sobre la composición del presente proyecto, en donde se molió la aleación en un molino planetario de bolas con una BPR 20:1, agregándole 50

ml de hexano como agente controlador de proceso para reducir los fenómenos de adherencia entre el polvo y las herramientas de molienda, a su vez, los autores Binh et al¹., emplearon velocidades de rotación de 250 y 350 rpm bajo atmósfera de argón.

A partir de la información anterior, se realiza la selección de los parámetros de molienda, teniendo en cuenta los alcances que tienen los dos equipos de molienda con los que cuenta el laboratorio LAPMA.

Por otro lado, se incluye en la investigación un tercer molino el cual pertenece a la Universidad de Santa Catarina (UFSC) en vista de que este equipo entrega más energía en el proceso de molienda.

Finalmente, el uso de diferentes tipos de molinos permitió comparar la eficiencia de la MA dependiendo el tipo de equipamiento, datos que son visibles en la Tabla 4.

Es importante mencionar, que el conjunto de materiales de molienda (polvo, esferas y el PCA) no ocupan el 100% de la capacidad en volumen que tiene el recipiente del molino, por lo tanto, se requiere llenar este espacio vacío con argón (este paso se realizó para todos los procesos de molienda), el cual, tiene como función crear una atmósfera inerte protegiendo el material de la oxidación y de posibles reacciones no deseadas.

Tabla 4. Parámetros para la aleación mecánica (MA)

Fuente: la autora

| Tipo de Molino | BPR | Velocidad (rpm) | Tiempo máximo (h) | Agente controlador del proceso (PCA) |
|---|------------|------------------------|--------------------------|---|
| Molino Planetario de Bolas PM100 | 20:1 | 400 | 60 | Hexano |
| | | 450 | 60 | |
| Mixer/Mill 5100 | 15:1 | 1500 | 10 | Hexano |
| Mixer/Mill Spex Sample Prep. Modelo 8000M | 10:1 | 1500 | 80 | Hexano |

Inicialmente, a partir del BPR y el respectivo cálculo estequiométrico se pesaron los polvos de cada elemento en las proporciones correctas para formar la composición de $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ para cada ensayo.

Para el molino planetario de bolas PM100, en el primer ensayo donde se usa una velocidad de 400 rpm se emplean bolas de diferente diámetro 1 de (19,90 mm) y 3 de (9,90 mm), esta selección se hizo a partir de la información suministrada en la sección 3.1.

Es importante recordar que el uso de bolas de distinto diámetro tiene el riesgo de intensificar la energía de fricción y energía de impacto, lo que elevaría bastante la temperatura del sistema. Por esta razón, se toman en cuenta algunos parámetros citados en el artículo base Binh et al.¹, uno de estos parámetros importantes es el uso de un agente controlador del proceso que para este caso serán 40 ml de Hexano.

Se debe tener en cuenta que el elemento que se encuentra en mayor proporción en este PCA es un compuesto a base de carbono (Tabla 4), por lo tanto, existe una posibilidad de formación de carburos durante el proceso de molienda⁴⁹.

Para el segundo ensayo donde se usa una velocidad de 450 rpm se deciden emplear 4 esferas del mismo diámetro (9,90 mm), con el propósito de evaluar, si el tamaño de estas influye notablemente en la transferencia de energía en el proceso de molienda.

El número total de horas de molienda fue de 60, tanto para el primer como en el segundo ensayo, tomando muestras para análisis de difracción de Rayos X (DRX) a las 10h y 60h para llevar un control del proceso.

Adicional a esto se decide programar el equipo para que cada 30 minutos se suspenda y se mantenga en reposo durante 5 minutos antes de reiniciar la molienda, con el propósito de no generar un excesivo aumento de la temperatura durante la MA.

Por otro lado, para el Mixer/Mill 5100 se usó una bola de diámetro (9,90 mm), usando como PCA 3 ml de hexano, a una velocidad de molienda de 1500 rpm durante 10 h, suspendiendo la operación cada hora durante 5 minutos para evitar un aumento de la temperatura.

Finalmente, con Mixer/Mill Spex - 8000M se emplearon 7 esferas con un único diámetro de 12,6 mm, usando 30 ml de hexano como PCA, realizando un número total de 80 h de molienda.

Para este proceso se tienen en cuenta los mismos tiempos de enfriamiento usados con el molino planetario de bolas, a su vez, se toman muestras del material transcurridos 20 h, 40h y 80h, para control del proceso y posterior análisis de difracción de rayos X.

Según la información recopilada en la Tabla 5, para este tipo de molino se usó una BPR inferior a la usada en el artículo base Binh et al.¹, debido a que la energía suministrada por el equipo permite reducir este parámetro como se menciona en el autor M. Krasnowski et al.⁶¹, el cual trabaja un sistema ternario de Al-Fe-Ti.

4.2 Procesamiento en alta presión y temperatura

Antes de iniciar los ensayos es necesario realizar una calibración de presión. Para ello se monta un calibrante mediante contactos de cobre, un material aislante (cartulina) y un metal calibrador (Bismuto, el cual tiene transiciones de fase a valores de presión bien definidos) que se introduce en la celda de reacción, como se puede observar en la Figura 12.

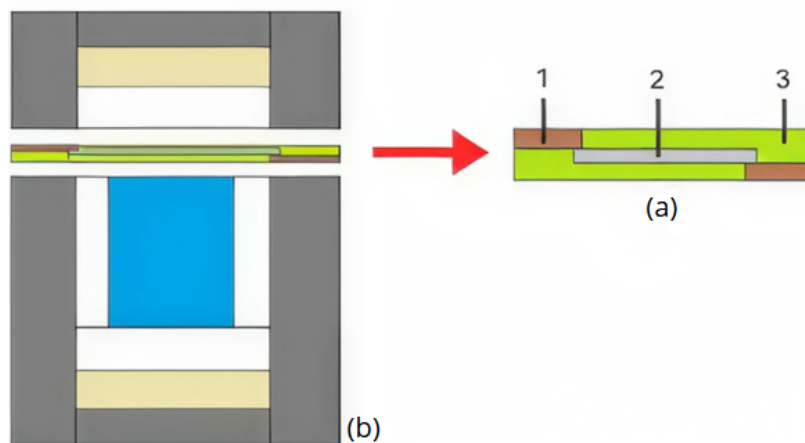


Figura 12. a) Montaje del calibrante de presión, donde: 1) contacto de cobre; 2) metal calibrante; 3) material aislante. b) posicionamiento del calibrante en la celda de reacción.

Fuente: Adaptado de Gisele de Lima Hippler⁶².

Este calibrante luego se conecta a un sistema de adquisición y una corriente eléctrica constante pasa a través de este circuito. Se aumenta la presión y se mide el voltaje eléctrico en todo momento, de manera que se pueden observar los valores de presión donde ocurre la transición de fase en el metal calibrador; esta transición de fase es posible ser visualizada debido a que la resistencia eléctrica tiene una mudanza abrupta, lo cual causa una variación de tensión como se ejemplifica en la Figura 13, finalmente, se anota el valor de presión de aceite en la prensa en ese momento, que será el valor utilizado para su posterior procesamiento.

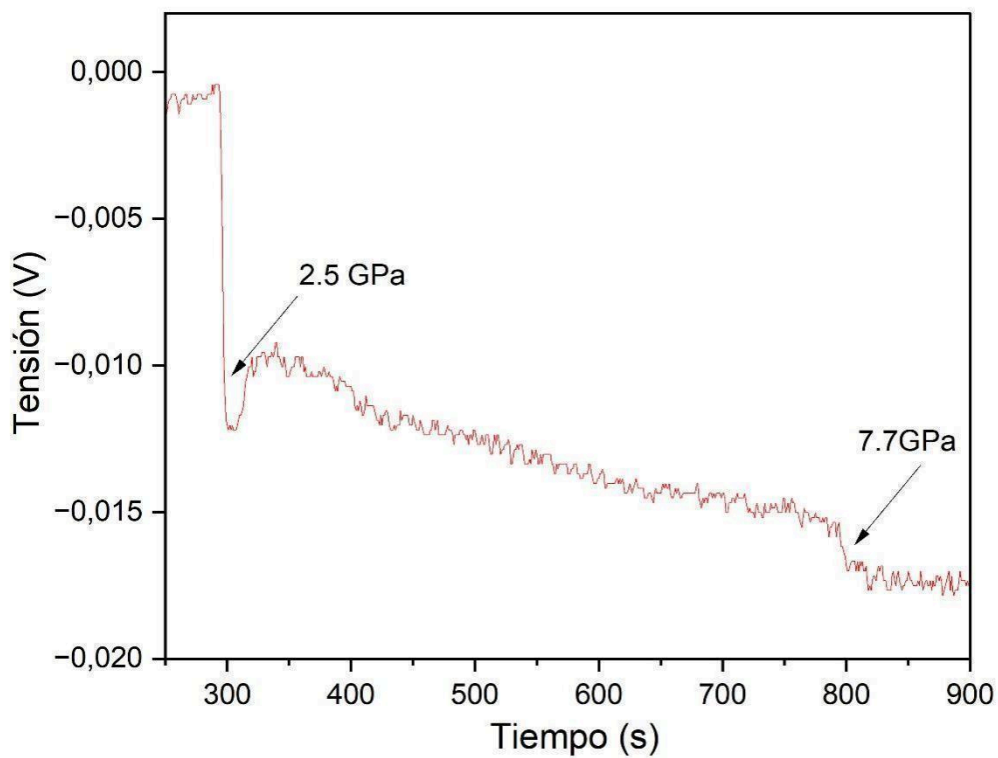


Figura 13. Voltaje en función del tiempo aplicado en la prensa de 400T usando calibrador de Bismuto.

Fuente: la autora.

Cabe señalar que la calibración debe realizarse para cada material y para cada lote de celdas de reacción que se produzca debido a las particularidades de cada muestra y al proceso de fabricación de las celdas. Para la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ en particular, después de realizar el proceso de calibración se obtuvo que la presión

máxima que resiste cuando alcanza una presión de 2,5 GPa es de 52,5 Kgf y a 7,7GPa es de 245 Kgf.

Por otro lado, se deben hacer preformas de 3 mm de diámetro x 2,6 mm de alto (medidas estandarizadas con base al material que compone la estructura de la celda de reacción como se visualiza en la (Figura 7), esto se realiza con ayuda de una prensa hidráulica de menor capacidad usando una presión de 317 MPa equivalente a 25 Kgf de óleo.

Una vez se tienen las preformas se procede a realizar los diversos ensayos en función de presión y temperatura, los cuales están clasificados en dos etapas:

La etapa 1 como se muestra en la Tabla 5 son aquellos ensayos que fueron realizados usando muestras del polvo inicial, es decir, sin ningún otro procedimiento previo.

Tabla 5. Ensayos en función de presión y temperatura en muestras sin MA.

Fuente: la autora

| Número de ensayo | Presión (GPa) | Temperatura (°C) | Tiempo (min) |
|------------------|---------------|------------------|--------------|
| 1 | 7,7 | 25 | 5 |
| 2 | 7,7 | 400 | 10 |
| 3 | 7,7 | 600 | 10 |
| 4 | 7,7 | 800 | 10 |
| 5 | 7,7 | 1000 | 10 |
| 6 | 7,7 | 1200 | 10 |
| 7 | 7,7 | 1400 | 3 |
| 8 | 7,7 | 1400 | 10 |
| 9 | 7,7 | 1600 | 3 |
| 10 | 7,7 | 1600 | 10 |
| 11 | 7,7 | 2000 | 5 |
| 12 | 7,7 | 2000 | 10 |

La segunda etapa al tener un previo conocimiento de los dos procesos 4.1 y 4.2, se decide incursionar en una nueva ruta de procesamiento la cual se decide llamar “Proceso combinado de aleación mecánica con aplicación de alta presión y temperatura”.

En esta nueva ruta como su nombre lo indica se combina la MA con la aplicación de presión y temperatura, con el propósito de evaluar si se potencializan o se disminuyen las posibilidades de formación de BMG.

En esta etapa se utiliza el material con máximo número de horas de molienda y se escogen los rangos de presión y temperatura con base a los resultados obtenidos en el numeral 5.2. A partir de esta información se obtiene la Tabla 6.

Tabla 6. Ensayos realizados con la combinación de MA y la aplicación de presión y temperatura.

Fuente: la autora

| Número de ensayo | Tipo de Molino | Tiempo de Molienda (h) | Presión (GPa) | Temperatura (°C) | Tiempo (min) |
|------------------|------------------|------------------------|---------------|------------------|--------------|
| 13 | Planetario PM100 | 60 | 7,7 | 25 | 10 |
| 14 | Spex 8000M | 80 | 7,7 | 25 | 10 |
| 15 | Spex 8000M | 80 | 7,7 | 800 | 10 |

4.3 Difracción de rayos X

En este trabajo de investigación se empleó difracción de rayos X, para confirmar la estructura amorfa de la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ e identificar las posibles fases cristalinas presentes después del proceso de MA y los procesamientos bajo condiciones extremas. Para la identificación de fases de los respectivos ensayos de DRX se usó el programa X’Pert HighScore, la cual usa la base de datos ICDD-PDF2 que recopilan información de las estructuras cristalinas a nivel mundial. Cabe mencionar que se realizaron medidas de DRX para todas las muestras mencionadas en las Tablas 4, 5 y 6, incluyendo un DRX de la muestra inicial.

4.4 Microdureza Vickers

Antes de realizar la toma de microdureza Vickers, es importante recordar que las muestras deben estar paralelas y pulidas, para ello se emplearon lijas de carburo de silicio (SiC) con granulometría hasta 1200, después, se realiza un pulimento con ayuda de un paño y pasta de diamante con una granulometría de 1 – 2 μm para obtener un acabado tipo espejo.

Este ensayo de caracterización se realizó para las muestras mencionadas en la Tabla 7, aplicando una carga de 200 gr con un tiempo de indentación de 15 segundos; para cada muestra se realizaron 10 indentaciones con el propósito de obtener el valor medio de dureza de cada una de ellas.

Se tiene como recomendación tomar cada impresión con un mínimo de distancia 3 veces la longitud de la diagonal de la indentación, con el fin de garantizar la precisión y validez en los resultados, debido a que cada indentación genera una zona plásticamente deformada alrededor de ella y si las indentaciones están demasiado cerca, la zona afectada puede superponerse con otra, alterando así la respuesta del material y dando una lectura incorrecta de los valores de dureza.

Para la medición de las diagonales de cada indentación se utilizó como equipo complementario un microscopio óptico de la marca Zeiss usando un lente de 50x.

Cabe mencionar que no fue posible realizar el ensayo de microdureza dureza en las 15 muestras mostradas en las Tablas 5 y 6, debido a que algunas de ellas después de los procesos en alta presión y temperatura y luego de ser extraídas de la celda de reacción resultaron quebradizas; otras en el proceso de preparación de la muestra (desbaste y pulido) se partían en 3 partes o más, lo que imposibilitaba su recuperación para la realización del ensayo.

Tabla 7. Ensayo de microdureza Vickers

Fuente: la autora

| Número de muestra | Nombre de la muestra |
|--------------------------|--|
| 1 | Muestra inicial a 7,7 GPa a 25°C por 5 minutos |
| 2 | Muestra inicial a 7,7 GPa a 600°C por 10 min |
| 3 | Muestra inicial a 7,7 GPa a 800°C por 10 min |
| 4 | Muestra inicial a 7,7 GPa a 1000°C por 10 min |
| 5 | Muestra inicial a 7,7 GPa a 1200°C por 10 min |
| 6 | Muestra molida 60 h y procesada a 7,7 GPa a 25°C por 10 min |
| 7 | Muestra molida 80 h y procesada a 7,7 GPa a 25°C por 10 min |
| 8 | Muestra molida 80 h y procesada a 7,7 GPa a 800°C por 10 min |

4.5 Ensayo de magnetización

El ensayo VSM se realizó para las muestras en polvo de las diferentes moliendas 20h, 40h, 60h y 80h, incluyendo la muestra inicial para tener el dato de las características del polvo de partida a temperatura ambiente. Se empleó un campo externo de ± 20000 Oersted (Oe), sin embargo, se tiene una diferencia en el paso de barradura de la siguiente forma:

- Desde -20000 a -5000 Oe con un paso de barradura de 500 Oe: Utilizar un paso grande reduce el tiempo de medición sin perder información relevante, ya que en este rango el material está saturado magnéticamente
- Desde -5000 a -1000 Oe con un paso de barradura de 300 Oe y 1000 a -400 con un paso de barradura de 100 Oe: Utilizar pasos intermedios permite adaptarse a cambios progresivos en la pendiente de la curva de magnetización, evitando saltos bruscos entre regiones de diferente resolución.
- Desde -400 a 400 con un step de barradura de -20 Oe: se utiliza el paso más pequeño porque en esta región se define el H_s y la magnetización remanente

(M_r), puntos claves para caracterizar materiales magnéticos, también ayuda a capturar detalles finos de la curva cerca de cero campo externo aplicado nulo ($H=0$), esencial para calcular H_c con precisión.

Esta variación en el paso de barradura se repite de manera idéntica en el lado positivo del campo asegurando que el ciclo completo se caracterice de forma consistente, facilitando el análisis de propiedades como la coercitividad simétrica. Cabe resaltar que al ser aplicada esta variación se permite optimizar la precisión y eficiencia en regiones críticas de la curva de histéresis, específicamente donde ocurren cambios magnéticos relevantes.

En la gráfica de magnetización (curva de histéresis), donde el eje X representa el campo magnético aplicado (H , en Oe) y el eje Y representa la magnetización (M , en emu/g), los parámetros se determinan así:

- Magnetización de saturación (M_s): Es el valor máximo de magnetización que puede alcanzar el material cuando se aplica un campo magnético suficientemente alto.
- Magnetización Remanente (M_r): Es la magnetización que queda en el material cuando el campo magnético externo se reduce a cero después de la saturación.
- Relación de Remanencia ($S_q = M_r/M_s$): Es la fracción de magnetismo máximo (M_s) que el material conserva cuando se elimina el campo magnético externo (es decir, M_r).
- Campo Coercitivo (H_c): La intensidad del campo magnético inverso necesario para eliminar la magnetización remanente (M_r); este valor permite clasificar que tan duro/resistente es el material para desimantarse.

Los valores de M_s , M_r y H_c pueden ser extraídos directo de la gráfica de magnetización (figura 14), donde M_s es el valor máximo donde la curva se estabiliza y se lee trazando una paralela directamente en el eje X, M_r es el punto donde la curva cruza el eje Y cuando el campo $H = 0$ y H_c es el punto donde la curva cruza el eje X referente al campo coercitivo ($M = 0$).

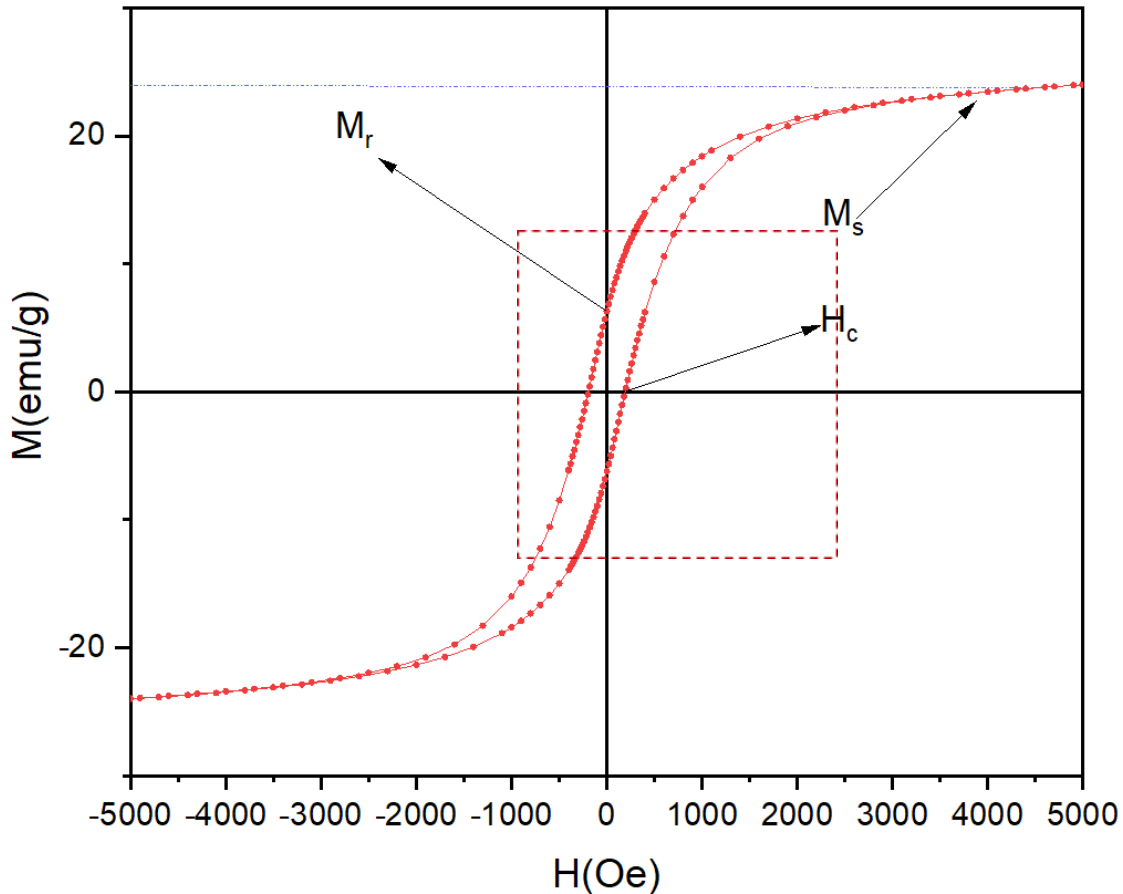


Figura 14. Ejemplo para extraer valores de M_s , M_r y H_c a partir de la gráfica de magnetización.

Fuente: la autora.

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados están basados en la caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X (DRX), microdureza Vickers y magnetización, ya que son técnicas que permiten identificar las fases presentes, la dureza del material y el grado de magnetización, respectivamente. Con lo cual, será posible corroborar si los parámetros empleados en el procedimiento experimental fueron los adecuados para dar cumplimiento al objetivo general del presente proyecto que es la investigación de la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ utilizando la combinación de la aleación mecánica y la aplicación de alta presión y temperatura para la formación de estructuras desordenadas.

5.1 Aleación Mecánica

En la figura 15, se realizó una molienda durante 10 h sin agente controlador del proceso (PCA), donde en comparación con la muestra inicial, se observa que continúa la presencia de los picos característicos de las fases Al, Fe, Ni.

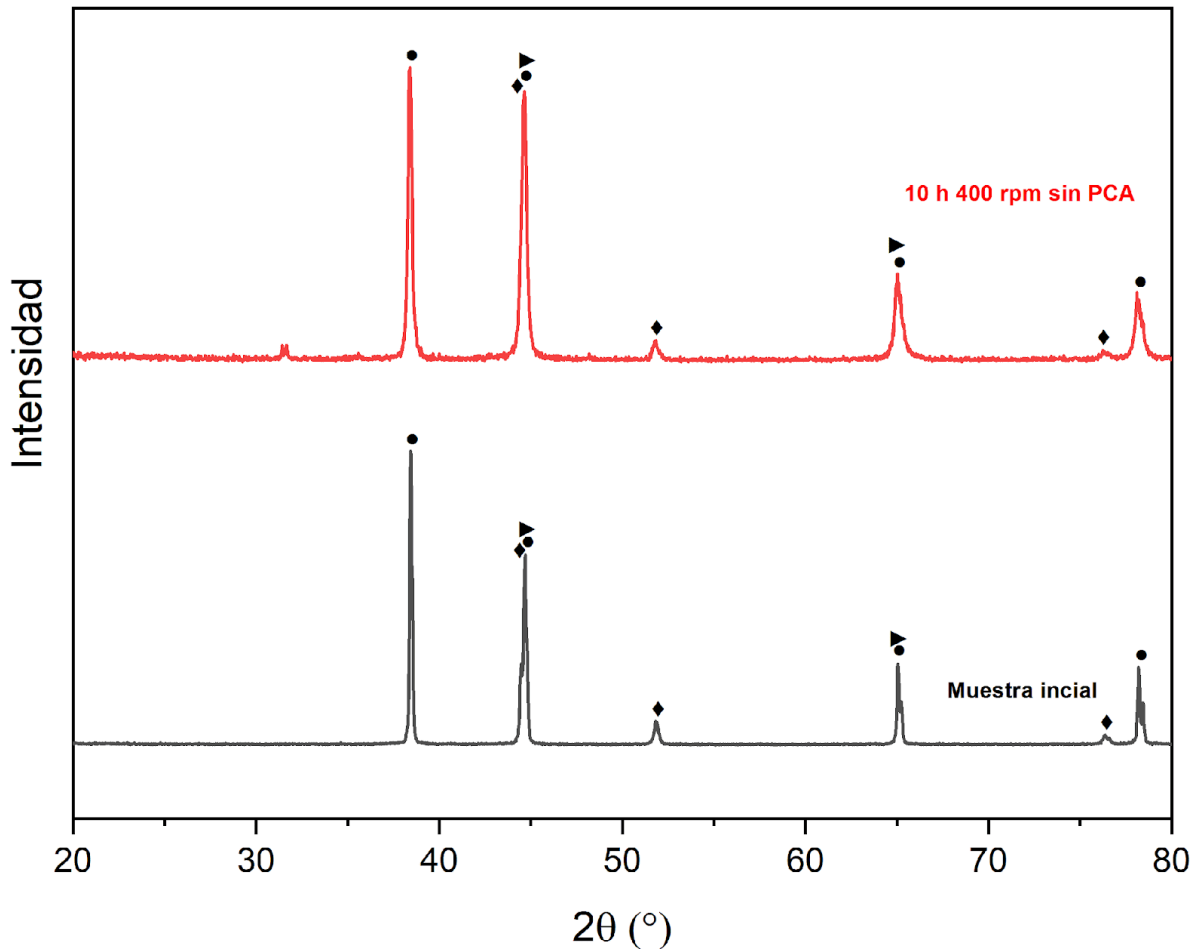


Figura 15. Molienda realizada en el molino planetario de bolas PM100 sin agente controlador del proceso (•Al, ►Fe, ◆Ni).

Fuente: la autora.

Este proceso de molienda se continua durante 60 h, sin embargo, al finalizar la molienda se observó que la muestra no conservó su forma original, esta pasó de estar en polvo a formar pequeñas esferas, proceso que se conoce como peletización⁶³.

Además, las esferas usadas para la molienda presentaron un recubrimiento metálico debido a otro proceso que se conoce como soldadura en frío⁶⁴, el cual, ocurre

debido al aumento de la temperatura y a las colisiones de alta energía que se efectúan durante el proceso.

En la Figura 16, se visualiza la formación de lentejuelas o pequeñas cáscaras de material metálico que se formaron por la deformación plástica que se da cuando el polvo queda atrapado entre dos esferas como se esquematiza en la Figura 17; es por esta razón que no se cuenta con un DRX a 60 h de la molienda sin PCA, ya que el material dejó de estar en polvo y no es posible tomar la medida.



Figura 16. Peletización y soldadura en frío del proceso de AM durante 10 h.

Fuente: la autora

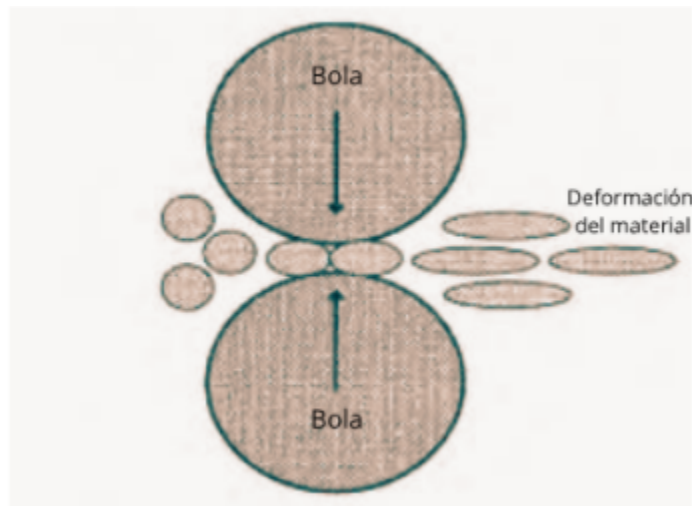


Figura 17. Partículas del polvo de aleación atrapadas en cada colisión.

Fuente: Adaptado de Libro fundamentos y aspectos generales del Aleamiento Mecánico ⁴⁹.

Teniendo en cuenta esta información, se procede a hacer los demás procesamientos teniendo en cuenta los parámetros mencionados en la tabla 4.

En la figura 18, se muestran los procesamientos realizados en el Molino Planetario de Bolas MP100, en donde observando de forma ascendente, el primer difractograma corresponde a la muestra inicial en donde los elementos aluminio, hierro y níquel se encuentran de forma unitaria, confirmando la presencia de los tres elementos que conforman la aleación.

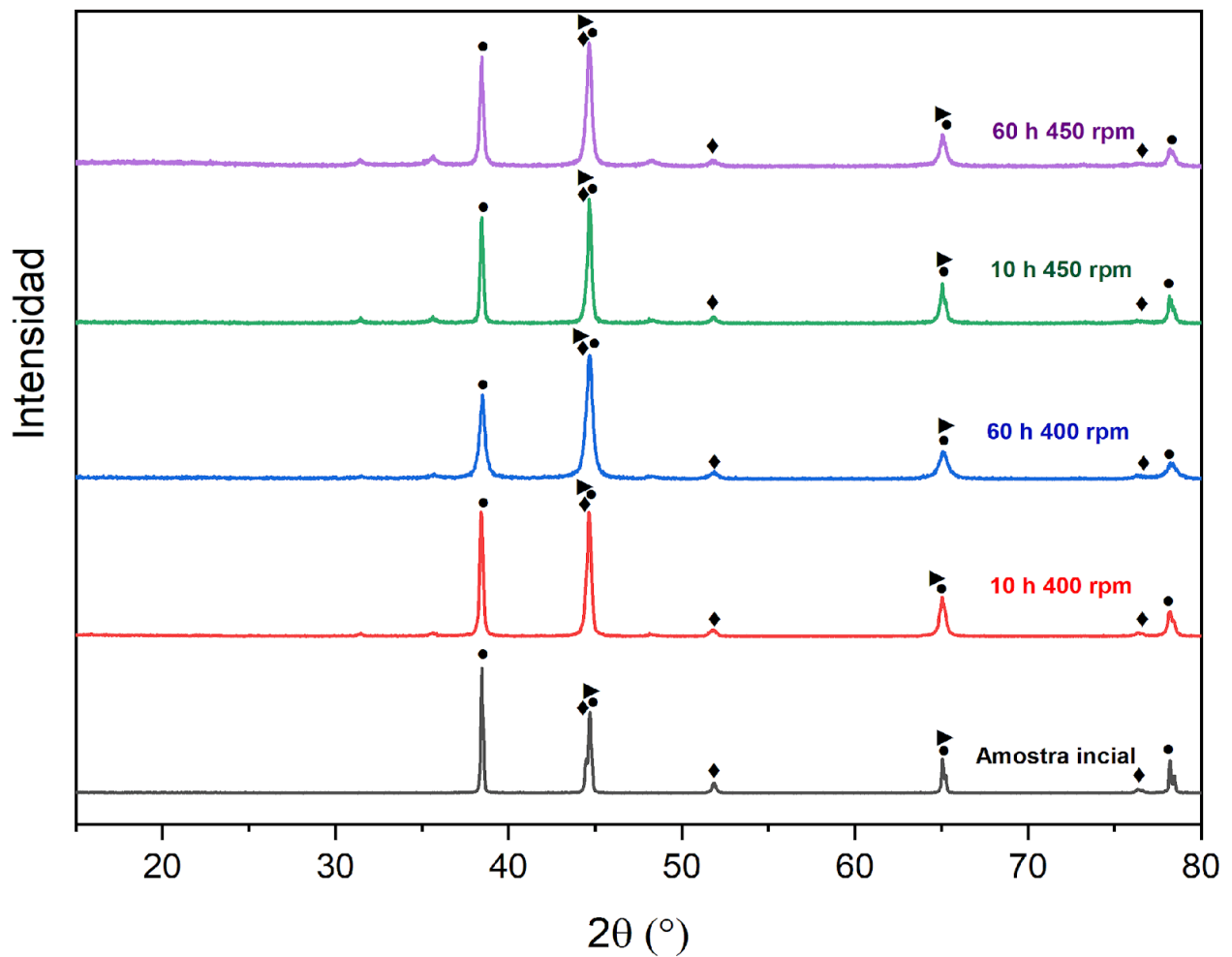


Figura 18. Molienda realizada en el molino planetario de bolas PM100 (•Al, ►Fe, ◆Ni).
Fuente: la autora.

Haciendo una comparativa entre el segundo y tercer difractograma (10 h 400 rpm), es posible visualizar que el pico ubicado en la posición 38,4° correspondiente a la fase de Al pasa de ser un pico intenso y estrecho a un pico con menor intensidad y más ancho, para el pico ubicado entre la posición 44-45° que contiene los tres elementos de forma individual mantiene su intensidad, sin embargo, se es visible que para la molienda de 60 h el pico se ve levemente más ancho; lo mismo sucede para los picos ubicados en las posiciones 65° y 78°, lo que puede estar asociado con la reducción del tamaño del cristalito.

Por otro lado, en el cuarto y quinto difractograma se observa una nueva molienda, con la variación de una aumento de la velocidad pasando de 400 rpm a 450 rpm, en donde los dos primeros picos de cada difractograma respectivamente tienden de nuevo a tomar una forma más estrecha, sin embargo en el segundo pico poseen la misma característica que para la molienda a menor velocidad, donde se pasa a tener un pico estrecho a un pico más ancho, esto se debe a la reducción del tamaño de cristalito (tabla 8) o microdeformación por el proceso de molienda.

Para corroborar cuantitativamente la reducción del tamaño de cristalito se puede aplicar la siguiente ecuación:

Ecuación de Scherrer⁶⁵,

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

donde: **D**: Tamaño promedio del cristalito en nanómetros o Ångstroms, **K**: Constante de Scherrer, que depende de la forma del cristalito puede variar de 0,89 y 1, **λ** : Longitud de onda de la radiación empleada, **β** : ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de un pico de difracción específico en radianes, **θ** : Angulo de Bragg correspondiente a ese pico de difracción.

Para proceder al cálculo del tamaño medio de cristalito se tiene que el valor de *K* es de 0,89 y la *longitud de onda* aplicada es de 0,15418 nm (valores que permanecen fijos en la ecuación). Además, se toma el valor de *FWHM* para 3 picos diferentes correspondientes a la fase de Al (38,4°, 44,6° y 65,01 aproximadamente) y se calcula el factor *D* para cada uno de ellos, después se realiza un promedio para así obtener el

valor final del tamaño medio del cristalito. A partir de esta información se da la construcción de la Tabla 8.

Tabla 8. Tamaño medio de cristalino para las muestras obtenidas mediante el método de aleación mecánica realizadas en el molino planetario de bolas PM100 con PCA.

| Tipo de muestra | Molienda 10 h a 400 rpm | Molienda 60 h a 400 rpm | Molienda 10 h a 450 rpm | Molienda 60 h a 450 rpm |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| FWHM (radianes) | 0,00424 | 0,00771 | 0,00395 | 0,00480 |
| | 0,00587 | 0,00869 | 0,00571 | 0,00686 |
| | 0,00727 | 0,01156 | 0,00719 | 0,00820 |
| Tamaño de cristalito (nm) | 27 | 16 | 28 | 23 |

Además, es posible observar en la Tabla 8, que existe una variación en el tamaño medio de cristalito dependiendo el número de horas de molienda. Para la molienda de 10 h a 400 rpm se tiene un valor de 27 nm y para 10 h a 450 rpm se tiene un valor de 28 nm, estos valores son casi idénticos, lo que quiere decir que con un tiempo corto (10h), el efecto que tiene la diferencia de velocidad y la configuración de las bolas empleadas en el proceso es mínimo, pues ambas consiguen un grado de refinamiento similar.

En comparación con los resultados obtenidos después de 60 h de molienda, se observó que a 400 rpm el tamaño medio de cristalito fue de 16 nm, mientras que a 450 rpm fue de 23 nm. A partir de estos resultados, se puede deducir que tanto la velocidad de rotación como la configuración de las bolas desempeñan un papel importante en el proceso de aleación mecánica. En la condición de 400 rpm, el mecanismo de deformación-fractura se mantiene durante 60 h, favoreciendo un mayor refinamiento del tamaño de cristalito. Por otro lado, a 450 rpm, el mecanismo puede verse afectado por el aumento de la temperatura durante el proceso, lo que favorecería fenómenos de recuperación y recristalización que compiten con la fractura y contribuyen al aumento del tamaño de cristalito.

De esta forma, se puede concluir que un mayor tiempo de molienda o una mayor velocidad de rotación no siempre resultan beneficiosos para el proceso. El factor crítico es el equilibrio entre la energía mecánica de deformación y la energía térmica generada durante la molienda. Por tal motivo, la condición de 400 rpm se mostró más efectiva para promover el refinamiento del tamaño de cristalito de la fase de Al, mientras que la condición de 450 rpm resultó menos eficiente para el refinamiento del material después de 60 h de molienda.

También, es importante recordar que, aunque durante el proceso de molienda se usó hexano como PCA este no elimina el calor generado durante el proceso; este PCA cumple la función de modificar como se genera y se gestiona ese calor, pero no puede prevenirlo por completo, es por eso, que a pesar de usar este PCA en la molienda de 60 h a 450 rpm se observa un aumento del tamaño medio del cristalito.

Sin embargo, se resalta que el artículo tomado como base "*Al-Fe-Ni Metallic Glasses via Mechanical Alloying and Its Consolidation*"¹ los autores emplean parámetros de molienda similares a los del presente proyecto, por lo cual, se podría concluir que dichos parámetros también serían insuficientes para la formación de un BMG, por lo tanto, no se obtienen datos reproducibles. Motivo que llevó a investigar otro tipo de molinos que contarán con características diferentes y permitieran hacer de la aleación mecánica un proceso más eficiente.

Con base a lo anterior, fue utilizado un segundo equipo llamado molino de alta energía Mixer 5100 que se caracteriza por alcanzar velocidades muy superiores en comparación con el molino planetario de bolas PM100, por ende, fue implementado para síntesis de polvos amorfos y nanoestructurados, en la Figura 19, se muestra el procesamiento realizado en este equipo, donde se hace una comparativa entre la muestra inicial y después de transcurridas 10 h de molienda.

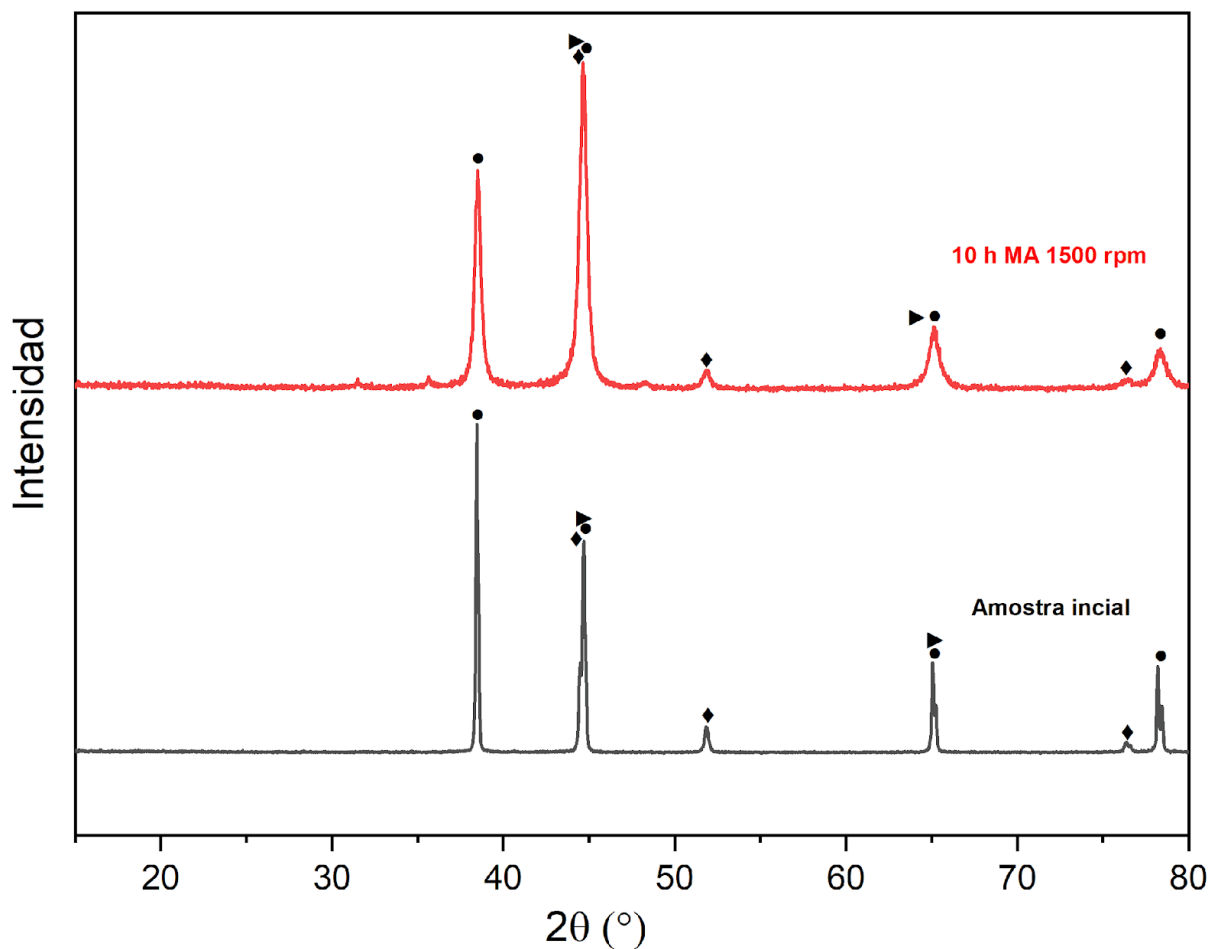


Figura 19. Molienda realizada en el Mixer 5100. (•Al, ►Fe, ◆Ni).

Fuente: la autora.

Aunque la posición de los picos y sus respectivas fases permanecen constantes, es posible observar claramente un ensanchamiento de los picos de difracción, donde la causa principal se debe a la reducción del tamaño de cristalito (14 nm), como se observa en la tabla 9; este resultado también puede ser comparado con la molienda de 10 h a 450 rpm (molino planetario de bolas PM100) el cual tuvo un tamaño medio de cristalito superior (28 nm), por ende, es posible inferir que este equipo introduce al sistema una mayor deformación plástica severa, fractura y reducción del tamaño de grano y tensiones residuales internas (micro deformación).

Tabla 9. Tamaño medio de cristalino para la muestra realizada mediante el método de aleación mecánica en el Mixer 5100.

Fuente: la autora.

| Nombre de la muestra | FWHM (radianes) | Tamaño de cristalito (nm) |
|------------------------|-----------------|---------------------------|
| | 0,00836 | |
| Molienda 10 h 1500 rpm | 0,01247 | 14 |
| | 0,01302 | |

Uno de los obstáculos que tiene la investigación, se debe a que no fue posible extender el número de horas de molienda empleando este equipo, ya que el soporte que asegura el recipiente del molino sufrió graves averías debido a factores de deterioro que ya presentaba el equipo, pues al ser empleado constantemente a altas rpm se tiene un mayor desgaste de cada una de las partes que componen el mismo.

Por tal razón, se busca una tercera alternativa, buscando un equipo que pudiera manejar los mismos parámetros aumentando el número de horas de molienda. Para ello, se contó con el apoyo del laboratorio de procesamiento de materiales de la Universidade Federal de Santa Catarina-Campus Blumenau, el cual cuenta con un molino de bolas de alta energía Mixer 8000M; mediante la caracterización de DRX de los procesamientos realizados en este molino se tiene como resultado los difractogramas presentados en la Figura 20.

En la Figura 20, es posible identificar claramente que los picos que inicialmente eran estrechos ahora con un mayor número de horas de molienda son más anchos, lo que indica que este equipo tiene una eficiencia mayor en la reducción del tamaño de cristalito y en la introducción de microdeformaciones.

Con el molino Mixer 8000M para la molienda de 20 h, se observa que los picos son anchos en comparación con la muestra de partida, esto indica que la molienda está siendo más efectiva, adicional a esto, se mantiene presente una fase aluminio por ser el elemento que se encuentra estequiométricamente en mayor proporción ubicada en las posiciones $38,33^\circ$, $61,1^\circ$ y $78,46^\circ$ y una fase compuesta de FeNi_3 predominante en la posición $44,59^\circ$.

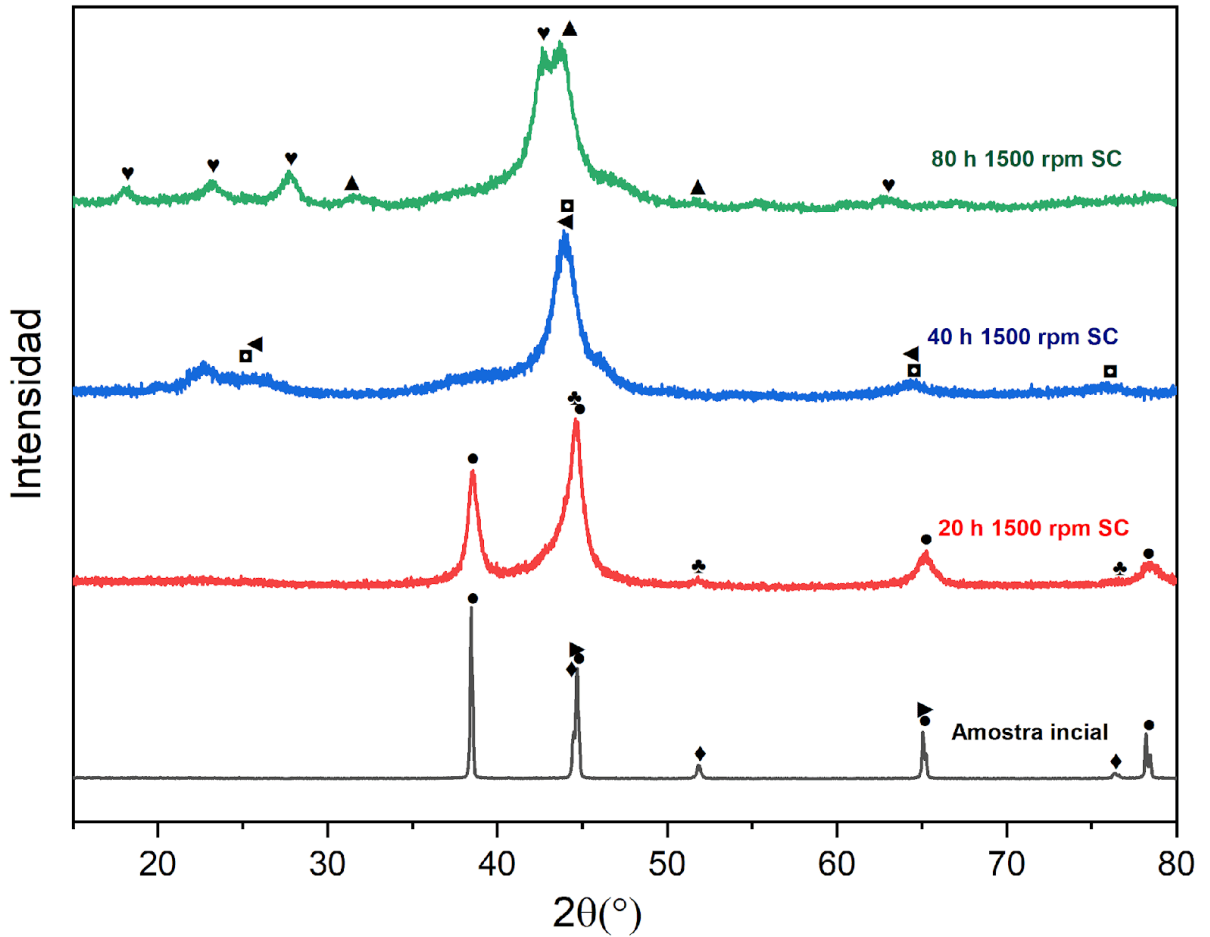


Figura 20. Molienda realizada en el molino Mixer 8000M (•Al, ▶Fe, ◆Ni, ♣FeNi₃, ◻Ni₃Fe, ◀AlFe₃, ♥Al₅Fe₂, ▲Al Ni).

Fuente: la autora.

Para la molienda de 40 h se ven cambios significativos, donde se percibe el posible inicio de un halo amorfo o una fase nanocrystalina, el cual es típico de una molienda prolongada con alta energía⁶¹, además, la fase de aluminio desaparece por completo, lo que indica que todo el Al reaccionó, creando otras fases. Dado que el pico es ancho (posición entre 41-46°), queda difícil asociarlo a una fase cristalina, pero este es compatible con las fases intermetálicas de AlFe₃ y Ni₃Fe, lo cual indica que la muestra aún presenta cierta cristalinidad.

Finalmente, para la muestra molida a 80 h se muestran 3 picos iniciales de baja intensidad comprendidos entre las posiciones 17-30° correspondientes a la fase Al₅Fe₂, lo que significa que se ha tenido una evolución en la formación de fases más

complejas⁴⁰, seguido de un pico entre las posiciones 42° y 45° con características amorfas, pero que puede contener aún fases cristalinas residuales correspondientes a la fase anteriormente mencionada junto con Al Ni .

Para la muestra de 20 h que aun cuenta con presencia de la fase Al, fue posible calcular el tamaño medio de cristalito (tabla 10), lo que demuestra que el molino Mixer 8000M en comparación con los dos molinos mencionados anteriormente, posee las características adecuadas para la amorfización de la muestra $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ mediante el método de aleación mecánica.

Tabla 10. Tamaño medio de cristalino para la muestra realizada mediante el método de aleación mecánica en el Mixer 8000M.

Fuente: la autora.

| Nombre de la muestra | FWHM (radianes) | Tamaño de cristalito (nm) |
|------------------------|-----------------|---------------------------|
| | 0,01500 | |
| Molienda 20 h 1500 rpm | 0,01610 | 10 |
| | 0,01653 | |

A partir de la información presentada anteriormente, la Figura 21 resume las diferencias observadas durante el proceso de aleación mecánica en función del molino empleado. Estos resultados indican que la eficiencia del proceso depende directamente de la energía transferida al material durante la molienda.

Inicialmente se cuenta con una muestra inicial con las fases de los elementos puros de forma definida, seguido de forma ascendente los difractogramas 2 al 5 corresponden a la molienda utilizando el molino planetario de bolas PM100 usando velocidades de molienda de 400 y 450 rpm y parámetros de esferas diferentes como se mencionó en la metodología, donde se puede identificar que se mantienen presentes las fases de la aleación en estado puro y el mismo sistema cristalino, siendo cúbico para todas las fases.

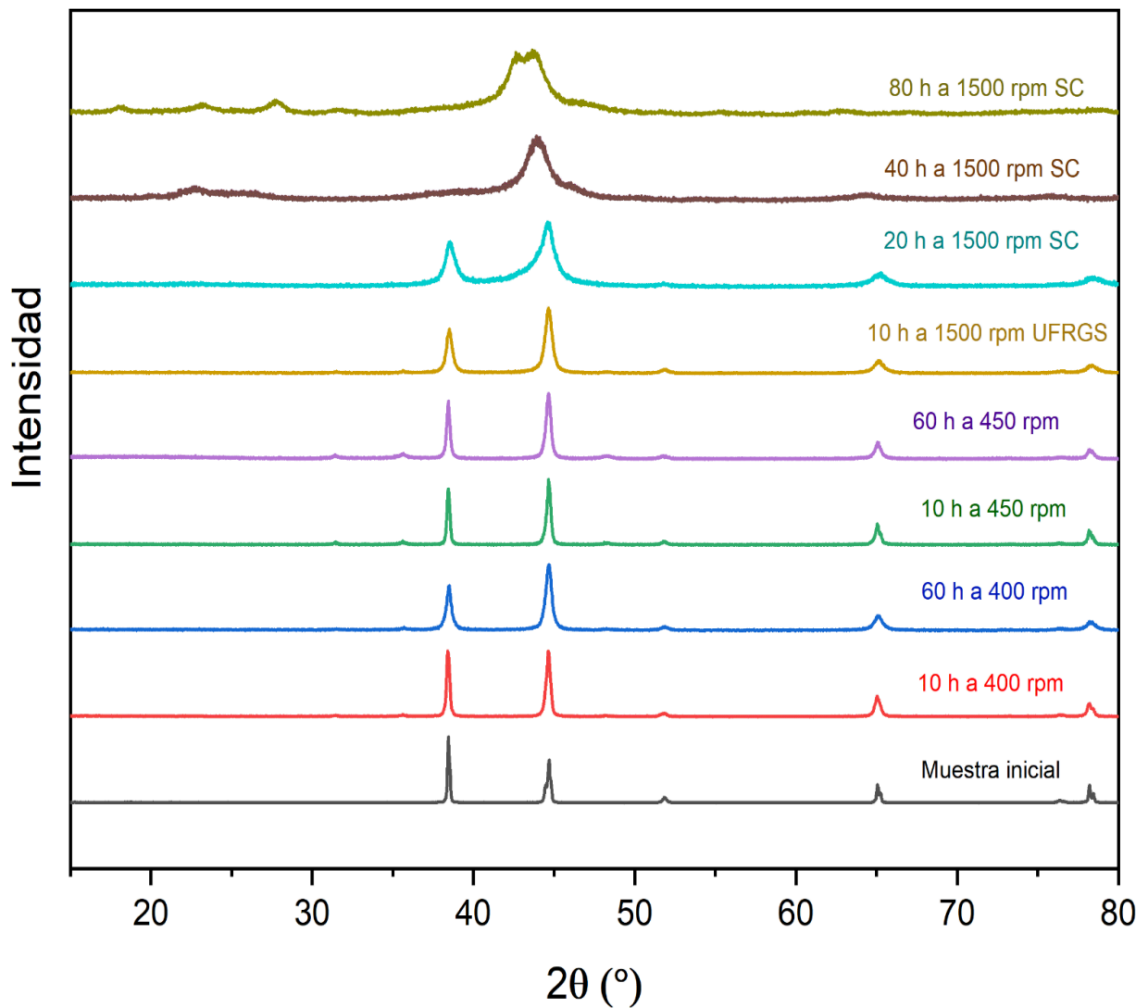


Figura 21. DRX de muestras realizadas mediante el proceso de aleación mecánica.

Fuente: la autora.

A partir de esta información, se reconoce que las bajas velocidades no generan suficiente energía para amorfizar el material, a su vez, el cambio del tamaño de las esferas tampoco generó una transformación significativa, a pesar de obtener una reducción del tamaño de cristalito para los dos diferentes parámetros de molienda como se visualiza en la Tabla 8, se ve claramente que tanto los parámetros como el equipo seleccionados para la molienda no son los adecuados para amorfizar el material.

En el molino Mixer 5100 se identifica que las variaciones en la forma del pico están ligadas por las características del equipo, en este caso el aumento significativo de la velocidad de molienda hace que se obtenga un refinamiento del grano mayor, debido

a que con una mayor energía de impacto es posible reducir el tamaño del cristalito; es ahí donde se percibe el inicio de la deformación plástica del material.

Con base a esto, se destaca que el equipo que demostró un mejor rendimiento fue el MIXER 8000M, ya que además de dar formación a nuevas fases intermetálicas es capaz de iniciar la formación de una estructura parcialmente amorfa, siendo esta una ruta positiva para la posible formación de vidrios metálicos a granel.

Sin embargo, se tienen como recomendaciones futuras para una mayor eficiencia del proceso tener en cuenta los siguientes aspectos:

Primer factor cambiar la BPR de molienda, ya que una BPR de 10:1 es considerada baja, por ende, es difícil formar completamente una fase amorfa en sistemas Al-Fe-Ni. Además, este es un factor muy importante en la aleación mecánica como se menciona en el numeral 3.1, para ello se recomienda como primer factor trabajar con rangos entre 20:1 a 30:1, que van a permitir aumentar significativamente la deformación plástica del sistema³².

Segundo otro factor, posiblemente puede ser el tamaño de las bolas, por lo cual, se recomienda trabajar con esferas inferiores a 10 mm ⁶⁷, con el fin de tener un equilibrio entre energía de impacto y número de colisiones; incluso se recomienda tener una distribución bimodal de tamaños, debido a sus ventajas como se menciona en la sección 3.1 citados por los autores del libro "Fundamentos y aspectos generales del aleamiento mecánico"⁴⁹.

Tercer factor, se sugiere reducir la velocidad de molienda (rpm), debido a que velocidades muy altas con tiempos prolongados la energía cinética se convierte en calor debido a la fricción entre las esferas y el recipiente del molino, lo cual, está relacionado con el aumento de la movilidad atómica, factor que favorece a la formación de fases cristalinas residuales⁶⁸.

5.2 Alta presión y temperatura

Buscando una ruta alternativa de producción de estructuras amorfas, una serie de experimentos fueron realizados aplicando alta presión y temperatura simultáneamente.

En la Figura 22, se muestran los difractogramas con los diferentes ensayos realizados usando una presión constante de 7,7 GPa con variaciones de temperatura; todas las muestras procesadas fueron a partir de material inicial que fue preparado con las condiciones estequiométricas adecuadas para formar la aleación $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$; teniendo en cuenta que para llegar a la temperatura requerida en cada ensayo se empleó una rampa de calentamiento de $200^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Para realizar un análisis más detallado de los efectos que causa someter las diferentes muestras bajo condiciones extremas, se hace una fragmentación de la figura 22, de donde se extrae la Figura 23, en la cual es posible comparar la muestra inicial con una muestra procesada a 7,7 GPa a temperatura ambiente durante 5 minutos.

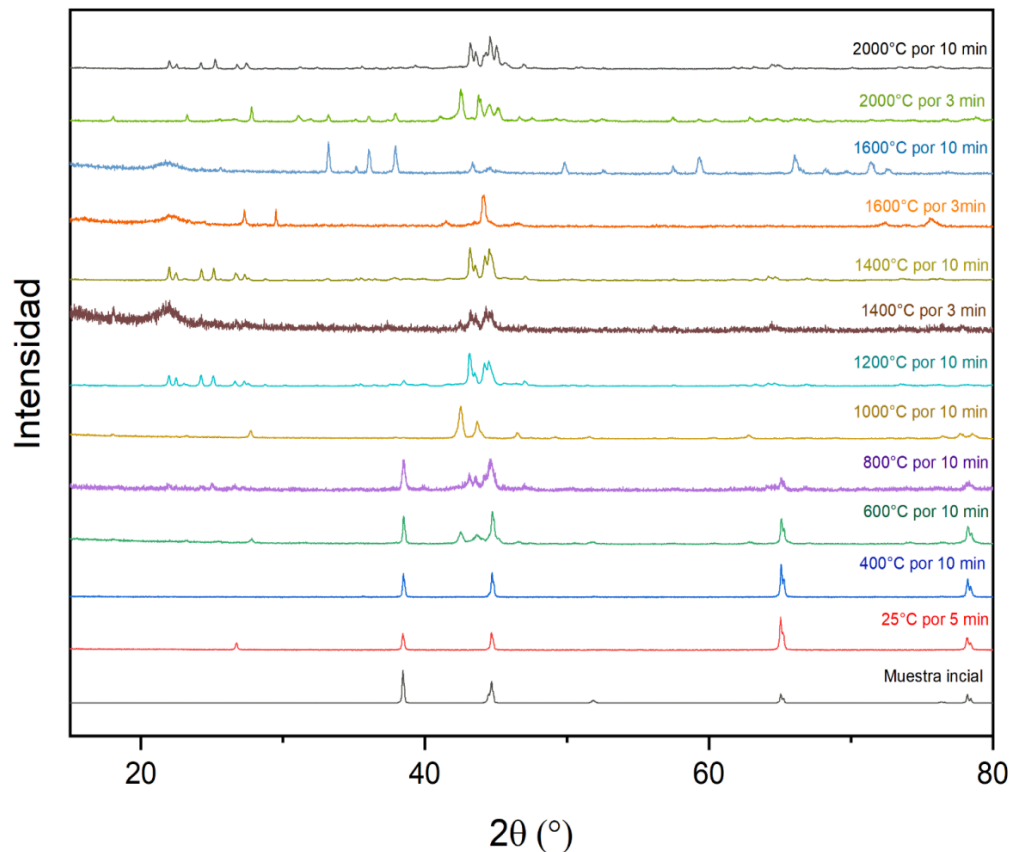


Figura 22. DRX de muestras realizadas mediante procesos de alta presión y temperatura.

Fuente: la autora.

La muestra procesada mantiene las fases de los elementos en estado puro, sin embargo, el pico ubicado en la posición $38,4^\circ$ disminuye su intensidad en comparación

con la muestra inicial, esto puede deberse a que bajo alta presión se induce deformación plástica lo que reduce la cristalinidad en la muestra, también puede deberse a que la presión reduce la cantidad libre de aluminio libre en la muestra, el cual está reaccionado para dar formación a nuevas fases, información que se corrobora con pico ubicado en la posición 65° el cual está formado por Al puro y FeAl_3 , este pico tiene un aumento significativo de la intensidad, lo que corrobora la formación de fases intermetálicas.

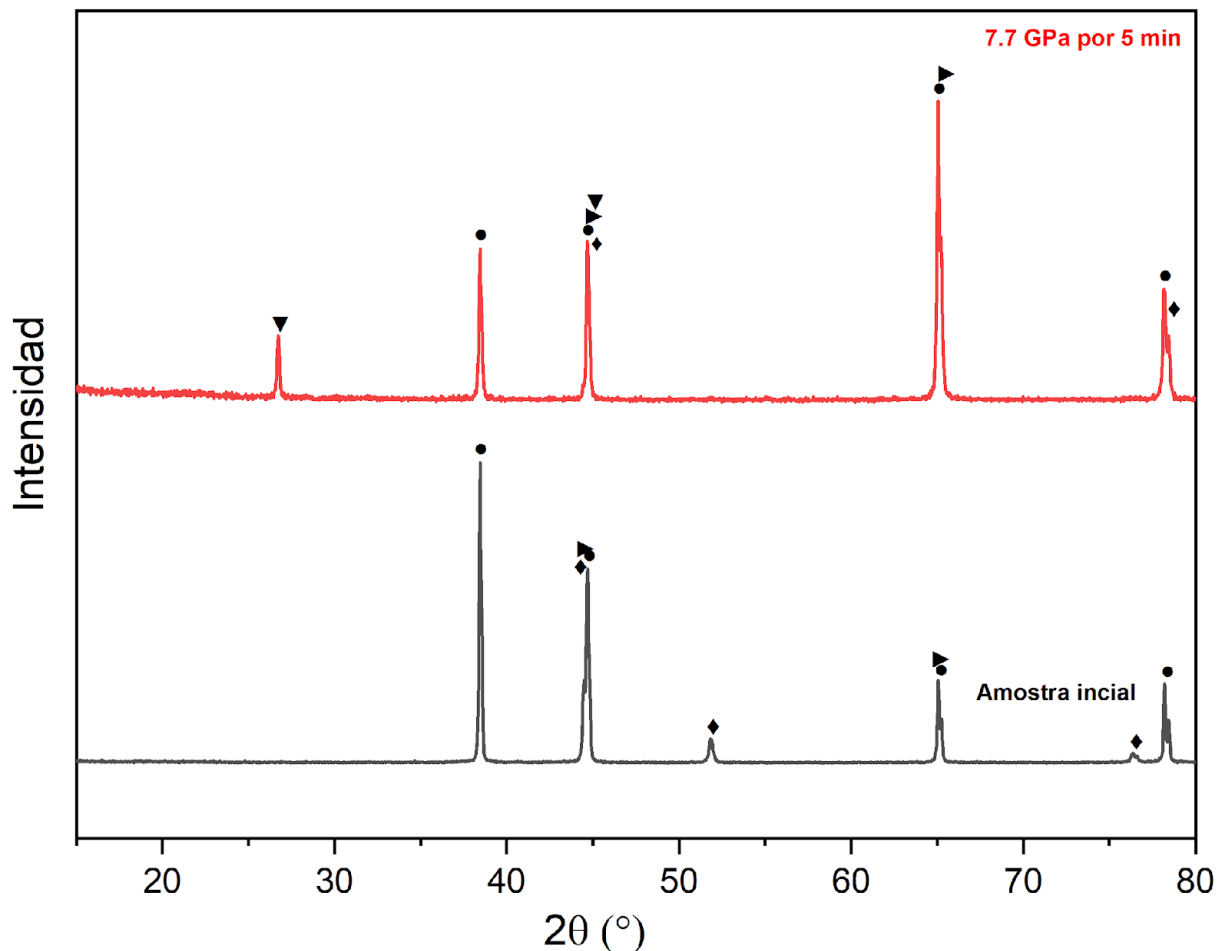


Figura 23. DRX muestra inicial junto con la aplicación de presión sin temperatura (•Al, ▶Fe, ◆Ni, ▼ FeAl_3).

Fuente: la autora.

Sin embargo, la posición de los picos de la muestra procesada son los mismos respecto a la muestra inicial, lo que indica que una vez retirada la presión de 7,7 GPa, las redes cristalinas pueden relajarse y volver a sus parámetros originales, en donde

quedan los efectos microestructurales permanente como cambios de intensidad y formación de fases, es decir, la ausencia de dislocación de los picos indica que los efectos de la presión fueron principalmente cinéticos (aceleración de reacciones) y morfológicos (deformación elástico/plástica), pero no termodinámicos permanentes, por lo cual, no se obtienen cambios significativos en los parámetros de red.

Los siguientes ensayos se realizaron usando la misma presión durante 10 minutos con una variación de la temperatura de 200°C; estas temperaturas corresponden a un estado intermedio en donde a 1200°C aun no es posible obtener una muestra fundida, sin embargo, es importante tener un aumento gradual en la temperatura para comprender de forma más clara el papel que cumple la temperatura cuando es combinada con alta presión.

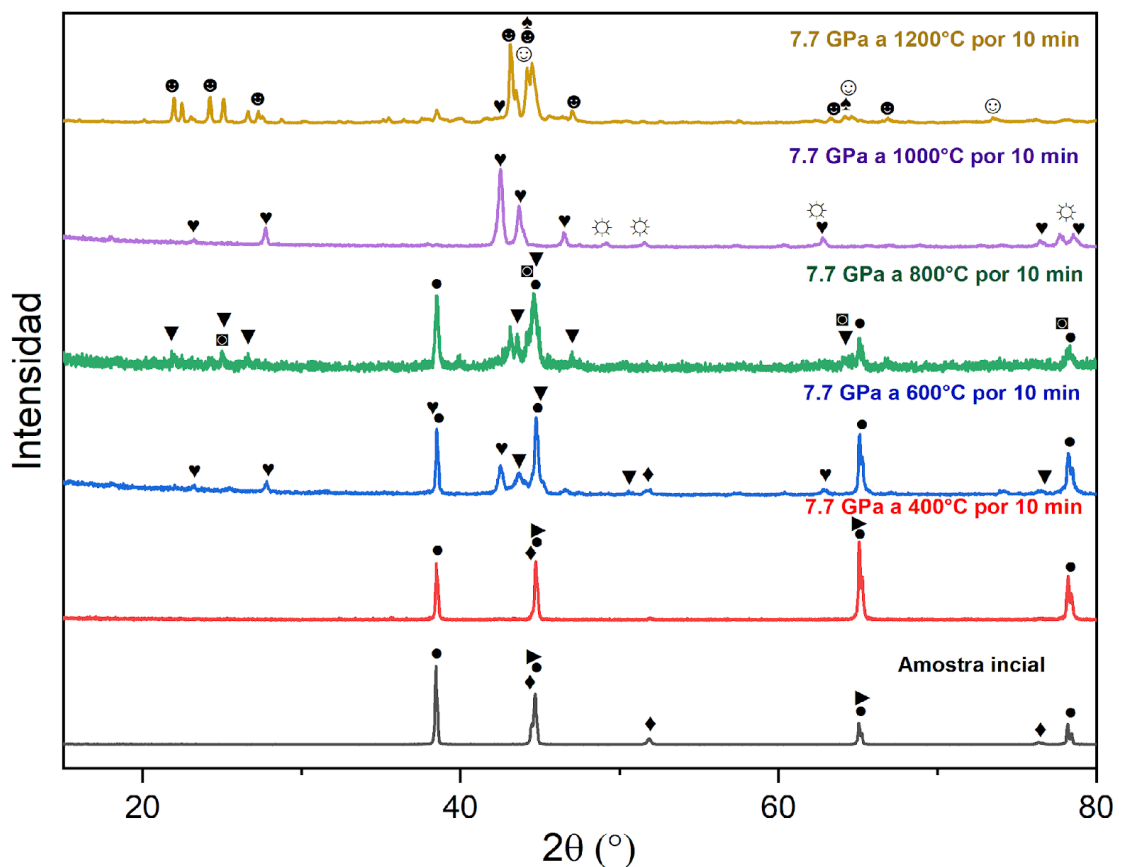


Figura 24. DRX muestras procesadas entre 400°C y 1200°C por 10 min. (•Al, ►Fe, ◆Ni, ▼Al₅Fe₂, ▼FeAl₃, ⊙AlNi, ⊕Al₁₃Fe₄, ♣AlFe, ☼Ni₂Al₃, ◻AlNi₃).

Fuente: la autora.

Cabe resaltar que todas las medidas de DRX fueron realizadas ex-situ, es decir, después de la remoción de P y T. Con base a esto, en la figura 24 se observa que a 400°C se mantiene la presencia de las fases de los elementos en estado puro en las mismas posiciones que la muestra inicial, con la diferencia de que algunos picos como es el caso de aquel que se encuentra ubicado aproximadamente en la posición 65°, donde pasó de ser un pico de poca intensidad a uno con mayor intensidad, lo que indica que a esta temperatura se da inicio a la movilidad atómica de la aleación, sin embargo, aún no es posible obtener la formación de fases compuestas.

A 600 °C el difractograma muestra cambios significativos entre la posición 41° a 46° donde coexisten fases de Al puro, FeAl₃ y posiblemente Al₅Fe₂, evidenciando una mayor actividad de difusión y formación de compuestos intermetálicos.

A 800 °C persisten las fases de Al en el pico principal en la posición 44,6° junto con el surgimiento de una fase compleja de Al₁₃Fe₄ y FeAl₃. La fase FeAl₃ encuentra en mayor proporción entre las posiciones 21-27° y 43-47°, lo que sugiere una progresiva evolución hacia compuestos más ricos en hierro, es decir, que el Fe se está difundiendo más activamente en la matriz de aluminio. Además, se encuentra una fase de AlNi₃ en varias posiciones de la muestra lo que indica que el Níquel también está participando en la formación de fases intermetálicas.

A 1000°C es posible corroborar la formación de la fase Al₅Fe₂, donde la mayor presencia de esta fase se encuentra entre las posiciones 42-46°, adicional se encuentra una fase de Ni₂Al₃ lo que indica que el Níquel sigue siendo participe en la formación de nuevas fases intermetálicas.

A 1200°C la presencia de la fase Al₁₃Fe₄ es mayor, pero con picos de menor intensidad en las posiciones 47°, 63,3° y 66,8° lo que puede estar relacionado con una posible redistribución o transformación de las fases que contienen Fe, mientras que la fase Ni₂Al₃ desaparece, contando ahora con la presencia de la fase Al Ni ubicada aproximadamente en las posiciones 43,9°, 64,3° y 73,2°.

Esto quiere decir, que con el incremento gradual de la temperatura se tiene una evolución microestructural de la aleación, en donde, la combinación de la presión con la

temperatura promueve la difusión atómica y la formación ordenada de compuestos intermetálicos, iniciando por la formación de compuestos Al-Fe, seguidos con la incorporación de Ni a temperaturas más altas.

Por otro lado, se decide observar qué cambios puede tener la muestra a temperaturas más elevadas, incluso superiores a la de los puntos de fusión de sus elementos en estado puro, también se quiere observar si el tiempo es un factor que influye en la formación de nuevas microestructuras, con base a esta información se obtienen las figuras 25 y 26.

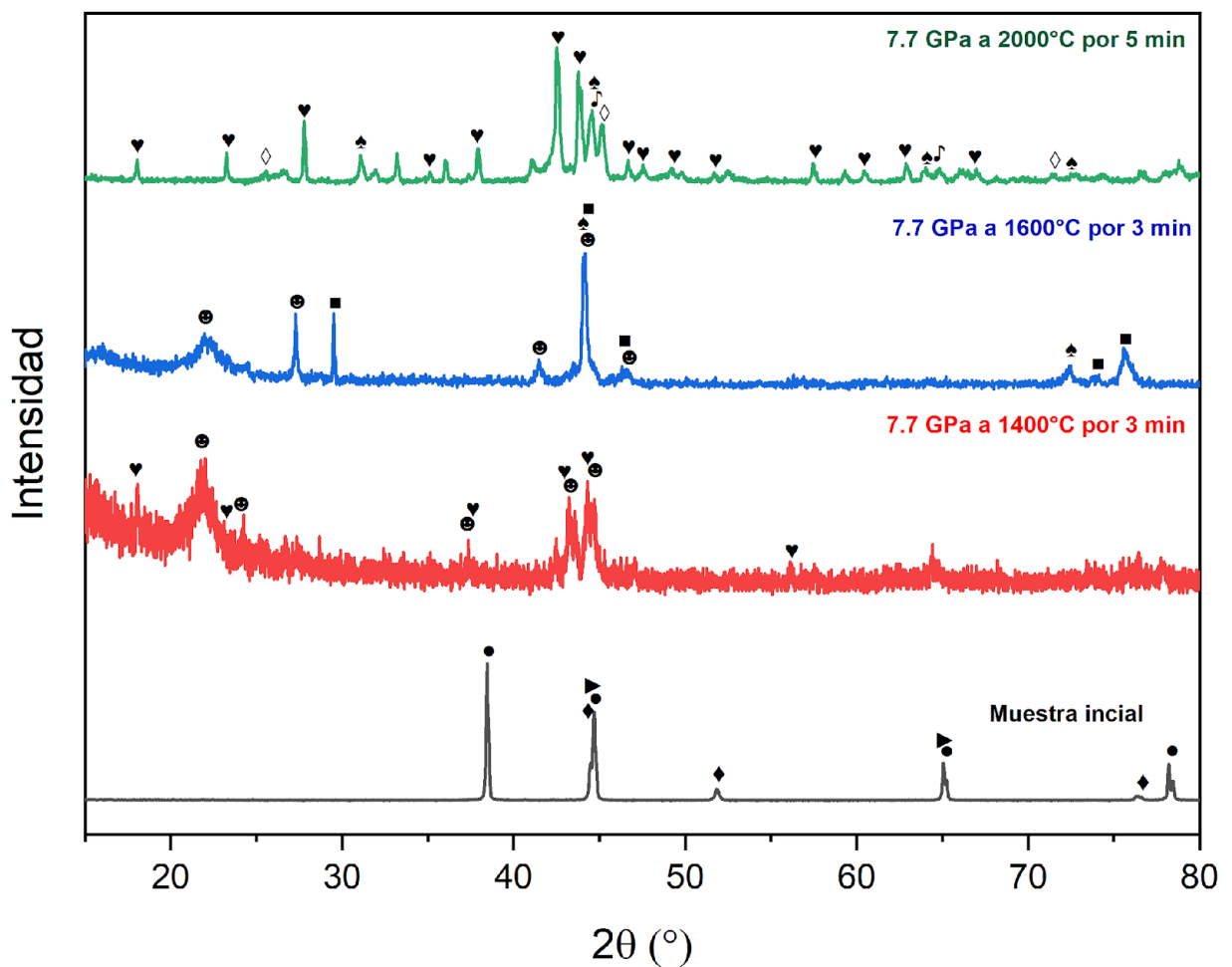


Figura 25. DRX muestras procesadas entre 1400°C y 2000°C por 3-5 min (\bullet Al, \blacktriangleright Fe, \blacklozenge Ni, \ominus $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, \blacktriangledown Al_5Fe_2 , \blacksquare FeNi, \spadesuit AlFe, \clubsuit Fe_{19}Ni , \diamond Al_3Ni_2).

Fuente: la autora.

En la figura 25, se tienen los difractogramas de los ensayos de 1400° y 1600°C por 3 minutos y 2000°C por 5min. Observando la figura de forma ascendente, el segundo difractograma nos muestra que entre la posición 20 ° a 23° se observa un pico ancho con morfología típica de un halo amorfo, pero con la posible presencia parcial de la fase cristalina $Al_{13}Fe_4$ y entre la región 42-45° permanece la fase anteriormente mencionada junto con una fase de Al_5Fe_2 .

El tercer difractograma se observa que se mantiene el pico ancho entre las posiciones 20-23°, reforzando la hipótesis de formación de un halo amorfo: a su vez aparecen fases adicionales: $Al_{13}Fe_4$ (27,3°) $FeNi$ (29,55°) y un pico principal complejo de mayor intensidad en la posición 44,1° compuesto por $Al_{13}Fe_4$, $AlFe$ y $FeNi$ finalizando con dos picos menos intensos de las fases $AlFe$ (72,3°) y $FeNi$ (74° y 75,7°).

El cuarto difractograma se tiene un incremento significativo de fases cristalinas con mayor presencia de la fase Al_5Fe_2 a lo largo de la muestra, a su vez, se observa que los picos de mayor intensidad que se encuentran entre las posiciones 42-46° corresponden a las fases de Al_5Fe_2 , $AlFe$, $Fe_{19}Ni$ y Al_3Ni_2 . Después de la posición 46° se visualizan diversos picos de baja intensidad que corresponden a las fases anteriormente mencionadas.

Por lo tanto, es posible apreciar que entre las temperaturas de 1400°C a 1600°C inicialmente favorece la amorfización parcial, seguido de una recristalización progresiva, sin embargo, a temperatura mucho más elevadas como 2000°C se da la formación de múltiples fases intermetálicas complejas, por lo cual, se considera que temperaturas superiores a los puntos de fusión de los elementos individuales que constituyen la aleación $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$, ya no es posible dar formación a una estructura amorfa.

Haciendo una comparativa con la literatura, se demuestra que es posible dar formación a vidrios tradicionales como el disilicato de litio sometidos a una presión de 7.7 GPa alcanzando temperaturas hasta 1600°C con enfriamiento rápido ^{69,70}, sin embargo, para este tipo de aleación en particular $Al_{82}Fe_{14}Ni_4$ la tasa de enfriamiento es insuficiente para congelar la estructura del líquido fundido y dar formación a un vidrio metálico.

En la Figura 26, se emplearon las mismas temperaturas, pero con una variación del tiempo, en donde todas las muestras fueron procesadas durante 10 minutos.

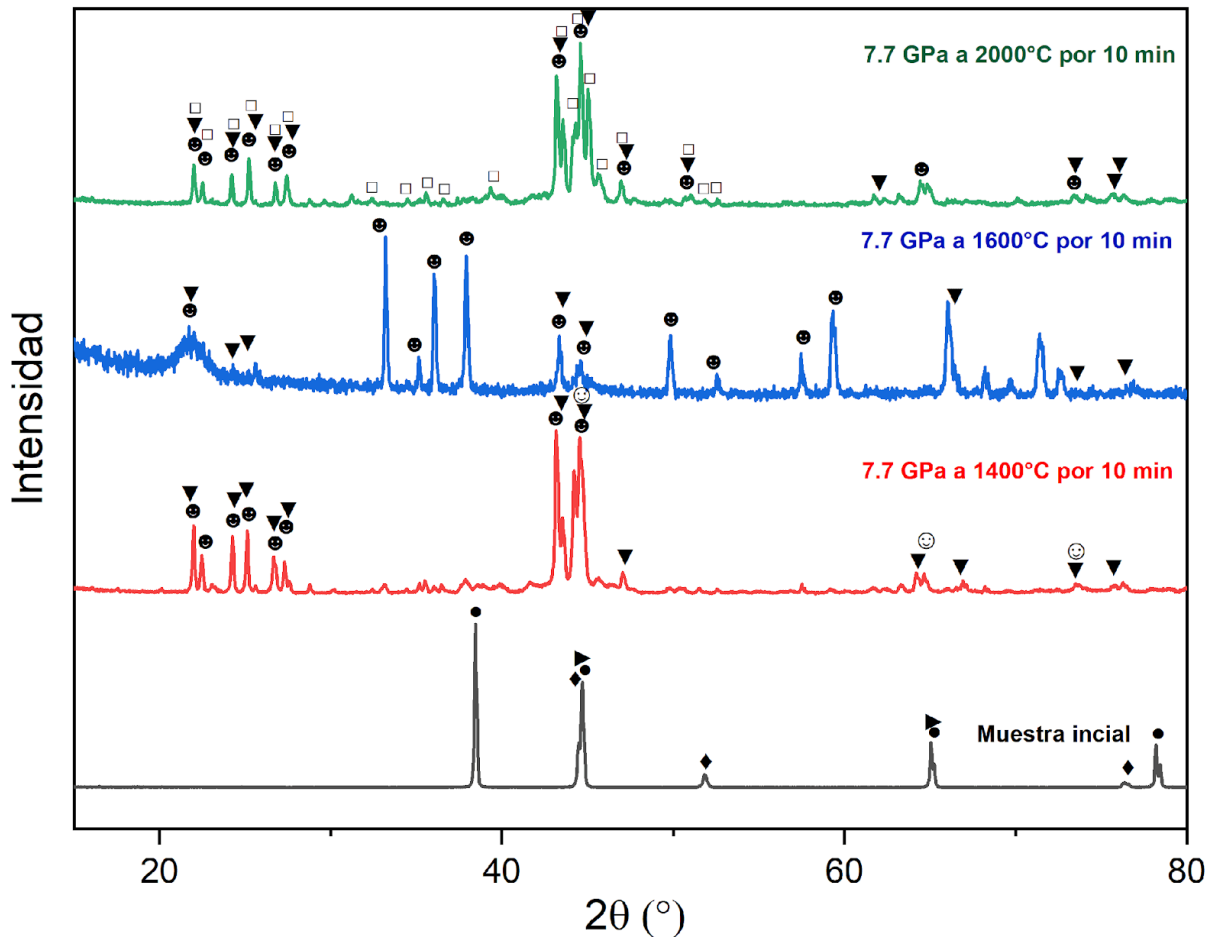


Figura 26. DRX muestras procesadas entre 1400°C y 2000°C por 10 min (●Al, ►Fe, ◆Ni, ● Al₁₃Fe₄, ▼FeAl₃, ⊙ Al Ni, □ Al_{76.8}Fe₂₄).

Fuente: la autora.

Observando la figura 26 de forma ascendente, el segundo difractograma muestra que el pico ancho inicial ubicado entre la posición 20° a 23° desaparece progresivamente, siendo reemplazado por picos cristalinos definidos de Al₁₃Fe₄ y FeAl₃; este comportamiento es indicativo de recristalización de una fase inicialmente amorfa, a su vez, indica que las fases amorfas son metaestables y evolucionan hacia estados cristalinos más estables con suficiente tiempo.

Por otro lado, los picos principales ($42,5- 45,5^\circ$ aprox) esta conformados por las dos fases anteriormente mencionadas junto con una nueva fase que corresponde a Al Ni, la cual también se encuentra presente en las posiciones $64,7^\circ$ y $73,5^\circ$, lo que indica que el níquel aún está presente en la muestra, el cual interactúa en el procesamiento de alta presión y temperatura para la formación de fases intermetálicas

En el tercer difractograma el pico ancho inicial se mantiene, pero se desarrollan tres picos bien definidos entre la posición $32-38^\circ$ de la fase $Al_{13}Fe_4$, mientras que el pico principal reduce su intensidad, sugiriendo una transición gradual amorfo-cristalina, donde siguen presenten las fases de $Al_{13}Fe_4$ y $FeAl_3$.

En el cuarto difractograma existe la consolidación de fases intermetálicas de $Al_{13}Fe_4$ y $FeAl_3$ ($21,7- 27,9^\circ$), a su vez, surge una nueva fase correspondiente a $Al_{76,8}Fe_{24}$. También se observa que los picos principales se encuentran conformados por las 3 fases mencionadas anteriormente, además, es posible detallar que se tienen picos intensos y más anchos en comparación con los anteriores difractogramas, esto se debe posiblemente a cambios en los parámetros de red o tensiones residuales derivadas del procesamiento en alta presión y temperatura. .

Ahora para visualizar de forma clara sobre la influencia que tiene la variación del tiempo en función de la alta presión y temperatura, se unen las dos figuras anteriores y se obtiene como resultado la Figura 27.

En la Figura 27, es posible identificar que en las temperaturas entre $1400-1600^\circ C$ con tiempos cortos (3 min), persiste la presencia de un pico ancho similar a la formación de un halo amorfo, por lo cual, se considera que el tiempo es un parámetro crítico limitante para la retención de estructuras amorfas, incluso a temperaturas donde inicialmente se favorece la amorfización.

Para todas las muestras cuando se usan tiempos prolongados (10 min) se permite la nucleación y crecimientos de fases cristalinas, confirmado que las estructuras amorfas requieren no solo control térmico sino también control cinético preciso para su estabilización. A su vez, cuando se emplean tiempos largos, ocurre calentamiento de la

muestra y de toda la configuración del experimento, lo que hace que el resfriamiento suministrado por la prensa toroidal no sea tan efectivo.

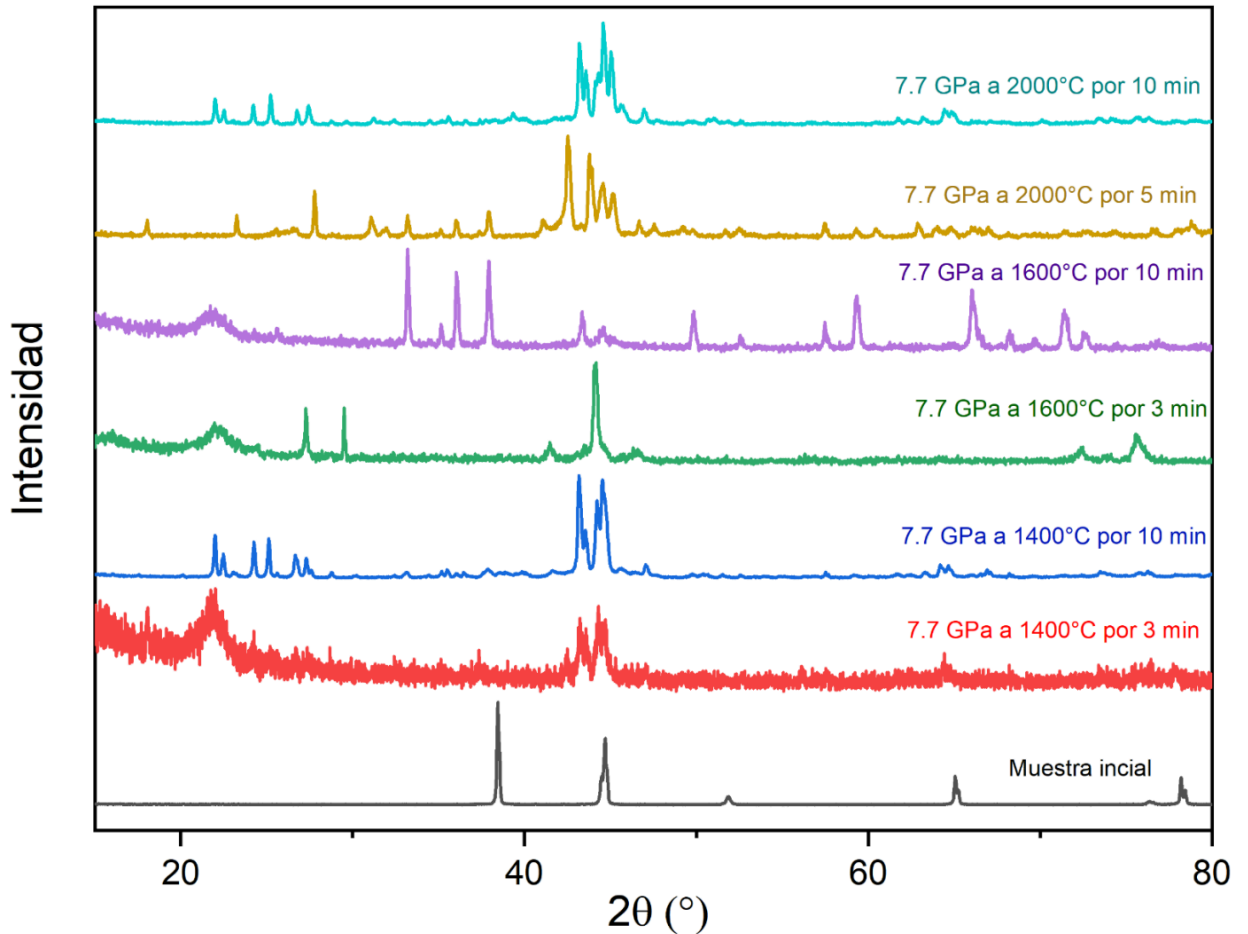


Figura 27. DRX muestras procesadas entre 1400°C y 2000°C con variación del tiempo.

Fuente: la autora.

Por otro lado, para las muestras de 2000°C (5-10 min) independientemente del tiempo, se obtiene la formación de fases más complejas o avanzadas, lo que puede indicar que, al sobrepasar la temperatura de fusión de la aleación (estado líquido), se va a requerir de un enfriamiento ultrarrápido para lograr congelar la muestra, lo que confirma que el mecanismo de enfriamiento empleado en el procesamiento no es el más adecuado para tener como resultado la amorfización de la muestra.

Para estudios futuros se recomienda explorar tiempos de procesamiento inferiores a 10 minutos para la temperatura de 1400°C, junto con la optimización de las tasas de enfriamiento. Mas para esto, será necesaria instrumentación adecuada para aumentar la tasa de enfriamiento, teniendo en cuenta que dicho resfriamiento debe realizarse con velocidades controladas con el propósito de verificar la tasa de enfriamiento requerida para la formación de un material completamente amorfo; por lo tanto, se sugiere hacerle un ajuste al equipamiento que distribuye el aire comprimido o adecuar la prensa toroidal para otro tipo de sistema de resfriamiento.

5.3 Aleación mecánica combinada con alta presión y temperatura

Para la realización de esta serie de ensayos se utilizó el material molido por 60 h a 450 rpm realizado en molino planetario de bolas PM100 y la molienda de 80 h realizada en el molino de alta energía 8000M.

Partiendo de esta información, observando la Figura 28 de forma ascendente, el primer difractograma muestra picos bien definidos correspondientes a las fases cristalinas de los elementos puros de la aleación, representando una estructura ordenada sin ningún tipo de tratamiento mecánico o térmico.

El segundo difractograma, comparado con la muestra inicial sus picos cambian de intensidad y estos pasan de ser estrechos a más anchos lo que puede estar relacionado a una disminución del tamaño del cristalito como se ha mencionado anteriormente, a su vez, se hace visible la presencia de picos cristalinos pertenecientes a las fases elementales que componen la aleación.

Por otro lado, a pesar de que la muestra está sometida bajo alta presión la energía introducida no es suficiente para desordenar la estructura atómica del sistema e iniciar la formación de una fase amorfa, lo cual confirma que estas condiciones no promueven la vitrificación.

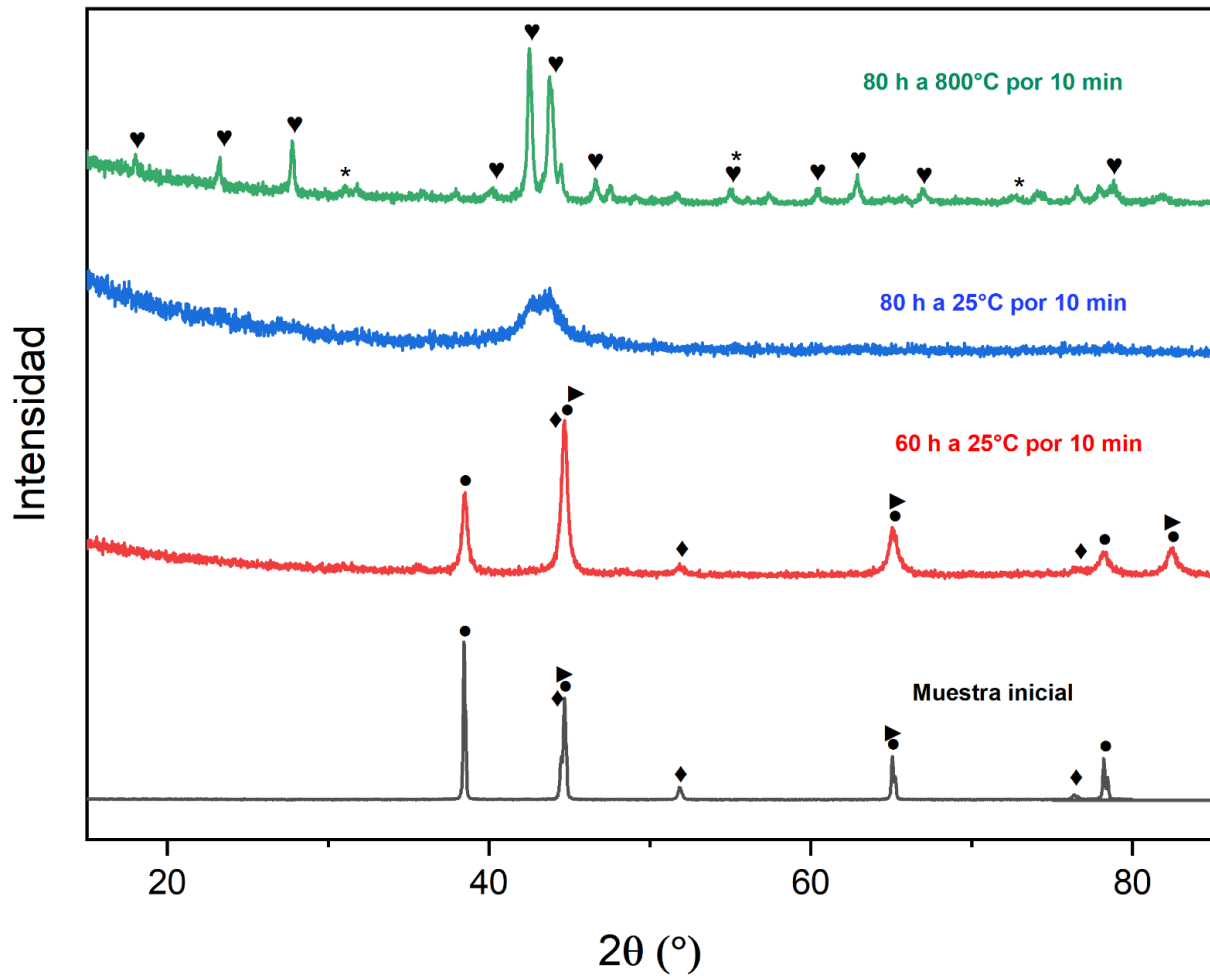


Figura 28. DRX de muestras realizadas mediante la combinación de MA y el uso de alta presión (7,7 GPa) y temperatura (•Al, ►Fe, ◆Ni, ♥Al₅Fe₂, *AlFe_{0.23}Ni_{0.77}).

Fuente: la autora.

En el tercer difractograma (80 h a 7,7 GPa a 25°C por 10 min), se muestra un pico con características similares a las de un halo amorfo entre la posición 42-45°C; a su vez, se estima la presencia de una fase intermetálica que posiblemente corresponde a la fase Al₅Fe₂. Sin embargo, en este difractograma se obtienen resultados bien próximos a la obtención de un vidrio metálico, lo que también indica una pérdida significativa del orden cristalino.

El cuarto difractograma, aunque es derivado de la misma molienda (80 h) muestra recristalización debido a la alta temperatura (800°C), confirmando que el calor excesivo destruye el estado amorfo, a su vez se confirma la presencia de la fase Al_5Fe_2 junto con una posible fase más compleja de $\text{AlFe}_{0.23}\text{Ni}_{0.77}$.

Con base a esta información se destaca que el mejor resultado para dar cumplimiento al objetivo del proyecto lo tiene el tercer difractograma, el cual evidencia una clara amorfización, ya que la formación del halo amorfo confirma que la combinación de la molienda prolongada (80 h) y la alta presión (7,7 GPa) es efectiva para desordenar la estructura.

A su vez, a diferencia del cuarto difractograma, aquí no hay recristalización, lo que confirma que la temperatura ambiente es clave para preservar la estructura desordenada. Por lo tanto, se sugiere que el tiempo del procesamiento se reduzca (menor a 10 min) para minimizar la nucleación de fases intermetálicas. Por lo tanto, se considera que el tiempo es un parámetro crítico para la formación de vidrios metálicos.

Para corroborar la influencia del tiempo en la formación de vidrios metálicos se destaca la Figura 27, en donde aquellos procesamientos realizados a 3 minutos presentan mejor respuesta de formación de una estructura amorfa en comparación con las muestras que son procesadas durante 10 minutos.

Por lo cual, se deduce que la combinación de molienda con la aplicación de alta presión puede ser una ruta prometedora para la obtención de vidrios metálicos a granel.

5.4 Microdureza Vickers

Los valores de dureza de las muestras producidas en alta presión se pueden observar en la Tabla 11. Esos resultados indican que el mejor resultado lo tiene la muestra de 7,7 GPa a 800°C por 10 min sin ningún proceso de molienda previo, esto es posible asociarlo debido a que este ensayo posee fases intermetálicas de FeAl_3 y $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, las cuales poseen durezas aproximadas de 600 HV y 1032 HV respectivamente, valores que según la literatura pueden variar dependiendo si el material ha pasado por un tratamiento previo ^{71,72}.

A su vez, al obtener el valor más alto de dureza (961 HV) es posible considerar que la muestra al procesarla bajo alta presión y temperatura hace que sus fases en estado puro se transformen en estructuras más densas y duras.

Tabla 11. Valores de microdureza Vickers (HV).

Fuente: la autora.

| Nombre de la muestra (7.7GPa) | Valor medio de dureza (HV) | Incertidumbre | Porcentaje de error (%) |
|---------------------------------------|----------------------------|---------------|-------------------------|
| Preforma | 56 | 3 | 5,9 |
| 25°C por 5 min | 300 | 18 | 5,8 |
| 600°C por 10min | 765 | 44 | 5,7 |
| 800°C por 10 min | 961 | 24 | 2,5 |
| 1000°C por 10 min | 445 | 26 | 5,9 |
| 1200°C por 10min | 508 | 28 | 5,6 |
| 60 h (Molino PM100) a 25°C por 10 min | 261 | 6 | 2,2 |
| 80 h (Mixer 8000M) a 25°C por 10 min | 606 | 20 | 3,3 |
| 80 h (Mixer 8000M) a 800°C por 10 min | 934 | 29 | 3,1 |

El segundo valor con mejores características es la muestra en la que se empleó la aleación molida durante 80 h procesada a 7,7 GPa a 800°C durante 10 minutos, obteniendo un resultado de 934 HV, valor que puede estar asociado a la fase Al_5Fe_2 , como lo indica el autor W. Kowalski et al. ⁷³, el cual, obtuvo en sus ensayos un valor promedio de dureza de 780 HV para la misma aleación después de sometida a un tratamiento de recocido de 5 h.

Al hacer una comparativa con el valor más alto de dureza, la única diferencia es que la primera fue realizada a partir de la muestra inicial sin ningún tipo de tratamiento

mecánico, mientras que la segunda fue realizada con la mezcla después de 80 h de molienda. A partir de esto, se puede inferir que la molienda inicialmente introduce dislocaciones y tensiones residuales, que podrían relajarse al alcanzar la temperatura de 800°C, reduciendo levemente la contribución de endurecimiento por deformación.

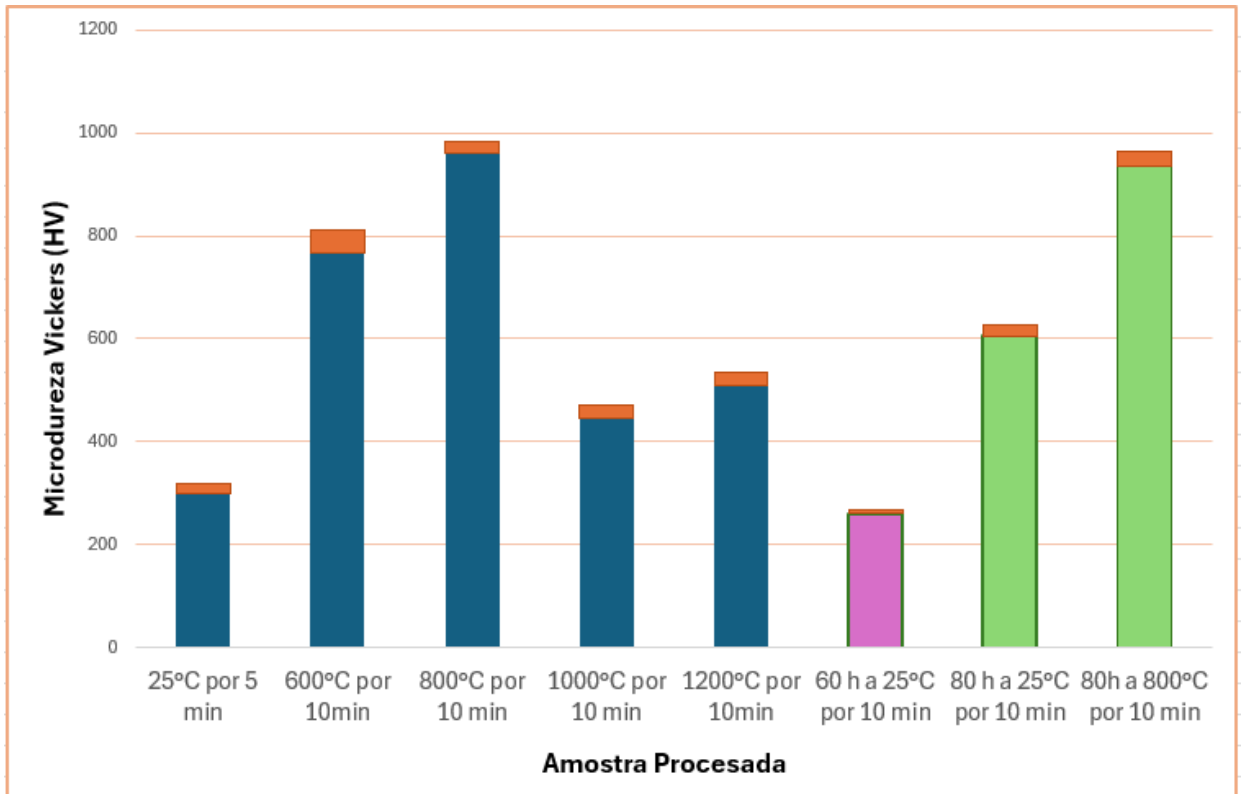


Figura 29. Microdureza Vickers para los ensayos de alta presión y el método combinado de alta presión y temperatura.

Fuente: la autora.

Además, es posible inferir que se tiene un aumento gradual de la dureza hasta 800°C, sin embargo, para la temperatura de 1000°C la dureza disminuye más de un 50% obteniendo un valor de 445 HV lo que puede estar ligado a la combinación de las fases intermetálica Al_5Fe_2 y Ni_2Al_3 que tiene un rango de dureza entre 600-700 HV y para 1200°C la dureza nuevamente aumentó debido a que ya no coexisten las fases anteriormente mencionadas, ahora se encuentra la combinación entre las fases intermetálicas $Al_{13}Fe_4$ y $Al Ni^{74}$. Esta diferencia en los valores de dureza se puede apreciar en la Figura 29. Por otro lado, los porcentajes de error relativamente bajos (2.2-5.9%) indican buena reproducibilidad en las mediciones.

Con base a la literatura para sistemas tradicionales Al-Fe-Ni-Cu la microdureza Vickers oscila entre 350-400 HV⁷⁵, para sistemas Zr-Al-Ni-Cu es de 480 HV⁹, sistemas Al-Fe-Sc-Zr es de 226 HV⁷⁶. Teniendo en cuenta estos valores podemos calcular el aumento porcentual de los valores de dureza para aquella muestra que obtuvo el resultado más próximo a la formación de un BMG, la cual corresponde a la muestra molida durante 80 h procesada a 7,7 GPa a 25°C por 10 min, utilizando la siguiente ecuación:

$$Aumento\ porcentual = \frac{dureza\ muestra - dureza\ literatura}{dureza\ literatura} * 100 \quad (5)$$

Haciendo una comparativa de dureza con la aleación Al-Fe-Sc-Zr (226 HV) tomando este como valor mínimo se tiene que:

$$Aumento\ porcentual = \frac{606 - 226}{226} * 100 = 168\% \quad (6)$$

Y para la aleación Zr-Al-Ni-Cu (480 HV) tomando este valor como máximo se tiene que:

$$Aumento\ porcentual = \frac{606 - 480}{480} * 100 = 26\% \quad (7)$$

Por lo tanto, se obtuvo un rango de aumento porcentual entre el 26 % y el 168 % al emplear el método combinado de aleación mecánica junto con la aplicación de alta presión, en comparación con los valores de dureza reportados para materiales obtenidos por métodos tradicionales. Estos resultados permiten identificar que este método mejora significativamente las propiedades mecánicas de las aleaciones a base de Al-Fe-Ni.

Con el fin de complementar el análisis cuantitativo de dureza, las indentaciones obtenidas fueron examinadas mediante microscopía óptica. Las indentaciones de microdureza se examinaron con un objetivo de 100x. Cada micrografía corresponde a una indentación representativa de un conjunto de diez mediciones realizadas en cada muestra, a partir de las cuales se determinó el valor promedio de dureza Vickers para garantizar la reproducibilidad y fiabilidad de los resultados.

En la Figura 30, se presentan las indentaciones de microdureza, con el propósito de tener una visión más clara de cómo se observa la superficie de la aleación después de realizado los procesamientos en alta presión y temperatura.

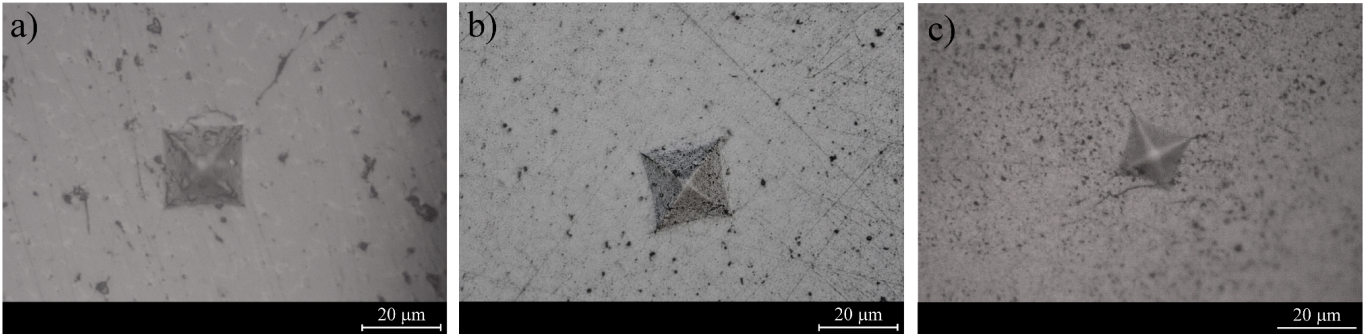


Figura 30. Micrograffías ópticas que muestran las indentaciones Vickers en muestras de $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$: (a) preforma consolidada, (b) muestra tratada a 7,7 GPa y 25 °C durante 10 min, con una carga de 200 gf, y (c) muestra tratada a 7,7 GPa y 800 °C durante 10 min, con una carga de 200 gf.

Fuente: la autora.

En la figura 30(a), se presenta la preforma consolidada, obtenida mediante la aplicación de una presión de compactación de 508 MPa para consolidar los polvos sin tratamiento de alta presión. La indentación presenta bordes bien definidos y una forma piramidal regular. A pesar de esta definición geométrica, la muestra presentó una dureza extremadamente baja de 56 HV, lo que evidencia que la aleación en este estado posee una débil unión entre partículas y una resistencia mecánica limitada. Esta condición inicial establece un punto de referencia para evaluar los cambios microestructurales y los efectos de endurecimiento producidos por el posterior procesamiento bajo alta presión.

En la Figura 30(b), correspondiente a la muestra consolidada a 7,7 GPa y 25 °C, con una carga aplicada de 200 gf, la indentación presenta una huella piramidal Vickers claramente definida, con cuatro vértices bien delimitados y contornos nítidos. Es importante destacar que no se observan discontinuidades ni grietas visibles en la periferia de la indentación. Esta morfología indica una deformación plástica predominantemente homogénea, asociada con una adecuada capacidad de acomodación de esfuerzos, sin evidencia de fractura localizada. La superficie alrededor de la indentación se observa compacta y libre de grietas, lo cual es consistente con el

valor de dureza obtenido de 606 HV. Este comportamiento sugiere una microestructura con un buen equilibrio entre resistencia y tenacidad, probablemente relacionada con el refinamiento estructural inducido por la molienda mecánica y la consolidación bajo alta presión a temperatura ambiente.

La Figura 30(c) muestra una indentación Vickers representativa obtenida para la muestra procesada a 7,7 GPa y 800 °C, bajo una carga de 200 gf. En comparación con la muestra consolidada a temperatura ambiente, sección (b), se observa una mayor resistencia a la indentación, lo cual es consistente con el aumento de dureza después del tratamiento bajo alta presión y alta temperatura. En algunas indentaciones se identificaron pequeñas grietas originadas en los vértices de la huella; sin embargo, su presencia no fue homogénea en toda la muestra. La imagen presentada corresponde a una de las indentaciones representativas obtenidas a partir de un total de diez mediciones realizadas bajo las mismas condiciones.

La dureza promedio obtenida bajo una carga de 200 gf fue de 934 HV, lo que corresponde a un aumento de aproximadamente 16 veces en comparación con la preforma consolidada, cuya dureza fue de 56 HV. Estos resultados demuestran que las propiedades mecánicas del material tratado a 7,7 GPa y 800 °C son sustancialmente superiores a las de la condición inicial.

La respuesta mecánica observada puede asociarse con la evolución microestructural evidenciada por los resultados de difracción de rayos X, presentados en la Figura 28. Después del tratamiento a 7,7 GPa y 800 °C, el difractograma presenta picos de difracción más intensos y mejor definidos, lo que indica un aumento en el ordenamiento estructural. En particular, se identificaron reflexiones atribuidas a la fase Al_5Fe_2 , junto con la posible presencia de una fase tipo $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$. Por lo tanto, el aumento de la dureza y la respuesta comparativamente más frágil pueden estar relacionados con el mayor grado de cristalinidad y con la posible presencia de fases intermetálicas sugeridas por el análisis de DRX.

En general, los resultados indican que el tratamiento bajo alta presión y alta temperatura produce un material con mayor grado de ordenamiento estructural, lo que

resulta en un aumento significativo de la dureza. La evolución estructural observada después del procesamiento a 7,7 GPa y 800 °C es coherente con la mejora en la respuesta mecánica del material, indicando una transición desde una condición inicial más blanda hacia un estado consolidado altamente endurecido.

5.5 Ensayo de magnetización

Para este ensayo se utilizaron las moliendas de 60 h de molino planetario de bolas PM 100 y las muestras de molienda de 20 h, 40 h y 80 h de molino de bolas de alta energía 8000M, con el propósito de evaluar cómo influencia el equipo y el número de horas de molienda (condiciones experimentales) en la magnetización de la muestra. Para esto en la Tabla 12, se extraen los valores más importantes de cada ensayo.

Tabla 12. Características magnéticas de las muestras de aleación mecánica

Fuente: la autora.

| Nombre de la muestra | $M_s \left(\frac{emu}{g} \right)$ | $M_r \left(\frac{emu}{g} \right)$ | $S_q \left(\frac{Mr}{Ms} \right)$ | $H_c (Oe)$ |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|
| Muestra inicial | 56,51 | 0,32 | 0,006 | 13,36 |
| Molienda 20h | 26,41 | 6,26 | 0,237 | 192,40 |
| Molienda 40 h | 0,45 | 0,08 | 0,177 | 145,21 |
| Molienda 60 h | 37,56 | 6,11 | 0,163 | 99,12 |
| Molienda 80 h | 0,57 | 0,05 | 0,088 | 218,03 |

En la Figura 31, se observa que todas las muestras presentan ciclos de histéresis similares, el cual es un comportamiento típico ferromagnético^{51,77}, donde es posible apreciar que la magnetización de saturación (Ms) la tiene la muestra inicial lo que indica que el material sin ningún tratamiento previo tiene más capacidad de generar un campo magnético más fuerte en comparación con las muestras que tuvieron un proceso de molienda.

A su vez, se esperaría que con el número de horas de molienda disminuyera el valor de M_s , lo cual, a partir de la Tabla 12 es posible apreciar si se tiene en cuenta que la molienda de 60 h fue realizado en otro equipo, por lo cual, se tienen diferentes eficiencias de molienda y mecanismos de deformación.

Además, el patrón de DRX es muy similar a la muestra inicial, por lo tanto, su estructura interna es la misma, lo que hace que esta muestra tenga el segundo valor más alto de M_s , ahora, para tener una tendencia lineal para la molienda de 80 h el valor de M_s sube 0,12 emu/g en comparación con la molienda de 40 h, lo que podría deberse a nuevas fases magnéticamente activas o a la liberación de tensiones internas durante la molienda prolongada.

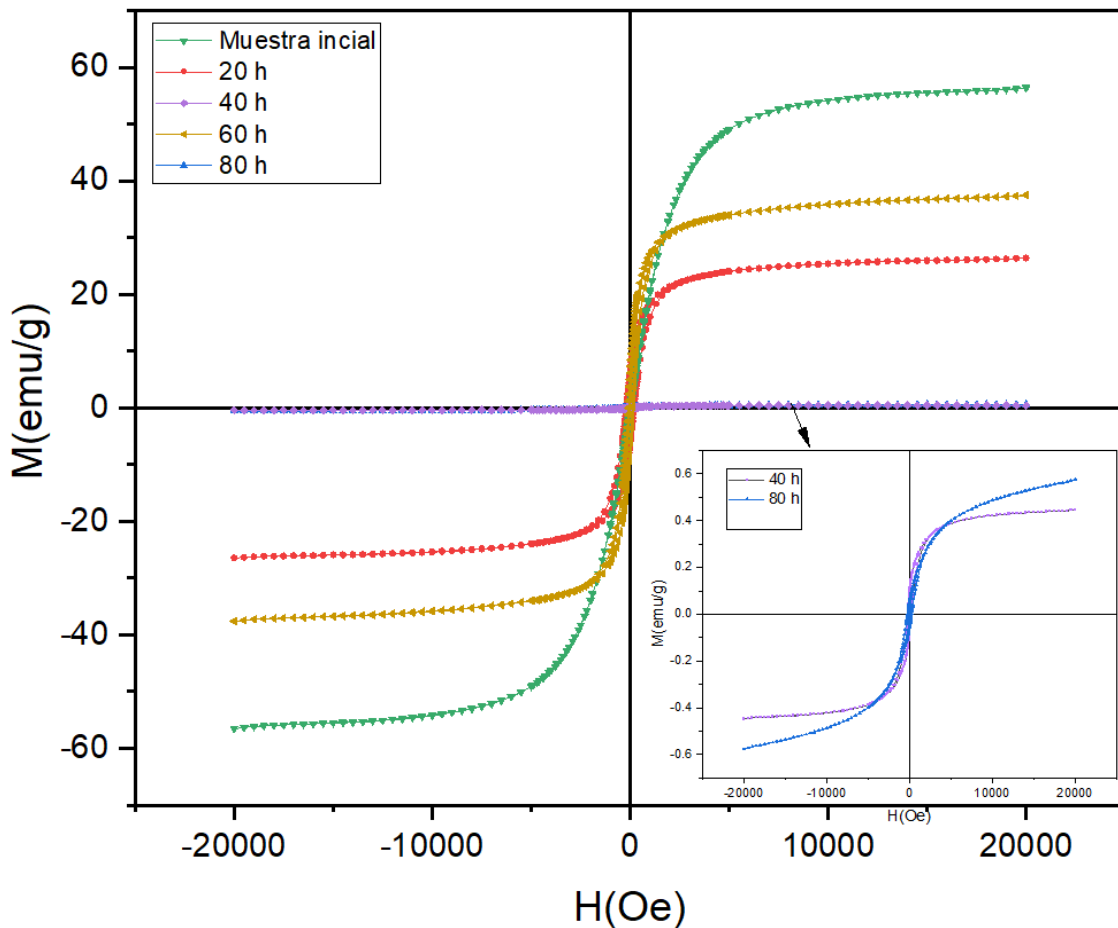


Figura 31. Características magnéticas de las muestras después del proceso de aleación mecánica.

Fuente: la autora.

Sin embargo, en otras aleaciones como $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_2\text{Y}_2$ el valor de M_s después de 40 h de molienda es 2,7 emu/g y con 60 h es 0,8 em/g, lo cual corrobora, que la aleación mecánica tiene la tendencia a disminuir la M_s con el aumento de número de horas de molienda ⁷⁸, esta disminución del momento magnético se debe a desorden estructural y formación de fases amorfas, reducción del tamaño de grano a escala nanométrica e introducción de defectos cristalinos que interrumpen el ordenamiento magnético, también, podría relacionarse con composición química, el entorno local de los átomos magnéticos y las estructuras electrónicas de los materiales¹.

Por otro lado, la coercitividad (H_c) más alta la tiene la molienda de 80 horas, la cual, está relacionada con la presencia de una fase amorfa con la formación parcial de fases complejas como Al_5Fe_2 , el segundo valor más alto está atribuido a la molienda de 20 h el cual tiene fases de Al y FeNi_3 , seguido de la molienda de 40 h donde se cuenta con la presencia de AlFe_3 y Ni_3Fe , por lo cual, es posible concluir, que el aumento de H_c se debe a que el proceso de molienda promueve la formación de defectos y fases complejas que actúa como sitios de anclaje para los dominios magnéticos, dificultando su realineación y a posibles tensiones internas residuales que adquiera el material después de ser sometido a este tipo de proceso mecánico.

A partir de la información de la tabla 12 y teniendo en cuenta la clasificación estándar de materiales ferromagnéticos, aquellos con un valor de H_c inferior a 1000 A/m (aproximadamente 12,57 Oe) se consideran de "magnetismo blando". Los materiales en el rango de 1000 a 10000 A/m (aproximadamente 12,57 a 125,7 Oe) se clasifican como «semiduros», y los que superan los 10000 A/m (más de 125,7 Oe) se clasifican como «duros»⁵¹. Con base en esta clasificación, la muestra inicial y la molienda de 60 h pertenecen a los materiales semiduros y las demás muestras pertenecen a los materiales duros.

6 CONSIDERACIONES FINALES Y CONCLUSIONES

- A partir del análisis de los diferentes molinos empleados en el proceso de aleación mecánica, fue posible identificar que el molino de bolas de alta energía SPEX 8000M presentó las condiciones más favorables para promover la amorfización de la aleación $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$. Esto se debe a que este equipo transfiere una mayor energía durante la molienda, favoreciendo procesos intensos de deformación plástica, fractura y refinamiento estructural del material. En comparación con los demás molinos evaluados, el SPEX 8000M permitió obtener una evolución estructural más próxima a la formación de una fase amorfa, lo que evidencia su mayor eficiencia para el procesamiento de aleaciones metálicas con potencial aplicación en la obtención de vidrios metálicos a granel.
- El procesamiento bajo alta presión y temperatura permitió analizar el comportamiento de la aleación $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$ en condiciones extremas. Los resultados mostraron que la formación de vidrios metálicos no depende únicamente de la presión y la temperatura, sino también de variables como el tiempo de procesamiento y la tasa crítica de enfriamiento. Aunque bajo las condiciones estudiadas no fue posible obtener un BMG completamente amorfo, la muestra procesada a 7,7 GPa y 1400 °C durante 3 min presentó indicios del inicio de un halo amorfo. Esto indica que dicha condición puede ser considerada como una base para futuros estudios orientados a optimizar los parámetros de procesamiento y evaluar la viabilidad de formar vidrios metálicos a granel en el sistema $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$.
- La muestra molida durante 80 h y posteriormente procesada a 7,7 GPa y 25 °C durante 10 min presentó el resultado más próximo a la formación de una estructura amorfa. Por lo tanto, la combinación de aleación mecánica y procesamiento bajo alta presión se muestra como una ruta prometedora para favorecer la amorfización de la aleación $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$. No obstante, aún es necesario ampliar el número de experimentos y emplear técnicas complementarias de caracterización para optimizar el proceso y confirmar la

viabilidad de obtener vidrios metálicos a granel a base de aluminio bajo estas condiciones.

- El ensayo de microdureza Vickers permitió evidenciar el efecto del procesamiento bajo condiciones extremas sobre la respuesta mecánica de la aleación $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$. La muestra molida durante 80 h y procesada a 7,7 GPa y 25 °C durante 10 min alcanzó una dureza de 606 HV, correspondiente a un aumento aproximado del 26 % respecto al valor reportado para aleaciones Zr-Al-Ni-Cu. Este incremento puede estar asociado con los cambios estructurales inducidos por la molienda mecánica y la consolidación bajo alta presión, así como con la posible presencia de fases intermetálicas identificadas por DRX.
- Los resultados de caracterización magnética demostraron que la aleación mecánica modifica las propiedades magnéticas de la aleación $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Ni}_4$. A partir de los valores de coercitividad, se observó que la muestra inicial y la muestra molida durante 60 h presentaron un comportamiento semiduro, mientras que las muestras molidas durante 20 h, 40 h y 80 h presentaron un comportamiento magnéticamente duro. Esto indica que los parámetros de molienda influyen en la respuesta magnética del material y pueden ser utilizados para modificar sus propiedades magnéticas.

7 REFERENCIAS

- (1) Binh, D. N.; Oanh, N. T. H.; Viet, N. H. Al-Fe-Ni Metallic Glasses via Mechanical Alloying and Its Consolidation. *Appl. Sci.* **2022**, *12* (20), 10561. <https://doi.org/10.3390/app122010561>.
- (2) Glass, B. M. *Bulk Metallic Glass - BMG - Advanced Materials*. www.bulkmetallicglass.it. <https://www.bulkmetallicglass.it/en/index.php> (accessed 2024-06-25).
- (3) W.B., C.; B.A., L. Vidros Metálicos: uma nova classe de materiais. *Rev. Eletrônica Mater. E Process.* **2009**, *4.2*, 20–25.
- (4) Klement, W.; Willens, R. H.; Duwez, P. Non-Crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. *Nature* **1960**, *187* (4740), 869–870. <https://doi.org/10.1038/187869b0>.
- (5) Greer, A. L. Metallic Glasses. *Science* **1995**, *267* (5206), 1947–1953. <https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1947>.
- (6) Johnson, W. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Crystal to Glass Transformation in Metallic Materials. *Prog. Mater. Sci.* **1986**, *30* (2), 81–134. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(86\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0079-6425(86)90005-8).
- (7) Wang, W. H.; Dong, C.; Shek, C. H. Bulk Metallic Glasses. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2004**, *44* (2–3), 45–89. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.03.001>.
- (8) Pilarczyk, W. Preparation and Characterization of Zr-Based Bulk Metallic Glasses in Form of Plate. *J. Alloys Compd.* **2014**, *615*, S132–S135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.037>.
- (9) Tariq, N. H.; Hasan, B. A.; Akhter, J. I.; Ali, F. Mechanical and Tribological Properties of Zr–Al–Ni–Cu Bulk Metallic Glasses. *J. Alloys Compd.* **2009**, *469* (1–2), 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.002>.
- (10) Inoue, A.; Takeuchi, A. Recent Development and Application Products of Bulk Glassy Alloys. *Acta Mater.* **2011**, *59* (6), 2243–2267. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.027>.
- (11) Hui, X.; Liu, S. N.; Pang, S. J.; Zhuo, L. C.; Zhang, T.; Chen, G. L.; Liu, Z. K. High-Zirconium-Based Bulk Metallic Glasses with Large Plasticity. *Scr. Mater.* **2010**, *63* (2), 239–242. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.03.065>.

- (12) Somekawa, H. Superplastic and Diffusion Bonding Behavior on Zr–Al–Ni–Cu Metallic Glass in Supercooled Liquid Region. *Scr. Mater.* **2004**, *50* (11), 1395–1399. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.02.033>.
- (13) Xu, Y.; Hong, Y.; Shi, H.; Chen, J.; Tang, T.; Li, M.; Zhan, J. Improved Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Zr-Cu-Al-Ni-Ti Bulk Metallic Glasses by Co Addition. *J. Non-Cryst. Solids* **2024**, *632*, 122937. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.122937>.
- (14) Chen, H.; He, Y.; Shiflet, G. J.; Poon, S. J. Mechanical Properties of Partially Crystallized Aluminum Based Metallic Glasses. *Scr. Metall. Mater.* **1991**, *25* (6), 1421–1424. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90426-2](https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90426-2).
- (15) Kim, Y.-H.; Inoue, A.; Masumoto, T. Increase in Mechanical Strength of Al–Y–Ni Amorphous Alloys by Dispersion of Nanoscale Fcc-Al Particles. *Mater. Trans. JIM* **1991**, *32* (4), 331–338. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.331>.
- (16) He, Y.; Poon, S. J.; Shiflet, G. J. Synthesis and Properties of Metallic Glasses That Contain Aluminum. *Science* **1988**, *241* (4873), 1640–1642. <https://doi.org/10.1126/science.241.4873.1640>.
- (17) Zhang, S. D.; Wang, Z. M.; Chang, X. C.; Hou, W. L.; Wang, J. Q. Identifying the Role of Nanoscale Heterogeneities in Pitting Behaviour of Al-Based Metallic Glass. *Corros. Sci.* **2011**, *53* (9), 3007–3015. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.047>.
- (18) Yang, B. J.; Lu, W. Y.; Zhang, J. L.; Wang, J. Q.; Ma, E. Melt Fluxing to Elevate the Forming Ability of Al-Based Bulk Metallic Glasses. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 11053. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11504-6>.
- (19) Tsai, A.-P.; Inoue, A.; Masumoto, T. Formation of Metal-Metal Type Aluminum-Based Amorphous Alloys. *Metall. Trans. A* **1988**, *19* (5), 1369–1371. <https://doi.org/10.1007/BF02662599>.
- (20) Yang, B. J.; Yao, J. H.; Zhang, J.; Yang, H. W.; Wang, J. Q.; Ma, E. Al-Rich Bulk Metallic Glasses with Plasticity and Ultrahigh Specific Strength. *Scr. Mater.* **2009**, *61* (4), 423–426. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.04.035>.
- (21) Yang, B. J.; Yao, J. H.; Chao, Y. S.; Wang, J. Q.; Ma, E. Developing Aluminum-Based Bulk Metallic Glasses. *Philos. Mag.* **2010**, *90* (23), 3215–3231. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.484401>.

- (22) Liao, J. P.; Yang, B. J.; Zhang, Y.; Lu, W. Y.; Gu, X. J.; Wang, J. Q. Evaluation of Glass Formation and Critical Casting Diameter in Al-Based Metallic Glasses. *Mater. Des.* **2015**, *88*, 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.138>.
- (23) Wu, N. C.; Zuo, L.; Wang, J. Q.; Ma, E. Designing Aluminum-Rich Bulk Metallic Glasses via Electronic-Structure-Guided Microalloying. *Acta Mater.* **2016**, *108*, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.012>.
- (24) Russo, J.; Romano, F.; Tanaka, H. Glass Forming Ability in Systems with Competing Orderings. *Phys. Rev. X* **2018**, *8* (2), 021040. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.021040>.
- (25) Takeuchi, A.; Inoue, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Mater. Trans.* **2005**, *46* (12), 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
- (26) Krapivka, N. A.; Firstov, S. A.; Karpets, M. V.; Myslivchenko, A. N.; Gorban', V. F. Features of Phase and Structure Formation in High-Entropy Alloys of the AlCrFeCoNiCu x System ($x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$). *Phys. Met. Metallogr.* **2015**, *116* (5), 467–474. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030084>.
- (27) Mu, J.; Fu, H.; Zhu, Z.; Wang, A.; Li, H.; Hu, Z.; Zhang, H. Synthesis and Properties of Al-Ni-La Bulk Metallic Glass. *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11* (7), 530–532. <https://doi.org/10.1002/adem.200900100>.
- (28) Nagahanumaiah; Ravi, B. Indirect Rapid Tooling. In *Comprehensive Materials Processing*; Elsevier, 2014; pp 345–373. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01014-1>.
- (29) Inoue, A.; Zhang, T.; Masumoto, T. Al–La–Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region. *Mater. Trans. JIM* **1989**, *30* (12), 965–972. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.30.965>.
- (30) Peker, A.; Johnson, W. L. A Highly Processable Metallic Glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63* (17), 2342–2344. <https://doi.org/10.1063/1.110520>.
- (31) Benjamin, J. S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metall. Trans.* **1970**, *1* (10), 2943–2951. <https://doi.org/10.1007/BF03037835>.

- (32) Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46* (1–2), 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- (33) Suryanarayana, C. *Mechanical Alloying And Milling*, 0 ed.; CRC Press, 2004. <https://doi.org/10.1201/9780203020647>.
- (34) Suryanarayana, C.; Inoue, A. *Bulk Metallic Glasses*; CRC Press, 2010.
- (35) Marta, L. Vidrios Metálicos Masivos. *Cuad. Ing.* **2010**, No. 5, 107–123.
- (36) Lu, Z. P.; Liu, C. T. A New Glass-Forming Ability Criterion for Bulk Metallic Glasses. *Acta Mater.* **2002**, *50* (13), 3501–3512. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00166-0).
- (37) Masumoto, T. Recent Progress in Amorphous Metallic Materials in Japan. *Mater. Sci. Eng. A* **1994**, *179–180*, 8–16. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90155-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90155-4).
- (38) Scudino, S.; Surreddi, K. B.; Nguyen, H. V.; Liu, G.; Gemming, T.; Sakaliyska, M.; Kim, J. S.; Vierke, J.; Wollgarten, M.; Eckert, J. High-Strength Al₈₇Ni₈La₅ Bulk Alloy Produced by Spark Plasma Sintering of Gas Atomized Powders. *J. Mater. Res.* **2009**, *24* (9), 2909–2916. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0359>.
- (39) Zou, Y.; Kusabiraki, K.; Saji, S. Effect of Ni Addition on Formation of Amorphous and Nanocrystalline Phase during Mechanical Alloying of Al–25 at.%Fe–(5,10) at.%Ni Powders. *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37* (7), 1307–1313. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00762-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00762-6).
- (40) Krasnowski, M.; Kulik, T. Nanocrystalline and Amorphous Al–Fe Alloys Containing 60–85% of Al Synthesised by Mechanical Alloying and Phase Transformations Induced by Heating of Milling Products. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116* (2–3), 631–637. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.05.003>.
- (41) Choi, P. P.; Kim, J. S.; Nguyen, O. T. H.; Kwon, D. H.; Kwon, Y. S.; Kim, J. C. Al-La-Ni-Fe Bulk Metallic Glasses Produced by Mechanical Alloying and Spark-Plasma Sintering. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *449–451*, 1119–1122. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.264>.
- (42) Sharma, S. M.; Garg, N. Material Studies at High Pressure. In *Materials Under Extreme Conditions*; Elsevier, 2017; pp 1–47. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801300-7.00001-2>.

- (43) Xue, R. J.; Zhao, L. Z.; Shi, C. L.; Ma, T.; Xi, X. K.; Gao, M.; Zhu, P. W.; Wen, P.; Yu, X. H.; Jin, C. Q.; Pan, M. X.; Wang, W. H.; Bai, H. Y. Enhanced Kinetic Stability of a Bulk Metallic Glass by High Pressure. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (22), 221904. <https://doi.org/10.1063/1.4968834>.
- (44) Effect of High Pressure on Solidification Microstructure Evolution of Near-Eutectic Al-11.5Si-0.5Fe-0.2 Mg Alloy. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, *303*, 127825. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127825>.
- (45) Suryanarayana, C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. *Research* **2019**, *2019*, 2019/4219812. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>.
- (46) *Moinho de bolas planetário PM 100 - RETSCH - maior finura.* [https://www.retsch.pt/pt/produtos/trituracao/moinhos-planetarios-e-de-bolas/pm-100/\(accessed 2024-06-25\)](https://www.retsch.pt/pt/produtos/trituracao/moinhos-planetarios-e-de-bolas/pm-100/(accessed%202024-06-25)).
- (47) *Mixer/Mill 5100**. [https://www.horiba.com/gbr/semiconductor/products/detail/action/show/Product/mixer-mill-5100-975/](https://www.horiba.com/gbr/semiconductor/products/detail/action/show/Product/mixer-mill-5100-975/(accessed%202024-06-25)) (accessed 2024-06-25).
- (48) ASTRO 34. *Modelo 8000 M Mixer/Mill.* Moinhos / Homogeneizadores de Bolas de Alta Energia. <https://astro34.com.br/moinhos-homogeneizadores-de-amostras-de-bolas-de-alta-energia-mixermill-spex-sample-prep/>.
- (49) *Fundamentos y aspectos generales del aleación mecánica | Solicitar PDF.* https://www.researchgate.net/publication/289506046_Fundamentos_y_aspectos_generales_del_aleamiento_mecanico (accessed 2024-06-25).
- (50) Enayati, M. H.; Mohamed, F. A. Application of Mechanical Alloying/Milling for Synthesis of Nanocrystalline and Amorphous Materials. *Int. Mater. Rev.* **2014**, *59* (7), 394–416. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000036>.
- (51) Nguyen Hong, H.; Nguyen Hoang, Vi. (PDF) Glass-Forming Ability and Magnetic Properties of Al₈₂Fe₁₆Ce₂ and Al₈₂Fe₁₄Mn₂Ce₂ Alloys Prepared by Mechanical Alloying. *ResearchGate* **2025**. <https://doi.org/10.3390/app14010152>.
- (52) Bridgman, P. W.; Simon, I. Effects of Very High Pressures on Glass. In *Papers 169-199*; Harvard University Press, 1964; pp 4291–4299. <https://doi.org/10.4159/harvard.9780674337480.c16>.

- (53) Eremets, M. I. *High Pressure Experimental Methods*; Oxford University PressOxford, 1996. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198562696.001.0001>.
- (54) Silveira, R. A. da. Efeito da alta pressão na cristalização e propriedades do vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. **2022**.
- (55) Evaristo, L. de L. Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário. **2021**.
- (56) *Difracción de rayos X (XRD): descripción general* | Malvern Panalytical. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction> (accessed 2024-06-25).
- (57) Departamento De ingenieria Mecanica. Dureza Vickers. http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EngMec_NOTURNO/TM336/durezavickerspdf.pdf.
- (58) *ZwickRoell ensaio de materiais*. ZwickRoell ensaio de materiais. <https://www.zwickroell.com/pt/> (accessed 2025-06-02).
- (59) *University and Industry Research*. KLA. <https://www.kla.com/products/other-industries/university-and-industry-research> (accessed 2025-06-15).
- (60) *Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) | IM-LAM*. https://www.ufrgs.br/lamulti/?page_id=128 (accessed 2025-06-15).
- (61) *Amorphisation process during mechanical alloying of Al-Fe-Ti powders and crystallisation of the milling products*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/267824932_Amorphisation_process_during_mechanical_alloying_of_Al-Fe-Ti_powders_and_crystallisation_of_the_milling_products (accessed 2025-06-06).
- (62) Hippler, G. de L. Estudo de propriedades físicas e estruturais da vitrocerâmica $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$. **2020**.
- (63) ThemeGrill. *Peletización – Minería*. <https://www.aplicacionesespeciales.com/mineria-peletizacion/> (accessed 2025-06-26).

- (64) *Graphene reinforced aluminum matrix composite obtaining by powder metallurgy*. ResearchGate.
https://www.researchgate.net/publication/337955636_Graphene_reinforced_aluminum_matrix_composite_obtaining_by_powder_metallurgy (accessed 2025-06-26).
- (65) Yusuf, S. I.; Mohammad, S. J.; Ali, M. H. Scherrer and Williamson-Hall Estimated Particle Size Using XRD Analysis for Cast Aluminum Alloys. *Journal of Theoretical and Applied Physics (JTAP)*. OICC Press (United Kingdom) 2024.
<https://doi.org/10.57647/J.JTAP.2024.SI-AICIS23.17>.
- (66) ICSD. 2027-04-15 - ICSD - CoreTrustSeal Requirements 2023-2025, 2024.
<https://doi.org/10.34894/OUOIGS>.
- (67) Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46* (1), 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- (68) Wei, L. K.; Abd Rahim, S. Z.; Al Bakri Abdullah, M. M.; Yin, A. T. M.; Ghazali, M. F.; Omar, M. F.; Nemeş, O.; Sandu, A. V.; Vizureanu, P.; Abdellah, A. E. Producing Metal Powder from Machining Chips Using Ball Milling Process: A Review. *Materials* **2023**, *16* (13), 4635. <https://doi.org/10.3390/ma16134635>.
- (69) Resende, L.; Balzaretto, N. M.; Pereira, A. S.; Vasconcellos, M. A. Z.; Buchner, S. Lithium Disilicate Glass Produced at High Pressure: Characterization of Structural, Thermal and Mechanical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104* (6), 2552–2559. <https://doi.org/10.1111/jace.17701>.
- (70) Bakhouch, Y.; Buchner, S.; Silveira, R. A.; Resende, L.; Pereira, A. S.; Hasnaoui, A.; Atila, A. Pressure-Driven Homogenization of Lithium Disilicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2024**, *107* (7), 4572–4584. <https://doi.org/10.1111/jace.19778>.
- (71) Hanus, P.; Pecanac, M.; Trivkovic, M.; Bojić, S.; Balos, S. Comparison of Iron Aluminide Fe₃Al with Armour Steel in Ballistic Behaviour. *Def. Technol.* **2024**, *42*, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2024.08.005>.
- (72) Zhang, M. J.; Chen, G. Y.; Zhang, Y.; Wu, K. R. Research on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Keyhole Welding–Brazing of Automotive Galvanized Steel to Aluminum Alloy. *Mater. Des.* **2013**, *45*, 24–30.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.023>.
- (73) Kowalski, W.; Paul, H.; Mania, I.; Petrzak, P.; Czaja, P.; Chulist, R.; Góral, A.; Szlezzynger, M. Structural Characterization and Properties of Al/Fe Multi-Layer Composites Produced by Hot Pressing. *Arch. Metall. Mater.* **2022**, 137–144.
<https://doi.org/10.24425/amm.2023.141487>.

- (74) Yang, Y.; Wu, H. Microstructure and Microhardness of Tempered Ni–Al Alloyed Layer. *J. Mater. Sci. Technol.* **2012**, *28* (10), 937–940.
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60154-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60154-6).
- (75) Czujko, T. *Structure and Mechanical Properties of Transition Group Metals, Alloys, and Intermetallic Compounds*; MDPI, 2019.
- (76) Wang, Y.; Li, R.; Yuan, T.; Zou, L.; Wang, M.; Yang, H. Microstructure and Mechanical Properties of Al-Fe-Sc-Zr Alloy Additively Manufactured by Selective Laser Melting. *Mater. Charact.* **2021**, *180*, 111397.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111397>.
- (77) Entezari, H.; Almasi-Kashi, M.; Alikhanzadeh-Arani, S. Comparative Study of the Electromagnetic Wave Absorption Properties in (FeNi, CoNi, and FeCo)/ZnS Nanocomposites. *J. Clust. Sci.* **2022**, *33* (6), 2689–2696.
<https://doi.org/10.1007/s10876-021-02186-2>.
- (78) Binh, D. N.; Oanh, N. T. H.; Viet, N. H. The Effect of Ni and Ti Additions on the Glass Forming Ability and Magnetic Properties of Al-Fe-Y Alloy Prepared by Mechanical Alloying. *J. Non-Cryst. Solids* **2022**, *583*, 121478.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121478>.