

# Proyecto Fin de Grado

## Grado en Ingeniería Aeroespacial

Fabricación de polvo metálico con estructura nanocrystalina y/o amorfa de la aleación Fe-Si-B-Cu-Nb mediante molienda mecánica de alta energía

Autor: Óscar José Avilés Hernández

Tutor: Petr Urban y Raquel Astacio López

**Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales  
y del Transporte**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**

Sevilla, 2023









Proyecto Fin de Grado  
Ingeniería Aeroespacial

Fabricación de polvo metálico con estructura  
nanocristalina y/o amorfa de la aleación Fe-Si-B-Cu-Nb  
mediante molienda mecánica de alta energía

Autor:

Óscar José Avilés Hernández

Tutor:

Petr Urban y Raquel Astacio López

Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023



Proyecto Fin de Carrera: Fabricación de polvo metálico con estructura nanocristalina y/o amorfa de la aleación Fe-Si-B-Cu-Nb mediante molienda mecánica de alta energía

Autor: Óscar José Avilés Hernández

Tutor: Petr Urban y Raquel Astacio López

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

En Sevilla, a



# Agradecimientos

---

Después de tantos años y echando la vista atrás, dos han sido los pilares fundamentales para aguantar los envites de esta carrera, a veces tan desagradecida.

Por un lado y, en primer lugar, mi familia, la cual me ha proporcionado los medios para acabar de una manera tan generosa y paciente, que nunca podré agradecer lo suficiente. La que siempre ha estado en mitad de la tormenta sosteniendo el paraguas. Gracias.

Por otro lado, todos aquellos amig@s que fueron parte del camino. L@s que estuvieron y ya no están, l@s que creyeron en mi y me hicieron mejor, los que han sido compañeros de batallas y siguen ahí. Gracias.

Finalmente, a mis tutores, Petr y Raquel, por ser parte de este final de etapa y a todos aquellos profesores que sí demostraron la empatía y la vocación necesaria para una labor tan importante como la docencia. Hicieron el camino un poco más fácil.

*Óscar J. Avilés Hernández*

*Sevilla, 2023*



# Resumen

---

El propósito de este proyecto ha sido el de estudiar el mecanismo de amorfización de una aleación formada por polvos de hierro, cobre, silicio, boro y niobio, la cual comercialmente recibe el nombre de FINEMET. Para ello, nos hemos basado en un proceso de aleado mecánico mediante el uso de un molino Attritor. Se ha seguido un procedimiento experimental de garantías, ya contrastado por experiencias previas y referencias académicas, en el cual lo más importante ha sido la selección de las variables adecuadas. Variables como el tiempo, velocidad y temperatura de molienda, bolas usadas y su relación de carga con los polvos, atmósfera protectora o el agente controlador del proceso. Siguiendo dicho procedimiento se han realizado diferentes paradas en la molienda, a determinados intervalos, en las cuales se han extraído muestras con las que poder estudiar las características de la aleación. En ese estudio del estado y la morfología de los polvos hemos hecho uso de técnicas como SEM, XRD, DSC o TEM, las cuales han servido para obtener una serie de conclusiones.



# Abstract

---

The aim of this project is to study the mechanism of amorphization in an alloy composed of iron, copper, silicon, boron, and niobium powders. This alloy is commercially known as FINEMET. To achieve this, the process utilizes an Attritor mill and mechanical alloying. A meticulous experimental procedure has been followed, which has been previously validated by previous experiences and academic references. The careful selection of variables has been crucial in this process. Variables such as milling time, speed, and temperature, as well as the type and ball-to-powder ratio of the milling balls, atmosphere, and the process control agent, such as wax, have been considered. Following this procedure, several intermittent pauses have been conducted at different intervals to extract a series of samples. These samples have helped determine the characteristics of the alloy. In studying the state and morphology of the powders before and after the alloying process, techniques such as XRD, SEM, and TEM have been invaluable in deriving valuable conclusions.



# Índice

Agradecimientos .....	i
Resumen .....	iii
Abstract .....	v
Índice .....	vii
Índice de Tablas .....	ix
Índice de Figuras .....	xi
<b>1 Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Objetivo: nuevos y mejores materiales</i> .....	1
1.2 <i>Molienda de alta energía</i> .....	1
1.3 <i>Pulvimetalurgia</i> .....	2
1.4 <i>Metales amorfos</i> .....	2
<b>2 Bases Teóricas .....</b>	<b>5</b>
2.1 <i>Metales amorfos</i> .....	5
2.1.1 Metales cristalinos .....	5
2.1.2 Metales amorfos .....	7
2.1.3 Factores favorables en la obtención de aleaciones no cristalinas .....	8
2.1.3.1 Temperatura de Transición Vítrea ( $T_{rg}$ ) .....	8
2.1.3.2 Región de líquido subenfriado .....	9
2.1.4 Obtención de materiales amorfos con aleaciones de base hierro .....	10
2.1.5 Aplicaciones de los metales amorfos .....	12
2.2 <i>Procesos de transformación: de metales cristalinos a amorfos</i> .....	13
2.2.1 Mechanical Alloying (MA) / Aleado Mecánico (AM) .....	13
2.2.1.1 Factores clave del aleado mecánico en la amorfización .....	15
2.2.1.2 Requisitos energéticos en el proceso de amorfización mediante aleado mecánico .....	23
2.2.2 Rapid Solidification Process (RSP) / Enfriamiento rápido .....	24
2.2.3 Comparativa: aleado mecánico frente enfriamiento rápido .....	25
2.2.3.1 Semejanzas entre enfriamiento rápido y aleado mecánico .....	26
2.2.3.2 Diferencias entre enfriamiento rápido y aleado mecánico .....	27
2.2.3.3 Características intrínsecas a cada proceso .....	27
2.3 <i>FINEMET</i> .....	28
<b>3 Procedimiento Experimental .....</b>	<b>33</b>
3.1 <i>Introducción</i> .....	33
3.2 <i>Uso y caracterización de los polvos</i> .....	33
3.2.1 Muestra representativa del polvo .....	33
3.2.2 Mezcla y preparación de los polvos .....	34
3.2.3 Granulometría: medida y distribución de los tamaños de partículas .....	34
3.2.4 Fluidez del polvo .....	36
3.2.5 Densidad .....	36
3.2.5.1 Densidad aparente .....	37
3.2.5.2 Densidad de golpeo .....	38

3.2.5.3	Densidad absoluta .....	38
3.2.5.4	Densidad relativa.....	41
3.2.6	Caracterización microestructural.....	41
3.2.6.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Scanning electron microscopy.....	42
3.2.6.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) / Transmission electron microscopy .....	44
3.2.6.3	Difracción de Rayos X (XRD) / X-Ray Diffraction .....	44
3.2.6.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	46
3.3	<i>Molienda mecánica</i> .....	47
3.3.1	Variables seleccionadas en nuestro proceso.....	47
3.3.1.1	Molino .....	48
3.3.1.2	ACP: Agente controlador del proceso.....	50
3.3.1.3	Relación entre el peso de las bolas y el de los polvos (BPR) y carga total .....	50
3.3.1.4	Atmósfera de molienda.....	50
3.3.1.5	Tipo de bolas .....	51
3.3.1.6	Temperatura refrigerativa .....	51
3.3.1.7	Tiempo de molienda.....	52
3.3.1.8	Velocidad de molienda .....	52
3.3.2	Descripción del proceso.....	52
3.3.3	Limpieza instrumental .....	53
<b>4</b>	<b>Materiales .....</b>	<b>55</b>
4.1	<i>Introducción</i> .....	55
4.2	<i>Hierro Atomet 1001HP</i> .....	55
4.3	<i>Silicio Amperit 170.084</i> .....	57
4.4	<i>Boro cristalino 325 mesh</i> .....	58
4.5	<i>Cobre LT10 UF12</i> .....	59
4.6	<i>Niobio 325 mesh</i> .....	60
4.7	<i>Cera orgánica (Agente Controlador del Proceso)</i> .....	61
<b>5</b>	<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>63</b>
5.1	<i>Introducción</i> .....	63
5.2	<i>Rendimiento de la molienda</i> .....	63
5.3	<i>Granulometría</i> .....	64
5.4	<i>Morfología mediante SEM</i> .....	66
5.5	<i>Difracción de rayos X (XRD)</i> .....	70
5.6	<i>Análisis microestructural mediante TEM</i> .....	74
5.7	<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i> .....	74
5.8	<i>Difracción de rayos X a alta temperatura</i> .....	75
<b>6</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>81</b>

# Índice de Tablas

---

Tabla 3-1. Condiciones del ensayo XRD (Método “JCF_cualitativo”).	45
Tabla 3-2. Cantidades de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ .	50
Tabla 4-1. Propiedades del polvo elemental Fe Atomet 1001HP.	56
Tabla 4-2. Impurezas del polvo elemental Fe Atomet 1001HP.	56
Tabla 4-3. Propiedades del polvo elemental Si Amperit 170.084.	57
Tabla 4-4. Impurezas del polvo elemental Si Amperit 170.084.	58
Tabla 4-5. Propiedades del polvo elemental B cristalino 325 mesh.	58
Tabla 4-6. Propiedades del polvo elemental Cu LT10 UF12.	59
Tabla 4-7. Impurezas del polvo elemental Cu LT10 UF12.	60
Tabla 4-8. Propiedades del polvo elemental Nb 325 mesh.	60
Tabla 4-9. Impurezas del polvo elemental Nb 325 mesh.	61
Tabla 4-10. Propiedades de la cera orgánica.	62



# Índice de Figuras

---

Figura 1-1 Resistencia mecánica vs deformación elástica.	3
Figura 2-1 Monocristal. Nivel atómico.	6
Figura 2-2 Policristal. Nivel atómico.	6
Figura 2-3 Estructura amorfa. Nivel atómico.	6
Figura 2-4 Proceso de calentamiento de una aleación amorfa	9
Figura 2-5. Ciclo de histéresis de un material ferromagnéticamente (a) blando y (b) duro.	11
Figura 2-6 Esquema del proceso de AM	14
Figura 2-7 Distribución de tamaños de partícula en aleado mecánico	14
Figura 2-8 Molino SPEX	16
Figura 2-9 Molino Planetario	17
Figura 2-10 Acción de un molino horizontal de bolas	17
Figura 2-11 Molino Attritor	18
Figura 2-12 Cilindro molino Attritor	19
Figura 2-13 Molino comercial	19
Figura 2-14 Energías libres para la amorfización en estado sólido	23
Figura 2-15 Solidificación rápida por chorro continuo sobre una rueda	25
Figura 2-16 Diferencia entre el número de publicaciones sobre RSP y AM	26
Figura 2-17 Flujo magnético B frente a campo magnético H.	29
Figura 2-18 Finemet frente a otro tipo de aleaciones.	30
Figura 2-19 Relación entre el tamaño de grano y la coercitividad en FINEMET.	31
Figura 3-1 Molino mezclador TURBULA TYPE T2 C	34
Figura 3-2 Equipo Mastersizer 2000	35
Figura 3-3 Cono Fluidímetro de Hall	36
Figura 3-4 Fluidímetro de Hall y recipiente de latón	37
Figura 3-5 Medidor de densidad de golpeo	38
Figura 3-6 Picnómetro Accupyc II 1340	39
Figura 3-7 Funcionamiento del picnómetro	40
Figura 3-8 Vasito portamuestras	41
Figura 3-9 Funcionamiento SEM	42
Figura 3-10 Microscopio electrónico de barrido SEM FEI Teneo.	43
Figura 3-11 Leica ACE 600.	43

Figura 3-12 Microscopio electrónico de transmisión TEM FEI Talos S200.	44
Figura 3-13 Equipo de rayos X, XRD D8I 90 (Bruker D8 Advance A25).	45
Figura 3-14 Equipo de rayos X, XRD D8C (Bruker D8 Advance).	46
Figura 3-15 Calorímetro diferencial de barrido DSC TA Instruments STD Q600.	47
Figura 3-16 Variables importantes en el proceso de molienda	48
Figura 3-17 Molino Attritor junto a la vasija	48
Figura 3-18 Camisa y tapadera	49
Figura 3-19 Tapadera con brazo rotatorio.	49
Figura 3-20 Bolas empleadas.	51
Figura 3-21 Sistema de refrigeración	51
Figura 3-22 Estado de los brazos mecánicos tras una molienda	53
Figura 3-23 Enjuage de bolas en un tamiz y con agua	54
Figura 5-1. Granulometría de polvos elementales y de la mezcla.	64
Figura 5-2. Granulometría de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.	65
Figura 5-3. Tamaños de partícula de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.	66
Figura 5-4. Micrografías SEM de polvos elementales.	67
Figura 5-5. Micrografías SEM de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.	69
Figura 5-6. XRD de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.	70
Figura 5-7. XRD de polvo cristalinos elementales.	73
Figura 5-8. TEM de polvo molido durante 100 h.	74
Figura 5-9. DSC de polvo molido durante 100 h.	75
Figura 5-10. XRD de polvo molido durante 100 h y calentado a diferentes temperaturas.	77

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Objetivo: nuevos y mejores materiales

Los nuevos materiales son importantes en la actualidad porque tienen el potencial de mejorar significativamente nuestra calidad de vida, resolver problemas ambientales y abordar desafíos tecnológicos. Por ejemplo, la búsqueda de materiales más resistentes, ligeros y duraderos es esencial en la fabricación de vehículos más eficientes en términos de combustible y más seguros. Además, los nuevos materiales también pueden mejorar la eficiencia de los procesos industriales, como la generación de energía y la producción de dispositivos electrónicos o químicos. En una época donde las consecuencias del cambio climático están a la orden del día, la investigación y desarrollo de nuevos materiales también puede abordar desafíos ambientales, como la reducción de emisiones de carbono, la gestión de residuos y la conservación de recursos naturales. Así mismo, la creación de tecnologías de energía renovables más eficientes y la producción de materiales biodegradables. Podemos concluir que la investigación y desarrollo de materiales es esencial para avanzar científica y tecnológicamente y para abordar los desafíos globales actuales y futuros. Estos avances han sido logrados gracias a diversas técnicas, con las cuales se ha favorecido el desarrollo de nuevas aleaciones y la modificación de la microestructura de las mismas, incluso con la obtención de estructuras no cristalinas obtenidas artificialmente. Es en ese paso previo donde radica el eje de este proyecto, en la producción de material amorfo mediante la molienda de alta energía de polvos metálicos.

## 1.2 Molienda de alta energía

La molienda de alta energía es una técnica de procesamiento que implica la fractura y deformación de partículas de materiales utilizando un molino de bolas de alta energía. Este proceso se lleva a cabo en un ambiente de alta energía mecánica aplicada a unos materiales de partida, con el resultado de la fractura y deformación de sus partículas. Durante la molienda de alta energía, dichos materiales se colocan en un recipiente junto con bolas de acero u otro material duro y se hacen girar a alta velocidad. La colisión de las bolas con los materiales de partida produce fuerzas de corte y compresión que rompen las partículas y crean nuevas superficies de material. Así, es posible la producción de materiales en forma de polvo con propiedades únicas y mejoradas y la

mejora de las propiedades de materiales cristalinos, como la dureza, la resistencia y la reactividad, mediante la introducción de defectos estructurales y la reducción del tamaño de partícula.

### 1.3 Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia o sinterización tiene su base en la compactación y sinterización de polvos metálicos con el objetivo de producir piezas de muy buena calidad, geometrías complejas con tolerancias ajustadas y con un coste relativamente bajo.

El proceso puede dividirse en dos fases. Una en la que los polvos metálicos son prensados en un molde mediante la aplicación de altas presiones unidireccionales, en el que adquieren la forma deseada. Otra, donde una vez eyectada, la pieza adquiere las características físicas deseadas dentro de un horno de sinterización.

Algunas de sus ventajas son:

- Nulo desperdicio de material
- Reducidos tiempos de fabricación y de costos
- Muy buenos acabados con alta precisión dimensional
- Piezas que de otra manera no serían posibles.

De la misma forma, algunos de sus inconvenientes son:

- La porosidad del material genera peores propiedades mecánicas
- Las matrices de compactado son caras
- El diseño de las piezas está limitado: esbeltez, secciones...

### 1.4 Metales amorfos

Las aleaciones metálicas amorfas representan un tipo de material relativamente reciente. Fueron caracterizadas por primera vez en el año 1960, cuando William Klement et al. realizaron una serie de experimentos basados en la técnica de enfriamiento rápido de aleaciones de Au – Si en estado líquido [1]. Desde entonces, se ha progresado notablemente en la exploración de nuevos vidrios metálicos con temperaturas de enfriamiento cada vez menores, dando lugar a materiales que llaman poderosamente la atención por sus propiedades mecánicas basadas en estructuras amorfas.

Las mecánicas de los vidrios metálicos han resultado ser de gran interés científico en comparación con la de los metales cristalinos convencionales, ocupando un nicho muy específico en los materiales usados en la Ingeniería. Por ejemplo, las aleaciones amorfas muestran un módulo elástico del mismo orden que los metales convencionales, pero exhiben a temperatura ambiente una resistencia superior a

la de los metales policristalinos de composición similar. Al mismo tiempo, la estructura amorfa de los metales conlleva propiedades reológicas a alta temperatura similares a otros sistemas como óxidos y polímeros amorfos: un flujo Newtoniano estable a pequeñas tensiones que permite una deformación de tipo superplástica, útil en operaciones de conformado. En la siguiente imagen podemos ver reflejadas algunas de las particularidades en las propiedades de las aleaciones amorfas frente al resto de materiales.

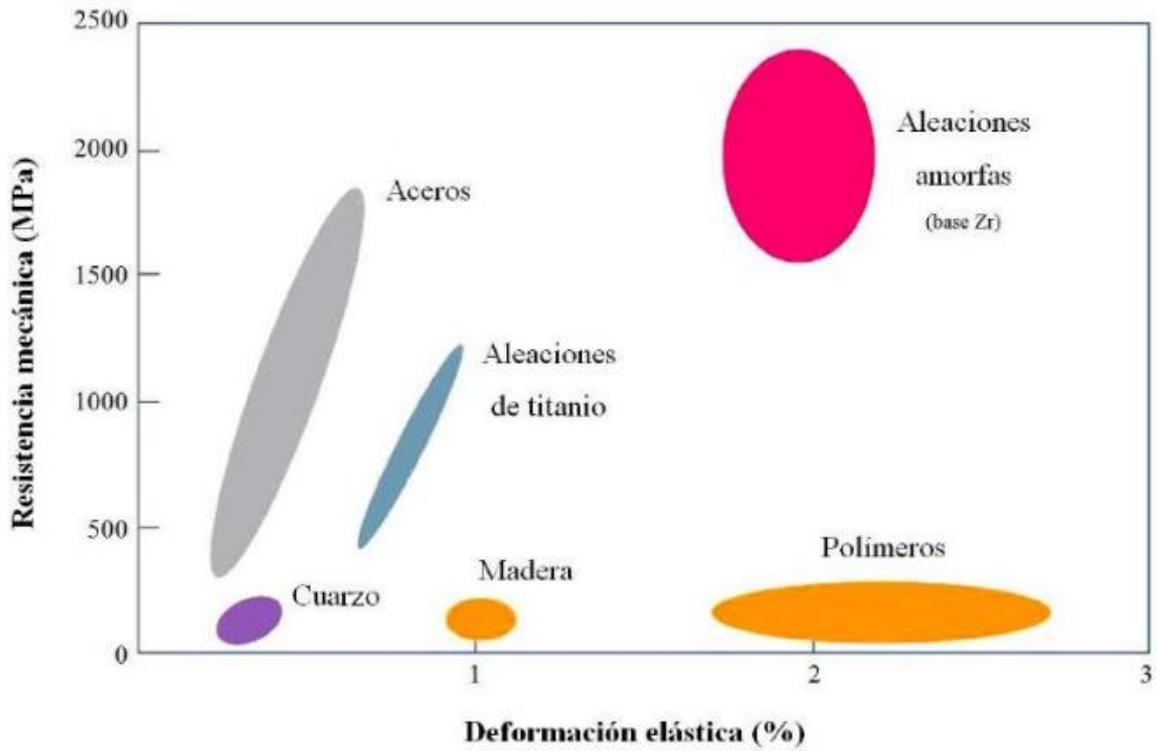


Figura 1-1 Resistencia mecánica vs deformación elástica.



# 2 BASES TEÓRICAS

---

## 2.1 Metales amorfos

### 2.1.1 Metales cristalinos

Los materiales cristalinos son sólidos que están compuestos por átomos, iones o moléculas dispuestos en un patrón ordenado y repetitivo a nivel microscópico. Exhiben por tanto una estructura cristalina, que se caracteriza por la regularidad en la disposición de sus partículas. La estructura cristalina se forma debido a la forma en que los átomos, iones o moléculas se unen entre sí mediante enlaces químicos. A medida que estas partículas se agrupan, forman una red tridimensional que se repite de manera regular en todas las direcciones, confiriendo al material una serie de propiedades características a nivel mecánico, térmico, magnético, eléctrico y óptico. Los metales, en concreto, adquieren estructuras cristalinas en condiciones normales de solidificación, con enlaces entre sus átomos de tipo metálico no direccional. Tomando como referencia los sistemas cristalinos básicos, podemos observar que la mayoría de los elementos metálicos cristaliza según tres tipos de estructura: cúbica centrada en las caras (FCC), en el interior (BCC) y hexagonal compacta (HCP). Además, es interesante nombrar un fenómeno denominado polimorfismo o alotropía, en el caso de materiales puros, donde dependiendo de la presión y la temperatura, un mismo elemento puede tener una u otra estructura cristalina. Como ejemplo, el hierro puro tiene estructura BCC a temperatura ambiente, cambiando a FCC a unos 912° y volviendo a la BCC sobre los 1394 °C. La disposición cristalina de los metales está formada por granos, porciones del material con idéntico orden atómico, los cuales pueden tener diferente orientación. De esta manera, se aprecian superficies o fronteras de separación entre unos granos y otros llamadas límites de grano.

En base a esto, podemos distinguir diferentes materiales cristalinos:

- Monocristal: posee una superficie bien definida y plana, sin límites de grano. Las celdillas unidad se unen de forma ordenada con la misma dirección y forma, proporcionando al material propiedades anisotrópicas.
- Policristal: materiales formados por múltiples cristales pequeños llamados granos, los cuales pueden tener diferentes orientaciones cristalográficas entre sí, delimitadas por los límites de grano.

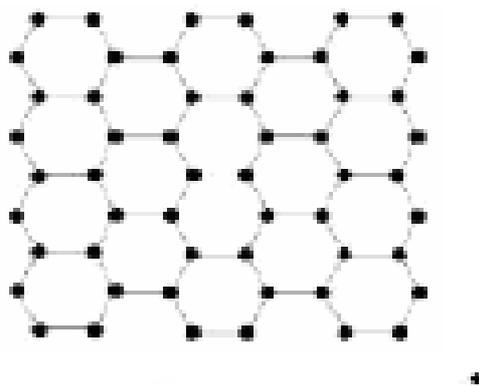


Figura 2-1 Monocristal. Nivel atómico.

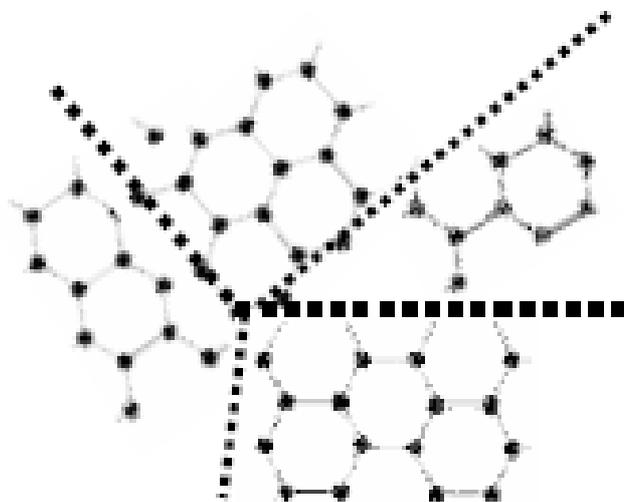


Figura 2-2 Policristal. Nivel atómico.

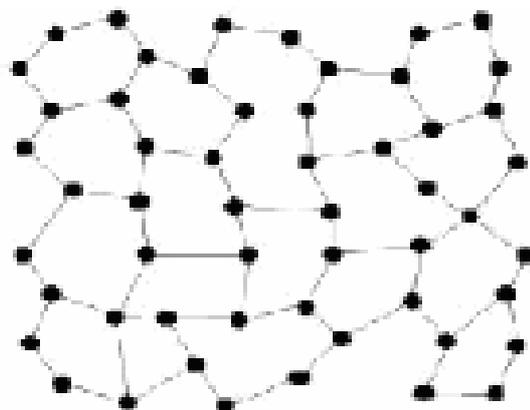


Figura 2-3 Estructura amorfa. Nivel atómico.

Llegados a este punto, es conveniente aclarar que el concepto de cristal ideal no existe en la naturaleza, sino que todos los cristales reales contienen imperfecciones, desviaciones del rígido orden cristalino.

Estas pueden clasificarse en imperfecciones:

- Puntuales: la “desviación” de la cristalinidad está localizada en puntos aislados del cristal; vacantes, defectos sustitucionales, defectos intersticiales, defecto Frankel, defecto Schottky.
- Lineales: la “desviación” se produce a lo largo de una línea; dislocación de cuña, helicoidal o mixta.
- Superficiales: infracciones cristalinas con una extensión superficial muy superior a las de los parámetros reticulares: bordes de macla, defectos de apilamiento...
- Volumétricos: la alteración cristalina se extiende a lo largo de las tres direcciones espaciales.

### 2.1.2 Metales amorfos

Como ya hemos comentado, la mayoría de los materiales metálicos son cristalinos. No obstante, si un metal presenta un número excesivamente elevado de imperfecciones pasará a considerarse vítreo o amorfo. Los términos "metales vítreos" y "metales amorfos" se utilizan a menudo indistintamente para describir el mismo tipo de material, es decir, aquellos metales que carecen de una estructura cristalina ordenada. Sin embargo, técnicamente hablando, hay una diferencia sutil entre los dos términos. Los metales vítreos se refieren específicamente a los metales, inicialmente en estado líquido o gaseoso, que se obtienen mediante un proceso de enfriamiento rápido conocido como solidificación rápida, enfriamiento ultrarrápido o rapid solidification process [2,3,4]. Este proceso permite que los metales se enfríen tan rápido que no tienen tiempo para formar una estructura cristalina, resultando en una estructura amorfa similar a la de los vidrios. Los metales vítreos, por lo tanto, son un subconjunto de los metales amorfos y están asociados directamente con el método de fabricación utilizado. Por otro lado, el término "metales amorfos" se utiliza de manera más amplia para describir cualquier metal que no posea una estructura cristalina ordenada, ya sea que se haya obtenido mediante solidificación rápida o por otros medios, como la deposición física en fase vapor (PVD) [5] o la sinterización de polvos metálicos [6,7, 8]. Los metales amorfos pueden tener una estructura desordenada debido a factores como el rápido enfriamiento, la adición de elementos aleantes que interrumpen la formación de la estructura cristalina o la deformación mecánica controlada. En resumen, mientras que los metales vítreos son un subconjunto específico de los metales amorfos que se obtienen mediante solidificación rápida, los metales amorfos se refieren de manera más general a cualquier metal que carece de una estructura cristalina ordenada, independientemente del método de fabricación utilizado. Así la amorfización, por la ausencia de imperfecciones localizadas y la uniformidad de las estructuras no cristalinas, da lugar a propiedades que pueden resultar interesantes como alta resistencia eléctrica y mecánica, mayores durezas, magnetismo o resistencia a la corrosión.

### 2.1.3 Factores favorables en la obtención de aleaciones no cristalinas

Como ya hemos visto, hay propiedades muy interesantes asociadas a los materiales amorfos. Esto ha suscitado el interés científico y tecnológico en aquellas aleaciones con mayor capacidad de formación de un estado amorfo. Así, uno de los principales factores en la obtención de estos estados en materiales sólidos es la capacidad de generar una alta densidad de dislocaciones. Se ha llegado a comprobar que, trabajando a bajas temperaturas sobre polvos metálicos, se puede incrementar en gran medida el número de dislocaciones, generando una vía preferencial en la difusión de material, llegando a una efectividad similar a la de temperaturas cercanas a la de fusión.

Otros factores, igualmente importantes en el impedimento del crecimiento de fases cristalinas son:

- Buena afinidad química entre los elementos principales: los átomos pueden moverse con mayor facilidad, promoviendo la difusión.
- Gran diferencia entre los tamaños atómicos de los elementos constituyentes: se tensionan y distorsionan las redes cristalinas o se promueve una mayor difusión y mezcla de componentes
- $\Delta H_m$ , calor de mezcla, grande en valor absoluto y negativo. Esto va a proporcionar que la termodinámica fuerce la reacción e implique fuertes interacciones entre los átomos constituyentes.
- Dificultad en la redistribución de los elementos principales: la segregación se complica y la estructura amorfa resultante es más homogénea.

Por otro lado, la magnitud en los tiempos de reacción también es importante ya que no sólo deben ayudar a la formación de la fase amorfa, sino también a que no se transforme en las fases de equilibrio. Finalmente, haremos referencia a algunos indicadores de las aleaciones metálicas con respecto a una gran capacidad de formación amorfa:

- Alta temperatura de transición vítrea reducida
- Región de líquido subenfriado amplia

#### 2.1.3.1 Temperatura de Transición Vítrea ( $T_{rg}$ )

El término GFA (glass-forming ability) en las aleaciones amorfas sirve para dar cuenta de la capacidad que poseen en evitar la cristalización y formar un estado vítreo desde otro líquido a temperaturas muy bajas. Uno de los indicadores en la valoración de la GFA es la temperatura de transición vítrea reducida, la cual fue propuesta por Turnbull. Esta temperatura puede presentar diferentes expresiones, pero la más común sería:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m}$$

Donde  $T_g$  se corresponde con la temperatura de transición vítrea y  $T_m$  con la de fusión.

Así, mientras más cercanas estén la  $T_g$  y  $T_m$ , la temperatura de transición vítrea reducida será mayor (próxima a 1) y también lo será la tendencia de las aleaciones para formar fase amorfa. Recordemos que la temperatura de transición vítrea es una propiedad de los materiales amorfos mientras que la de fusión de los cristalinos y semicristalinos y la primera siempre es más baja que la segunda.

### 2.1.3.2 Región de líquido subenfriado

Cuando un material en estado amorfo es calentado, se considera que la región de líquido subenfriado ( $\Delta T_x$ ) corresponde al intervalo de temperaturas entre la de transición vítrea ( $T_g$ ) y la de cristalización ( $T_x$ )

$$\Delta T_x = T_x - T_g$$

Cuanto mayor sea  $\Delta T_x$ , mayor será también la estabilidad del estado amorfo frente a la del estado cristalino, incrementándose la tendencia a la amorfización.

De la misma manera, un  $\Delta T_x$  grande ( $\Delta T_x > 20$  K) favorece que en ese intervalo de temperaturas sea mayor la posibilidad de producir productos amorfos masivos a través de la consolidación de polvos metálicos amorfos. Para desplazar los átomos a las posiciones de la estructura con orden de corto alcance, el cual es propio de la región de líquido subenfriado, se necesita cierta cantidad de energía  $\Delta H_{max}$ . Esto provoca que la fase líquida subenfriada tenga un mayor nivel de energía que la fase amorfa.

$$\Delta H_{max} = - R T_g \ln(1+\alpha)$$

donde  $R$  es la constante de los gases y  $\alpha$  es el denominado parámetro de estabilización.

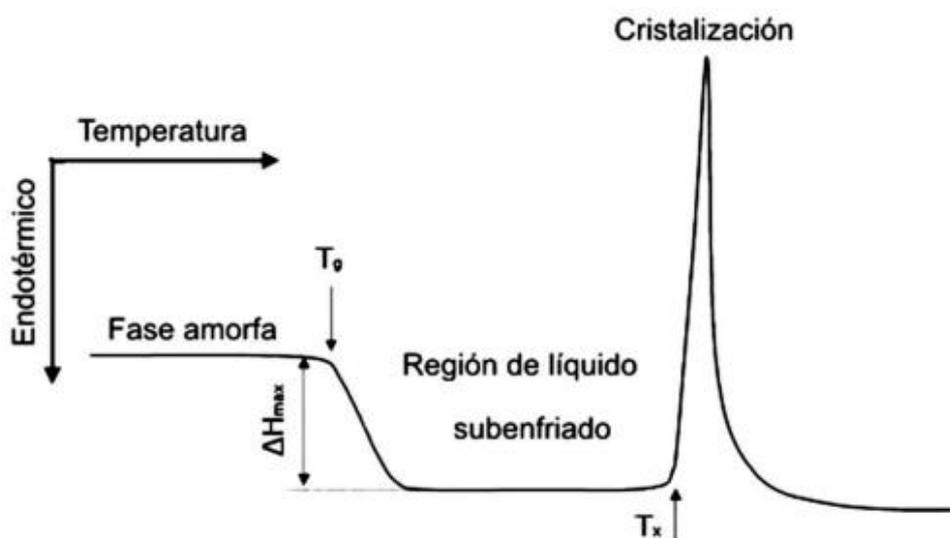


Figura 2-4 Proceso de calentamiento de una aleación amorfa

### 2.1.4 Obtención de materiales amorfos con aleaciones de base hierro

El hierro cristalino se caracteriza por tener una estructura en forma de cubos con átomos compartidos en cada esquina y uno justo en el centro (BCC). Es un metal alotrópico, cambiando su estructura cristalina dependiendo de la temperatura que se encuentre y es el metal más usado, por su bajo precio y dureza, en industrias como la automovilística, naval o en edificios. En 1970 se descubrió la primera aleación amorfa de base hierro, constituida por Fe-P-C [9]. Posteriormente, se han venido desarrollando muchas más. Por ejemplo, en 1976, H. Liebermann y C. Graham desarrollaron un nuevo método de producción de delgadas capas de metal amorfo en un sistema con una alta velocidad rotatoria y a muy bajas temperaturas [10]. Esta aleación consistía en hierro, níquel, fósforo y boro y fue llamada Metglas, siendo una de las primeras comercializadas (1976) [11]. Hoy en día, existen numerosas investigaciones sobre este tipo de aleaciones amorfas [12,13,14]. Este interés en las aleaciones amorfas de base hierro viene dado por sus interesantes propiedades, entre las que destacan:

- Mejoran la protección frente a la corrosión: las aleaciones amorfas son químicamente homogéneas y libres de defectos tales como límites de grano, precipitados y segregación, que son sitios favorables para la corrosión.

Se ha demostrado que la adición de elementos menos nobles que el hierro, como el molibdeno o el tungsteno en aleaciones Fe-C o Fe-P-C producen una pasivación de la zona anódica responsable de la corrosión [15].

- Buenas propiedades magnéticas blandas debidas a la baja fuerza coercitiva [16,17,18]: las aleaciones amorfas basadas en Fe, Ni y Co, combinadas con C, B, P o Si, tienen especial importancia debido al comportamiento magnético [19,20,21]. Se clasifican como materiales magnéticamente blandos.

Los indicadores básicos del comportamiento magnético se obtienen de la curva de histéresis B-H propia de cada material. Los materiales ferromagnéticos se clasifican en blandos y duros según su respuesta al ciclo de histéresis. Los blandos tienen la posibilidad de magnetizarse y desmagnetizarse con facilidad por lo que requieren baja fuerza coercitiva mientras que los duros, una vez que son magnetizados, permanecen como imanes permanentes con altos valores de  $B_r$ ,  $H_c$ . La fuerza coercitiva, también conocida como coercitividad, se puede definir como la resistencia de un material a cambiar su magnetización, es decir, cual es la capacidad del material para conservar su magnetización en ausencia de un campo magnético externo.

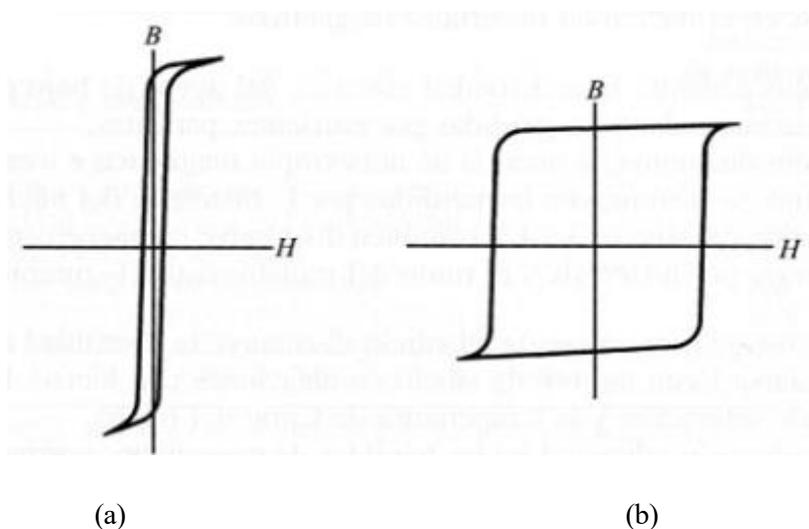


Figura 2-5. Ciclo de histéresis de un material ferromagnéticamente (a) blando y (b) duro.

De esta manera, el área encerrada por la curva nos da una medida de la energía que se necesita para magnetizar.

Si el valor es pequeño, queda poco campo magnético remanente cuando la intensidad es nula por lo que el material se considera blando. Para el caso contrario, el material sería considerado duro.

Así, los materiales ferromagnéticos amorfos presentan curvas de histéresis estrechas siendo muy buenos materiales magnéticos blandos.

Esta propiedad se debe a la libertad de movimiento de paredes de los dominios magnéticos o a la del giro de la imanación dentro de un dominio, las cuales vienen favorecidas por la presencia de pocas imperfecciones y defectos, bajas constantes de anisotropía y de magnetostricción.

Estos materiales se hacen útiles en motores generadores, núcleos de transformadores o equipos de comunicación de alta sensibilidad.

Los materiales magnéticos más blandos que en la actualidad se conocen son:

- a) Aleaciones cristalinas basadas en Fe de bajo coste, basadas en Fe-Ni con muy alta permeabilidad o basadas en Fe-Co con alta imanación de saturación
- b) Vidrios metálicos de estructura amorfa
- c) Aleaciones con microestructura basada en Fe:
  - Elevada resistencia eléctrica: las aleaciones amorfas tienen electrones libres para conducir la electricidad, haciendo de ellas conductores eléctricos.

Sin embargo, comparados con las aleaciones cristalinas no son especialmente buenos conductores, debido a su desordenada estructura atómica y altos niveles de elementos aleados: esto limita el libre camino de los electrones, generando una resistividad eléctrica de dos a tres veces mayor que en las aleaciones cristalinas

- Reducción de las corrientes parásitas inducidas gracias a la elevada resistencia eléctrica. Las corrientes parásitas inducidas son aquellas generadas por las variaciones del flujo magnético.
- Alta permeabilidad magnética: un material con alta permeabilidad magnética tiene una mayor capacidad para concentrar y dirigir las líneas de campo magnético, lo que implica que puede mejorar la eficiencia y la intensidad de los campos magnéticos generados. Esto es especialmente importante en aplicaciones que requieren un flujo magnético concentrado, como en transformadores, inductores, electroimanes y núcleos magnéticos.
- Buenas propiedades mecánicas: Los vidrios metálicos alcanzan valores de resistencia y límite elástico que llegan al teórico. Tienden a ser más fuertes que las aleaciones cristalinas químicamente similares y pueden soportar una mayor deformación elástica reversible.

Los metales amorfos contienen átomos de tamaños significativamente diferentes, produciendo una viscosidad varios órdenes de magnitud mayor que la de las aleaciones normales y metales en estado fundido. Pese a todo, hay que tener en cuenta que los metales vítreos no son dúctiles a temperatura ambiente y que tienden a fallar bruscamente cuando se traccionan, lo que limita su utilidad en aquellas funciones donde el fallo inminente no suele ser fácil de detectar. Para mejorar la ductilidad de estas aleaciones, se puede obtener un tamaño de grano fino del orden de nanómetros mediante molienda mecánica. Por último, destacar que tanto materiales cristalinos como amorfos comparten ser resistentes a la fluencia.

### 2.1.5 Aplicaciones de los metales amorfos

- Componentes estructurales: Los metales amorfos son utilizados en la fabricación de componentes estructurales que requieren alta resistencia y rigidez, como ejes, engranajes, resortes y sujetadores. Su alta dureza y resistencia a la fatiga los hacen ideales para aplicaciones en las que se necesita una alta durabilidad y resistencia al desgaste.
- Electrónica: Los metales amorfos se utilizan en la industria electrónica para la fabricación de transformadores, inductores y núcleos magnéticos. Su baja pérdida de energía y alta permeabilidad magnética los hacen ideales para aplicaciones en dispositivos electrónicos de alta frecuencia y potencia.
- Aplicaciones médicas: Los metales amorfos son utilizados en la fabricación de dispositivos médicos, como implantes y herramientas quirúrgicas. Su alta resistencia y biocompatibilidad los hacen adecuados para aplicaciones en las que se requiere una resistencia a la corrosión y una buena respuesta biológica.
- Embalaje y almacenamiento: Los metales amorfos se utilizan en la fabricación de envases y recipientes debido a su alta resistencia, durabilidad y resistencia a la corrosión. Estos envases pueden utilizarse para almacenar productos químicos, alimentos y bebidas, y otros materiales sensibles.

- Aplicaciones deportivas y recreativas: Los metales amorfos se utilizan en la fabricación de equipos deportivos y recreativos, como raquetas de tenis, palos de golf y cañas de pescar. Su alta resistencia y rigidez permiten la fabricación de equipos livianos y de alto rendimiento.
- Industria aeroespacial: Los metales amorfos se utilizan en la industria aeroespacial para la fabricación de componentes estructurales livianos y resistentes, como alas de aviones y partes de motores. Su alta resistencia a la corrosión y su capacidad para soportar cargas mecánicas extremas los hacen adecuados para aplicaciones en entornos aeroespaciales.

## 2.2 Procesos de transformación: de metales cristalinos a amorfos

La amorfización de metales cristalinos es un proceso mediante el cual se transforma un metal con estructura cristalina en un material amorfo o vidrio metálico. Esto implica la pérdida de la estructura ordenada y la formación de una estructura desordenada similar a la de un vidrio. Existen diferentes métodos para lograr la amorfización de metales cristalinos

### 2.2.1 Mechanical Alloying (MA) / Aleado Mecánico (AM)

De forma general, el proceso de aleado mecánico comienza con la mezcla de polvos en las proporciones correctas y su carga en un molino que contiene un elemento de molienda como pueden ser bolas de acero. Esta mezcla es molida durante el tiempo deseado hasta que se alcanza un estado estable donde la composición de cada una de las partículas de polvo es la misma que la proporción de elementos iniciales. El polvo molido es después consolidado y tratado térmicamente hasta obtener la microestructura y propiedades deseadas. En el proceso de molienda, se producen constantes y sucesivas deformaciones, soldaduras en frío, fracturas y resoldaduras en el conjunto de las partículas de polvo. Las altas energías de colisión entre las bolas y los polvos generan en éstos una deformación plástica que va creando nuevas superficies, con gran tendencia a la corrosión, Es por ello muy conveniente realizar este proceso en vacío, en ausencia de aire, o con una atmósfera protectora de gases inertes.

Inicialmente el polvo es dúctil, deformándose y adquiriendo una forma de escamas o lascas al absorber la energía de impacto de las bolas. Posteriormente y debido al choque continuo de las bolas, se produce una soldadura entre las partículas, las cuales aumentan de tamaño. Durante esta etapa, las partículas llegan a alcanzar tres veces su tamaño original, con una estructura de capas de las diferentes partículas de polvo utilizadas. La deformación prosigue, con las partículas endureciéndose por deformación y volviéndose frágiles después de cierto tiempo, de modo que disminuyen su tamaño ya que comienzan a romperse. Esta alternancia en el tiempo entre etapas de fractura y soldadura hacen disminuir el tamaño de las partículas hasta que se alcanza un equilibrio, donde dicho tamaño llega a un estado estacionario. De la energía proporcionada por el molino, una pequeña parte (la cual depende de factores como la eficiencia de choque entre bolas y partículas o tamaño y velocidad de las bolas) contribuye a la creación de defectos cristalinos y el resto se pierde en forma de calor.

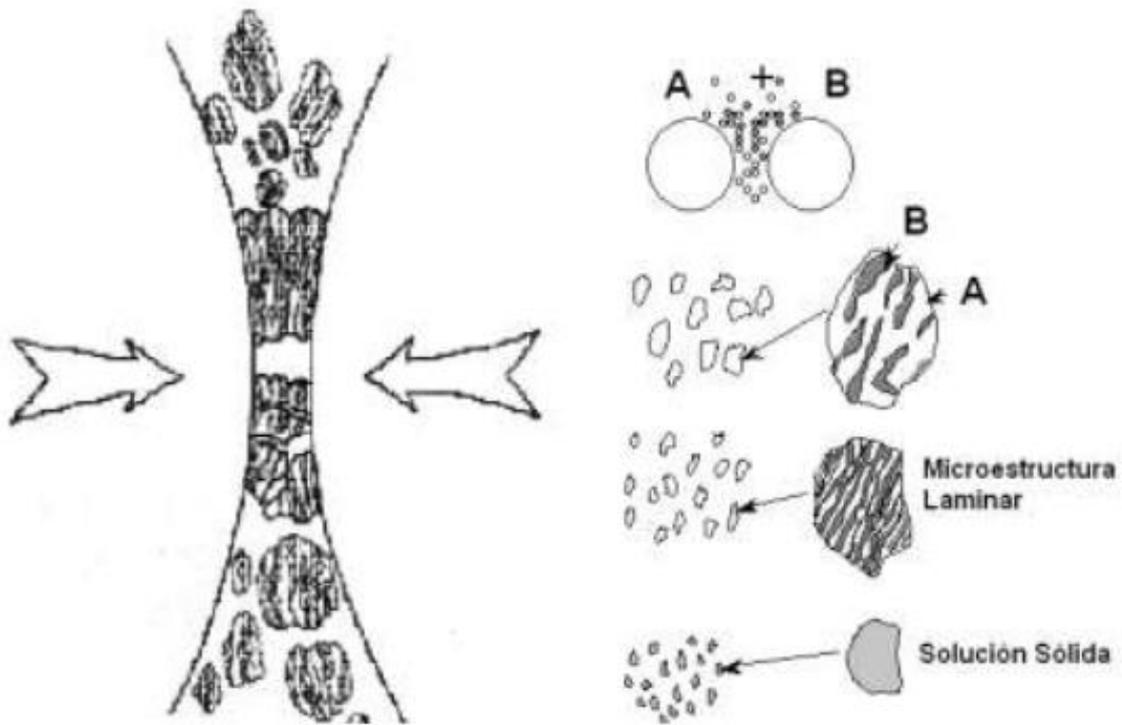


Figura 2-6 Esquema del proceso de AM

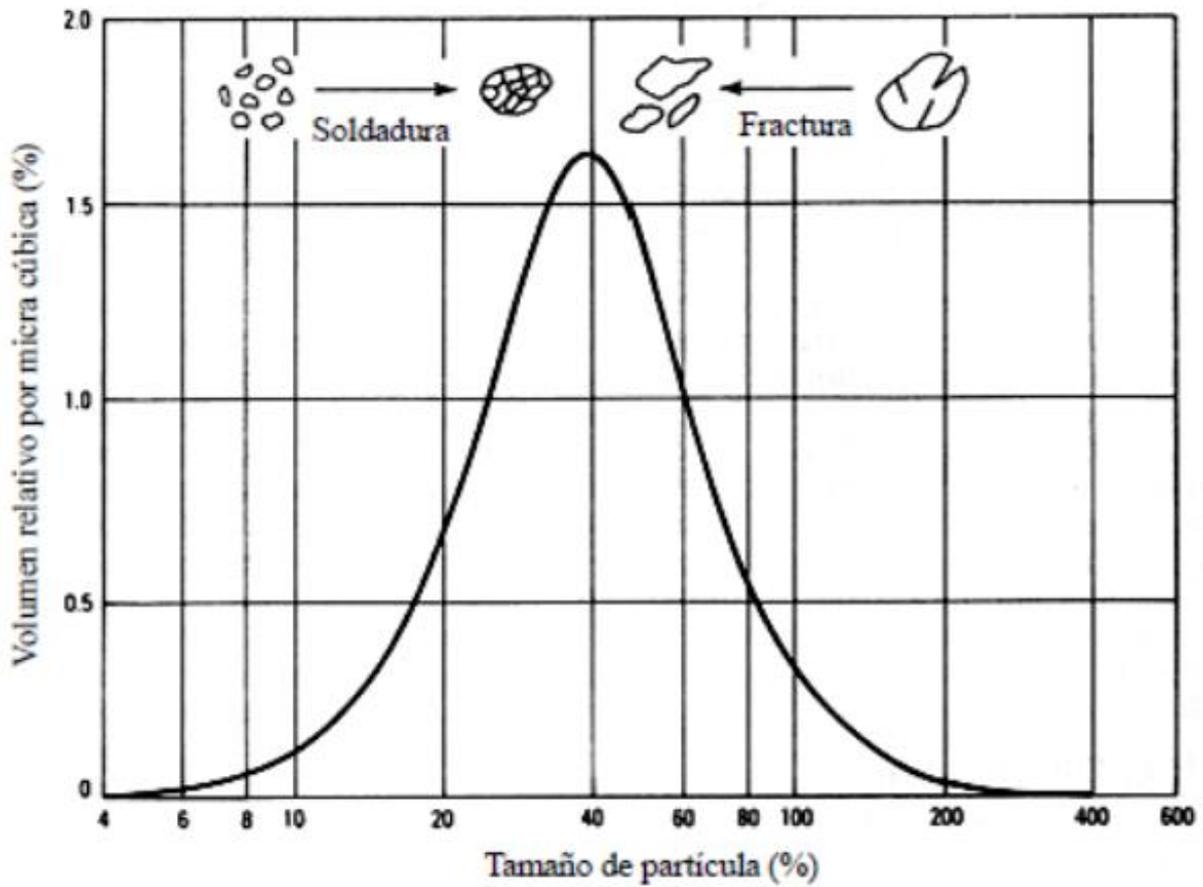


Figura 2-7 Distribución de tamaños de partícula en aleado mecánico

En el estado estacionario todas las partículas poseen la misma proporción de la mezcla de material inicial, llegándose a alcanzar un nivel de dureza estable por la energía de deformación acumulada. El aleado mecánico es un método efectivo aplicable a materiales metálicos [22,23,24], cerámicos [25,26,27], poliméricos [28,29,30] y a materiales compuestos [31,32,33] para:

- Desarrollar fases amorfas
- Producir aleaciones de elementos que de otra manera serían difícil de mezclar
- Sintetizar novedosas fases cristalinas y cuasicristalinas
- Extender los límites de solubilidad de sólidos
- Estimular reacciones químicas a bajas temperaturas
- Producir dispersiones finas de segunda fase
- Desordenar intermetálicos ordenados
- Refinar el tamaño de grano, principalmente en materiales nanocrystalinos

#### 2.2.1.1 Factores clave del aleado mecánico en la amorfización

##### **Materiales de partida**

Los materiales de partida usados en el aleado mecánico son polvos puros ampliamente comercializados con tamaños de partículas en el rango de  $1\pm 200$  nm. No obstante, el tamaño de partícula no es crítico, excepto que debe ser menor que el de las bolas de molienda. Esto es así porque el tamaño del polvo decrece exponencialmente en el tiempo y alcanza valores de tan solo unas micras unos minutos después de comenzar el proceso. Los polvos de partida se clasifican en las categorías de metales puros, aleaciones maestras, polvos prealeados y compuestos refractarios. Los materiales reforzados por dispersión generalmente contienen adiciones de carburos, nitruros y óxidos. Los óxidos son los más comunes y estas aleaciones se conocen como materiales reforzados por dispersión de óxido. En los inicios del AM, la carga de polvo consistió en al menos un 15 % en volumen de algún polvo metálico deformable dúctilmente a compresión para actuar como aglutinante. Sin embargo, en los últimos años, se han molido con éxito mezclas de materiales totalmente frágiles.

##### **Tipo de molienda**

Son variados los molinos que nos permiten realizar una aleación mecánica. Su elección dependerá del tipo de polvo y del grado de molienda que necesitemos. Algunos ejemplos:

##### Molinos SPEX

Son molinos vibratorios que pueden moler en torno a 10 – 20 g de polvo en tiempos pequeños. Las bolas y el polvo son colocados en un recipiente que es agitado en las tres direcciones espaciales varios miles de veces por minuto. Con cada movimiento del recipiente, las bolas impactan sobre la muestra y el fondo de éste, moliendo y mezclando la muestra con grandes velocidades y fuerzas de impacto.

Esto hace que dichos molinos puedan ser considerados de alta energía.



Figura 2-8 Molino SPEX

### Molino planetario

En este molino se pueden moler en torno a varios cientos de gramos de polvo. Recibe su nombre por la similitud del movimiento de sus viales con el planetario. Está formado por varios contenedores situados sobre una plataforma giratoria, en los que se introduce el polvo y las bolas. El proceso consiste en la traslación al polvo de una combinación de fuerzas centrífugas: el giro de la base en un sentido y el de los contenedores en el contrario mientras rotan sobre su propio eje. Uno de sus inconvenientes es la imposibilidad de emplear atmósferas controladas de molienda. Aunque la velocidad lineal de las bolas en este tipo de molino es mayor que la de los SPEX, la frecuencia de impacto es mucho mayor en los últimos. Por ello, los molinos planetarios deben considerarse de menor energía.



Figura 2-9 Molino Planetario

### Molino convencional horizontal de bolas

Son molinos con un tambor horizontal que rota sobre su propio eje, semi-llevo con pequeñas bolas de acero. Según rota el tambor, las bolas golpean el polvo y lo van moliendo. Sin embargo, a altas velocidades, si la fuerza centrífuga excede la fuerza de la gravedad, las bolas se quedan “pegadas” a las paredes del tambor y no existe molienda. Se emplean para procesar grandes cantidades de polvo, pero el tiempo de procesamiento es muy largo.

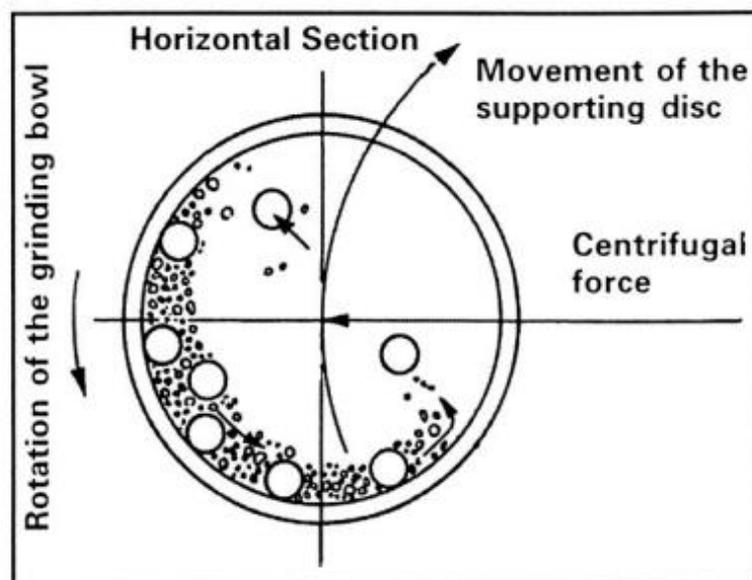


Figura 2-10 Acción de un molino horizontal de bolas

### Molino Attritor

En este tipo de molinos se pueden moler grandes cantidades de polvo a la vez. El polvo a moler se sitúa en un tanque estacionario con las bolas y la mezcla es después agitada por un eje con brazos que rota a grandes velocidades, produciéndose en el polvo fuerzas de impacto y cizalladura. Existe un sistema de refrigeración con agua alrededor de la vasija, para mitigar la gran cantidad de calor generada en el proceso. Éste puede realizarse en seco o mojado (con agua o líquidos orgánicos). Además, las bolas empleadas son generalmente de menor tamaño que las de los molinos de bola convencionales.

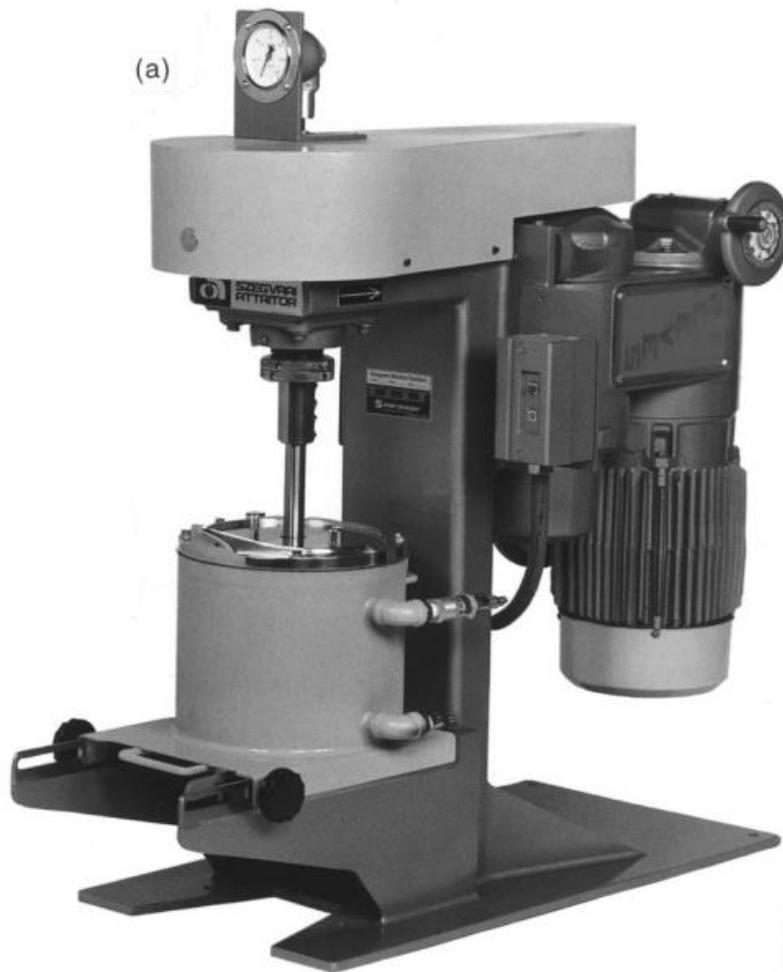


Figura 2-11 Molino Attritor

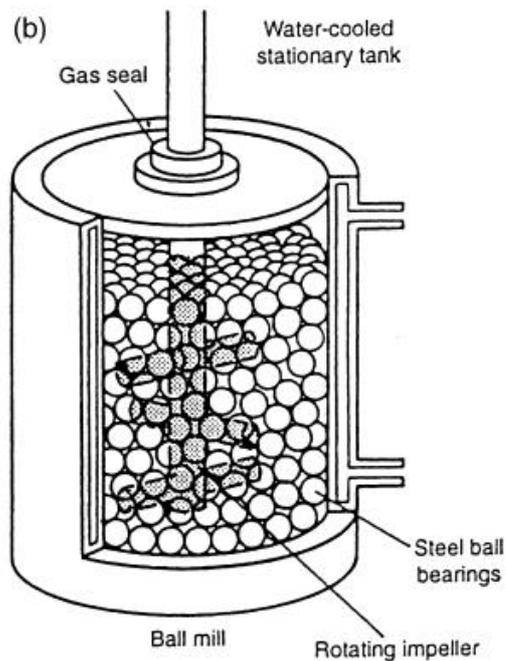


Figura 2-12 Cilindro molino Attritor

### Molinos comerciales

Los molinos comerciales para AM son mucho mayores que los descritos anteriormente, pudiendo procesar varios cientos de kilos a la vez. Como regla general, se pudo estimar que un proceso que solo toma unos minutos en el molino SPEX, tomaría horas en el Attritor y un par de días en uno comercial.

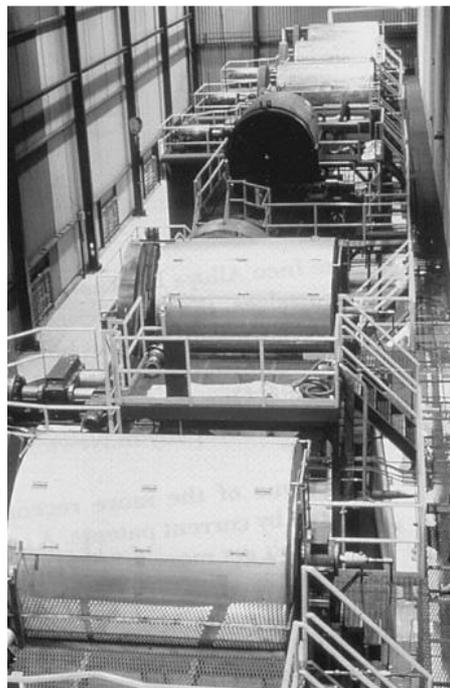


Figura 2-13 Molino comercial

## **Tecnología de molienda**

En el proceso de molienda es necesario distinguir entre la húmeda [34,35,36] y la realizada en seco [37,38,39], ya que el resultado en la amorfización puede variar. Por ejemplo, durante la molienda húmeda la amorfización es más rápida, puesto que el incremento de temperatura que se genera al aumentar la intensidad de molienda no es significativo. En la molienda en seco ocurre lo contrario. No obstante, la subida de temperatura se puede mitigar con una buena refrigeración. Además, mientras que la molienda húmeda necesitará menos energía que la molienda en seco y generará un sobrecalentamiento menor de los equipos, producirá un mayor desgaste de los utensilios y de las bolas. Otra desventaja de la molienda húmeda radica en una mayor contaminación del polvo, motivos por los cuales la mayoría de las moliendas son realizadas en seco.

## **Contenedor y bolas de molienda**

Algunos factores a tener en cuenta en la elección del contenedor y las bolas de molienda son:

- **Prevención de la contaminación cruzada:** El contenedor en el que se lleva a cabo la molienda mecánica debe ser compatible con los materiales que se están moliendo. Si el material del contenedor no es adecuado, puede haber contaminación cruzada entre el contenedor y el material molido. Esto puede afectar las propiedades y la calidad del material resultante.
- **Resistencia a la abrasión y corrosión:** Durante el proceso de molienda mecánica, los medios de molienda, como las bolas o los cilindros, pueden entrar en contacto directo con el contenedor. Estos medios de molienda pueden ser abrasivos y causar desgaste en el contenedor. Por lo tanto, es importante que el material del contenedor sea resistente a la abrasión para garantizar una vida útil prolongada del contenedor. Además, si el proceso de molienda implica el uso de líquidos corrosivos, el material del contenedor debe ser resistente a la corrosión para evitar daños.
- **Evitar la reactividad química:** Algunos materiales pueden ser reactivos químicamente con ciertos contenedores. Por ejemplo, algunos metales pueden reaccionar con ácidos o solventes específicos. En tales casos, es esencial utilizar un material de contenedor compatible que no reaccione químicamente con el material molido o los medios de molienda, evitando así la contaminación y la alteración de las propiedades del material.
- **Facilitar la limpieza y la extracción del material molido:** El material del contenedor debe ser fácilmente lavable y permitir la extracción completa del material molido después del proceso de molienda. Esto es especialmente importante en aplicaciones donde se realizan diferentes moliendas con diferentes materiales, ya que se requiere una limpieza efectiva del contenedor para evitar la contaminación cruzada entre los lotes de molienda.

Como resultado es conveniente, en la medida de lo posible, emplear un recipiente y unas bolas de molienda del mismo material que el polvo. Para producir polvo amorfo se suelen usar los siguientes

materiales para el recipiente y las bolas de molienda: acero al cromo endurecido, acero endurecido, acero de herramientas endurecido, acero inoxidable, acero de bajo contenido en carbono y acero para rodamientos.

### **Velocidad (intensidad) de molienda**

Resulta lógico que, cuanto mayor sea la velocidad con la que da vueltas el molino, mayor sea también la energía transmitida al polvo. No obstante, habrá que tener en cuenta determinadas limitaciones en la velocidad máxima. Por ejemplo, si la velocidad de giro en un molino de bolas convencional es demasiado alta, las bolas podrían quedar adheridas a las paredes del contenedor, lo que evitaría que impactaran en el proceso de molienda. En consecuencia, la velocidad máxima debería situarse ligeramente por debajo de este valor crítico para permitir que las bolas caigan desde la altura máxima y generen la máxima energía de colisión. Otra limitación para la velocidad máxima es que a velocidades elevadas suele generarse un aumento considerable de la temperatura en el contenedor. Esto podría resultar beneficioso en casos donde se requiere la difusión para promover la homogeneización de los polvos. No obstante, en algunas situaciones, este aumento de temperatura puede ser desfavorable, ya que altas temperaturas pueden dificultar el proceso de amorfización durante la molienda. En general, se puede afirmar que a medida que aumenta la velocidad de molienda, se reduce el tiempo necesario para obtener una fase amorfa. Esto se cumple siempre y cuando la velocidad no provoque una disminución en la energía de molienda. Por otro lado, la formación de una fase amorfa no es posible si la temperatura de molienda supera la temperatura de cristalización ( $T_x$ ).

### **Tiempo de molienda**

El tiempo de molienda es el parámetro más importante en el proceso de amorfización. Generalmente, se elige un tiempo con el que se pueda conseguir un equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. Esto se debe a que el proceso del aleado mecánico se basa en la relación que existe entre el tiempo de molienda y la reducción del tamaño de la partícula, donde a medida que se aumenta el tiempo de molienda el tamaño de la partícula se reduce. Los tiempos requeridos varían dependiendo del tipo de molino usado, de la intensidad de la molienda, de la relación bolas-polvos y de la temperatura de molienda. Es necesario también saber que, con tiempos mayores de los necesarios, el nivel de contaminación de los polvos aumenta.

### **RBP: Relación entre el peso de las bolas y el de los polvos**

Este parámetro, conocido como RBP, es una variable muy importante del proceso de molienda, pudiéndose seleccionar un amplio rango de valores, desde 1:1 hasta 220:1. Por ejemplo, la relación 10:1 es la más típicamente usada en procesos con molinos de pequeña capacidad como el SPEX. Sin embargo, cuando la molienda se lleva a cabo en grandes molinos, como el Attritor, el RBP puede subir a 50:1 o incluso 100:1. El RBP tiene un efecto significativo en el tiempo que se necesita para conseguir una fase en concreto del polvo molido. Cuanto mayor el RBP, menor el tiempo. Esto es debido a que una mayor proporción en peso de las bolas, generará mayores colisiones por unidad de tiempo y consecuentemente mayor energía es transferida a las partículas de polvo, reduciéndose el tiempo de

aleado.

### **Atmósfera de molienda**

La atmósfera de molienda tiene un impacto significativo en la contaminación del polvo. Por lo tanto, es común realizar las aleaciones de polvos en recipientes a los que se les ha practicado el vacío o que se han llenado de un gas inerte como el argón o el helio (el uso de nitrógeno está limitado, ya que puede reaccionar con algunos polvos metálicos y no se recomienda para prevenir la contaminación durante el proceso de molienda, a menos que se busque producir nitruros). El argón de alta pureza es el gas protector más usado para lograr la amorfización, por su efectividad evitando la oxidación y/o la contaminación del polvo [40,41,42]. Aparte de proteger de fenómenos indeseados, según el tipo de atmósfera empleada se pueden conseguir diferentes tipos de fases amorfas, más aún si se usan metales reactivos como titanio o circonio. Así, otros gases como oxígeno [43], nitrógeno [44,45,46] para producir nitruros, hidrógeno [47,48,49] o aire [50,51,52], pueden ser usados como atmósfera de molienda en casos especiales para alcanzar la cinética de amorfización.

### **Agente controlador del proceso (ACP)**

Se parte de que el proceso de aleado mecánico tiene su base en la soldadura en frío: las partículas de polvo, a la vez que son fracturadas, se van soldando entre ellas, a las bolas y a la vasija. Para que este proceso sea efectivo, debe haber un equilibrio entre la fractura y la soldadura. En el caso de una soldadura excesiva, podemos usar los agentes controladores. Los ACP o lubricantes son agregados a la mezcla de polvo durante la molienda para reducir el efecto de la soldadura en frío pudiendo ser sólidos, líquidos o gaseosos. Éstos se absorben sobre la superficie de las partículas de polvo, disminuyendo la superficie de contacto natural y evitando así la aglomeración de dichas partículas. Es importante tener en cuenta que, con la introducción de estos agentes, se pueden producir posibles cambios en la composición, tamaño, forma, propiedades, generación de nuevos materiales u oxidación. Consisten, sobre todo, pero no necesariamente, en compuestos orgánicos, que actúan como agentes superficiales activos. Para producir polvo amorfo se usan, entre otros, los siguientes agentes controladores del proceso: etilén-bis-estearoil-amida ( $\text{H}_3\text{C}_{17}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$ ), ácido estérico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ), hidrocarburos o grafito.

### **Temperatura de molienda**

La temperatura durante el proceso de molienda es un factor determinante en la producción final de polvos amorfos. Dado que los procesos de difusión desempeñan un papel fundamental en la formación de fases amorfas, se espera que la temperatura tenga un impacto significativo en el proceso de aleación. Esto se debe a que la temperatura permite alcanzar energías de activación necesarias para los procesos de difusión. En consecuencia, temperaturas más altas pueden acelerar la cinética de amorfización, ya que una mayor difusión atómica resultará en una mayor movilidad y reorganización en fases amorfas. Sin embargo, temperaturas elevadas también pueden favorecer la desvitrificación, es decir, la formación de fases cristalinas a partir de la fase amorfa. Por todo ello, la selección de la temperatura óptima es fundamental para obtener el resultado deseado en el proceso de aleación. Se han llevado a

cabo diversos estudios para intentar comprender dicha relación.

### 2.2.1.2 Requisitos energéticos en el proceso de amorfización mediante aleado mecánico

En la Figura observamos que la energía libre de Gibbs de una mezcla de fases cristalinas en equilibrio o intermetálico ( $G_i$ ) es la más baja posible, estando por debajo de la energía libre con respecto a la fase amorfa ( $G_a$ ). Si la fase amorfa se encuentra por debajo de la temperatura de fusión será una fase metaestable, es decir, no se puede pasar del estado cristalino en equilibrio al estado metaestable amorfo de forma espontánea. Observemos que para formar un metal amorfo en estado sólido hay que llevar la fase cristalina de equilibrio a otra de mayor energía libre de no equilibrio ( $G_c$ ) que correspondería con la energía libre de la mezcla de polvos elementales.

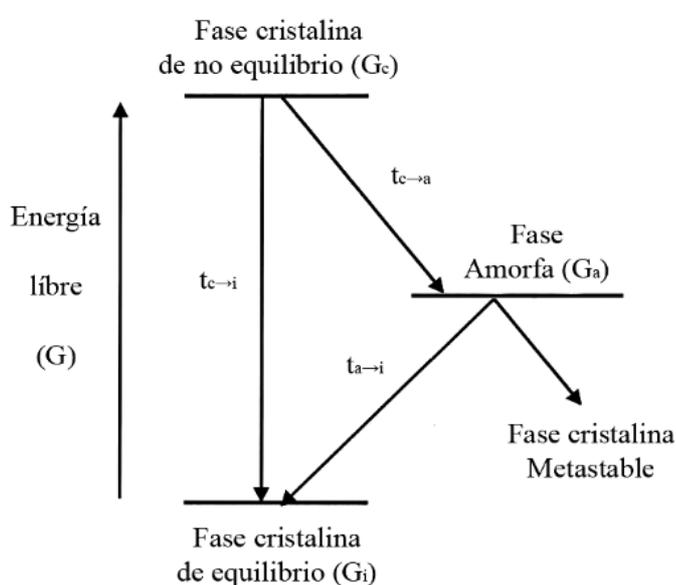


Figura 2-14 Energías libres para la amorfización en estado sólido

Partiendo de un estado inicial  $G_c$ , hay que prevenir la formación de intermetálicos (fase cristalina en equilibrio). Para ello, el tiempo necesario para la formación de la fase amorfa a partir de la mezcla elemental,  $t_{c \rightarrow a}$ , debe ser mucho más corto que  $t_{c \rightarrow i}$ . Es más, ya que la fase amorfa es metaestable,  $t_{a \rightarrow i}$  debería ser mucho mayor que  $t_{c \rightarrow a}$ , a fin de que la estabilidad de la fase amorfa aumente. Así, las condiciones cinéticas para la formación de una fase amorfa mediante reacciones en estado sólido deben tener en cuenta lo siguiente:

$$\text{Condición 1: } t_{c \rightarrow a} \ll t_{c \rightarrow i}$$

$$\text{Condición 2: } t_{a \rightarrow i} \gg t_{c \rightarrow a}$$

Resumiendo, la condición 1 garantiza que el estado cristalino de no equilibrio no se transformará directamente al estado cristalino de equilibrio. La condición 2 que el estado amorfo no cristalizará al estado de equilibrio. Si se eligen adecuadamente las condiciones cinéticas, particularmente una temperatura lo suficientemente baja, se puede garantizar la segunda condición. En esencia, la

amorfización en estado sólido debe llevarse a cabo a temperaturas inferiores a aquella en la cual el producto amorfo normalmente cristalizaría a través de un proceso de nucleación y crecimiento. En la práctica, es necesario que la temperatura de la transformación se mantenga por debajo de la temperatura de cristalización, denotada como  $T_x$ .

### 2.2.2 Rapid Solidification Process (RSP) / Enfriamiento rápido

La técnica más comúnmente utilizada en la fabricación de metales amorfos es el enfriamiento rápido [53,54,55]. Los materiales cristalinos exhiben un orden a largo alcance en su estructura. Los líquidos, en cambio, tienen un cierto orden a corto alcance, pero carecen de un orden extendido. Un material amorfo se puede obtener al enfriar rápidamente un líquido, de manera que los átomos no tengan tiempo suficiente para ordenarse al pasar al estado sólido. De esta forma, los sólidos amorfos presentan una estructura interna similar a la de un líquido en términos de grado de ordenamiento atómico, con un cierto orden a corto alcance, pero sin un orden extendido. Los metales amorfos se producen principalmente a velocidades de enfriamiento relativamente altas, del orden de  $10^5$  a  $10^6$  grados Kelvin por segundo. Estas altas velocidades de enfriamiento se logran al hacer que el metal fundido caiga sobre un sustrato frío con una alta conductividad térmica.

Las técnicas de solidificación pueden resumirse en tres modalidades:

- Solidificación fragmentada del líquido, en la cual el fundido se fragmenta en forma de gotas en presencia de un gas protector. La fragmentación del fundido puede ocurrir debido a la fuerza centrífuga, la acción de un chorro de gas o simplemente por goteo y proyección en el gas.
- Solidificación rápida mediante el goteo sobre una superficie (para obtener laminillas), el chorro continuo sobre una rueda (para producir cintas) o el chorro continuo en un líquido (para obtener hilos). Estos procedimientos resultan en sólidos con dimensiones muy delgadas. Por ejemplo, una cinta de metal vítreo obtenida mediante este proceso generalmente tiene un espesor de apenas 20  $\mu\text{m}$  y una anchura de 100 mm. Si el espesor fuera mayor, es probable que la estructura resultante sea cristalina.
- Condensación de un vapor sobre una superficie enfriada

Las estructuras solidificadas tienen propiedades como:

- Alta homogeneidad: pueden reducirse los efectos perjudiciales asociados con la anisotropía.
- Estructura vítrea.
- Grano de pequeño tamaño: esto ocurre cuando la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente rápida como para formar una estructura vítrea, pero aún así se logra un tamaño de grano notablemente reducido en comparación con los procesos convencionales. Esta reducción en el tamaño de grano conduce a propiedades mecánicas mejoradas.
- Mayor sobresaturación inducida: este fenómeno se presenta al obtener aleaciones de sistemas que

no son miscibles o que tienen una solubilidad insignificante en condiciones de equilibrio. El enfriamiento rápido permite una mayor sobresaturación de los componentes, lo que lleva a la formación de una estructura amorfa en lugar de una estructura cristalina.

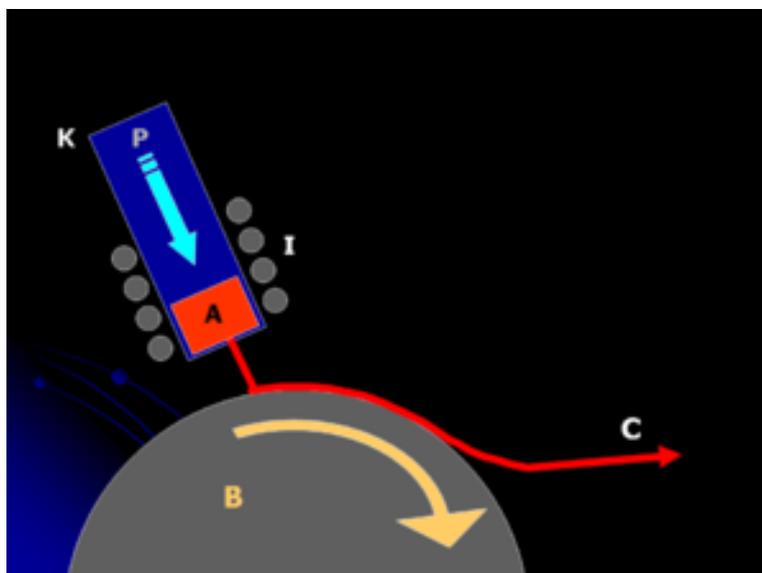


Figura 2-15 Solidificación rápida por chorro continuo sobre una rueda

Los factores que favorecen la formación de un sólido amorfo en lugar de uno cristalino son: alta velocidad de enfriamiento desde el estado líquido al sólido, alta direccionalidad del enlace y varios elementos aleantes. En la técnica de enfriamiento rápido se logra mayor amorfización en aquellas composiciones próximas al eutéctico profundo. Esto se debe a que la temperatura de transición vítrea reducida,  $Trg = Tg/Tm$ , es más alta en el punto eutéctico. Cuanto mayor sea el valor de  $Trg$ , mayor será la facilidad para formar una fase amorfa. En otras palabras, cuando la temperatura de fusión ( $Tm$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $Tg$ ) están más cercanas entre sí, la tendencia de la aleación a formar una fase amorfa es mayor. Además, esta tendencia se ve reforzada por una mayor diferencia entre la temperatura de cristalización ( $Tx$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $Tg$ ), lo que se conoce como el rango de líquido subenfriado. Un mayor rango de líquido subenfriado aumenta la estabilidad térmica de la fase amorfa en comparación con la fase cristalina.

### 2.2.3 Comparativa: aleado mecánico frente enfriamiento rápido

La producción de materiales mediante tratamientos de no equilibrio ha atraído la atención de numerosos investigadores debido a la posibilidad de producir materiales con propiedades superiores a los convencionales. Entre estos nuevos métodos de tratamiento, el enfriamiento rápido (RSP) y el aleado mecánico (AM) comparten algunas características. El enfriamiento rápido tuvo sus inicios como un experimento académico en 1960 y posteriormente se convirtió en una tecnología industrialmente aceptada para la producción de láminas ferromagnéticas vítreas utilizadas en núcleos de transformadores. Por otro lado, el aleado mecánico surgió como una necesidad en la industria en 1966, especialmente para la fabricación de materiales a base de níquel y hierro endurecidos mediante

la dispersión de óxidos, con aplicaciones en la industria aeroespacial. Con el tiempo, la ciencia detrás de esta "tecnología simple" ha sido objeto de investigaciones más profundas y ha generado un gran interés. Mientras se investigaba el proceso de RSP, surgieron desafíos para su aplicación industrial debido a limitaciones relacionadas con el tamaño y la forma de los productos obtenidos.

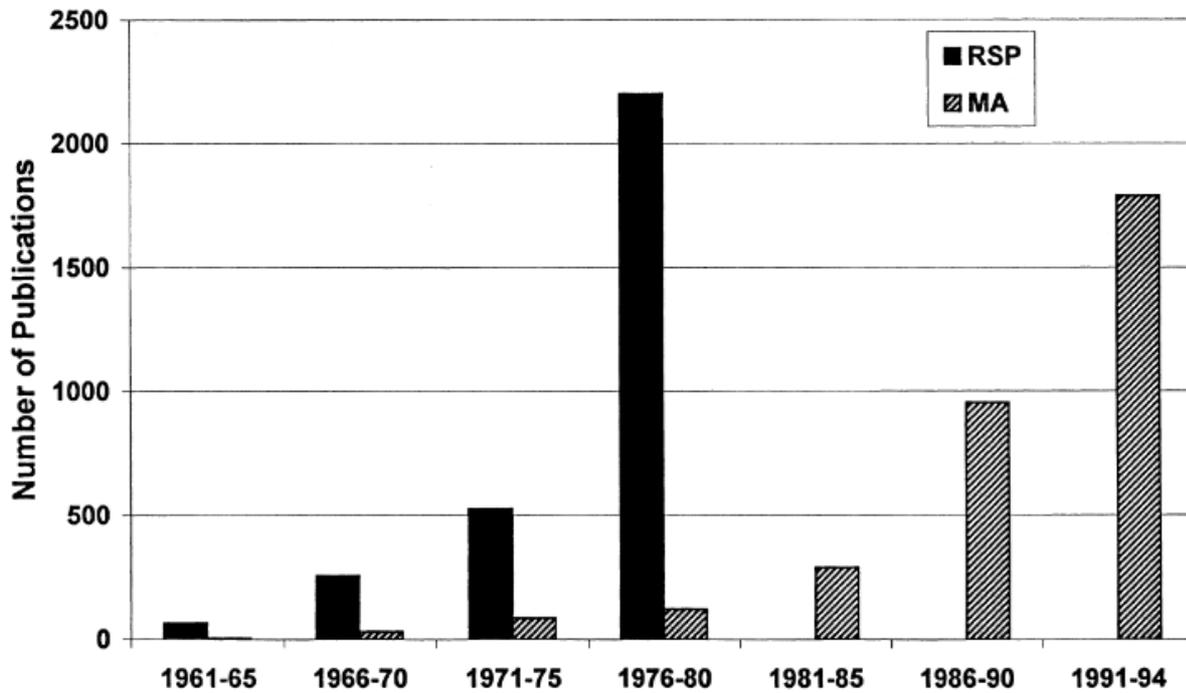


Figura 2-16 Diferencia entre el número de publicaciones sobre RSP y AM

La creación de la técnica "melt spinning" para la producción de cintas largas y continuas y la técnica "planar flow casting" para la producción de cintas anchas, aceleraron la adopción de la RSP en diversas aplicaciones. Incluso en la actualidad, el método RSP sigue siendo ampliamente utilizado en la fabricación de láminas para núcleos de transformadores. Por otro lado, en el caso del AM, que se ha utilizado en aplicaciones industriales desde sus inicios, los fundamentos y el mecanismo del proceso no fueron comprendidos completamente hasta tiempos más recientes.

### 2.2.3.1 Semejanzas entre enfriamiento rápido y aleado mecánico

**Precio:** Los costes asociados tanto al proceso de AM como al proceso de RSP son similares.

**Propiedades mecánicas:** Existe una gran similitud en las propiedades mecánicas de los metales amorfos obtenidos tanto por aleado mecánico como enfriamiento rápido.

**Temperatura de cristalización:** A pesar de que las energías de activación de la cristalización de las aleaciones amorfas fabricadas por RSP son considerablemente más altas que las obtenidas por AM, las temperaturas de cristalización resultan ser muy similares.

**Función de distribución radial:** La función de distribución radial, que describe el empaquetamiento de los átomos en torno a un átomo central en sistemas desordenados como las estructuras amorfas, es

similar tanto en las aleaciones amorfas preparadas por AM como por RSP.

**Absorción de hidrógeno:** Los resultados revelan que los metales amorfos obtenidos mediante AM y RSP son estructural, topológica y químicamente muy similares, lo que se refleja en su capacidad para absorber hidrógeno.

**Inducción de reacciones químicas:** Existe una alta posibilidad de inducir reacciones químicas en ambos procesos, si bien con el AM es posible lograrlo a temperatura ambiente o incluso a temperaturas más bajas de lo habitualmente necesario.

### 2.2.3.2 Diferencias entre enfriamiento rápido y aleado mecánico

- **Diagrama de fases:** En el proceso de aleado mecánico, la evolución se produce desde el estado sólido del diagrama de fases, mientras que en el proceso de RSP se evoluciona desde el estado líquido. Esta diferencia es fundamental entre ambos métodos.
- **Relajación estructural:** Debido a que el aleado mecánico se realiza cerca de la temperatura ambiente, el grado de relajación estructural es aproximadamente el doble en comparación con el enfriamiento rápido. Como resultado, las aleaciones amorfas obtenidas presentan un estado más relajado.
- **Energía interna:** Los materiales aleados mecánicamente exhiben una mayor energía interna en comparación con los obtenidos mediante enfriamiento rápido.
- **Desvitrificación:** En el proceso de aleado mecánico no se forma una fase líquida, lo que implica que el grado de orden de corto alcance en el polvo amorfo en estado sólido es menor que en los materiales vítreos obtenidos mediante RSP.

### 2.2.3.3 Características intrínsecas a cada proceso

- **Capacidad de formación de vidrio:** El proceso de aleado mecánico generalmente ofrece una mayor facilidad para producir una fase amorfa en una gama más amplia de composiciones en comparación con la técnica de enfriamiento rápido. Además, existen sistemas en los que es posible obtener una fase amorfa mediante AM, pero no a través de RSP. Algunos ejemplos se muestran en la siguiente tabla:

Sistema	RSP (at. %)	MA (at.%)
Al-Fe	0	17-33 Fe
Ti-Co	78 Co	75-33 Co
Mg-Ni	0	40-70 Ni

- **Tamaño y forma:** La formación de aleaciones amorfas mediante aleado mecánico y la

consolidación subsiguiente no están limitadas por tamaño o forma, a diferencia de las técnicas de enfriamiento rápido que restringen las dimensiones de un lingote vítreo debido a la velocidad crítica de enfriamiento necesario para evitar la cristalización.

- Límites de solubilidad sólida: Tanto el AM como el RSP han logrado altas solubilidades sólidas en diversas aleaciones. En general, el AM permite alcanzar un mayor grado de supersaturación en comparación con el RSP. Es posible lograr supersaturación en algunas aleaciones mediante AM, pero no mediante RSP, especialmente en sistemas líquidos inmiscibles.
- Aleación de elementos normalmente inmiscibles: El AM permite sintetizar mezclas de elementos que normalmente no se mezclarían y que no se pueden obtener mediante otras técnicas, incluida la RSP. Esto se debe a que el AM es un proceso completamente sólido, lo que elimina las limitaciones impuestas por los diagramas de fase. Además, la RSP está limitada por las diferencias en densidades y puntos de fusión de los componentes.
- Calor de mezcla positivo: Las aleaciones con "calor de mezcla positivo", que son aquellas en las que la energía se libera durante la mezcla de los componentes, no pueden ser vitrificadas mediante RSP, pero el AM tiene la capacidad de producir estas aleaciones en estado amorfo.
- Máxima desviación del equilibrio: La desviación del equilibrio se refiere a la diferencia entre la composición final del material obtenido después del aleado mecánico y la composición teórica esperada. Los cálculos demuestran que la máxima desviación del equilibrio es de 24 kJ/mol para RSP y 30 kJ/mol para AM, lo que demuestra la mayor flexibilidad del AM en comparación con la solidificación rápida para la manipulación microestructural.

## 2.3 FINEMET

Nuestro trabajo se ha centrado en la aleación  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ , la cual ha sido patentada comercialmente con el nombre de FINEMET. Actualmente, las aleaciones ferromagnéticas nanocristalinas con propiedades magnéticas blandas están en el centro de interés, debido a sus propiedades magnéticas superiores a las aleaciones amorfas o cristalinas [56,57,58]. Frente a los típicos aceros de silicio (Fe-Si), que se han venido usando hasta la actualidad en motores o transformadores, las aleaciones FINEMET sobresalen por características como:

1. Alta saturación de flujo magnético ( $\sim 1.5$  T): La saturación de flujo magnético es un fenómeno que ocurre en los materiales magnéticos cuando se alcanza un nivel máximo de magnetización. Representa el punto en el cual el material ya no puede incrementar su magnetización a pesar del aumento en la intensidad del campo magnético aplicado.

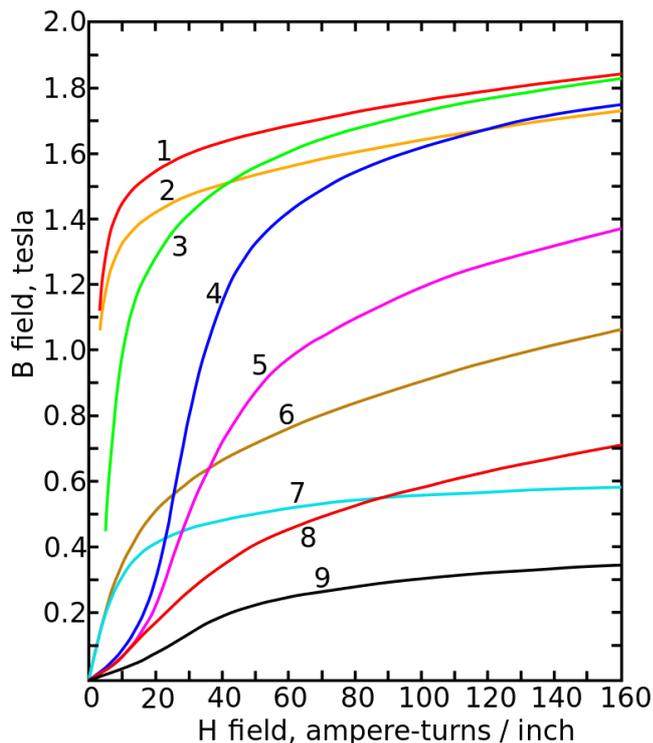


Figura 2-17 Flujo magnético B frente a campo magnético H.

De esta forma, si poseemos un material con una alta saturación:

- Podrá almacenar una mayor cantidad de energía magnética en un volume dado.
  - Poseerá mayor eficiencia en la transferencia de energía: el material puede manejar mayores niveles de flujo magnético sin llegar a la saturación.
  - Reducción de dimensiones y peso y mejor rendimiento: debido a que un material con alta saturación de flujo magnético puede transportar más flujo magnético en comparación con materiales de menor saturación, es posible reducir las dimensiones físicas de los componentes magnéticos, así como las pérdidas.
2. Alta permeabilidad magnética ( $\sim 10^5$ ): La permeabilidad magnética se refiere a la capacidad de un material para interactuar con campos magnéticos, ya sea al verse afectado por ellos o al generarlos internamente, sin la necesidad de corrientes externas. Esta propiedad está determinada por la relación entre la inducción magnética (también conocida como densidad de flujo magnético) y la excitación magnética que actúan dentro del material y se puede expresar como:

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Con B el valor de la inducción magnética, H la excitación magnética y  $\mu$  con unidades del SI en  $\text{TmA}^{-1}$ . La alta permeabilidad magnética es una propiedad importante en varias aplicaciones, como la fabricación de transformadores, electroimanes y dispositivos de detección magnética.

3. Bajas pérdidas energéticas (low core loss:  $0.1-0.2 \text{ Wkg}^{-1}$ ): “La pérdida en el núcleo” hace

referencia a la disipación de energía en un material magnético cuando se revierte la magnetización durante cada ciclo de histéresis. Una baja pérdida en el núcleo significa que el material tiene una alta permeabilidad magnética y pueden conducir y almacenar eficientemente la energía magnética sin una disipación significativa de energía en forma de calor

4. Excelente comportamiento ante un gran rango de temperaturas y bajos efectos de envejecimiento
5. Baja magnetostricción: pequeños cambios dimensionales en respuesta a la aplicación de un campo magnético

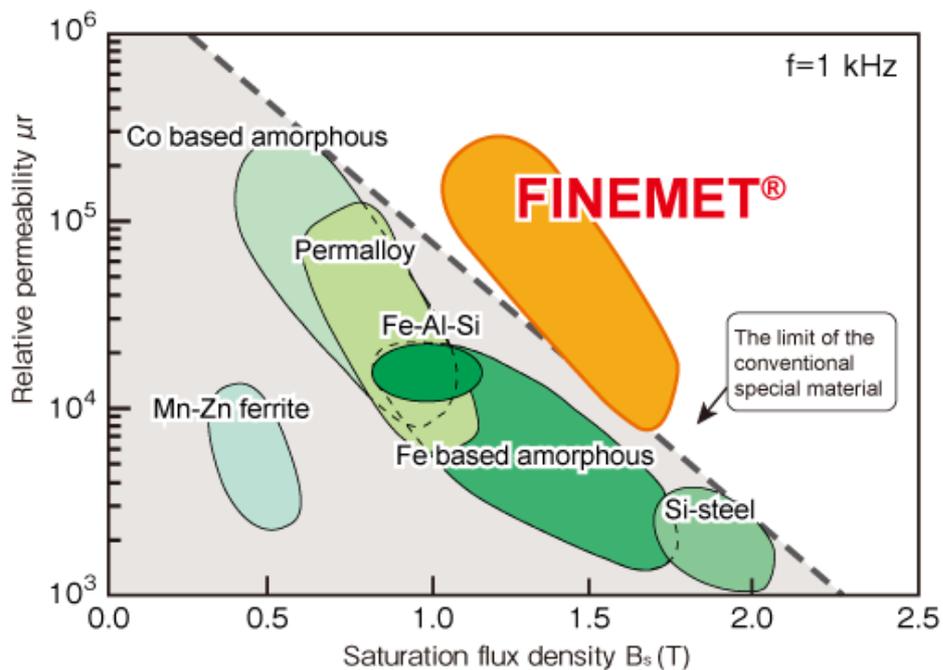


Figura 2-18 Finemet frente a otro tipo de aleaciones.

Como podemos observar en esta figura, las características magnéticas de FINEMET (permeabilidad y saturación) están bastante equilibradas con respecto al resto de aleaciones convencionales. Las propiedades magnéticas blandas de FINEMET radican, principalmente, en la dispersión de granos ultrafinos en una matriz amorfa, lo cual reduce la anisotropía magnética efectiva y la magnetostricción. Además, las interacciones de intercambio entre las fases nanocristalinas y amorfas también juegan un papel importante. Diferentes estudios [59,60,61] se han centrado en la relación entre el tamaño de grano y la saturación magnética. Se ha determinado un tamaño crítico de grano de 10 nm, a partir del cual, sucesivas reducciones de tamaño conllevan pérdidas importantes en la magnetización. La coercitividad o resistencia de un material a perder su magnetización, aumenta con la reducción de tamaño hasta dicho tamaño crítico, para después decrecer. Es interesante notar que mientras para las aleaciones ferromagnéticas Fe-Si esta dimensión está en unos 35 nm, para la aleación FINEMET lo está en 10 nm.

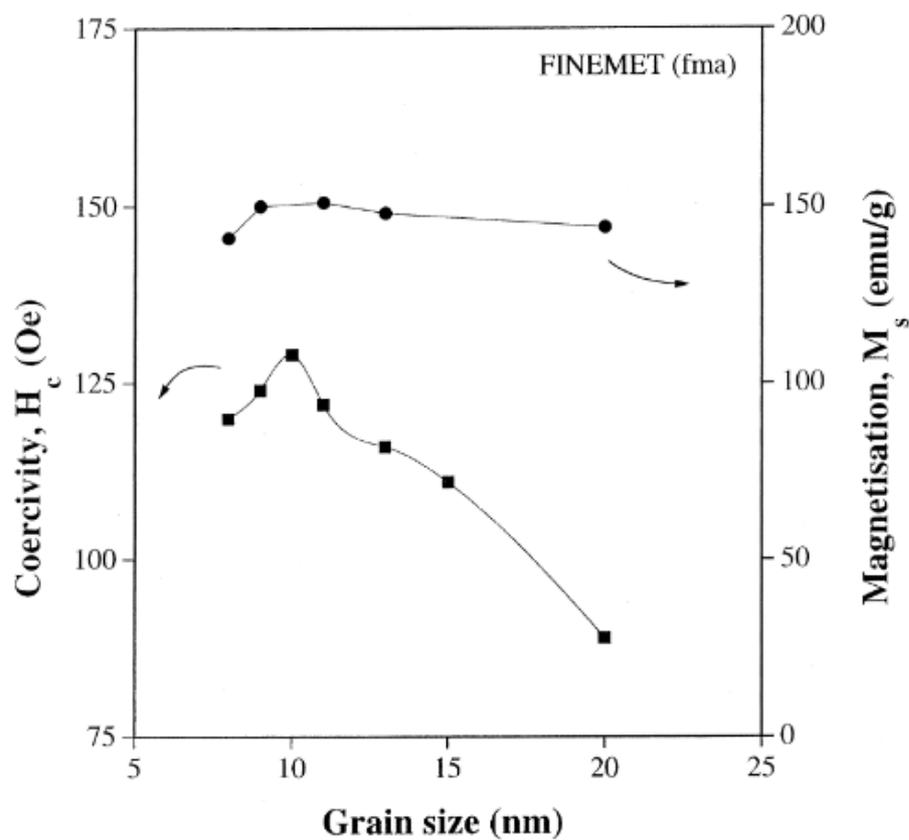


Figura 2-19 Relación entre el tamaño de grano y la coercitividad en FINEMET.



# 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

## 3.1 Introducción

Como indica el nombre de este apartado, incidiremos en los pasos llevados a cabo en el laboratorio para el proceso experimental de molienda mecánica. Como bien se ha visto en apartados anteriores, el tipo de proceso empleado en la elaboración de los polvos amorfos determina la forma y estructura de los mismos. En nuestro caso, para todas las aleaciones se ha seguido un procedimiento idéntico con vistas a realizar una comparativa. En primer lugar, se abordará la etapa de preparación de los polvos antes de la molienda, detallando los métodos utilizados. A continuación, se proporcionará una descripción exhaustiva del proceso de aleado mecánico implementado, destacando las variables clave involucradas y los diferentes pasos en la metodología de molienda. Por último, se presentarán los ensayos específicos que se llevarán a cabo para caracterizar la microestructura del polvo amorfo en términos de sus propiedades y características relevantes.

## 3.2 Uso y caracterización de los polvos

Es crucial llevar a cabo una exhaustiva caracterización de los polvos en su estado original, ya que sus propiedades iniciales influirán en las propiedades de los materiales procesados. Con el fin de llevar a cabo esta caracterización, tanto antes como después del proceso de molienda, se emplearán diversas propiedades como medidas de fluidez, densidad aparente y de golpeo, granulometría, etc. Además, se realizarán estudios morfológicos y microestructurales para obtener un entendimiento más completo de los polvos y su evolución durante el proceso.

### 3.2.1 Muestra representativa del polvo

Para realizar un muestreo representativo del lote de polvos recibido, seguiremos las consideraciones tipificadas en el “Manual de laboratorio del Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla”

Es importante tener en cuenta que puede haber un intervalo de tiempo considerable entre el transporte, el almacenamiento y el uso inicial de los polvos.

Durante este proceso, es probable que se produzca una separación de las partículas según su tamaño. Las partículas más pequeñas tienden a acumularse en la parte inferior del contenedor, mientras que las más grandes tienden a flotar en la parte superior del polvo total.

Para extraer los diferentes polvos, se ha utilizado un tubo de vidrio de 10 mm de diámetro y 300 mm de longitud. Este tubo se ha introducido directamente en el fondo del lote, permitiendo que el polvo fluya hacia su interior.

De esta manera, se obtienen muestras más representativas del lote recibido, independientemente de si se han producido o no segregaciones de partículas de diferentes tamaños.

Se han realizado extracciones sucesivas hasta obtener la cantidad de polvo necesaria, la cual se ha medido con una báscula adecuada

### 3.2.2 Mezcla y preparación de los polvos

Se parte de los polvos de Fe, Si, B, Cu y Nb extraídos de los lotes de partida y depositados en los recipientes de plástico. En nuestro caso, vamos a estudiar la mezcla de diferentes polvos.

Por ello, procederemos a la homogenización de dichas mezclas mediante el agitado mecánico de las mismas, durante 20-30 minutos, en un molino mezclador TURBULA TYPE T2 C.



Figura 3-1 Molino mezclador TURBULA TYPE T2 C

### 3.2.3 Granulometría: medida y distribución de los tamaños de partículas

La forma en que las partículas de un polvo metálico están distribuidas en cuanto a su tamaño tiene un impacto significativo en su comportamiento durante el procesado pulvimetalúrgico.

Para llevar a cabo esta determinación, se ha utilizado el “MASTERSIZER”, un equipo proporcionado por la empresa Malvern Instruments. Este instrumento permite analizar y medir con precisión la distribución de tamaños de partículas en el polvo, proporcionando datos importantes para comprender y controlar el proceso de fabricación de componentes metálicos mediante la técnica pulvimetalúrgica.

A continuación, se describe el funcionamiento básico del equipo:

- Preparación de la muestra: la muestra se prepara según los requisitos específicos del material a analizar. Por ejemplo, en nuestro caso, se debe dispersar la muestra en un medio líquido adecuado, agua corriente.
- Introducción de la muestra: La muestra se coloca en una celda de medición, que se inserta en el equipo Mastersizer.
- Emisión del rayo láser: El equipo emite un rayo láser de longitud de onda específica hacia la muestra. El láser interactúa con las partículas presentes en la muestra.
- Difracción del láser: Las partículas dispersas en la muestra difractan la luz láser en diferentes ángulos según su tamaño. Cuanto más pequeña es la partícula, mayor es el ángulo de difracción.
- Detección de la difracción: El equipo Mastersizer recoge los patrones de difracción resultantes utilizando una serie de detectores. Estos detectores miden la intensidad de la luz difractada en diferentes ángulos.
- Análisis y cálculos: A partir de los patrones de difracción obtenidos, el equipo realiza cálculos y análisis para determinar el tamaño de partícula y otras propiedades relevantes. Utiliza algoritmos matemáticos y modelos teóricos para convertir los datos de difracción en información cuantitativa sobre la distribución de tamaños de partículas.
- Resultados y presentación de datos: El equipo muestra los resultados en una interfaz gráfica o mediante la generación de informes. Los resultados pueden incluir la distribución de tamaños de partículas, el tamaño promedio, el porcentaje acumulado y otras métricas relevantes.

Los parámetros  $d(0.1)$  y  $d(0.9)$  representan los tamaños de partícula en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) por debajo de los cuales se encuentra el 10% y el 90% del volumen de la muestra de polvos, respectivamente. Por otro lado, el parámetro  $d(0.5)$  indica el tamaño de partícula en micrómetros correspondiente a la mediana, que divide la población de partículas en gruesas ( $>D(0.5)$ ) y finas ( $<D(0.5)$ ).

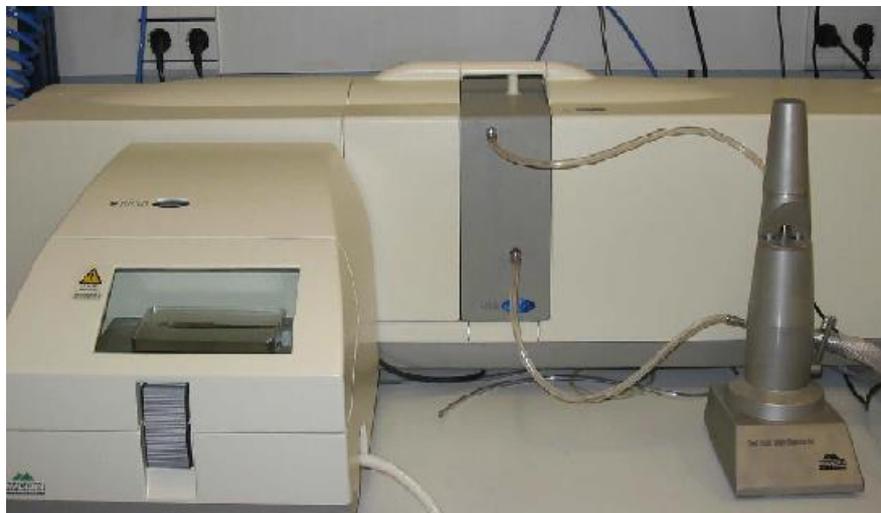


Figura 3-2 Equipo Mastersizer 2000

Los resultados de la granulometría para cada material en estado de recepción se encuentran en el Título 4. Materiales

### 3.2.4 Fluidéz del polvo

En la determinación de la fluidez del polvo nos ceñiremos al ensayo descrito en la norma ASTM B 213 "Test Method for Flow Rate of Metal Powders". El ASTM B213 "Método de prueba para la tasa de flujo de polvos metálicos" es un estándar desarrollado por ASTM International que describe un método específico para determinar la tasa de flujo de polvos metálicos. Este método de prueba está diseñado para evaluar la capacidad de los polvos metálicos para fluir a través de un orificio en condiciones controladas. Emplearemos el dispositivo de cono fluidímetro de Hall para determinar la fluidez de los polvos. La metodología consiste en medir el tiempo que tarda una muestra de 50 g de polvo, que no contiene humedad, en pasar a través del cono. Para llevar a cabo la medición, vertiremos la muestra en el interior del cono, manteniendo cerrada la abertura de salida con un dedo. Una vez que retiramos el dedo del orificio, comenzaremos a cronometrar y detendremos el cronómetro en el momento en que el polvo haya salido completamente del cono. El tiempo transcurrido, medido en segundos, será la indicación de la fluidez del polvo.



Figura 3-3 Cono Fluidímetro de Hall

Los resultados de la fluidez de cada material en estado de recepción se encuentran en el capítulo 4. Materiales

### 3.2.5 Densidad

Existen diferentes técnicas para medir la densidad de los polvos.

Los valores de la densidad aparente, de golpeo y absoluta de los polvos en estado de recepción se encuentran en 4. Materiales y los de los polvos aleados en 5. Resultados y discusión

### 3.2.5.1 Densidad aparente

La densidad aparente, también conocida como densidad volumétrica, es una característica de los polvos, gránulos y otros sólidos fragmentados. Este término se utiliza especialmente en referencia a componentes minerales, sustancias químicas, ingredientes farmacéuticos, alimentos u otras masas de material particulado. Se define como la relación entre la masa de las numerosas partículas del material y el volumen total que ocupan. El volumen total incluye el volumen de las partículas, el espacio vacío entre ellas y el volumen de los poros internos. Es importante tener en cuenta que la densidad aparente no es una propiedad intrínseca del material, ya que puede variar dependiendo de cómo se manipule dicho material. Por ejemplo, si se vierte un polvo en un cilindro, tendrá una densidad aparente específica. Sin embargo, si se altera el cilindro, las partículas del polvo se desplazarán y generalmente se compactarán más, lo que resultará en una mayor densidad aparente. En el cálculo de la densidad aparente, se ha aplicado la norma ASTM B 212 “Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders”. Para ello se procede al vaciado de la muestra dentro del cono de Hall, permitiendo que fluya a través del orificio de descarga hasta un recipiente cilíndrico de latón de 25 cm<sup>3</sup>, situado a 25 mm de distancia.

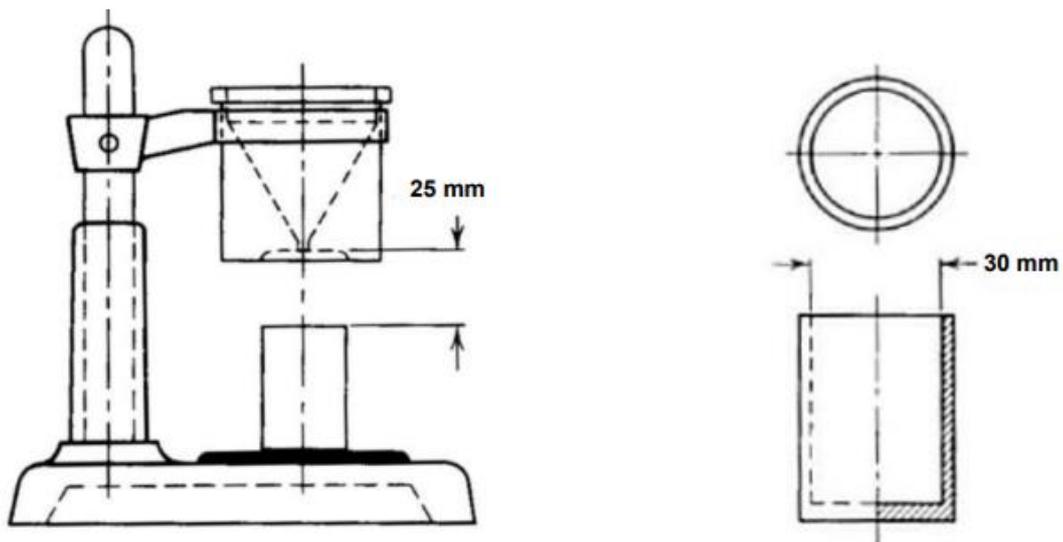


Figura 3-4 Fluidímetro de Hall y recipiente de latón

Cuando el polvo llene y rebose la periferia del recipiente, el cono se rota, deshaciéndose del polvo sobrante. Se nivela el polvo y se pesa la cubeta cilíndrica, la cual había sido tarada al inicio.

La diferencia de peso permite calcular la densidad aparente de la masa de polvos según:

$$\rho_a = \frac{m}{V} = 0.04 * m$$

Con  $V=25 \text{ cm}^3$  y unidades de densidad en  $\text{g/cm}^3$

### 3.2.5.2 Densidad de golpeo

La densidad de golpeo se refiere al volumen ocupado por una cantidad de polvo cuando se compacta mediante vibración, lo que reduce los espacios entre las partículas. Medir la densidad de golpeo y compararla con la densidad aparente proporciona una estimación de la compresibilidad del polvo bajo vibración, es decir, sin aplicar presión directa. Para su determinación, nos hemos centrado en las indicaciones de la norma ASTM B 527 titulada “Test Method for Tap Density of Powders of Refractory Metals and Compounds by Tap-Pak Volumeter”. Se vierten 5 g de polvo en una probeta graduada seca de 10 cm<sup>3</sup>, la cual se sitúa sobre una base de goma en una pulidora vibratoria durante 1 minuto, tras lo cual se registra el volumen alcanzado.

Inmediatamente, se calcula el valor de la densidad, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho g = \frac{m}{V} = \frac{5}{V}$$

Con unidades de densidad de golpeo en g/cm<sup>3</sup>.



Figura 3-5 Medidor de densidad de golpeo

### 3.2.5.3 Densidad absoluta

Se define densidad absoluta como cantidad de masa de polvo por unidad de volumen, en este caso excluyendo el espacio que ocupan los huecos entre partículas.

Hemos tomado como referencia la bibliografía de materiales para obtener la densidad absoluta de los polvos utilizados, previo a su aleación.

El cálculo de la densidad absoluta teórica de los polvos se ha realizado considerando las fracciones en peso y densidades de cada uno de los componentes de la aleación:

$$\rho_{abs} = \frac{M_{total}}{V_{total}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n V_i} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}}$$

donde  $\rho_{abs}$  es la densidad absoluta (g/cm<sup>3</sup>),  $M_{total}$  es la masa total del polvo (g),  $V_{total}$  es el volumen ocupado por el mismo (cm<sup>3</sup>), y  $m_i$ ,  $V_i$  y  $\rho_i$  son la masa, el volumen y densidad del polvo  $i$ . Para obtener la densidad absoluta de los polvos aleados, hemos utilizado un picnómetro automático Accupyc II 1340. Este instrumento mide el volumen de una muestra sólida una vez que se ha eliminado tanto su porosidad externa como interna.



Figura 3-6 Picnómetro Accupyc II 1340

La picnometría de gases es ampliamente reconocida como una de las técnicas más confiables para obtener mediciones precisas de volumen y densidad en diferentes formas: real, absoluta, estructural y aparente. Esta técnica no destructiva se basa en el principio del desplazamiento de gases para medir el volumen de materiales que pueden contener porosidad. Los gases inertes, como el helio o el nitrógeno, se utilizan como medios de desplazamiento. Las determinaciones de densidad mediante el método de desplazamiento de gases son considerablemente más precisas, reproducibles y rápidas en comparación con el método tradicional de desplazamiento de agua de Arquímedes. Con la ayuda de la siguiente figura, proporcionada por el fabricante, explicaremos el proceso seguido por el picnómetro en el cálculo automático de la densidad absoluta:

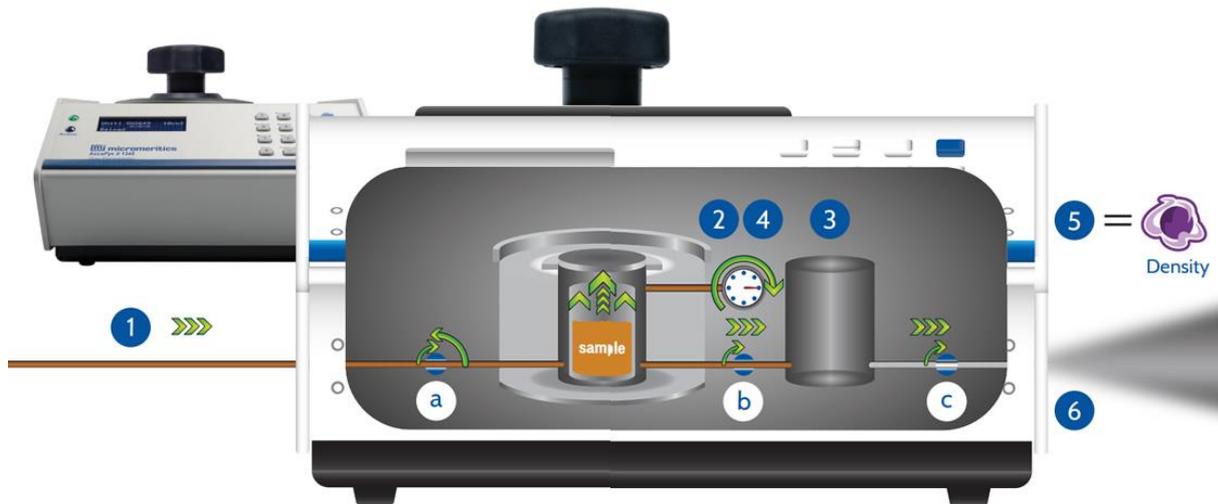


Figura 3-7 Funcionamiento del picnómetro

- Se inicia el proceso abriendo la válvula a, permitiendo que el gas de helio llene la primera cámara del sistema, que contiene la muestra. Esto aumenta la presión dentro de la cámara. Después de completar el llenado de la primera cámara, se cierra la válvula y se espera a que se alcance el equilibrio. En este punto, se registra la presión alcanzada (P1).
- Luego, se procede a abrir la válvula b, lo que permite que el gas de helio se expanda hacia la segunda cámara. Se espera hasta que se alcance un equilibrio de presiones entre ambas cámaras y se registra la presión en la segunda cámara (P2).
- Finalmente, se abre la válvula c, permitiendo que el gas de helio se escape al exterior. Este ciclo se repite iterativamente tantas veces como sea necesario para obtener con alta precisión los valores de los volúmenes V1 y V2 en el sistema.
- Cumpliéndose la ley que rige el comportamiento de un gas ideal, se tiene la relación:

$$P1 * V1 = P2 * V1 + V2$$

- Si se repite este mismo proceso, introduciendo una muestra de calibración de volumen conocido (Vc) en la primera cámara (V1) y midiendo ahora las nuevas presiones en la primera cámara (P3) y en la segunda cámara (P4) alcanzado el equilibrio, llegaremos tras una serie de equivalencias a una expresión del tipo:

$$Vm = V1 - \frac{V2}{1 - \frac{P6}{P5}}$$

Con Vm el volumen de la muestra que queremos determinar, siendo P5 y P6 las equivalentes a P1 y P2, medidas ahora para el proceso donde tenemos la muestra Vm.

Concluimos entonces que, la determinación del volumen de una muestra se resume simplemente a la medida de dos presiones (P5, P6) y de los volúmenes de calibración (V1, V2)

Así, finalmente, se aplicaría la ecuación;

$$\rho_{abs} = \frac{m}{Vm}$$

donde m es la masa en seco de la muestra Vm, cuyo valor es conocido previamente a su ensayo con el picnómetro.

En nuestro proyecto, se ha utilizado el portamuestras de 1 cm<sup>3</sup> para determinar la densidad absoluta. El mismo se ha llenado con el polvo e introducido en la cámara del picnómetro.



Figura 3-8 Vasito portamuestras

El picnómetro utiliza un proceso de purga antes de realizar las mediciones, lo cual implica realizar múltiples ciclos de helio para eliminar cualquier vapor de agua, aire u otros contaminantes presentes en la muestra. Este paso adicional de purga se realiza aproximadamente 15 veces con el fin de obtener resultados más precisos y confiables.

#### 3.2.5.4 Densidad relativa

Por ultimo, con respecto a la medida de las densidades, la densidad relativa se define como el cociente entre la densidad de la muestra y la absoluta:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{abs}} * 100$$

Con los valores de las densidades en g/cm<sup>3</sup>

La densidad relativa puede calcularse tanto para la densidad aparente como para la de golpeo en el caso de una masa de polvos.

#### 3.2.6 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural se refiere al estudio y análisis de la estructura interna de un material a una escala microscópica, incluyendo aspectos como la distribución de las fases, la presencia de inclusiones y defectos o la composición química en diferentes regiones del material. La estructura interna tiene un impacto directo en las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas del

material. La caracterización microestructural permite establecer la relación entre la microestructura y las propiedades, lo que facilita la predicción y el diseño de materiales con propiedades específicas. Además, ayuda a identificar las características microestructurales que pueden mejorar el rendimiento del material en diferentes aplicaciones. Existen diferentes técnicas para su estudio:

### 3.2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Scanning electron microscopy

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) es una técnica de imagen que utiliza un haz de electrones para examinar la superficie de una muestra y obtener información detallada sobre su morfología, topografía y composición.

El principio básico del SEM es el bombardeo de la muestra con un haz de electrones altamente enfocado y de alta energía. Cuando el haz de electrones golpea la superficie de la muestra, interactúa con los átomos y genera una variedad de señales. Estas señales son recopiladas y utilizadas para crear una imagen en la pantalla, con alta resolución y profundidad de campo amplia.

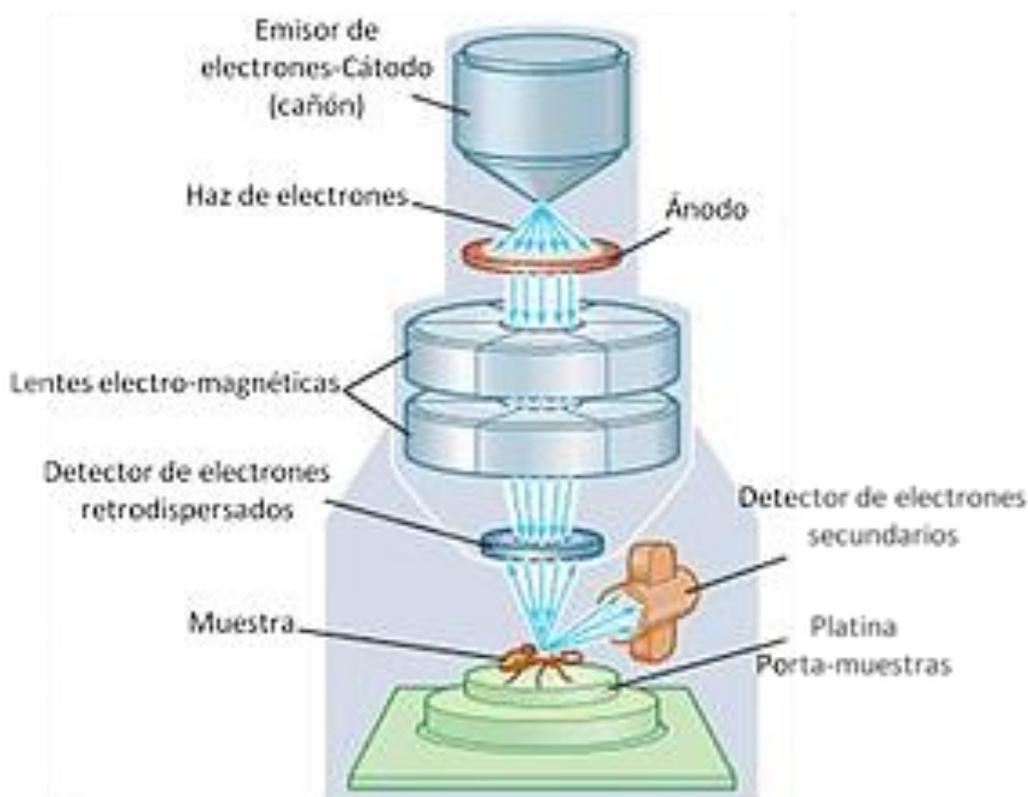


Figura 3-9 Funcionamiento SEM

El SEM empleado en nuestro trabajo ha sido un SEM FEI Teneo del Servicio de Microscopía del CITIUS (El Centro de Investigación, Tecnología e Innovación) de la Universidad de Sevilla. Las muestras se prepararon depositando una pequeña cantidad de polvo en cinta adhesiva conductora sobre un portamuestras. Debido a la naturaleza magnética de nuestras muestras (ya que contiene grandes cantidades de hierro) se realizó, antes de la observación en el SEM, un recubrimiento por sputtering y

evaporación. El recubrimiento se realizó mediante el equipo Leica ACE 600 y la superficie de las muestras se recubrió con 10 nm de platino, Pt.



Figura 3-10 Microscopio electrónico de barrido SEM FEI Teneo.



Figura 3-11 Leica ACE 600.

### 3.2.6.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) / Transmission electron microscopy

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) es una técnica de imagen de alta resolución que se utiliza para observar muestras a escala microscópica. A diferencia de la microscopía electrónica de barrido (SEM), que examina la superficie de la muestra, la TEM permite visualizar la estructura interna de la muestra a nivel atómico. Funciona de manera semejante al SEM, implica el paso de un haz de electrones a través de la muestra. La muestra debe ser extremadamente delgada, generalmente en el rango de nanómetros, para permitir que los electrones pasen a través de ella, siendo colocada en un soporte de rejilla muy delgado y bombardeada con un haz de electrones altamente enfocado. Destaca la alta resolución y la opción también de realizar análisis de composición química.

El microscopio empleado ha sido un TEM FEI Talos del Servicio de Microscopía del CITIUS (El Centro de Investigación, Tecnología e Innovación) de la Universidad de Sevilla.



Figura 3-12 Microscopio electrónico de transmisión TEM FEI Talos S200.

### 3.2.6.3 Difracción de Rayos X (XRD) / X-Ray Diffraction

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para caracterizar materiales que tienen una estructura cristalina. Es un método no destructivo que permite realizar análisis cuantitativos, identificar fases y determinar imperfecciones en la estructura de los materiales. El procedimiento consiste en dirigir un haz de rayos X hacia el material cristalino y observar cómo se produce la difracción de estos rayos. Durante la difracción, los rayos X se dispersan en diversas direcciones y se producen interferencias. Sin embargo, estas ondas dispersadas se amplifican en ciertas direcciones específicas, determinadas por la disposición de los átomos en el material, de acuerdo con la ley de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos  $\{h k l\}$  que producen la difracción,  $\theta$  es el ángulo entre el haz y los planos que producen difracción, y  $n$  es un número entero. En un cristal, existen diferentes conjuntos de planos con diferentes espaciados entre ellos. Esto implica que la ley de Bragg se cumple para varios ángulos distintos. Cabe destacar que dos fases cristalinas diferentes no tendrán la misma estructura y, por lo tanto, tampoco tendrán el mismo espaciado entre sus planos. Debido a esto, las fases cristalinas pueden ser fácilmente identificables mediante la técnica de difracción de rayos X. Cada fase cristalina tiene un patrón de difracción único, lo que permite su identificación.

En este estudio, se utilizó el difractómetro XRD D8I 90 (Bruker D8 Advance A25) para ensayar las muestras a temperatura ambiente, y el difractómetro XRD D8C (Bruker D8 Advance) para ensayar las muestras a alta temperatura. Ambos difractómetros están ubicados en el Servicio de Rayos X del CITIUS (El Centro de Investigación, Tecnología e Innovación) de la Universidad de Sevilla. Se empleó radiación  $\text{CuK}\alpha$  y las condiciones del ensayo (guardado bajo nombre “JCF\_cualitativo” han sido las siguientes:

Tabla 3-1. Condiciones del ensayo XRD (Método “JCF\_cualitativo”).

Angulo inicial y final	Paso (tiempo)	Paso (tamaño)	Voltaje	Coriente	Monocromador
20° - 80°	0,1 s	0,015°	40 kV	30 mA	No

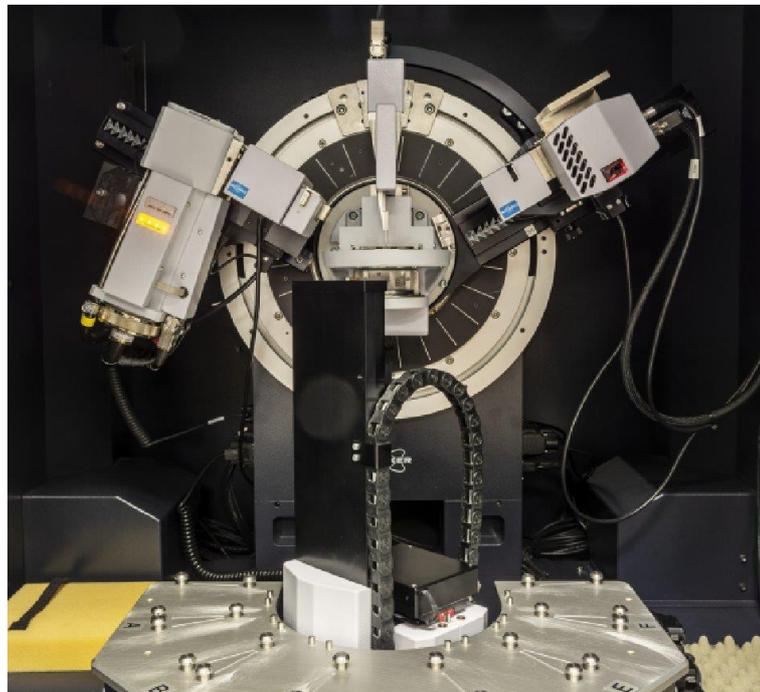


Figura 3-13 Equipo de rayos X, XRD D8I 90 (Bruker D8 Advance A25).

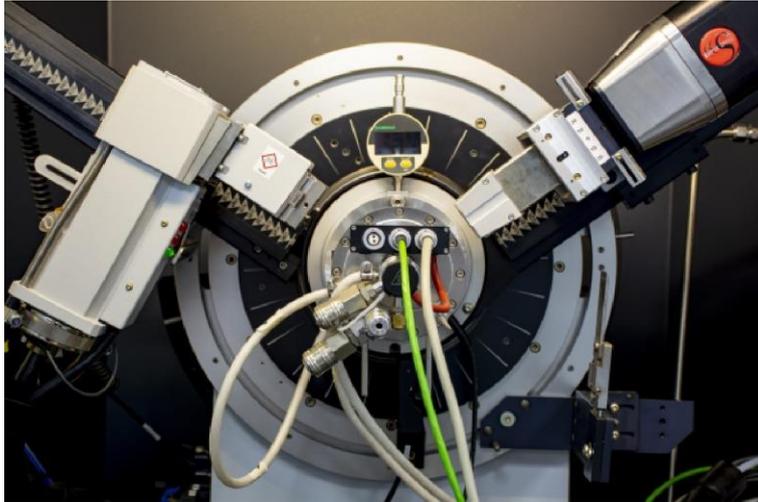


Figura 3-14 Equipo de rayos X, XRD D8C (Bruker D8 Advance).

#### 3.2.6.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, también conocida como DSC (Differential Scanning Calorimetry), es una técnica analítica ampliamente utilizada para medir la cantidad de calor liberado o absorbido por una muestra mientras se calienta o enfría en un rango de temperaturas. Esta técnica no solo se utiliza para caracterizar las propiedades térmicas de un material, sino también para determinar la temperatura en la que ocurren transiciones de fase específicas, como la temperatura de transición vítrea, eventos de fusión y cristalización, etc. La realización de experimentos de DSC requiere el uso de un instrumento capaz de proporcionar el rango de temperatura deseado para llevar a cabo las pruebas y monitorear con alta precisión los cambios de temperatura y flujo de calor. Los instrumentos de DSC cuentan con un horno en el que se colocan tanto la muestra como un material de referencia. Las muestras se encapsulan en bandejas de metal, generalmente de aluminio, mientras que el material de referencia suele ser una bandeja vacía. El horno se calienta o enfría para observar cómo cambian las propiedades del flujo de calor en función de la temperatura. A partir de la diferencia de temperatura medida entre la muestra y la referencia, se puede determinar de manera cuantitativa el flujo de calor.

En este estudio, se utilizó el calorímetro diferencial de barrido DSC TA Instruments STD Q600 ubicados en el Servicio de Caracterización funcional del CITIUS (El Centro de Investigación, Tecnología e Innovación) de la Universidad de Sevilla. Las muestras, que pesaron entre 10 y 20 mg, se colocaron en una bandeja (crisol) de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) reutilizable, cuyo punto de fusión es de unos  $2072^\circ\text{C}$ . En este caso, no ha sido posible utilizar las bandejas tradicionales de aluminio, debido a que el rango de temperaturas utilizadas en los ensayos ha sido entre la temperatura ambiente y los  $700^\circ\text{C}$ , y el aluminio tiene punto de fusión en  $660^\circ\text{C}$ . Como flujo de gas inerte se utilizó argón. La rampa ha sido de  $25^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ .

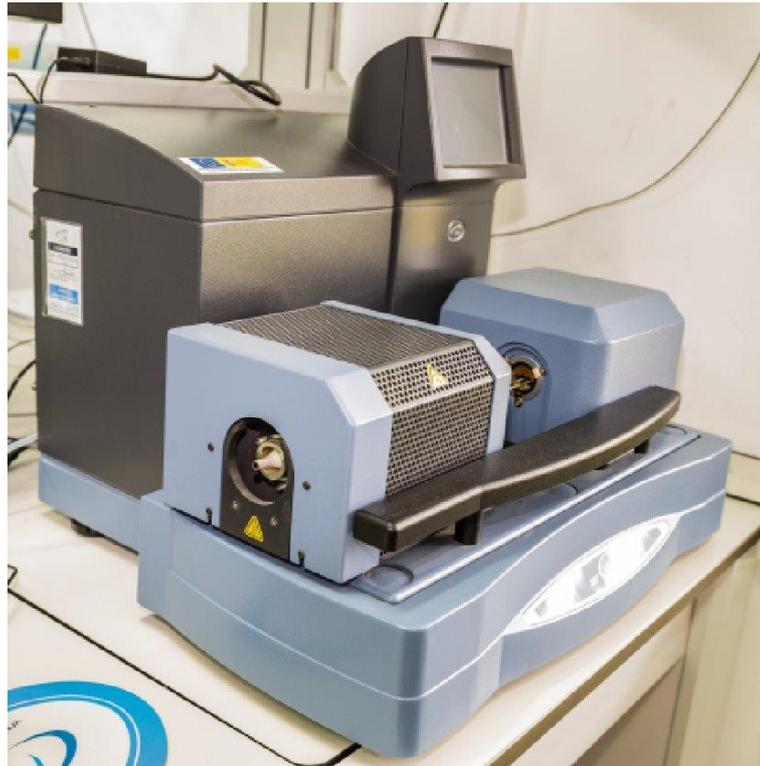


Figura 3-15 Calorímetro diferencial de barrido DSC TA Instruments STD Q600.

### 3.3 Molienda mecánica

De entre los diferentes procesos existentes para la amorfización de polvos metálicos, como el enfriamiento rápido, el depósito físico de vapor o la síntesis química, en este proyecto el procedimiento gira en torno al aleado mecánico. En él, se procede a la molienda de polvo o diferentes tipos de polvo mediante un molino, transfiriéndoles grandes cantidades de energía a través de las bolas y obteniendo materiales pulvulentos muy homogéneos y de estructura controlada. Otra de las características fundamentales de este método es que a lo largo de todo el proceso de molienda se han realizado paradas intermitentes, en intervalos de tiempo específicos, para seguir el estado de las aleaciones y permitir el descanso de los utensilios de molienda. Esta técnica se ha empleado, entre otras cosas, para obtener aleaciones sobresaturadas, materiales con estructura nanocristalina, amorfos y para sintetizar compuestos inorgánicos.

#### 3.3.1 Variables seleccionadas en nuestro proceso

Cómo ya hemos nombrado en las bases teóricas, existen diferentes variables que intervienen en el proceso de molienda y que determinarán el resultado del producto final. En los siguientes subapartados, especificaremos el tipo de variable usada en nuestra molienda.

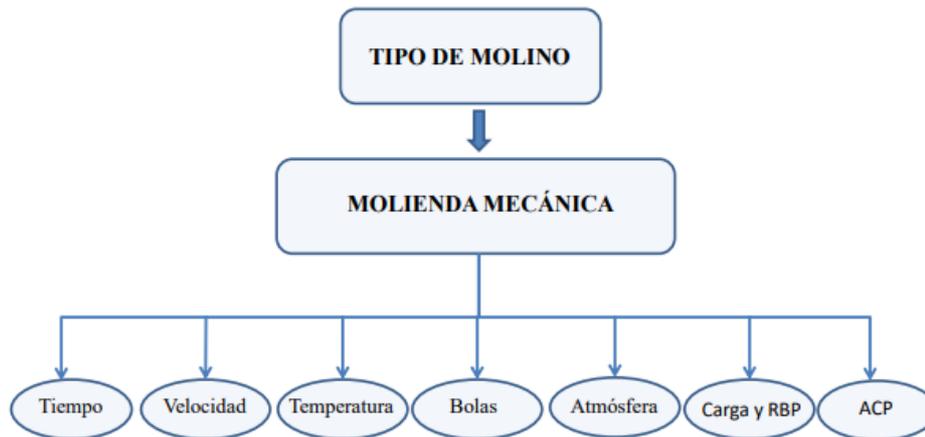


Figura 3-16 Variables importantes en el proceso de molienda

### 3.3.1.1 Molino

Se utilizó un molino Attritor “Szegvari” fabricado por Union Process. Este tipo de molino se considera uno de los mejores para el proceso de amorfización por aleado mecánico, especialmente debido a su alta velocidad y frecuencia de impacto sobre los polvos en comparación con otros molinos, como los SPEX. En este equipo, las bolas de molienda y el polvo se colocan dentro de una vasija que se coloca verticalmente sobre un rotor. El rotor hace girar los brazos radiales en el interior de la vasija, proporcionando el movimiento de molienda. Nuestro molino Attritor está equipado con un motor de 0.19 kW que permite ajustar continuamente la velocidad entre 0 y 650 rpm. La vasija tiene una capacidad de 750 cm<sup>3</sup> y cuenta con un sistema de enfriamiento que permite utilizar agua u otros refrigerantes. Para sellar la vasija, se utiliza una tapadera con una junta de goma. El agitador utilizado en el molino es de acero inoxidable y los brazos están fabricados con un material llamado "colmonoy" (una aleación de níquel, cromo e hierro).



Figura 3-17 Molino Attritor junto a la vasija



Figura 3-18 Camisa y tapadera



Figura 3-19 Tapadera con brazo rotatorio.

### 3.3.1.2 ACP: Agente controlador del proceso

Se ha usado cera como agente controlador del proceso (ACP) con el objetivo de prevenir la excesiva soldadura de los polvos entre ellos y con las paredes de la vasija. La cera es un lubricante, que establece un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura de los polvos. La cantidad de cera utilizada fue de 1% sobre la cantidad total de polvo. Como, la cantidad total del polvo ha sido 72 g, la cantidad de cera ha sido 0.72 g.

### 3.3.1.3 Relación entre el peso de las bolas y el de los polvos (BPR) y carga total

Se ha usado la relación RBP (Relación entre el peso de las bolas y el de los polvos / Ball to Powder Weight Ratio) de 30:1. Como, la carga total ha sido 72 g de polvo, el peso de las bolas utilizadas ha sido 2160 g. Según las cantidades atómicas de la aleación  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ , las cantidades en peso correspondientes han sido las siguientes:

Tabla 3-2. Cantidades de la aleación  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ .

Elemento	% at.	% en peso	Peso/72 g
Fe	73,5%	83,4%	59,43 g
Si	13,5%	7,7%	5,49 g
B	9%	2,0%	1,41 g
Cu	1%	1,3%	0,92 g
Nb	3%	5,7%	4,04 g
ACP			0,72 g
<b>TOTAL =</b>			<b>72 g</b>

### 3.3.1.4 Atmósfera de molienda

Para preservar las propiedades y la calidad de los polvos durante el proceso de molienda, nos hemos ayudado de un gas noble, el argón. Dicho gas crea una atmósfera inerte que, entre otras cosas, ayuda a proteger contra la oxidación, reduce la contaminación cruzada entre los diferentes polvos y a ayuda estabilizar la temperatura. Las moliendas se han realizado con una sobrepresión de argón para, también, evitar la entrada de aire procedente del ambiente. El proceso se ha basado en la realización de 3 ciclos (vacío-llenado) en la vasija conteniendo los polvos y las bolas para asegurar que el gas en la vasija es solo argón. El equipo de vacío está formado por una bomba rotativa EDWARDS E2M2 de dos etapas y 2.8 m<sup>3</sup>/h, una bomba difusora de aceite EDWARDS de 150 l/s y un controlador de presión BALZERS TPG 300.

### 3.3.1.5 Tipo de bolas

Se ha utilizado 2160 g de bolas de acero al cromo-níquel. Este tipo de bolas se utilizan como rodamientos y su denominación es Forjas Alavesas, Rodfor o SKF-3. La densidad de las bolas es de  $7,9 \text{ g/cm}^3$  y el diámetro es de 4,65 mm. Las características de este tipo de acero podemos encontrar en la normativa alemana DIN 1.3505 o la normativa americana AISI E52100.



Figura 3-20 Bolas empleadas.

### 3.3.1.6 Temperatura refrigerativa

En procesos de tan alta energía, la temperatura en el sistema tiende a incrementar. Es por ello que se hace crucial un sistema de refrigeración. En nuestro caso, se ha utilizado agua a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  como líquido refrigerante.



Figura 3-21 Sistema de refrigeración

### 3.3.1.7 Tiempo de molienda

En las moliendas con paradas se han realizado paradas después de 1, 5, 15, 40, 60, 80 y 100 horas de lomienda. En cada parada se ha extraído una pequeña cantidad de polvo para realizar los ensayos correspondientes para determinar la posible presencia de la fase amorfa y/o nanocristalina.

### 3.3.1.8 Velocidad de molienda

Se ha llevado a cabo todas las moliendas a una velocidad constante de 500 rpm con el fin de lograr una alta transferencia de energía al polvo durante el proceso de molienda. Sin embargo, debido a la larga duración de las moliendas y para prevenir el desgaste de los instrumentos utilizados a estas velocidades tan altas, se han realizado pausas de 30 minutos cada 10 horas.

## 3.3.2 Descripción del proceso

La dinámica en la realización de las moliendas se puede dividir en:

- Una primera, en la que hemos hecho un ciclo de 100 horas con los mismos polvos: En la misma, se ha parado a los intervalos descritos y recogido muestras. Tras ello, se ha restablecido la atmósfera protectora y continuado el proceso. Se analizan los polvos con las técnicas descritas (granulometría, XRD, DSC, SEM, TEM...).
- Una segunda en la que se ha realizado una molienda por cada intervalo de tiempo, sin interrupciones: Tras la molienda y obtención de muestras, se procede a la limpieza. Se analizan los polvos con las técnicas descritas (granulometría, XRD, DSC, SEM, TEM...).

El proceso general a seguir en la preparación de una molienda, se resumen en los siguientes pasos:

- Limpieza previa de los utensilios: se habla de ello con más profundidad en el siguiente punto.
- Carga y puesta en marcha del molino: la muestra se prepara mezclando las cantidades exactas de los diferentes elementos químicos. Las masas se han medido en una balanza con tarados sucesivos. Una vez preparada la muestra, se cierra la vasija con su tapadera y se introducen mediante un embudo las bolas y la cera en polvo. El conjunto se ancla al molino y se conectan los tubos de refrigeración.
- Impregnación ACP – Sistema: Se activa el molino a una velocidad de 300 rpm durante un periodo de 5 minutos con el fin de permitir que la cera se distribuya y se impregne en las bolas y en las paredes de la vasija.
- Proceso de molienda: Después de este período de tiempo, se introduce la muestra de polvos a través de la abertura de la tapadera y se lleva a cabo el proceso bajo una atmósfera protectora de argón. Luego, se incrementa la velocidad del rotor a 500 rpm y se procede a moler de forma continua durante el tiempo requerido.
- Extracción del polvo: Una vez retirada la vasija, se permite que el polvo repose durante varias

horas con la abertura de la vasija abierta, evitando así cualquier posible reacción violenta entre el polvo recién molido y el aire. Después de este tiempo, se vierte el contenido de la vasija sobre un tamiz, donde las bolas quedan retenidas y los polvos se filtran hacia un recipiente metálico. Finalmente se vibra el tamiz para separar el resto de polvo adherido a las bolas.

- Rendimiento de la molienda: Se puede hallar el rendimiento como la relación entre la masa de polvo obtenida tras la molienda y la introducida inicialmente. Este parámetro nos puede indicar aspectos como la posible viabilidad comercial de una mezcla.

$$\text{Rendimiento} = \frac{m_{\text{molienda}}}{m_{\text{inicial}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{molienda}}}{72[g]} \cdot 100$$

### 3.3.3 Limpieza instrumental

Después de cada molienda, se ha realizado una limpieza de los utensilios usados con el fin de no introducir ningún tipo de contaminación procedente de la anterior. Primero, se limpian con abundante agua y jabón cada una de las partes: vasija, brazos mecánicos y las bolas en un tamiz. Después, se inicia una molienda sin polvo y con una solución jabonosa durante 2 horas y a 500 rotaciones por minuto con el fin de limpiar más a fondo los citados elementos. Por último, transcurrido el tiempo necesario de limpieza, los utensilios se vuelven a enjuagar con agua y se rocían con alcohol etílico para después ser secados con aire caliente. En el caso, cuando alguna parte de la molienda no se ha limpiado completamente, se repite el procedimiento.



Figura 3-22 Estado de los brazos mecánicos tras una molienda



Figura 3-23 Enjuague de bolas en un tamiz y con agua

# 4 MATERIALES

---

## 4.1 Introducción

Como hemos comentado en el apartado 2. Bases teóricas y apoyados por sus excelentes propiedades, nuestro proyecto se ha basado en la aleación metálica conocida comercialmente como FINEMET, la cual posee la forma  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ . Serán cinco los elementos a desarrollar en este capítulo, con los datos proporcionados por el fabricante y los obtenidos experimentalmente en estado de recepción:

- Hierro (Atomet 1001HP)
- Silicio (Amperit 170.084)
- Boro (cristalino 325 mesh)
- Cobre (LT10 UF12)
- Niobio (325 mesh)

Además, aunque no sea considerado como un material de la aleación en sí, incidiremos en el agente controlador del proceso empleado, cera en polvo. Las características propias de la aleación de estos materiales mediante la molienda mecánica se tratarán en el apartado 5. Resultados y discusión, lo cual dará una visión más clara del producto obtenido en comparación con los iniciales.

## 4.2 Hierro Atomet 1001HP

Este polvo pertenece a la empresa Rio Tinto Fer Et Titane Inc. Se trata de un polvo metálico que destaca por:

- Alta pureza (superior a un 99.4%): contiene niveles excepcionalmente bajos de carbono, oxígeno, sulfuro y manganeso.
- Limpidez: la alta pureza y los materiales en bruto, los cuales ya de por sí contienen un bajo nivel de elementos residuales, junto con prácticas de limpieza producen un estándar superior.
- Consistencia: un control estadístico del proceso, materiales puros y el uso de modernos procesos de fabricación aseguran la homogeneidad y consistencia del producto.
- Compresibilidad: con este material puede conseguirse piezas magnéticas de alta densidad.

Con respecto a sus propiedades:

Tabla 4-1. Propiedades del polvo elemental Fe Atomet 1001HP.

Número atómico	26
Peso atómico	55.85 g/mol
Estructura cristalina	<912°C: BCC ( $\alpha$ ), a=2.87 Å 912–1394°C: FCC ( $\gamma$ ), a=3.65 Å 1394–1538°C: BCC ( $\delta$ ), a=2.93 Å
Temperatura de fusión	1538 °C
Temperatura de ebullición	2750 °C
Forma de partícula	Irregular, esponjosa
Tamaño de partícula	d(0.1) 55.32 $\mu\text{m}$
	d(0.5) 144.99 $\mu\text{m}$
	d(0.9) 290.33 $\mu\text{m}$
Densidad relativa	37.66%
Densidad absoluta	7.86 g/cm <sup>3</sup>
Densidad de golpeo	3.57 g/cm <sup>3</sup>
Densidad aparente	2.96 g/cm <sup>3</sup>
Fluidez	24.96 s (50g, $\phi$ 2.54 mm)
Dureza Mohs	4

Con respecto a sus impurezas:

Tabla 4-2. Impurezas del polvo elemental Fe Atomet 1001HP.

Elemento	Cantidad Máxima (%)
Mn	0.091
O	0.06
C	0.004
S	0.0053

### 4.3 Silicio Amperit 170.084

Hemos obtenido este polvo gracias a la empresa alemana HC Starck. Es un material compuesto de dióxido de silicio puro con un alto grado de pureza (99.6 %). Es utilizado como material de partida en la producción de silicio monocristalino para la industria de semiconductores y electrónica. Posee además una granulometría fina, lo que permite una mejor homogeneidad y calidad en la producción del silicio monocristalino. Recogemos en la siguiente tabla las principales características de estos polvos:

**Tabla 4-3.** Propiedades del polvo elemental Si Amperit 170.084.

Número atómico	13
Peso atómico	28.09 g/mol
Estructura cristalina	Cúbica diamante a=2.87 Å
Temperatura de fusión	1414 °C
Temperatura de ebullición	3265 °C
Forma de partícula	Irregular
Tamaño de partícula	d(0.1) 24.44 µm
	d(0.5) 51.71 µm
	d(0.9) 96.52 µm
Densidad relativa	42.17%

Densidad absoluta	2.3 g/cm <sup>3</sup>
Densidad de golpeo	1.25 g/cm <sup>3</sup>
Densidad aparente	0.97 g/cm <sup>3</sup>
Fluidez	No (50g, $\phi$ 2.54 mm)
Dureza Mohs	6.5

Con respecto a sus impurezas:

Tabla 4-4. Impurezas del polvo elemental Si Amperit 170.084.

Elemento	Cantidad Máxima (%)
Al	0.08
Ca	0.01
Fe	0.04
C	0.1
O	0.1

#### 4.4 Boro cristalino 325 mesh

Utilizaremos un tipo de polvo cristalino de boro tamizado a través de un tamiz de malla de 325, lo que indica que el tamaño de partícula del polvo es bastante fino. Este polvo es producido y distribuido por la empresa Alfa Aesar GmbH y tiene una pureza superior al 98%. El polvo de boro cristalino es un material altamente reactivo que se utiliza en una amplia gama de aplicaciones industriales y de investigación, como por ejemplo en la fabricación de materiales de alta resistencia o en la industria de los semiconductores. Alguna de sus propiedades y características:

Tabla 4-5. Propiedades del polvo elemental B cristalino 325 mesh.

Número atómico	5
Peso atómico	10.81 g/mol
Estructura cristalina	Amorfo

	800°C Romboédrica ( $\alpha$ ) 1100°C Tetraédrica ( $\gamma$ ) 1300°C Romboédrica ( $\beta$ )
Temperatura de fusión	2075 °C
Temperatura de ebullición	2550 °C
Forma de partícula	Irregular
Tamaño de partícula	d(0.1) 4.89 $\mu\text{m}$
	d(0.5) 22.08 $\mu\text{m}$
	d(0.9) 48.75 $\mu\text{m}$
Densidad relativa	34.19%
Densidad absoluta	2.34 g/cm <sup>3</sup>
Densidad de golpeo	1.02 g/cm <sup>3</sup>
Densidad aparente	0.8 g/cm <sup>3</sup>
Fluidez	No (50g, $\phi$ 2.54 mm)
Dureza Mohs	9.3

#### 4.5 Cobre LT10 UF12

El Cobre usado es de tipo LT10 UF12 suministrado por la empresa Pometon Powder. Caracterizado por alta pureza de contenido (>99.6%) y alta superficie específica de polvo con una buena reactividad para la mayoría de los usos. Se utilizan en herramientas sujetas a una gran fricción para controlar el flujo de calentamiento y las tasas de fricción. Ampliamente utilizado como relleno en lubricantes industriales. Algunas de sus propiedades:

Tabla 4-6. Propiedades del polvo elemental Cu LT10 UF12.

Número atómico	29
Peso atómico	63.55 g/mol

Estructura cristalina	FCC
Temperatura de fusión	1084 °C
Temperatura de ebullición	2562 °C
Forma de partícula	Dendrítica
Tamaño de partícula	d(0.1) 6.27 μm
	d(0.5) 14.58 μm
	d(0.9) 31.62 μm
Densidad relativa	34.19%
Densidad absoluta	2.34 g/cm <sup>3</sup>
Densidad de golpeo	1.02 g/cm <sup>3</sup>
Densidad aparente	0.8 g/cm <sup>3</sup>
Fluidez	No (50g, φ 2.54 mm)
Dureza Mohs	9.3

Con respecto a la concentración de impurezas:

Tabla 4-7. Impurezas del polvo elemental Cu LT10 UF12.

Elemento	Cantidad Máxima (%)
<b>O</b>	< 0.3

#### 4.6 Niobio 325 mesh

Utilizaremos un tipo de polvo cristalino de niobio tamizado a través de un tamiz de malla de 325, lo que indica que el tamaño de partícula del polvo es bastante fino. Pertenece a la empresa Alfa Aesar y cuenta con un 99.8% de pureza.

Tabla 4-8. Propiedades del polvo elemental Nb 325 mesh.

<b>Número atómico</b>	41
<b>Peso atómico</b>	92.91 g/mol
<b>Estructura cristalina</b>	BCC
<b>Temperatura de fusión</b>	2477 °C
<b>Temperatura de ebullición</b>	4927 °C
<b>Forma de partícula</b>	irregular
<b>Densidad absoluta</b>	8.57 g/cm <sup>3</sup>
<b>Dureza Mohs</b>	6

Con respecto a la concentración de impurezas:

Tabla 4-9. Impurezas del polvo elemental Nb 325 mesh.

<b>Elemento</b>	<b>Cantidad Máxima (%)</b>
<b>O</b>	0.15
<b>C</b>	0.01
<b>N</b>	0.015
<b>Fe</b>	0.005
<b>Cu</b>	0.003
<b>Ti</b>	0.001
<b>Mo</b>	0.001

#### **4.7 Cera orgánica (Agente Controlador del Proceso)**

Hemos empleado cera orgánica micropolvo del fabricante Clariant como agente de control del proceso (ACP). Nuestro objetivo principal es dificultar la unión entre partículas y entre estas y las superficies de la vasija, las bolas y los brazos mecánicos. Esta cera es ampliamente utilizada en la técnica de pulvimetalurgia convencional debido a sus excelentes propiedades como lubricante.

Además, se quema por completo a 285°C sin dejar residuos en las paredes del horno u otros conductos. En la tabla siguiente observamos la composición y propiedades de esta cera:

Tabla 4-10. Propiedades de la cera orgánica.

<b>Densidad a 20°C</b>	1 g/cm <sup>3</sup>
<b>Composición química</b>	H <sub>35</sub> C <sub>17</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub>
<b>Densidad aparente</b>	0.3 g/cm <sup>3</sup>
<b>Tamaño medio</b>	15 μm
<b>Tamaño máximo</b>	40 μm

# 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

## 5.1 Introducción

Este capítulo tiene como función condensar y ejemplificar todo lo expuesto en puntos anteriores. Permitir observar la influencia del proceso de molienda mecánica a través del tiempo, en los diferentes materiales de partida (tamaño, forma de partícula, fases presentes y cambios en la estructura) y lograr entender mejor cómo se ha llegado finalmente a una aleación amorfa a través de polvos cristalinos. El proceso se ha llevado a cabo, de manera minuciosa, en base a todas las variables expuestas y de acuerdo también a trabajos anteriores realizados por el Departamento de Ingeniería y Ciencias de los Materiales y del Transporte de la Universidad de Sevilla. Para apoyar estos resultados, nos hemos servido de todos los materiales, maquinaria y técnicas (granulometría, XRD, DSC, SEM y TEM) dispuestos por la Universidad. Finalmente destacar que, pese a que el objetivo de cualquier proceso experimental es encontrar las condiciones ideales, siempre surgen “piedras en el camino” que hacen reconducir la estrategia inicial. Así, hay que comentar que pese a que inicialmente el objetivo era realizar dos moliendas (una de 0 a 100 horas con paradas a los tiempos estipulados y otra de 100 horas sin paradas) se ha terminado realizando 3: la primera de 0 a 40 h, la segunda de 60 a 100 h (parando en ambas a intervalos) y una tercera de 100 h seguidas. El motivo hay que buscarlo en que, tras las 40 h, el ritmo en la cantidad de polvo disponible ya no era suficiente para llegar a las 100 h. Por ello, se volvió a hacer una molienda nueva y se llevó sin interrupción hasta las 60 h, desde donde continuó hasta las 100 h. También, que ha sido imposible no introducir contaminación en el proceso, aunque sea insignificante para nuestro estudio, ya que con tales elevados tiempos de molienda las distintas partes del molino se desgastan e introducen elementos no deseados.

## 5.2 Rendimiento de la molienda

En el proceso de molienda es normal que se pierda polvo del introducido inicialmente. Estas pérdidas se producen principalmente por la adhesión de los polvos con el eje de la tapadera, las bolas del molino y las paredes de la vasija, especialmente conforme los polvos van siendo más blandos. Otra parte más pequeña lo hace en la propia extracción del polvo de la vasija. Se podría realizar un estudio pormenorizado sobre en qué partes de los utensilios (fondo y paredes de la vasija, eje de la tapadera y bolas) se produce la mayor pérdida de rendimiento o cambios en las variables que pudieran disminuir esa pérdida (cambio de la temperatura de refrigeración, cambio

de la cantidad de agente controlador...). Sin embargo, se ha medido el rendimiento del proceso tras la molienda continua de 100 horas, de la cual hemos podido extraer 29.48 gramos de 72, por lo que el rendimiento es de 40.94%, lo cual no resulta muy halagador en términos comerciales. Uno de los motivos de medir el rendimiento en esta única molienda ha sido el inconveniente de quedarnos sin suficiente polvo en la de paradas a intervalos, teniendo que realizar otra extra. El motivo fue la extracción de demasiado polvo en cada parada (en torno a 2 pines, unos 8 g) cuando Mastersizer puede trabajar con lo equivalente a un pin”.

### 5.3 Granulometría

La granulometría es una medida de la distribución de tamaños de las partículas presentes en un material sólido. Se utiliza para describir y clasificar las partículas de acuerdo a su tamaño mediante una curva granulométrica, que muestra el porcentaje de cantidad de partículas en función del tamaño. En la figura 5-1 se han representado los resultados obtenidos mediante difracción láser de polvos de hierro, silicio y cobre en estado de recepción, así como los de la mezcla de todos los polvos antes de la molienda.

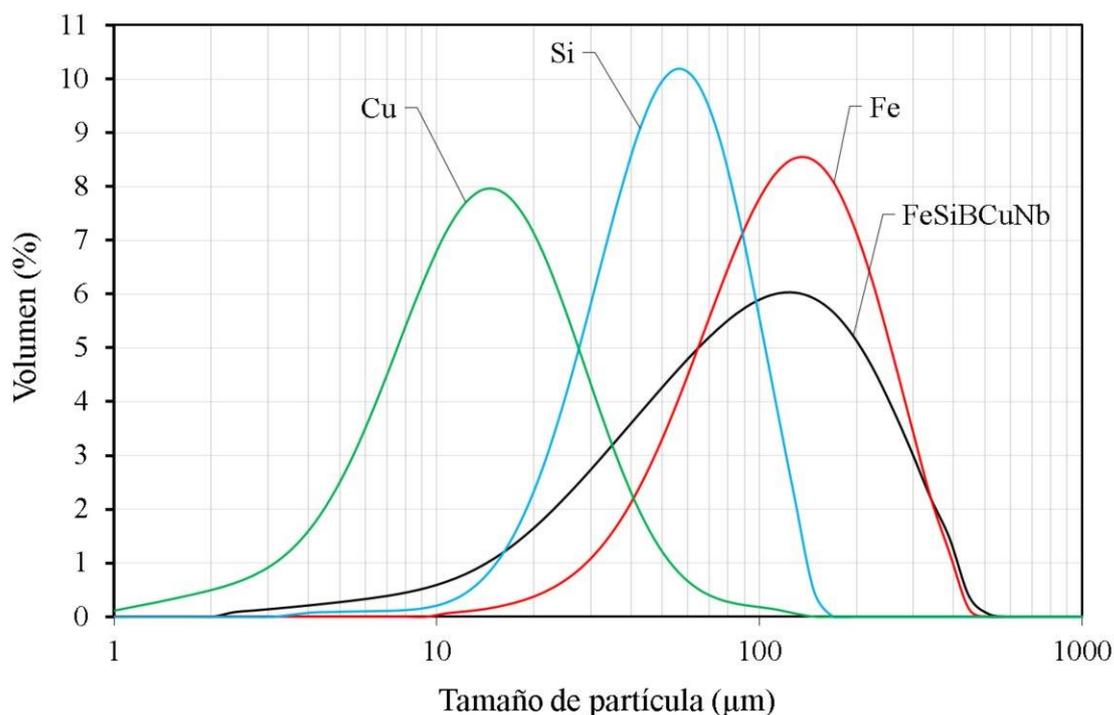


Figura 5-1. Granulometría de polvos elementales y de la mezcla.

Se observa, en este caso, que las partículas de mayor tamaño son las correspondientes al hierro por tener la curva más desplazada hacia la derecha. Le sigue el silicio y luego el cobre. El tamaño medio de partícula,  $d(0.5)$ , de los polvos en estado de recepción es de 144,99  $\mu\text{m}$  para el hierro, 51,71  $\mu\text{m}$  para el silicio, 14,58  $\mu\text{m}$  para el cobre y 22  $\mu\text{m}$  para el boro (según el suministrador). El tamaño medio de partícula para la mezcla de polvos sin moler es de 108,48  $\mu\text{m}$ .

En la figura 5-2 se muestra la distribución de tamaños de la mezcla y de la aleación molida durante diferentes tiempos de molienda.

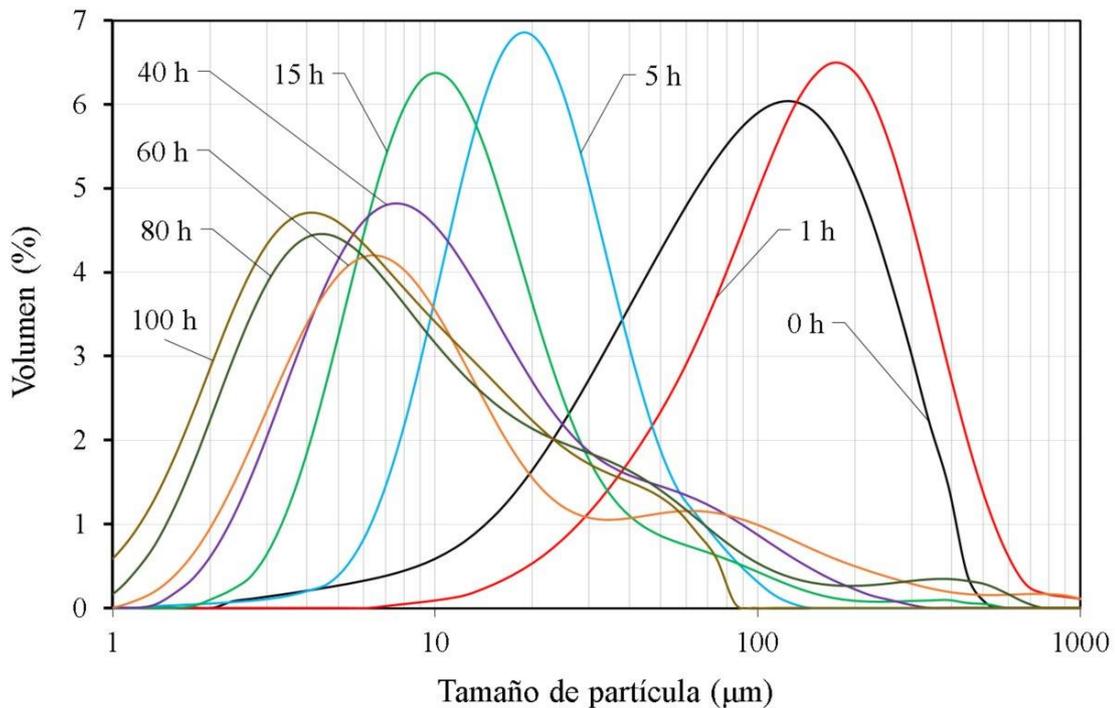


Figura 5-2. Granulometría de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.

Se puede apreciar como a 1 h la curva se ha desplazado hacia la derecha con respecto a la de 0 h, lo cual quiere decir que el tamaño medio de partículas ha aumentado desde las 108,48  $\mu\text{m}$  hasta las 172,49  $\mu\text{m}$ . De esta manera, podríamos deducir que el tamaño máximo de partícula se produce entre las 0 h y 5 h de molienda, con grandes posibilidades de que sea en torno a la hora. Este hecho es debido a que, en este intervalo, de entre los procesos continuos de soldadura-fractura de partículas que se producen como resultado del impacto de las bolas en los polvos, el de soldadura es predominante. A partir de las 5 h hasta las 100 h, las curvas se desplazan hacia la izquierda, lo que indica una reducción progresiva del tamaño de partícula, llegando a las 100 h a un tamaño medio de 5,58  $\mu\text{m}$ . Es interesante notar como a las 60 h podríamos hablar de una etapa específica de engrosamiento con un pico característico en torno a los 90  $\mu\text{m}$ . También se pueden observar estos picos, aunque mucho más reducidos, en diferentes tiempos de molienda a partir de los 100  $\mu\text{m}$ , lo cual podría ser causado por una aglomeración de partículas más pequeñas. Hay que destacar, que todas las curvas se han obtenido mediante el uso de los ultrasonidos, que es una función con la cual dispone el equipo de granulometría Mastersizer 2000. Sin embargo, incluso utilizando a los ultrasonidos durante el ensayo, no ha sido posible evitar por completo la aglomeración de partículas muy pequeñas en las muestras de polvos molidos durante más que 40 h.

Por último, en la figura 5-3, se puede observar la evolución de los tamaños de partículas  $d(0.1)$ ,  $d(0.5)$  y  $d(0.9)$  frente al tiempo de la molienda. Se puede ver perfectamente, como incrementan los tamaños

de partículas después de una hora de molienda, y como los mismos tamaños de partículas disminuyen hasta las 100 h de molienda. A partir de 15 h de molienda, los tamaños son prácticamente estables, sin grandes cambios y teniendo valores de alrededor de 3  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$  y 25  $\mu\text{m}$  para  $d(0.1)$ ,  $d(0.5)$  y  $d(0.9)$ , respectivamente.

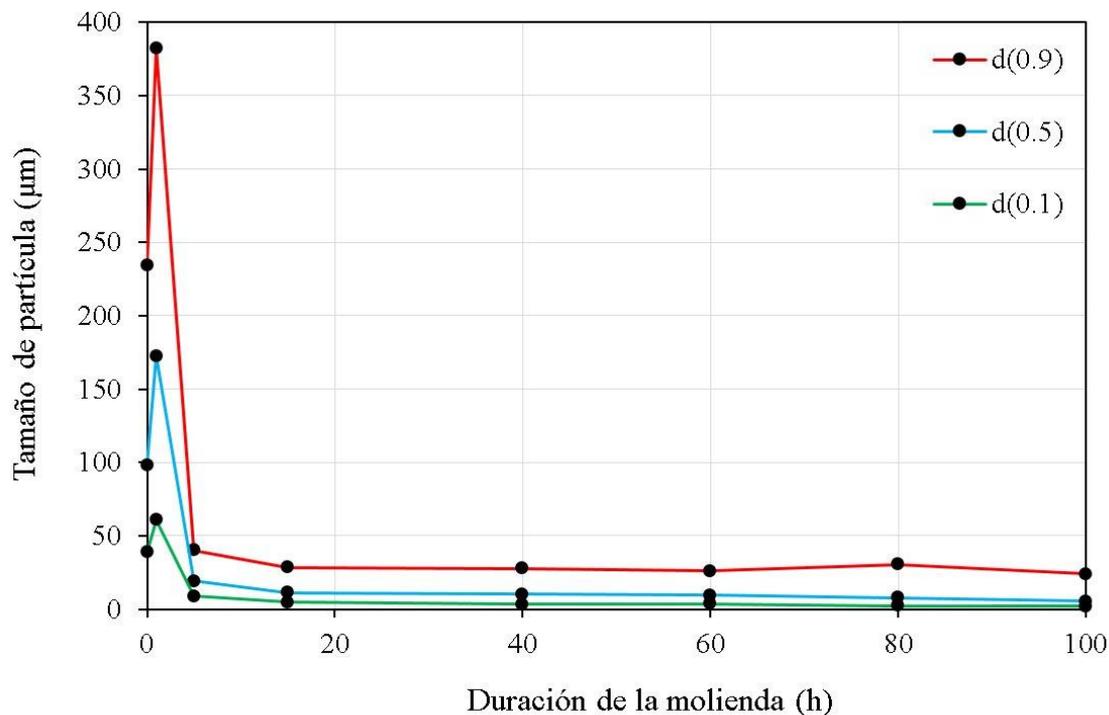
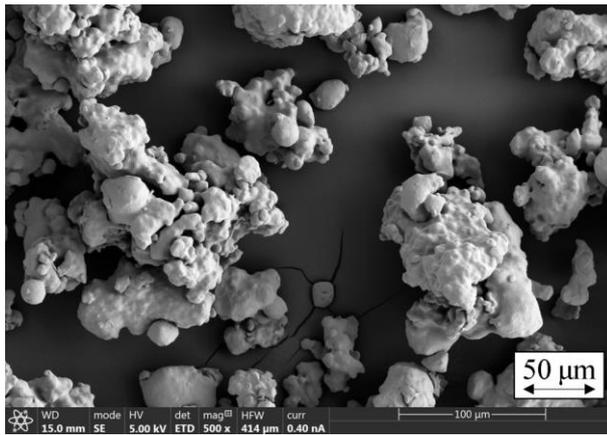


Figura 5-3. Tamaños de partícula de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.

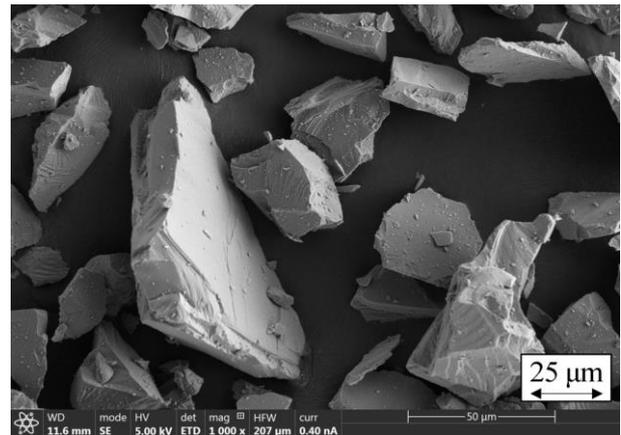
## 5.4 Morfología mediante SEM

Una vez realizado el análisis de los polvos en estado de recepción mediante la técnica SEM (Scanning Electron Microscope), podemos confirmar los datos aportados por el fabricante respecto a la forma de las partículas y los resultados de granulometría respecto al tamaño de las partículas. Conocer su morfología nos puede ayudar a identificar mejor cada uno de los elementos presentes en una mezcla antes de iniciar el proceso de aleación. En la figura 5-4 podemos encontrar las micrografías de Fe, Si, B, Cu y Nb:

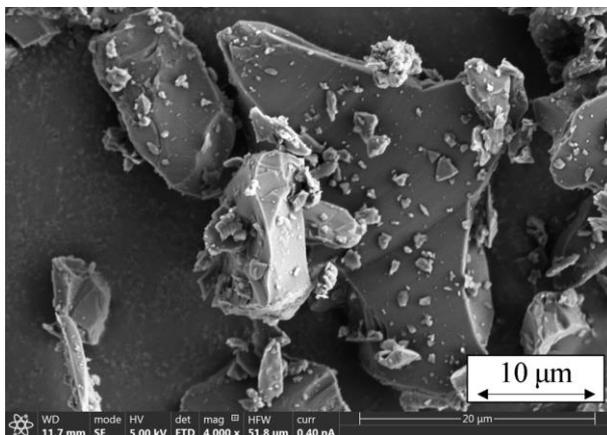
- Hierro Atomet 1001 HP: forma irregular, esponjosa.
- Silicio Amperit 170.084: forma irregular, lascas.
- Boro cristalino 325 mesh: forma irregular.
- Cobre LT10 UF12: forma dendrítica.
- Niobio 325 mesh: forma irregular.



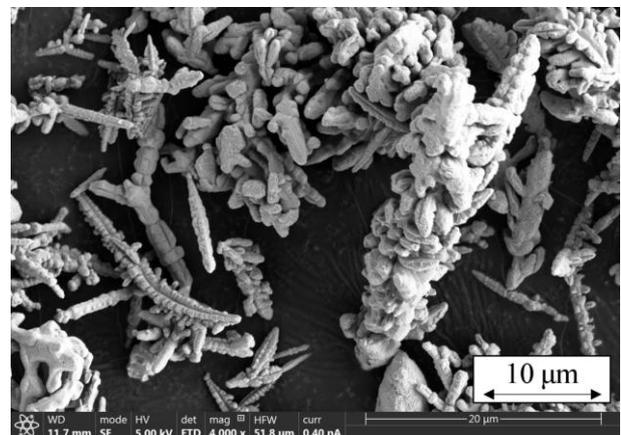
(a) Hierro Atomet 1001HP.



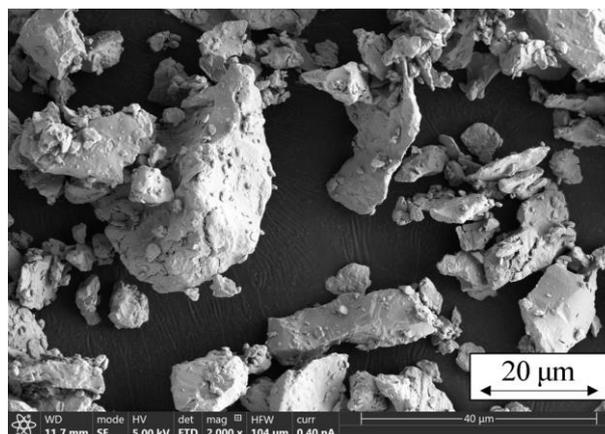
(b) Silicio Amperit 170.084.



(c) Boro cristalino 325 mesh.



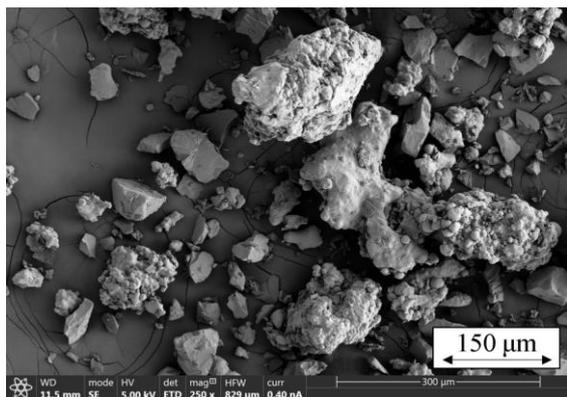
(d) Cobre LT10 UF12.



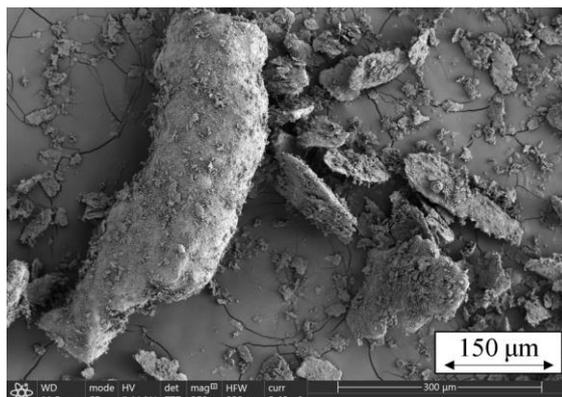
(e) Niobio 325 mesh.

Figura 5-4. Micrografías SEM de polvos elementales.

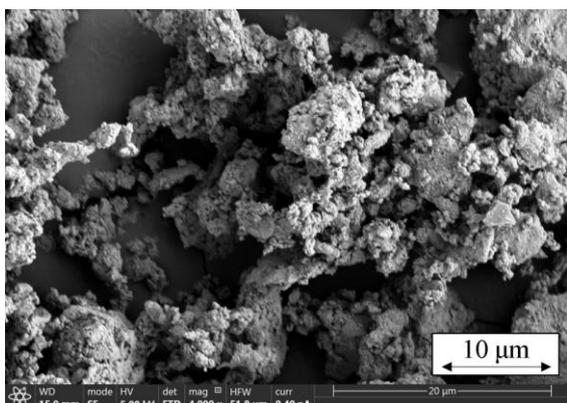
Realizado el análisis morfológico de los polvos en su estado inicial, procederemos a observar el cambio en el tamaño medio de las partículas en los diferentes tiempos de molienda (figura 5-5), lo que nos ayudará a comprender mejor qué está ocurriendo dentro de la vasija a nivel morfológico.



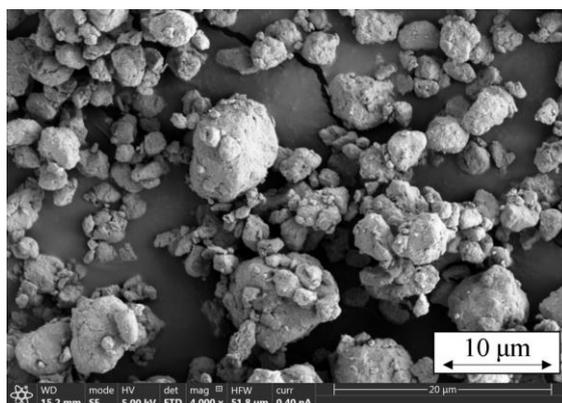
(a) 0 h.



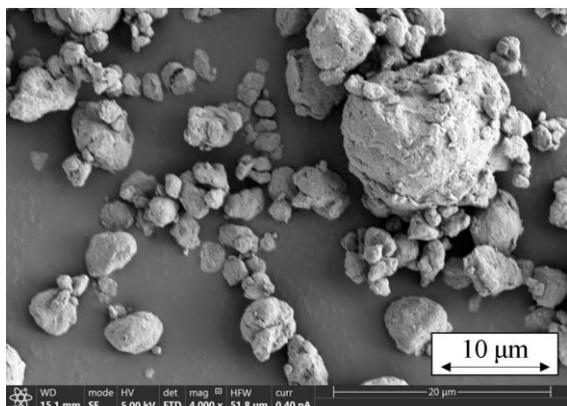
(b) 1 h.



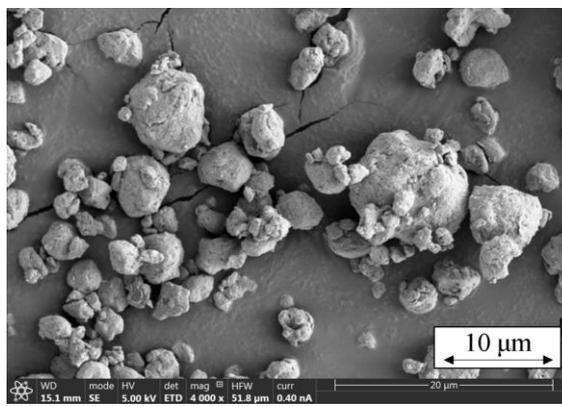
(c) 5 h.



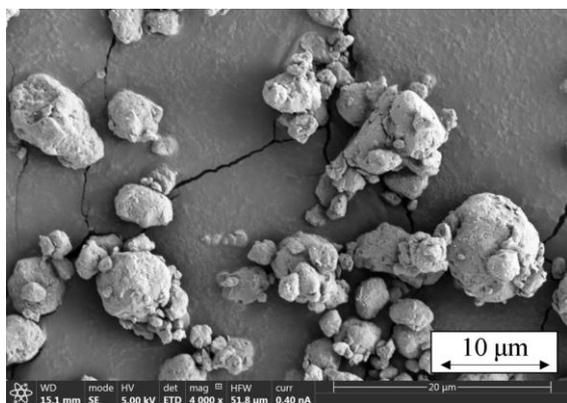
(d) 15 h.



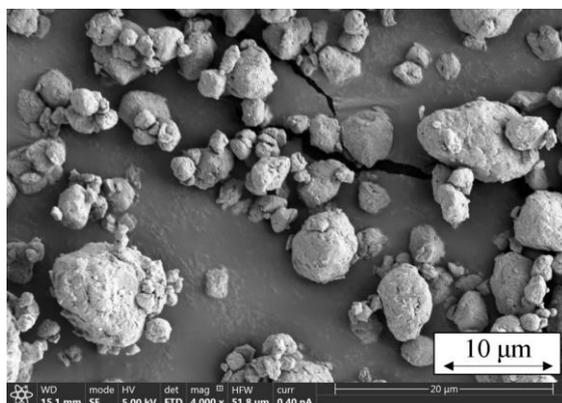
(e) 40 h.



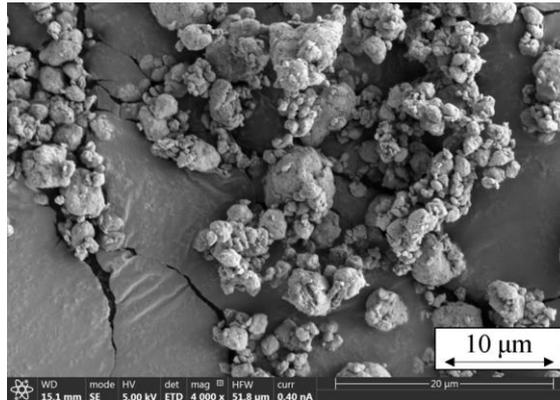
(f) 60 h.



(g) 80 h.



(h) 100 h.



(i) 100 h sin paradas.

Figura 5-5. Micrografías SEM de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.

Por paradas:

- 0 h (Figura 5-5a): nos encontramos con la mezcla homogeneizada, aún sin moler. Podemos observar fácilmente la forma granulada de las partículas de hierro o las pequeñas lascas del silicio.
- 1 h (Figura 5-5b): comenzada la molienda, las partículas comienzan a estar formadas de diferentes componentes químicos. Como se puede observar en la granulometría, el tamaño de las partículas va creciendo y además van aplanándose en forma de lascas, como resultado de las continuas deformaciones plásticas de las partículas, procesos de soldadura (predominante) y fractura entre las bolas y las partículas de los polvos.
- 5 h (Figura 5-5c): entre las 0 h y las 5 h se habrá alcanzado el tamaño máximo de partícula por ser la soldadura la más predominante. En ese proceso de deformación plástica, las partículas se van endureciendo, volviéndose más frágiles. Así que, cuando alcanzan un elevado grado de dureza, comienzan a fragmentarse en otras partículas más pequeñas, homogeneizándose, como se observa a las 5 horas. A partir de este momento y hasta las 100h, predominará la fractura (fragmentación) frente a la soldadura (engrosamiento).
- 15 h (Figura 5-5d): en este muestreo las partículas tienen más o menos el mismo tamaño y además una forma predominantemente redondeada.
- 15 h (Figura 5-5d) hasta 100 h (Figura 5-5h): a partir de este momento y hasta el final de la molienda, no ocurren cambios significativos ni en la forma ni en el tamaño de las partículas. Quizás pequeñas partes de aglomeración de éstas, pero sin importancia.
- 100 h sin paradas (Figura 5-5i): aparentemente, las partículas podrían tener un tamaño ligeramente menor que las de 100 h de molienda con paradas. Este resultado debería confirmarse, en el futuro, mediante granulometría por difracción laser para tener un resultado más fiable, teniendo en cuenta una mayor cantidad de partículas.

## 5.5 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es otro de los ensayos que nos puede dar información de gran utilidad sobre las diferentes fases cristalinas presentes en el material. Además, es posible distinguir entre las fases cristalinas y la presencia de la fase nanocrystalina o amorfa. En la figura 5-6, el difractograma de 0 h pertenece a la mezcla de los elementos químicos en estado de recepción. Como ya hemos comentado, cada fase cristalina tendrá un patrón de difracción único en términos de  $\theta$  y de intensidad, lo que la hará fácilmente identificable entre varias. Los picos corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos. Según las plantillas de los difractogramas para el Fe (Figura 5-7a), Si (Figura 5-7b), Cu (Figura 5-7d) y Nb (Figura 5-7e), en la mezcla sin moler se pueden encontrar todos los picos de todos los elementos cristalinos en estado de recepción.

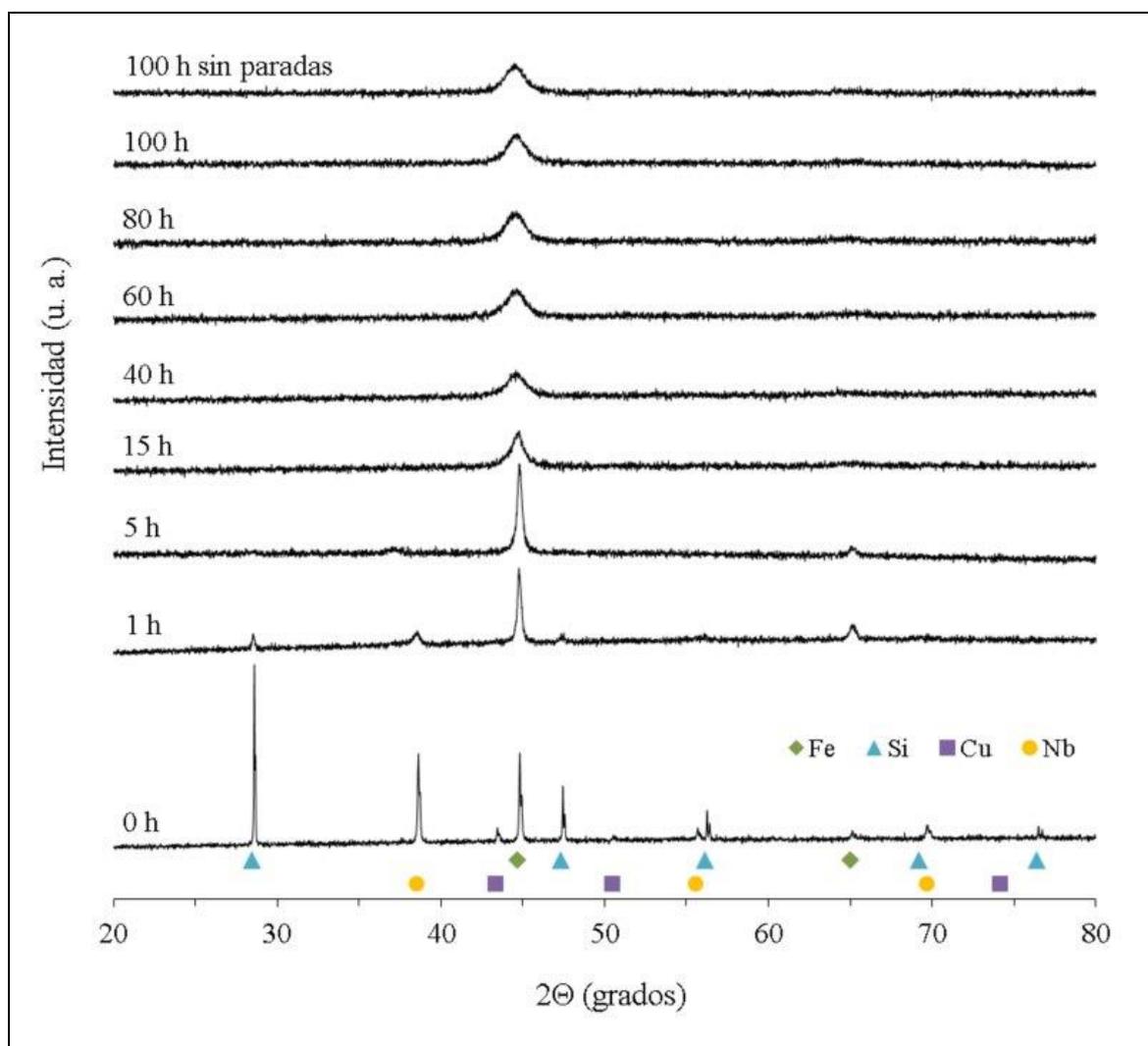
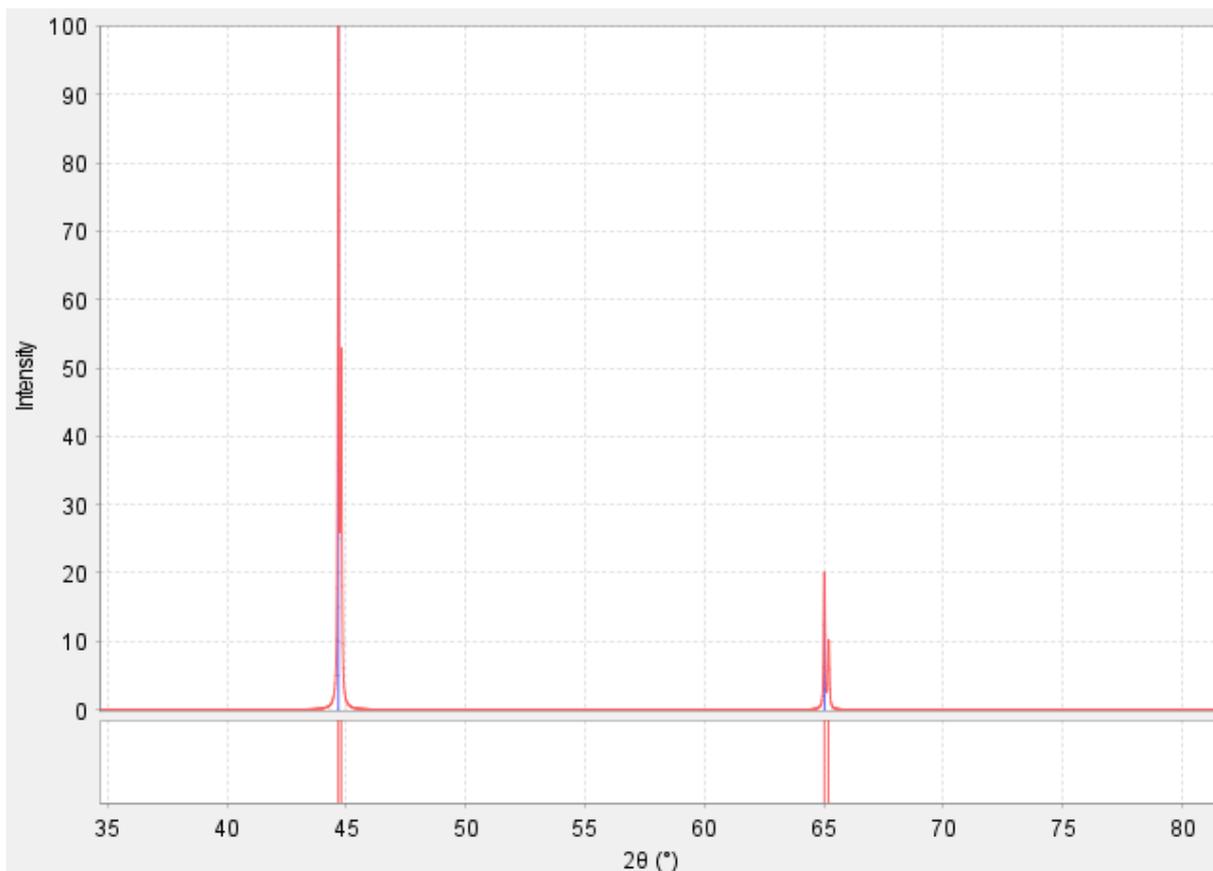
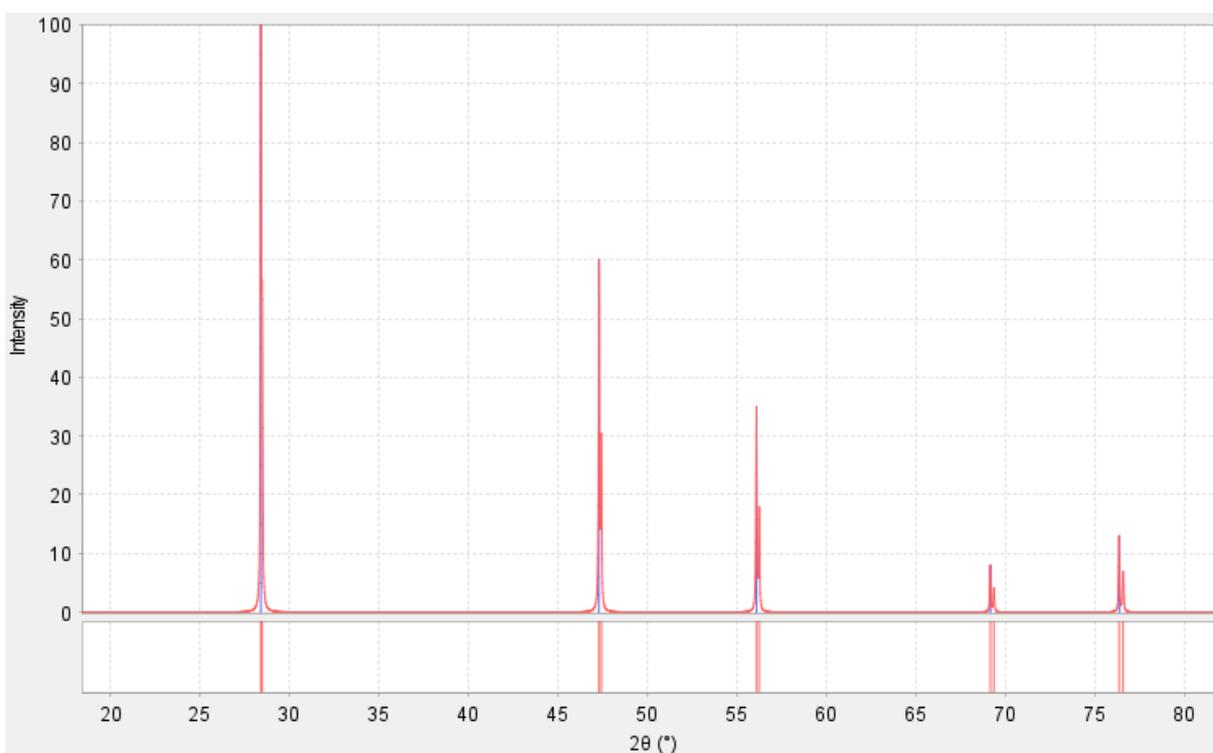


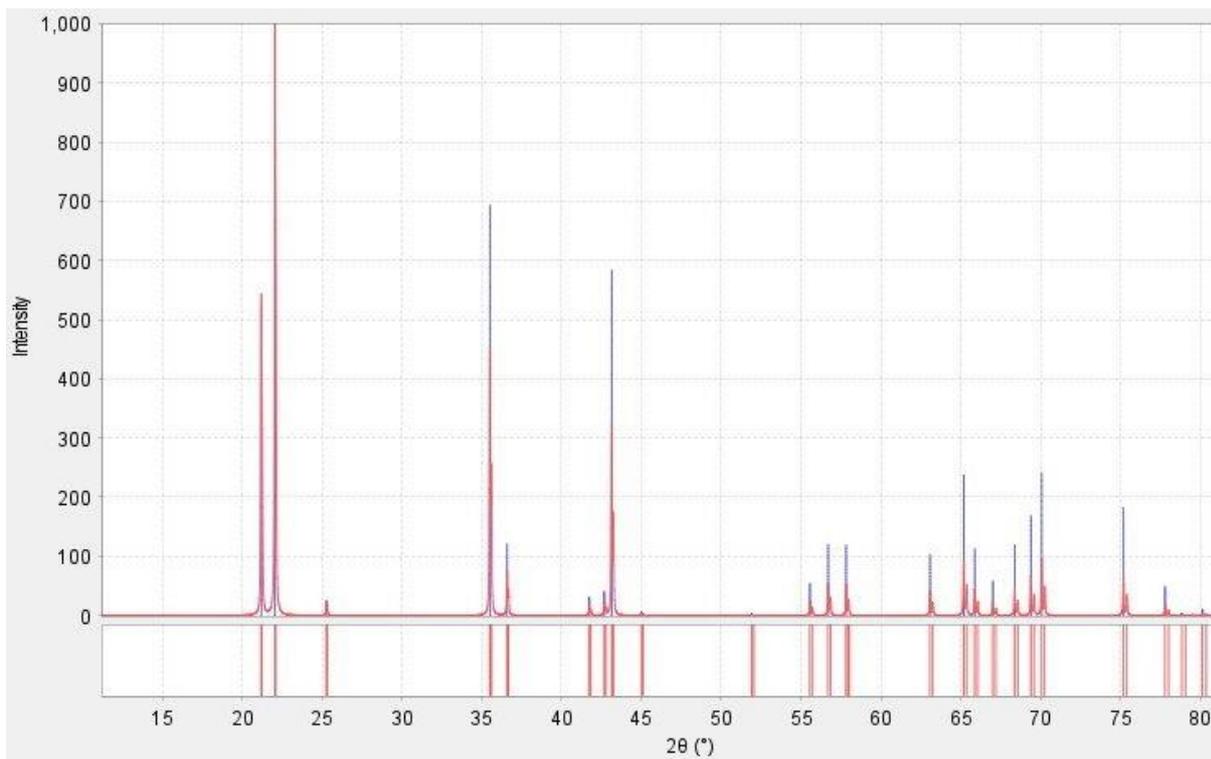
Figura 5-6. XRD de polvo molido durante diferentes tiempos de molienda.



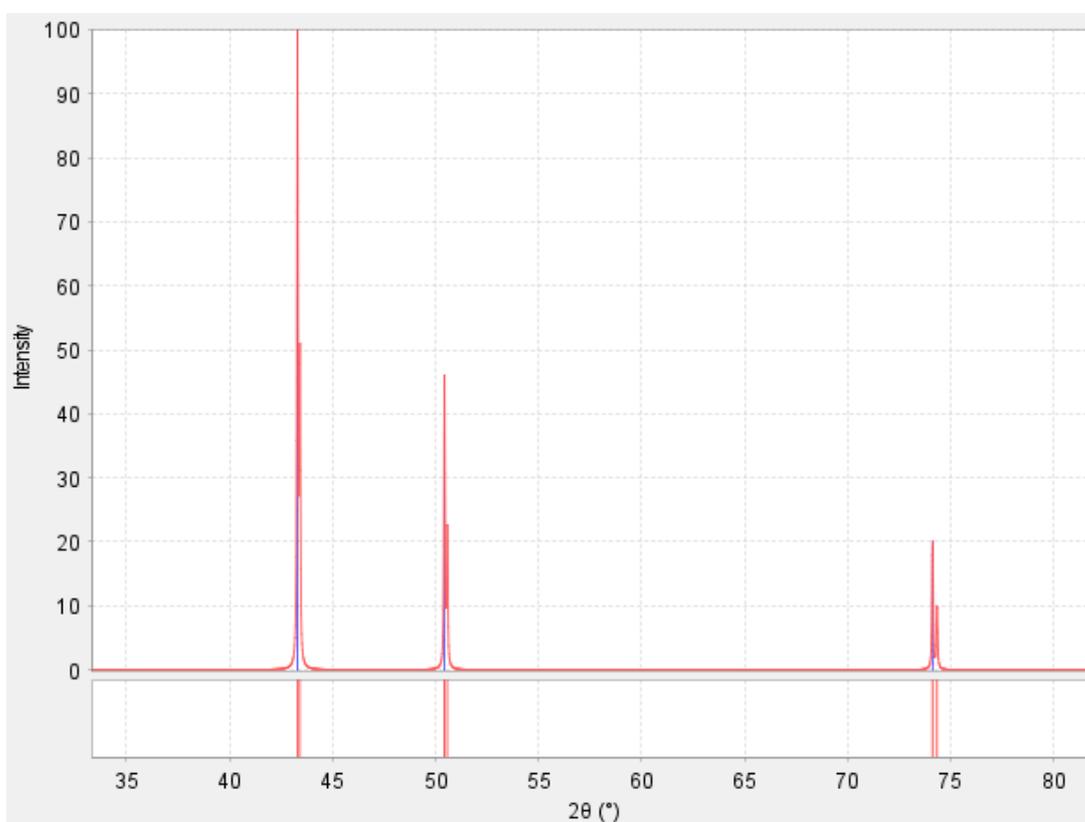
(a) Hierro.



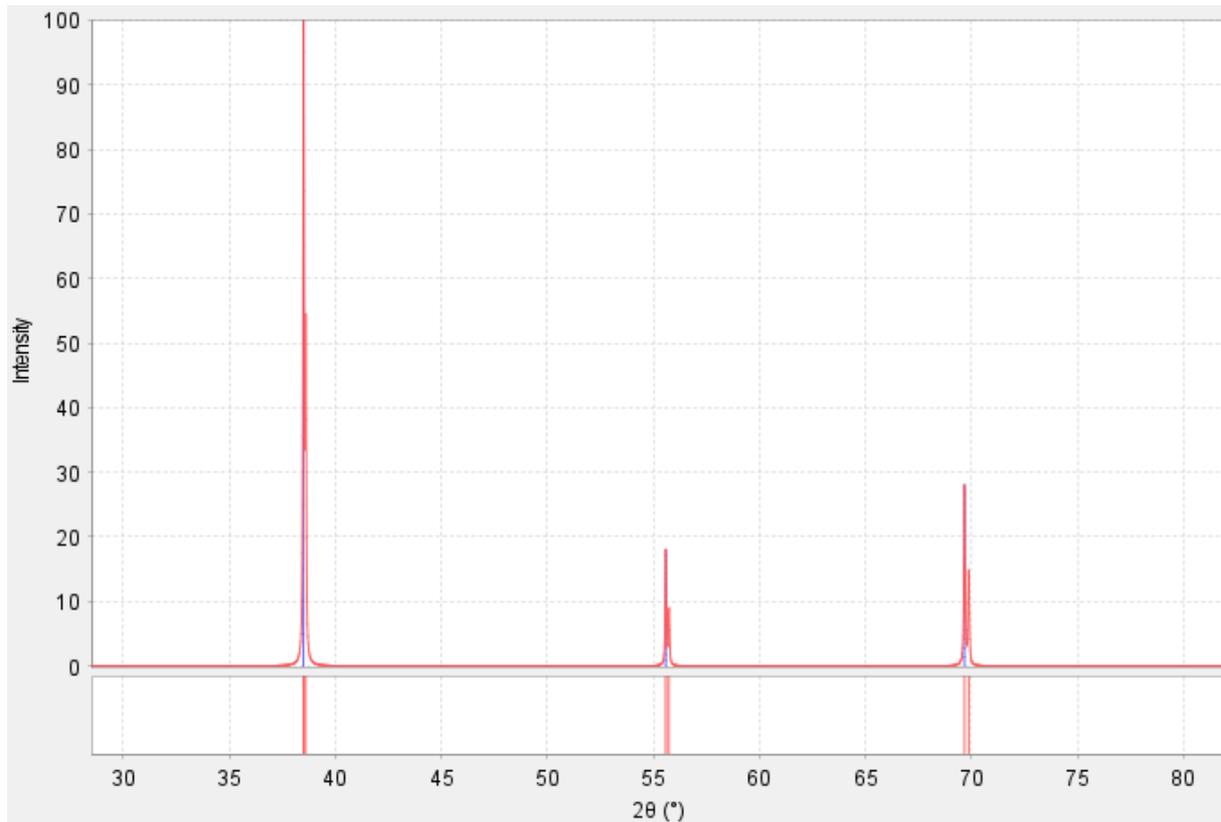
(b) Silicio.



(c) Boro.



(d) Cobre.



(e) Niobio.

Figura 5-7. XRD de polvo cristalinos elementales.

Por ejemplo, podemos reconocer que hay silicio observando sus 5 picos a aproximadamente a  $2\theta = 28^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 69^\circ$  y  $76^\circ$ . Así, conforme se va sucediendo el tiempo de molienda, la mayoría de picos pequeños desaparecen y queda el pico más pronunciado, en torno a  $2\theta = 45^\circ$  y correspondiente al hierro, el cual pierde en altura y su base se hace más ancha. Esto confirma que se está reduciendo el tamaño de los granos y que la aleación es cada vez menos cristalina; unos picos menos pronunciados y más anchos, son signo de una mejor amorfización del polvo aleado. Observamos que a 1 h los picos de silicio y niobio son ya muy pequeños y que a las 5h son prácticamente imperceptibles, lo que sugiere que se han disuelto en la estructura de hierro, por un proceso atómico sustitucional o intersticial. Entre las 40 y las 100 h no hay cambios significativos en el pico. Podemos afirmar que existe fase amorfa y/o estructura nanocrystalina. Sin embargo, este método no nos permite diferenciar entre fase amorfa y estructura nanocrystalina. Para ello, recurriremos al análisis microestructural mediante TEM.

## 5.6 Análisis microestructural mediante TEM

A diferencia de la difracción de rayos X, el TEM permite visualizar directamente los detalles microestructurales a nivel atómico y nanométrico, como la morfología de las partículas, las dislocaciones, los límites de grano y las estructuras de defectos. Será esta propiedad, lo que nos permita definir si en la aleación final tenemos fase cristalina, amorfa y/o estructura nanocristalina.

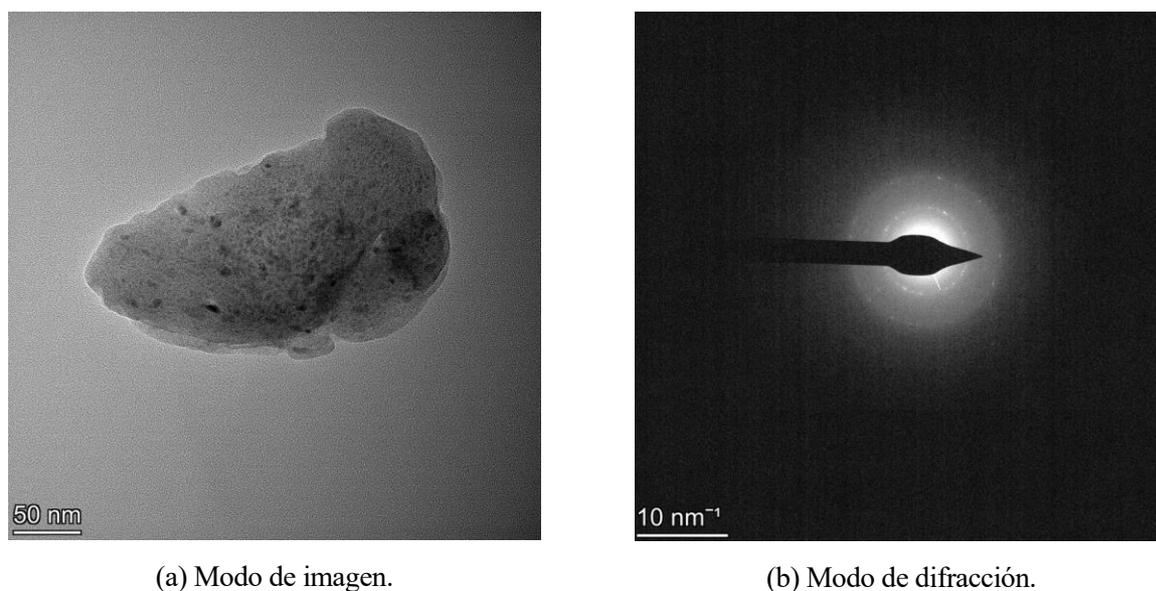


Figura 5-8. TEM de polvo molido durante 100 h.

En la figura 5-8 se presenta a las 100 h el modo de imagen y el modo de difracción.

- En el primero se puede observar la forma de partícula, más bien redondeada.
- En el segundo, se puede observar tanto la fase amorfa, como la fase nanocristalina. Por un lado, aparecen anillos indicando la presencia de fase nanocristalina. Por otro lado, la señal difusa alrededor de los anillos indica la presencia de fase amorfa.

## 5.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la figura 5-9 se ejemplifican los resultados de realizar un análisis DSC a la muestra de polvo molido durante 100 h ininterrumpidas. Se observa un pico exotérmico, el cual indica liberación de energía. Este pico, muy acusado, comienza en torno a unos 633°C e indica que a esta temperatura está comenzando la cristalización de la fase amorfa formada durante el MA. La máxima liberación de energía se produce a los 646.78°C. No se observan picos endotérmicos que pudieran evidenciar la existencia de transición vítrea y región de líquido subenfriado. Quizás un análisis más exhaustivo mediante la técnica MDSC (Temperature-modulated differential scanning calorimetry) podría proporcionar datos más reveladores, como la temperatura de Curie.

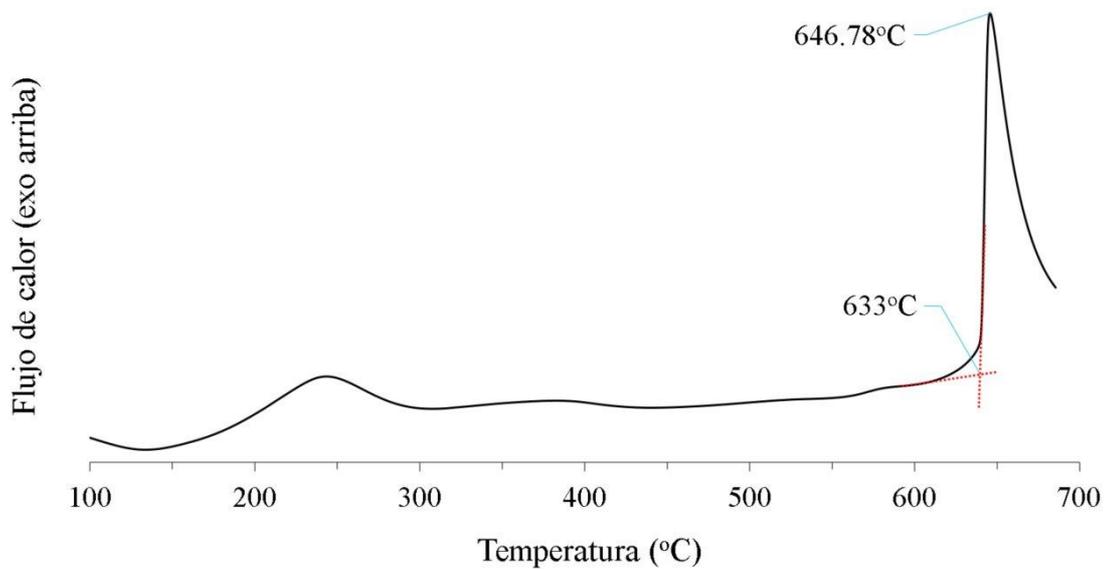


Figura 5-9. DSC de polvo molido durante 100 h.

## 5.8 Difracción de rayos X a alta temperatura

La difracción de rayos X a alta temperatura es una técnica utilizada para estudiar los cambios estructurales de los materiales a medida que se calientan. Permite obtener información detallada sobre la estructura cristalina de un material a diferentes temperaturas, lo que proporciona una comprensión más profunda de su comportamiento térmico y propiedades físicas. En nuestro caso, la muestra molida durante 100 h se ha calentado a unos 300, 500 y 700°C y, en cada una de las tres temperaturas, se le ha realizado el ensayo de rayos X (Figura 5-10). El motivo de la elección de estas temperaturas es que ya habíamos observado, mediante la técnica de DSC, que a partir de los 633°C empezaba a producirse un proceso de cristalización en la aleación amorfa. Por eso se han elegido 2 temperaturas antes y una después de esta transformación exotérmica. Como se podría suponer, a 300°C la muestra no sufre prácticamente ningún cambio frente a la muestra sin calentar. Sin embargo, a 500°C, empiezan a aparecer algunos picos a 25,3° y 35,1° que corresponde a la cristalización del compuesto Fe<sub>2</sub>B. Además, la intensidad del pico dominante, a 45°, está aumentando. Después de la transformación exotérmica, en el difractograma a 700°C, se revelan otros picos en otros ángulos, que podrían corresponder a la cristalización del hierro y a los compuestos Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>2</sub>Si y FeSi<sub>2</sub>.



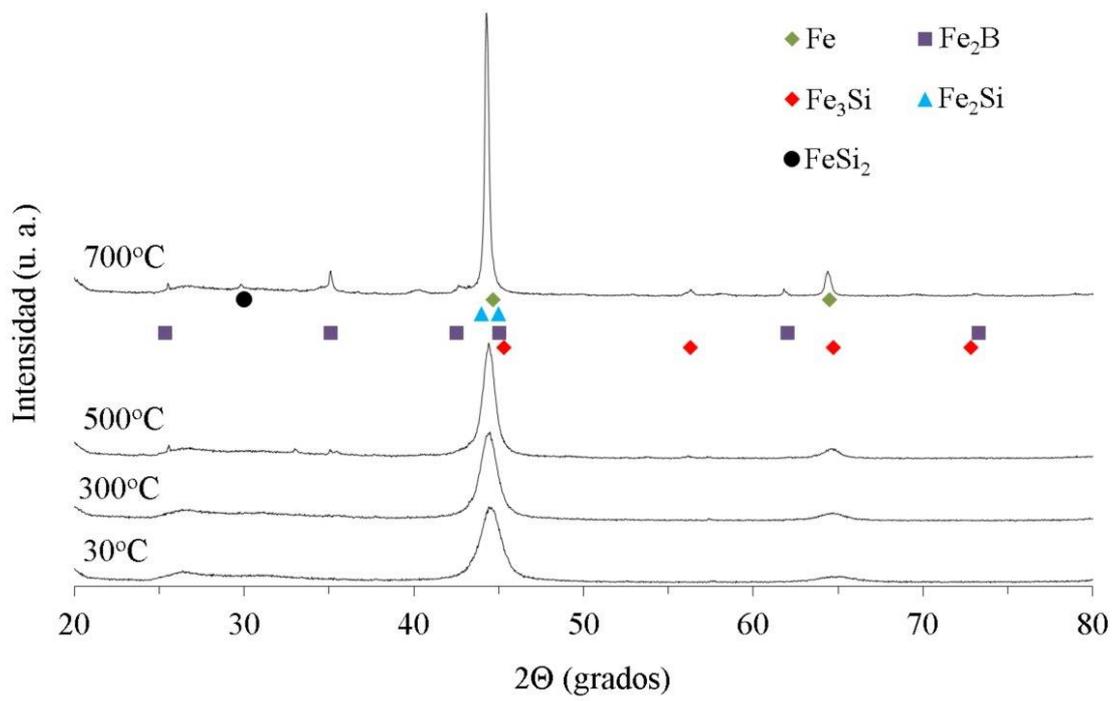


Figura 5-10. XRD de polvo molido durante 100 h y calentado a diferentes temperaturas.



# 6 CONCLUSIONES

---

El objetivo principal de este proyecto ha sido comprobar el proceso de amorfización de una aleación  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{CuNb}_3$  conocida comercialmente como FINEMET. El éxito en esta empresa era bastante probable, puesto que disponíamos de una gran cantidad de referencias académicas y la posibilidad de modificar una serie de variables, con las limitaciones propias a un proyecto fin de grado. Entre ellas, el tiempo de la molienda mecánica, donde 100 h resultan bastante aceptables. Se puede concluir que los resultados han sido los esperados, una amorfización de la aleación, pero con la presencia de la fase nanocristalina. Hasta la fecha no se conocen experimentos con aleado mecánico que, partiendo de polvos elementales, hayan conseguido una amorfización completa.

Algunas de las características principales encontradas en nuestro estudio serían:

- El rendimiento de nuestro proceso de molienda de 100 h ininterrumpidas está en torno a un 40,94%. Un resultado pobre para fines comerciales.
- En el proceso de aleado mecánico el tamaño de las partículas va disminuyendo. Comenzó con un tamaño medio de partícula de unos 108,48  $\mu\text{m}$  y terminó a las 100 h con un tamaño medio de 5,58  $\mu\text{m}$ . Destacar un engrosamiento de la partícula ( $\sim 172,49 \mu\text{m}$ ) en torno a 1 h de molienda, donde el proceso de soldadura fue predominante.
- La morfología de las partículas a partir de las 15 h tiende a ser redondeada, como consecuencia de los continuos procesos de soldadura-fractura
- La temperatura de cristalización de la fase amorfa está en torno a los 633°C. A los 646.78°C se alcanza un proceso exotérmico de cristalización máximo.
- La aleación  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{CuNb}_3$  amorfa/nanocristalina está estable hasta los 300°C. Alrededor de los 500°C la fase amorfa empieza a cristalizar y, tras la transformación exotérmica, a unos 700°C, se forman fases cristalinas de Fe,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  y  $\text{FeSi}_2$ .



# 7 REFERENCIAS

---

- [1] W. Klement, Jun, R. H. Willews and Pol Duwez, Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys, *Nature*, 187, 1960, 869-870. <https://doi.org/10.1038/187869b0>.
- [2] J.F. Zhao, M.X. Li, H.P. Wang, B. Wei, A kinetic transition from peritectic crystallization to amorphous solidification of rapidly quenched refractory Nb-Ni alloy, *Acta Materialia*, 237, 2022, 118-127, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118127>.
- [3] Ankit Singh, Pavan Kumar Bijalwan, Atanu Banerjee, Monojit Dutta, R.K. Mandal, Joysurya Basu, Structures, interfaces and thermodynamic stability of nanocrystalline phases in rapidly solidified Fe-based amorphous nanocomposite ribbon, powder and coating, *Materials Characterization*, 186, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111815>.
- [4] Xiaolong Xu, Cheng Tang, Hongfu Wang, Yukang An, Yuhong Zhao, Microstructure evolution and grain refinement mechanism of rapidly solidified single-phase copper based alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 128, 2022, 160-179, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.04.025>.
- [5] J. Lawal, P. Kiryukhantsev-Korneev, A. Matthews, A. Leyland, Mechanical properties and abrasive wear behaviour of Al-based PVD amorphous/nanostructured coatings, *Surface and Coatings Technology*, 310, 2017, 59-69, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.031>.
- [6] R.M. Aranda, F. Ternero, R. Astacio, P. Urban, F.G. Cuevas, Consolidation of iron powder by electrical discharge, *Materials Today: Proceedings*, 67(2), 2022, 330-335, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.186>.
- [7] F. Ternero, R.M. Aranda, P. Urban, R. Astacio, J.M. Montes, Electrical discharge consolidation of Al and Ti powders, *Materials Today: Proceedings*, 67(2), 2022, 385-392, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.278>.
- [8] E.S. Caballero, F. Ternero, R. Astacio, F.G. Cuevas, J.M. Montes, J. Cintas, Consolidation by MF-ERS of mechanically alloyed Al powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 2019, 529-535, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.024>.
- [9] P.K. Rastogi, Pol Duwez, Rate of crystallization of an amorphous Fe-P-C alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 5(1), 1970, 1-16, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(70\)90192-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(70)90192-4).
- [10] Liebermann, H. ; Graham, C., Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions, *IEEE Transactions on Magnetics*, 12(6), 1976, 921-923, <https://doi.org/10.1109/TMAG.1976.1059201>.
- [11] K.V. Rao, R. Malmhäll, G. Bäckström, S.M. Bhagat, Hall effect in amorphous magnetic materials — METGLAS 2826 and 2826B, *Solid State Communications*, 19(3), 1976, 193-195, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90848-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90848-6).
- [12] Lei Mei, Meng-Chien Lu, Q.M. Zhang, Equivalent circuit analysis of a shear-shear mode resonance

- LiNbO<sub>3</sub>/Metglas bilayer composites with giant magnetoelectric response, *Measurement*, 176, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109210>.
- [13] Trinh Dinh Cuong, Nguyen Viet Hung, Vu Le Ha, Phung Anh Tuan, Do Dinh Duong, Ho Anh Tam, Nguyen Huu Duc, Do Thi Huong Giang, Giant magnetoelectric effects in serial-parallel connected Metglas/PZT arrays with magnetostrictively homogeneous laminates, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(3), 2020, 354-360, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.06.005>.
- [14] Rui Chen, Ziyun Chen, Fei Hu, Jie Jiao, Wenning Di, Li Lu, Haosu Luo, Reducing the equivalent magnetic noise of Metglas/Mn-PMNT laminate composites via annealing treatment, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 512, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166976>.
- [15] K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka, T. Masumoto, The role of alloying elements in improving the corrosion resistance of amorphous iron base alloys, *Corrosion Science*, 19(11), 1979, 857-867, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(79\)80109-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80109-2).
- [16] Yanxing Xing, Bangshao Dong, Shaoxiong Zhou, Yaqiang Dong, Wenzhi Chen, Hongxiang Cui, Li Wang, Jian Wang, Soft magnetic properties of Co-doped FeSiBC amorphous and nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 565, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170249>.
- [17] XinRu Wu, BenZhen Tang, Qiang Wang, Yong Wu, DongMei Li, Ding Ding, XiaoLong Guo, Lei Xia, Peng Yu, Modulation of soft magnetic properties of Fe<sub>83</sub>B<sub>10</sub>P<sub>4</sub>C<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub> amorphous alloys by V addition and annealing treatment, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 602, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122096>.
- [18] Q.H. Xu, L.L. Lu, Q. Yan, F.G. Chen, Aditya Jain, Y. Lin, H.Z. Zhou, Y.G. Wang, Structural heterogeneity,  $\beta$  relaxation and magnetic properties of Fe-Zr-B amorphous alloys with Si and Cu additions, *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171059>.
- [19] Minhao Han, Cheng Sun, Yang Meng, Chekai Liu, Wenfeng Zhang, Huyang Li, Hongjie Xu, Tao Zhang, Effect of miscible and immiscible element microalloying on crystallization behavior and soft magnetic properties of Fe-P-C-B amorphous alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 611, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122352>.
- [20] Jingen Gao, Qing Du, Haitao Ren, Meidong Huang, Zhizhong Dong, Effect of Ag microalloying on the magnetic properties and microstructure of Fe-P-C amorphous alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171067>.
- [21] Suo Zhang, Wenzhong Zhu, Chengfu Han, Wenqiang Li, Tan Wang, Chen Chen, Ran Wei, Shaojie Wu, Fushan Li, Effect of melt thermal history on magnetic properties and thermal stability in Fe-Si-B-C amorphous alloy, *Intermetallics*, 151, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107741>.
- [22] Florin Popa, Victor Cebotari, Traian Florin Marinca, Olivier Isnard, Ionel Chicinas, Crystallographic and magnetic analysis of ordered-disordered Ni<sub>51</sub>Mn<sub>34</sub>Sn<sub>15</sub> Heusler alloy obtained by mechanical alloying and annealing, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171275>.
- [23] Helia Kalantari, Gholam Reza Khayati, Mandana Adeli, A high entropy alloy of AlCrFeNiTiZn synthesized through mechanical alloying and sintering, *Intermetallics*, 161, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107981>.
- [24] Liqiang Zhan, Jiabin Hou, Guofeng Wang, Yuqing Chen, Shuyi Luo, Qingxin Kang, Zhenlun Li, Xunhu Xu, Study on mechanical alloying behavior and thermal stability of HfMoNbTaTi refractory high-entropy alloy, *Materials Characterization*, 203, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113122>.

- [25] Jintao Che, Ying Long, Xin Zheng, Hua-Tay Lin, Kevin Plucknett, Mechanical alloying assisted spark plasma sintering of Tungsten diboride ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 237, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121848>.
- [26] Tian-Yi Hu, Mian-Yi Yao, Dong-Li Hu, Hui Gu, Yu-Jin Wang, Effect of mechanical alloying on sinterability and phase evolution in pressure-less sintered TiB<sub>2</sub>-TiC ceramics, *Journal of Materiomics*, 5, 2019, 670-678, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.05.001>.
- [27] Dechang Jia, Bin Liang, Zhihua Yang, Yu Zhou, Metastable Si-B-C-N ceramics and their matrix composites developed by inorganic route based on mechanical alloying: Fabrication, microstructures, properties and their relevant basic scientific issues, *Progress in Materials Science*, 98, 2018, 1-67, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.006>.
- [28] S.D. Kaloshkin, L.-J. Vandi, V.V. Tcherdyntsev, E.V. Shelekhov, V.D. Danilov, Multi-scaled polymer-based composite materials synthesized by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 483 2009, 195-199, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.230>.
- [29] F Cavalieri, F Padella, S Bourbonneux, High-energy mechanical alloying of thermoplastic polymers in carbon dioxide, *Polymer*, 43, 2002, 1155-1161, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00721-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00721-2).
- [30] Shannon L. Namboodri, Hongyi Zhou, Alex Aning, Ronald G. Kander, Formation of polymer/ceramic composite grain boundary capacitors by mechanical alloying, *Polymer*, 35, 1994, 4088-4091, [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90580-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90580-0).
- [31] Mehdi Abdollahi Azghan, Ali Alizadeh, Effects of W on the thermal induced-energy release behavior and mechanical properties of 2Al-Ni and Al-Ni composites fabricated by mechanical alloying, *Intermetallics*, 161, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107980>.
- [32] M.R. Ebrahim, Ahmad M. Labeeb, Inas Battisha, Electrical properties of Al-Si surface composites through surface mechanical alloying on severe plastic deformed Al substrates, *Journal of Alloys and Compounds*, 961, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170925>.
- [33] Jian Jiang, Wentao Hou, Xiaomei Feng, Yifu Shen, Microstructure and properties of Cr-AlSi<sub>12</sub> composite coatings pre-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate via mechanical alloying and subsequent laser cladding treatment, *Materials Chemistry and Physics*, 305, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127928>.
- [34] M.A. Eryomina, S.F. Lomayeva, E.V. Kharanzhevsky, V.V. Tarasov, V.B. Dementyev, Phase composition and wear resistance of compacts and coatings based on carbides fabricated in W-Fe-C system by wet mechanical alloying, *Procedia Structural Integrity*, 32, 2021, 284-290, <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2021.09.040>.
- [35] B.V. Neamțu, H.F. Chicinaș, T.F. Marinca, O. Isnard, O. Pană, I. Chicinaș, Amorphisation of Fe-based alloy via wet mechanical alloying assisted by PCA decomposition, *Materials Chemistry and Physics*, 183, 2016, 83-92, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.005>.
- [36] B.V. Neamțu, H.F. Chicinaș, T.F. Marinca, O. Isnard, I. Chicinaș, F. Popa, Synthesis of amorphous Fe<sub>75</sub>Si<sub>20-x</sub>M<sub>x</sub>B<sub>5</sub> (M=Ti, Ta, Zr) via wet mechanical alloying and its structural, thermal and magnetic characterisation, *Advanced Powder Technology*, 27, 2016, 461-470, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.01.027>.
- [37] C.C. Silva, M.A. Valente, M.P.F. Graça, A.S.B. Sombra, Preparation and optical characterization of hydroxyapatite and ceramic systems with titanium and zirconium formed by dry high-energy mechanical alloying, *Solid State Sciences*, 6, 2004, 1365-1374, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.009>.
- [38] María T. Colomer, Effect of Sr<sup>2+</sup> doping on sintering behavior, microstructural development and electrical properties of LaPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O nanorods prepared by dry mechanical milling, *International Journal of Hydrogen*

- Energy, 43, 2018, 13462-13474, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.069>.
- [39] Kyaw Zay Ya, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, Anhydrous proton conduction of 0.6CsHSO<sub>4</sub>-0.4H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CHS-WSiA) composite materials fabricated by dry and wet mechanical ball milling, *Materials Today: Proceedings*, 16, 2019, 220-225, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.309>.
- [40] A.A. Chowdhury, A. Calka, D. Wexler, K. Konstantinov, Ultra-fast synthesis and properties of high dielectric constant calcium copper titanate (CCT) ceramics synthesized by electric discharge assisted mechanical milling in oxygen and argon plasma, *Ceramics International*, 41, 2015, 9296-9300, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.213>.
- [41] Hongzhong Chi, Changpin Chen, Lixin Chen, Yue An, Qidong Wang, Hydriding/dehydriding properties of La<sub>2</sub>Mg<sub>16</sub>Ni alloy prepared by mechanical ball milling in benzene and under argon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 2004, 737-741, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.016>.
- [42] Linhui Gao, Changpin Chen, Lixin Chen, Xinhua Wang, Jiwen Zhang, Xuezhong Xiao, Qidong Wang, Hydriding/dehydriding behaviors of La<sub>1.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Mg<sub>14</sub>Ni<sub>3</sub> alloy modified by mechanical ball-milling under argon, *Journal of Alloys and Compounds*, 399, 2005, 178-182, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.028>.
- [43] A.A. Chowdhury, A. Calka, D. Wexler, K. Konstantinov, Ultra-fast synthesis and properties of high dielectric constant calcium copper titanate (CCT) ceramics synthesized by electric discharge assisted mechanical milling in oxygen and argon plasma, *Ceramics International*, 41, 2015, 9296-9300, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.213>.
- [44] Y. Jiraskova, J. Bursik, J. Cizek, D. Jancik, Solid-state reactions during mechanical milling of Fe–Al under nitrogen atmosphere, *Journal of Alloys and Compounds*, 568, 2013, 106-111, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.087>.
- [45] Oleg Lapshin, Oksana Ivanova, Modeling of the mechanical treatment of a solid reactant under active gas in the high-energy mill on the example of the titanium-gaseous nitrogen system, *Advanced Powder Technology*, Volume 33, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103852>.
- [46] K.N. Ishihara, K. Irie, F. Kubo, E. Yamasue, H. Okumura, Mechanical milling of Fe–Li and Cu–Li systems and their nitrogen absorption properties, *Materials Science and Engineering: A*, 449–451, 2007, 1067-1070, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.273>.
- [47] A. Smolira, M. Szymanska, E. Jartych, A. Calka, L. Michalak, Structural transformations in graphite induced by magneto-mechanical-milling in hydrogen atmosphere, *Journal of Alloys and Compounds*, 402, 2005, 256-262, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.154>.
- [48] K. Shindo, T. Kondo, Y. Sakurai, Influence of milling conditions on hydrogen storage capacities of activated carbon mechanically milled in an H<sub>2</sub> atmosphere, *Journal of Alloys and Compounds*, 397, 2005, 216-219, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.074>.
- [49] P. Delchev, P. Solsona, B. Drenchev, N. Drenchev, T. Spassov, M.D. Baró, Direct hydriding of Mg<sub>87</sub>Al<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub> by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction, *Journal of Alloys and Compounds*, 388, 2005, 98-103, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.001>.
- [50] María Rodríguez, Franco Niro, Guillermina Urretavizcaya, Jean-Louis Bobet, Facundo J. Castro, Hydrogen production from hydrolysis of magnesium wastes reprocessed by mechanical milling under air, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 2022, 5074-5084, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.181>.
- [51] L.C. Sánchez, J.D. Arboleda, C. Saragovi, R.D. Zysler, C.A. Barrero, Magnetic and structural properties

of pure hematite submitted to mechanical milling in air and ethanol, *Physica B: Condensed Matter*, 389, 2007, 145-149, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.042>.

[52] Patricia Iglesias, María-Dolores Bermúdez, Francisco J. Carrión, Ginés Martínez-Nicolás, Enrique J. Herrera, José A. Rodríguez, Moisés Naranjo, Wear of aluminium-base materials processed by mechanical milling in air or ammonia, *Wear*, 255, 2003, 569-572, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00165-0).

[53] M. Celtek, S. Sengul, U. Domekeli, V. Guder, Molecular dynamics simulations of glass formation, structural evolution and diffusivity of the Pd-Si alloys during the rapid solidification process, *Journal of Molecular Liquids*, 372, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121163>.

[54] S. Sengul, M. Celtek, U. Domekeli, The structural evolution and abnormal bonding ways of the Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> metallic liquid during rapid solidification under high pressure, *Computational Materials Science*, 172, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109327>.

[55] J.H. Perepezko, R.J. Hebert, W.S. Tong, Amorphization and nanostructure synthesis in Al alloys, *Intermetallics*, 10, 2002, 1079-1088, [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00144-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00144-9).

[56] Yurong Jia, Zhi Wang, Fang Wang, Li Zhang, Hongjun Duan, Effect of Ti on structure and soft magnetic properties of Si-rich Finemet-type nanocrystalline Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3-x</sub>Si<sub>17.5</sub>B<sub>5</sub>Ti<sub>x</sub> alloys, *Materials Research Bulletin*, 106, 2018, 296-300, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.018>.

[57] L. Elbaile, R.D. Crespo, A.R. Pierna, J.A. García, Surface and bulk magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Ni-substituted FINEMET samples, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 2008, 5143-5146, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.108>.

[58] Y.H. Ding, X. Liu, S.S. Zhao, Y. Long, R.C. Ye, Y.Q. Chang, F.R. Wan, High-Temperature AC Magnetic Properties of Nanocrystalline Finemet Alloys With Co Addition, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 20, 2007, 327-333, [https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(07\)60046-5](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(07)60046-5).

[59] Liuhan Wang, Zhigang Zheng, Yinbin Chen, Xiaoping Chen, Zhaoguo Qiu, Dechang Zeng, Shengfu Yuan, The influence of Co on the magnetic properties of Fe-Si-B-Nb-Cu system, *Physica B: Condensed Matter*, 660, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414906>.

[60] M Manivel Raja, K Chattopadhyay, B Majumdar, A Narayanasamy, Structure and soft magnetic properties of Finemet alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 297, 2000, 199-205, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00565-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00565-4).

[61] Meng Xiao, Yuanzheng Yang, Zhigang Zheng, Xin Liu, Qing Zhou, Zhaoguo Qiu, Dechang Zeng, Comparative study of V and Mo on the glass formation and magnetic properties of Fe-Si-B-Cu-Nb-M (M=V, Mo) nanocrystalline for high frequency applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 546, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120294>.