



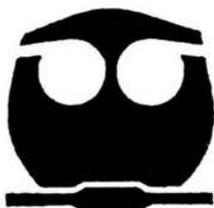
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN
INTERMETÁLICO NiAl POR MEDIO DE
ALEADO MECÁNICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A
MAURO EDGAR SOLÍS FUENTES



MEXICO, D.F.



2004

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	I.Q.M. Ma. Eugenia Noguez Amaya
VOCAL	I.Q.M. Gerardo Aramburo Pérez
SECRETARIO	I.Q.M. José G. Ramírez Vieyra
1er. SUPLENTE	I.Q.M. Balbina Ojeda Ramírez
2do. SUPLENTE	M. en C. Miguel A. Hernández Gallegos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Posgrado
Edificio D Facultad de Química
Ciudad Univesitaria
UNAM

Asesor del tema:



I.Q.M. Gerardo Aramburo Perez

Supervisor técnico:



M. en C. Sergio García Galán

Sustentante:



Mauro Echar Solís Fuentes

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD.....

POR BRINDARME LA OPORTUNIDAD DE REALIZAR UNA DE MIS METAS.

A MI QUERIDA FAMILIA, A MAMA LUPE Y SOBRE TODO A MAMÁ Y PAPÁ.....

POR SU INTERMINABLE PASIENCIA Y APOYO.

A MIS AMIGOS Y CUATES.....

“EL ADRIAN”, “EL CARLOS”, “EL NEGRO”, “EL CACO”, “EL SILVER”, “EL POMAR”, KARO, JUAN LUIS, “EL CAMELLO”, LOLA, “EL REPTIL”, RAUL, LUIS MIGUEL, Y A TODOS LOS QUE EN ALGUN MOMENTO ME AYUDARON A SUPERAR UN TRAGO AMARGO.....DE CERVEZA.

AL FOOT BALL.....

POR BRINDARME TANTOS MOMENTOS Y SOBRE TODO UNA FORMACIÓN COMO PERSONA.

A TODOS ELLOS GRACIAS

**DEDICADO
CON
MUCHO CARIÑO
A ELLA**

KARINA B.B

**CUANDO FLUYAS COMO EL AGUA,
NADA TE DETENDRÁ.**

INDICE

JUSTIFICACIÓN.....	1
1.-INTRODUCCIÓN.....	2
2.-OBJETIVOS.....	7
3.-ANTECEDENTES.....	8
3.1- Producción de polvos metálicos.....	8
3.1.1- Método de maquinado.....	8
3.1.2- Método de molienda.....	8
3.1.3- Método de atomización.....	9
3.1.4- Método de condensación de vapor de un metal.....	9
3.1.5- Método de reducción de componentes metálicos.....	9
3.1.6- Método de descomposición de hidruros metálicos.....	10
3.1.7- Método de descomposición de carburos metálicos.....	10
3.1.8- Método de depositación electrolítica de sales o soluciones.....	10
3.2- Aleado Mecánico.....	11
3.3- Arreglos Cristalinos.....	13
3.4- Aleaciones Nanoestructuradas.....	16
3.5- Intermetálicos.....	17
3.6- Intermetálico NiAl.....	19
3.7- Difracción de Rayos- X.....	21
3.7.1- Ley de Bragg.....	24
3.7.2- Ecuación de Scherrer.....	28
3.8- Microscopio Electrónico.....	30
4.-DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
4.1- Materiales y Equipo.....	33
4.2- Condición de Molienda.....	33
4.3- Tiempos de Molienda.....	34
4.4- Difracción de Rayos- X.....	35
4.5- Determinación de Distancias Interplanares.....	36
4.6- Calculo del Tamaño de Grano.....	36
4.7- Microscopio Electrónico.....	37
5.-RESULTADOS.....	39

6.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	47
6.1- Difracción de Rayos- X.....	47
6.2- Determinación de Distancia Interplanar.....	53
6.3- Calculo del Tamaño de Grano.....	64
6.4- Microscopio Electrónico.....	66
7.-CONCLUSIONES.....	69
APÉNDICE.....	71
BIBLIOGRAFÍA	73

JUSTIFICACIÓN

El NiAl es un compuesto intermetálico ordenado con estructura cristalina tipo B2. Posee densidad de 5.90 g/cm^3 , buena resistencia a la corrosión y alta conductividad térmica. Estas propiedades han hecho del intermetálico NiAl un material atractivo para una amplia variedad de aplicaciones en ingeniería, incluyendo para recubrimientos en ambientes a altas temperaturas y catalizadores. Sin embargo, la mayor actividad que se desarrolla en este momento se enfoca a entender y desarrollar este compuesto intermetálico para aplicaciones a alta temperatura como sistemas de propulsión, estructuras aeroespaciales y automotrices avanzadas. Las actividades de desarrollo e investigación se han enfocado al procesamiento y al control microestructural para modificar y mejorar el comportamiento mecánico del NiAl en estas aplicaciones. El presente trabajo se propuso como una forma de caracterización del intermetálico NiAl en polvo, obtenido por aleado mecánico. Con el aleado mecánico se evitan los problemas que se tienen en el proceso de fusión como segregación, rechupes, gases atrapados, etc. El tiempo resultante al cual se identificaron la mayor conversión de intermetálico a nivel laboratorio, podrá ser propuesto a nivel industrial como una forma de ahorro de energía.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Los orígenes de la pulvimetalurgia están prácticamente perdidos pero se cree que el procesado de los polvos fue usado primero por civilizaciones avanzadas en el conocimiento de la fusión de minerales de hierro y de las aleaciones del cobre. Es cierto que el desarrollo comenzó en zonas donde los primeros hombres aprendieron el arte de la reducción de óxido de hierro con carbón, así como su uso para armas, herramientas y ornamentos. Técnicas diferentes a las encontradas al este de los países mediterráneos, norte y centro de Europa y Asia. Cuando en África la metalurgia de polvos daba sus inicios, en Asia y Europa la metalurgia del hierro avanzaba con carburización, endurecimiento y temple, siendo usados por los egipcios y romanos años atrás durante el primer milenio antes de Cristo. En 1954 Gardi (1) publicó una parte de su exploración a las montañas de Mandara al norte de Camerún, donde encontró una cultura del hierro primitiva usando técnicas de metalurgia de polvos. La fuente del polvo fue magnetita obtenida de los depósitos de arcilla cercanos a los ríos. Esta magnetita fue reducida con carbón vegetal en un "horno flecha" con ceremonias e invocaciones del herrero de la tribu, resultando un hierro esponja, el cual es quebrado para obtener un "polvo" libre de excesos de ganga y carbón vegetal. El polvo de hierro fue apisonado dentro de copas de arcilla, siendo selladas también con arcilla y calentadas en una

atmósfera reductora generada por carbón vegetal encendido. El hierro sinterizado resultante fue después forjado con martillos de piedra en una fragua con carbón vegetal, para hacer armas, ornamentos e implementos. El hierro producido estuvo libre de inclusiones, lo que fue una característica que se observó en micrografías de "clavijas" e insignias de hierro usadas para la junta de bloques de mármol del Partenón de Atenas (400 a.c.); mostrando bases en el uso de la técnica del procesado de polvos en ese tiempo. El proceso indudablemente fue extendiendo su uso al inicio de la era cristiana y continuando hacia el primer milenio después de cristo, siendo una muestra sobresaliente el masivo pilar de hierro de Delhi que data del año 300 d.c. Al otro lado del mundo las técnicas también fueron ocupadas por los incas en adornos de polvo de oro. En las civilizaciones avanzadas de Europa y Asia, el proceso alcanzó rápidamente eventualidad, pasando por avances en la fundición de minerales y el refinamiento de metales, particularmente basadas en hierro y cobre. Siglos después hubo una reanimación en la actividad industrial de la pulvimetalurgia hacia el fin del siglo XVIII centrada alrededor de la necesidad de un platino maleable; esto condujo a que el trabajo clásico de Wollaston en Bretaña y Soboleviski en Rusia (1) produjera químicamente un polvo fino de platino el cual fue compactado dentro un molde y después forjado en caliente. El proceso tuvo un limitado desempeño, siendo superado a la mitad del siglo XIX por el proceso de fusión. Los avances en ingeniería de los siglos pasados XVIII y

XIX hicieron considerables las demandas de desarrollar materiales superiores, fue cuando el dominio de la fundición fue pleno ya que la extensión industrial de los materiales base incluyó aleaciones, particularmente aceros. La reactivación en la tecnología de la metalurgia de polvos al principio del siglo XX fue completamente hecha por los productos que implican técnicas de proceso únicas. El desarrollo de la lámpara eléctrica llevo a la búsqueda de un material de alto punto de fusión para el filamento, una baja rapidez de evaporación y una conductividad adecuada la cual pudo prever un uso eficiente de la electricidad y ser rentable. El requerimiento de las propiedades básicas del material fue encontrado en el tungsteno el cual no pudo ser fabricado como alambre debido a su fragilidad. Una solución a este problema fue encontrada en 1910 por Coolidge quien demostró que cuando una barra compactada de polvo de tungsteno es sinterizada a 3000°C por resistencia eléctrica directa calentada y trabajada se logra obtener un hilo, por ejemplo esta ductilidad es mejorada para permitir un trabajo continuo a temperaturas progresivamente menores hasta obtener un hilo del diámetro requerido para el filamento. Este método es el clásico usado en todo el mundo para la manufactura de filamentos de lámparas incandescentes. La técnica de calentamiento de resistencia directa de polvos compactados se extendió a la producción de otros metales de alto punto de fusión tales como el molibdeno, niobio y tantalio, llegando a ser superado por novedosas

técnicas de fusión como los procesos de electro-beam y arco al vacío.

Los productos base o componentes de aluminio, obtenidos por fusión, reforzados mediante la adición de compuestos o partículas intermetálicas poseen las características propias de la matriz metálica de base, en función de la aleación y de su procesamiento posterior, mejoradas e incrementadas por el efecto reforzante y "endurecedor" de los intermetálicos embebidos en dicha matriz. Este efecto positivo se manifiesta comparando la nueva aleación con respecto a la aleación sin reforzar, sobre todo en el módulo elástico, la resistencia al desgaste y a altas temperaturas. Tomando como referencia los valores de la resistencia mecánica correspondientes a la aleación metálica sin refuerzo, el incremento conseguido con los nuevos productos, sobre estos valores, es superior al 40% (2,3,4).

El aleado mecánico es un proceso que es parte de la pulvimetalurgia la cual es utilizada para fabricar aleaciones de aluminio sin pasar por el proceso de fusión, obteniéndola con un tamaño de grano nanométrico. La fabricación de estas aleaciones por aleado mecánico tiene ventajas importantes sobre el proceso habitual de fusión como:

La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.

Se obtienen aleaciones con una baja contaminación de oxígeno y de hierro.

Se obtiene un producto con tamaño de grano nanométrico que beneficia al proceso de sinterización.

Se forman por energía mecánica, por lo tanto su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad, tal como sucede en la fusión.

No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.

CAPITULO 2.

OBJETIVOS

- Caracterizar el tipo de intermetálico obtenido por medio de la técnica de difracción de rayos-X con ayuda de la ecuaciones de Scherrer y Bragg, apoyado con análisis del microscopio electrónico de barrido (MEB) y el microscopio electrónico de transmisión (MET).
- Determinar el tamaño de los cristales del intermetálico obtenido por el método de aleado mecánico.
- Determinar la influencia del tiempo de aleado mecánico en la formación del intermetálico NiAl.

CAPITULO 3. ANTECEDENTES

3.1- Producción de Polvos Metálicos

Existen numerosos métodos para la producción de polvos metálicos, esto influye para hacer una selección adecuada del método ya que de esto dependerá las propiedades finales de la pieza sinterizada.

Para cada uno de los métodos existentes para la producción de polvos, se tienen características diferentes del polvo final, características que llegan a determinar el posible uso de éste. Por ejemplo, algunas características propias de cada método son el tamaño de partícula, la forma y la cantidad con respecto al tiempo.

Los métodos básicos para la producción de polvos son (5,6):

3.1.1- Método de maquinado:

Este método usualmente produce un tamaño de partícula relativamente grueso de hasta algunos milímetros.

3.1.2- Método de molienda:

Este es por medio de molinos de bolas, molinos de "impacto", trituradoras giratorias, molinos de remolino entre otros, resultando un polvo fino para materiales frágiles. En este método por ejemplo para el níquel con un tiempo de molienda de 15 días y con adición de un alcohol, se obtienen tamaños de particular de 0.1 hasta 2.5 μm .

3.1.3- Método de atomización:

El polvo se obtiene por medio un chorro de metal líquido que "choca" abruptamente con un medio de enfriamiento, ya sea un gas o un líquido. Para este método se tienen variables como la temperatura del metal atomizado, la presión de atomización, el diámetro de salida de la boquilla y la distancia del medio de enfriamiento a la salida de la boquilla, obteniendo tamaños de partícula a partir de 320 μm hasta 64 μm .

3.1.4- Método de condensación de vapor de un metal

Este método se logra cuando se hace que el vapor de metal se condense en una superficie más fría. El tamaño de partícula que se llega a obtener es de alrededor de entre 50 y 400 μm .

3.1.5- Método de reducción de componentes metálicos

El método consiste en reducir en su totalidad los polvos de óxido por medio de un sólido (carbón) o un gas (CO), por ejemplo una reacción característica como:



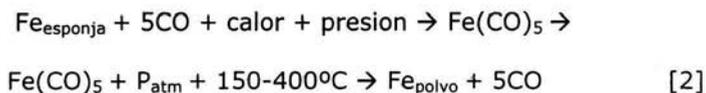
en donde el sistema consta de varios molinos, quemadores y separadores magnéticos y tamaños de partícula relativamente pequeños como de 0.1 μm .

3.1.6- Método de descomposición de hidruros metálicos

Este es un tratamiento al vacío de los hidruros, en donde el resultado es un polvo de tamaño de partícula fino de entre $0.5 \mu\text{m}$ hasta $8 \mu\text{m}$.

3.1.7- Método de descomposición de carburos metálicos.

Los carburos metálicos líquidos o gaseosos son disociados obteniendo un polvo fino. Este método se hace regularmente para el hierro ya sea esponja o arrabio, previamente triturado, llevando el proceso a una temperatura de 90°C a 200°C y una alta presión, obteniendo un vapor el cual luego es reducido a Fe^0 por medio de calor:



3.1.8- Método de deposición electrolítica de sales o soluciones

En este método pocas veces se obtiene directamente polvo, ya que comúnmente es metal que se deposita, y que después tiene que ser removido y conminucionado mecánicamente. Metales como el Fe^{2+} y Cu^{2+} en solución de SO_4^{2-} , son los que se obtienen a partir de este método y con un alto grado de pureza. En este método los tamaños de partícula varían desde tamaños muy grandes a tamaños pequeños como de $5 \mu\text{m}$ y hasta $600 \mu\text{m}$, dependiendo del metal depositado.

3.2- Aleado Mecánico

El aleado mecánico es la formación de aleaciones mediante el uso de una fuerza externa, es decir la combinación a nivel atómico de dos o más metales obteniendo aleaciones en estado sólido, que se realiza por la acción de una fuerza compresiva; a diferencia del aleado convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundidos en un crisol. En la práctica, el aleado mecánico se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales. La mezcla es introducida en un molino de alta energía, donde las partículas de polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación a escala atómica. El polvo aleado mecánicamente, puede entonces ser moldeado y tratado térmicamente para producir piezas útiles, o bien, puede ser usado como recubrimiento, catalizador o conductor (2). El proceso de aleado mecánico fue desarrollado en los años 60's (7), buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas (1).

Se han obtenido aleaciones de base aluminio, titanio, silicio, molibdeno, níquel entre otros; incluyendo los intermetálicos del sistema Ni-Al, así como en sistemas binarios Al-Zr, Fe-Al o en sistemas ternarios Al-Ti-Co.

Los materiales cristalinos tienen muchos granos orientados de diferente manera, a esos materiales se les llama policristalinos. El tamaño de estos granos influye notablemente en sus propiedades. Por ejemplo, es típico en los metales que mientras más finos son estos granos el material es más resistente mecánicamente, e inclusive puede ser más dúctil.

Por otra parte, el desarrollo de aleaciones de alta resistencia a temperaturas elevadas es poco promisorio, debido a que los precipitados de estas aleaciones, a altas temperaturas, tienen tendencia a la coalescencia y/o disolución. Con la finalidad de superar estos inconvenientes, se han desarrollado las llamadas aleaciones endurecidas por dispersión. Estos materiales presentan una combinación única de alta resistencia mecánica y altas conductividades eléctrica y térmica. Adicionalmente, estas propiedades se mantienen incluso después de exposiciones a temperaturas cercanas al punto de fusión. Mediante la adición de dispersoides termodinámicamente estables, que no coalescen y no se disuelven a temperaturas altas, producen materiales con excelentes propiedades mecánicas (8).

3.3- Arreglos Cristalinos

Un cristal puede ser definido como un sólido compuesto por átomos arreglados en un patrón periódico en 3 dimensiones.

La división del espacio entre los planos producirá una serie de celdas, cada una idéntica a las demás en tamaño, forma y orientación. El espacio de la división entre los planos intersectará a otro plano en una serie de líneas y estas líneas en cuestión intersectarán por encima a una serie de puntos. Una serie de puntos (átomos) tendrán una importante propiedad: están constituidos por una rejilla puntual, la cual está definida como un arreglo de puntos en el espacio, arreglados de tal forma, que cada punto es idéntico al punto vecino. Debido a que los alrededores son idénticos, se entiende que los puntos de la rejilla, vistos en una dirección en particular de la red, tendrán exactamente la misma apariencia si es vista en la misma dirección pero de otro punto de la red.

Ya que todas las celdas en un arreglo son idénticas podemos escoger solo una como celda unitaria como se muestra en la figura 3.4.1. El tamaño y forma de la celda puede ser descrita por los vectores abc trazados en el origen de la celda. Esos vectores definen la celda y son llamados ejes cristalográficos de la misma y pueden ser descritos en términos de sus longitudes y los ángulos entre ellos. Esas longitudes (c , d y e) y ángulos son las constantes de la red o también llamados parámetros de red de la celda (9).

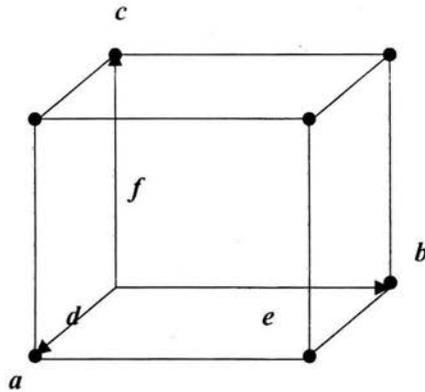


Figura 3.4.1. Como los arreglos en las celdas son idénticos se toma solo una, el tamaño y forma de la celda puede ser descrita por los vectores abc trazados en el origen de la celda.

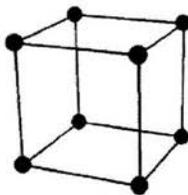
Los vectores abc definen no solo a la celda si no que también la totalidad de los puntos tocados por estos vectores, en otras palabras la totalidad de los puntos en la red puede ser producida por la acción repetida de los vectores en un punto de red localizado en el origen o alternativamente en cualquier punto en la red.

Sistemas cristalinos: Si dividimos el espacio en 3 series de planos podemos producir celdas de varias formas dependiendo de cómo arreglemos los planos por ejemplo, si los planos son igualmente espaciados y perpendiculares mutuamente la celda unitaria es cúbica. En este caso los vectores abc son iguales y en ángulos rectos uno de otro. Dando valores espaciales a las longitudes axiales y a los ángulos, por lo tanto se pueden producir celdas de varias formas, por lo tanto varios tipos de redes de puntos, ya que estos están localizados en las esquinas de las celdas; de tal manera

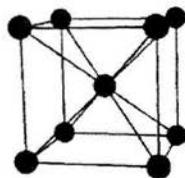
que 7 diferentes tipos de celdas son necesarias para incluir todas las posibles redes, esto corresponde a los 7 sistemas cristalinos dentro de los cuales todos los cristales pueden ser clasificados.

Diferentes redes pueden ser obtenidas simplemente colocando los puntos en las esquinas de las celdas unitarias de los 7 sistemas cristalinos sin embargo, existen otros arreglos de puntos los cuales llenan los requerimientos de una red de puntos, esto es que cada punto tiene vecindades idénticas. El cristalógrafo francés Bravais trabajo en ese problema y demostró que hay 14 posibles redes y no mas; este resultado importante es conmemorado como las redes de Bravais o redes de punto. De lo anterior surgieron diferentes formas de clasificar a las estructuras cristalinas que se pueden presentar en un sólido; en la figura 3.4.2 se observan las clasificaciones de estructuras, tipos y algunos ejemplos de dichos tipos que se pueden encontrar (2).

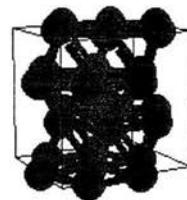
Estructuras



Cúbica simple

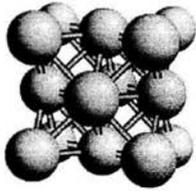


BCC

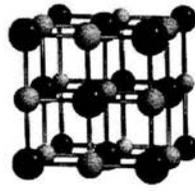


Hexagonal compacta

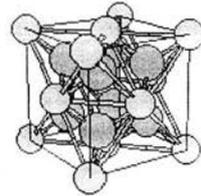
Tipos de estructuras



Tipo A

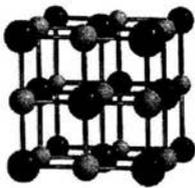


Tipo B

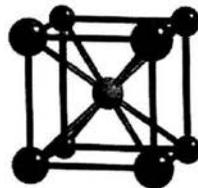


Tipo C

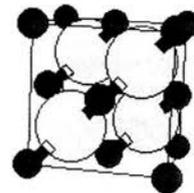
Estructuras tipo B



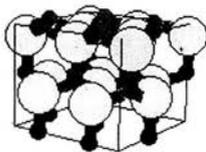
Estructura B1 (NaCl)



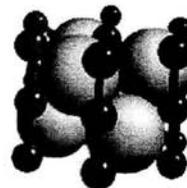
Estructura B2 (CsCl)



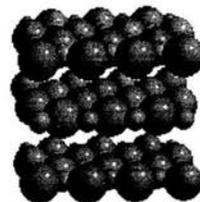
Estructura B3



Estructura B4 (wurtzita)



Estructura B₈₁ (NiAs)



Estructura B_k (BN)

Figura 3.4.2. Clasificación de estructuras, tipos y ejemplos de los tipos de estructuras cristalinas presentes en algunos sólidos.

3.4- Aleaciones Nanoestructuradas

Hace unos años, se propuso realizar investigaciones orientadas al desarrollo de una nueva serie de aleaciones ligeras con propiedades

mecánicas muy superiores a las que presentan las aleaciones comerciales actuales. Se estudiaron aleaciones de base aluminio y de base magnesio con estructuras de un orden micrométrico, las cuales han sido clasificadas en tres grandes grupos (10,11,12):

Existen dos tipos de estas aleaciones, las B1, son las que contienen nanocristales de solución sólida embebidos en una matriz amorfa, y B2, estas están compuestas por nanocuasicristales con solución sólida reticular. Las primeras, con vistas al conformado superplástico y su aplicación a bajas temperaturas y las del tipo B2 que son aleaciones resistentes a elevada temperatura; su estructura se muestra en algunos ejemplos en la figura 3.4.3.

3.5- Intermetalicos

La investigación en materiales intermetálicos ha sido relativamente poco cultivada, a pesar de la importancia de los materiales metálicos en el contexto industrial. Durante estos años se han examinado una gran variedad de materiales intermetálicos para comprender sus estructuras y propiedades con el objeto de mejorar éstas últimas y dedicarlas a aplicaciones específicas del mundo moderno.

Este tipo de investigación es netamente pluridisciplinaria y abierto a enfoques muy variados. Debido a sus enlaces parcialmente

metálicos y parcialmente covalentes, los intermetálicos son materiales intermedios entre los metálicos y los cerámicos.

Ejemplo de materiales intermetálicos son los siguientes:

- Aleaciones basadas en TiAl (por ejemplo para válvulas y turbocompresores en automóviles Mitsubishi), componentes de turbinas a gas aeroespaciales y de producción de energía (General Electric).
- Aleaciones basadas en FeAl o en TiAl como biomateriales resistentes al desgaste previa formación de una capa inerte de óxido en la superficie.
- Aleaciones basadas en MoSi para aplicaciones a muy altas temperaturas (cámaras de combustión, elementos de hornos, etc.)
- Aleaciones basadas en FeAl para aplicaciones para reemplazar aceros inoxidables con níquel, aleaciones de este tipo con resistencia a la corrosión para aplicaciones en la industria alimenticia, para industrias de procesamiento de materiales (equipamiento de hornos, filtros líquido-metal) (10,13,14).

Las combinaciones de los metales, unos con otros se llaman compuestos intermetálicos, generalmente no obedecen las leyes de valencia. Su composición no está ligada con la valencia de los elementos reaccionantes. Por eso, las fórmulas estequiométricas de los compuestos intermetálicos tienen un aspecto bastante raro, por ejemplo: $MgZn_5$, KCd_7 , $NaZn_{12}$, etc. Este mismo par de metales puede formar con frecuencia varios productos intermetálicos, por

ejemplo, el sodio con el estaño dan nueve de esas formaciones extrañas.

Como la regla, los metales pueden interactuar entre ellos en estado líquido. Pero no siempre los metales, que se mezclan al fundirse, forman compuestos químicos. A veces un metal simplemente se disuelve en el otro, formándose una mezcla homogénea de composición indefinida que no se puede expresar con una fórmula química precisa. Tal mezcla se denomina solución sólida (10).

3.6- Intermetálico NiAl

El interés de este intermetálico (50% atómico de Níquel y 50% atómico de aluminio, figura 3.1) para aplicaciones estructurales a alta temperatura se debe a que posee una estructura ordenada tipo B2, una temperatura de fusión de 1638°C, baja densidad (5.90 gr/cm³), alto esfuerzo de fluencia de 0.2% en tensión-compresión (192 y 265 MPa), y una elevada solubilidad para un tercer elemento lo que le produce un reforzamiento adicional y una elevada resistencia a la oxidación. Este intermetálico es el principal constituyente de los recubrimientos resistentes a la oxidación a altas temperaturas. Su principal inconveniente es su escasa ductilidad a temperatura ambiente, causa por lo que sus aplicaciones son "limitadas". La fragilidad de esta aleación no está

relacionada con la "debilidad" de las fronteras de grano sino con el escaso número de sistemas de deslizamiento ya que posee únicamente tres $\{110\}$ en las direcciones $\langle 100 \rangle$. Existen diferentes estudios que muestran que la ductilidad crece a medida que disminuye el tamaño de grano por debajo de $20 \mu\text{m}$. Cuando el material se procesa por técnicas de solidificación rápida se produce un aumento importante del alargamiento como consecuencia de la disminución de tamaño de grano y del grado de ordenamiento. La transición dúctil-frágil tiene lugar en el intervalo $300\text{-}600^\circ\text{C}$ y la temperatura depende de la estequiometría y del tamaño de grano. La resistencia y ductilidad de este intermetálico no es aún competitiva con las de las superaleaciones de alta resistencia. Sin embargo, el sistema NiAlTi se ha demostrado ser una aleación muy importante para la fabricación de álabes de turbinas, y en concreto la utilización de la aleación bifásica NiAl-Ni₂AlTi. Esta utilidad se debe a que las dos fases ordenadas con estructura bcc están en epitaxia y el parámetro de red del NiAl es la mitad de la segunda fase, las dos fases son bastante compatibles, además la presencia de intercaras semicoherentes entre estas dos fases.

Al utilizar esta aleación en la fabricación de alabes de turbinas en sustitución de las aleaciones actuales son, la menor densidad de esta aleación proporciona un ahorro de peso considerable y menores tensiones en el disco de la turbina (12).

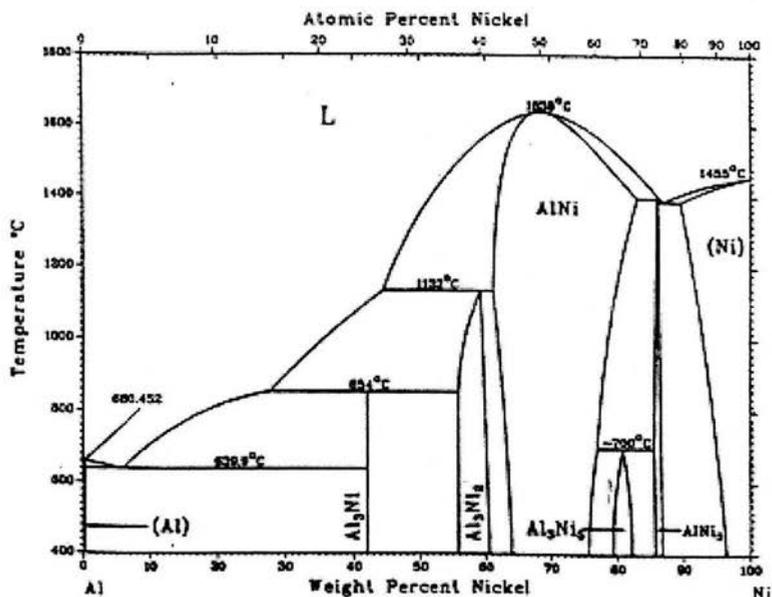


Figura 3.6.1: Diagrama de fases del sistema Ni-Al

3.7- Difracción de Rayos- X

Cuando un frente de onda de rayos X golpea un átomo, los electrones en ese átomo interactúan con los rayos X e inmediatamente se emite la radiación X, normalmente sin cambio en la longitud de onda, y la radiación X es emitida por el átomo como un frente de onda esférico (Fig. 3.7.1).

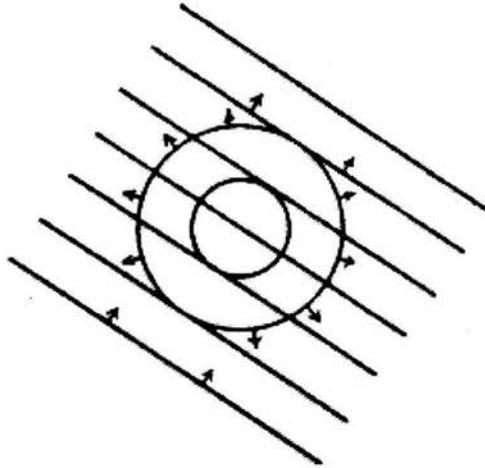


Figura 3.7.1

Si se observara la radiación dispersada en el plano del haz incidente y este recorre todos los ángulos posibles, el requerimiento para ver un haz de intensidad aumentada es la diferencia en la longitud de las trayectorias entre los frentes de onda incidente que avanzan y el frente de onda difractada que avanza debe ser un número entero de longitudes de onda.

La dirección de dispersión entonces constituye la superficie de una serie de conos (ver Fig. 3.7.2). El mayor ángulo de cono corresponde a una diferencia de una longitud de onda entre la radiación incidente y la difractada. El ángulo de desviación se incrementa y el ángulo del cono disminuye conforme el entero se vuelve 1, 2, 3 y números mayores. Entonces para que

$$\text{Coseno } \phi \text{ sea } = 1 \text{ y } \alpha = n * \lambda$$

esta condición da el máximo número de conos que se observarán

desde una línea de átomos espaciados a una distancia d para una radiación de longitud de onda λ . Si se considera una segunda línea de átomos a cierto ángulo de la primera haciendo una red bidimensional, la segunda línea de átomos se considerará independiente de la primera línea y es obvio que la segunda línea de átomos al ser irradiada por los rayos X generará una serie de conos también obedeciendo los mismos criterios antes planteados. Entonces, la red bidimensional se comportará como si fuera simplemente dos líneas de átomos y produce dos familias de conos que se cruzan.

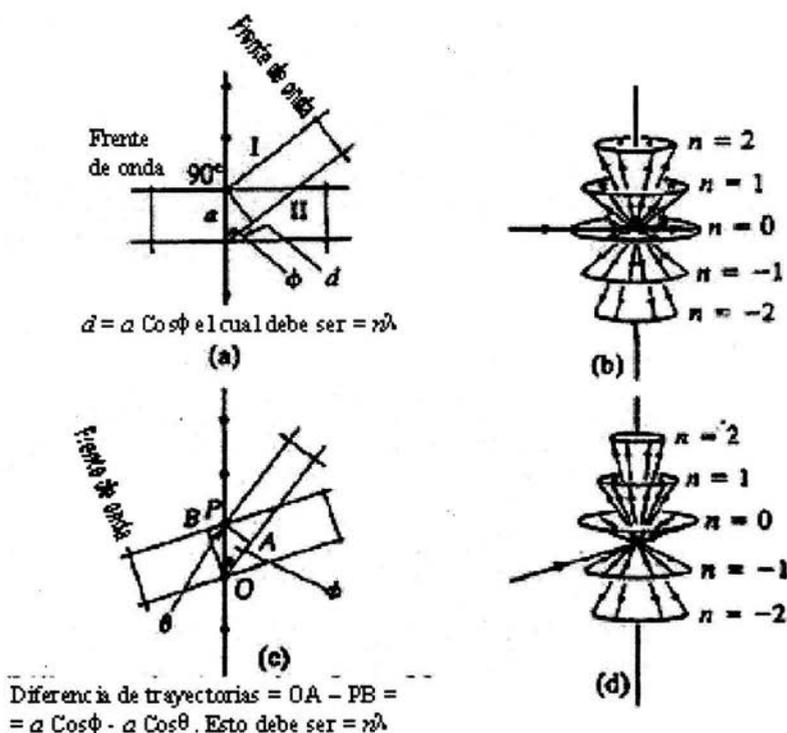


Figura 3.7.2

En tres dimensiones es muy difícil dibujar lo que sucede. En 1913 Bragg vio que las condiciones para la interferencia constructiva de los rayos X eran equivalentes a aquellas para un plano simple reflejando radiación de rayos X con la condición de que el plano pudiera ser descrito por una tripleta de los llamados índices de Miller. Podemos tomar cualquier plano en 3D (hkl) en nuestro cristal y considerar ahora no los espaciamentos entre los átomos o puntos de la red, sino los espaciamentos entre los planos.

3.7.1- Ley de Bragg

En la figura 3.7.1 La radiación X incidente golpea el plano (hkl) a un ángulo θ dado. El espaciamiento entre estos planos es d . Si se supone que los rayos X se reflejan exactamente en la misma forma que la luz será reflejada desde un espejo de tal forma que los haces reflejados dejan el plano a un ángulo θ .

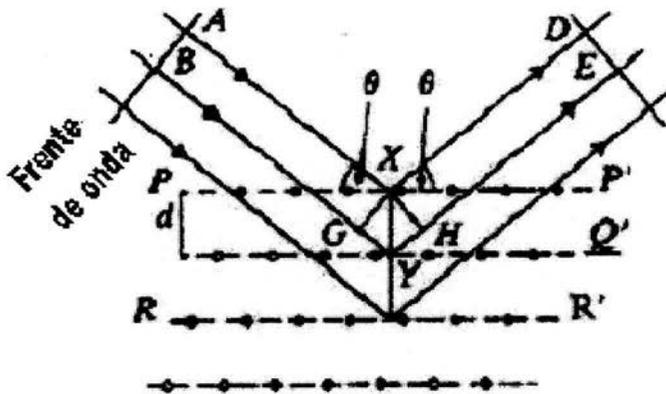


Figura 3.7.1 muestra la condición de "reflexión" por una red cristalina. La diferencia de trayectorias es igual a $GY + YH = 2*d * \text{sen } \theta$, el cual deber ser $= n\lambda$.

La diferencia de trayectorias entre los haces que llegan y salen debe ser un número entero de longitudes de onda. Ahora es muy fácil demostrar que la diferencia de trayectorias es:

$$2*d*\text{sen}\theta, \quad [3]$$

y el resultado final es:

$$n\lambda = 2*d*\text{sen}\theta, \quad [4]$$

Esto se conoce como la ley de Bragg y es importante en la cristalografía de rayos X. El máximo valor que puede tener $\text{sen } \theta$ es 1. Para $\text{sen}\theta = 1$, $\theta = 90^\circ$ y los rayos X inciden en forma perpendicular la cara del cristal y son reflejados hacia atrás a lo largo de la trayectoria incidente. En este caso,

$$n\lambda = 2*d \quad [5]$$

el espaciamiento mínimo d que puede observarse con los rayos X en cualquier cristal será igual a un medio de la longitud de onda de los rayos X incidentes. Lo que es interesante en este punto es que Bragg incluyó el valor numérico n (el entero) debido a que él seleccionó los planos cuyos índices de Miller (hkl) fueran números primos. En otras palabras, los planos de Bragg serían designados como (111) pero nunca (222) o (333). Esto siguiendo las convenciones normales usadas en geología. Para un cristalógrafo de monocristales de rayos X el valor numérico de n se dice que es normalmente igual a 1 y entonces simplemente usaríamos la ecuación

$$2*d*\text{sen}\theta = \lambda \quad [6]$$

pero d en la ecuación sería para un plano cuyos índices de Miller pueden ser ya sea números primos o no primos. Nótese algo más acerca de la ecuación de Bragg. Theta es una variable, en otras palabras es el ángulo que se puede elegir simplemente rotando el cristal en relación al haz de rayos X. La longitud de onda tiene un valor fijo y d es obviamente un valor fijo determinado por el tamaño de la celda unitaria y por los índices de Miller. Si escribimos la ecuación como:

$$2*\text{sen}\theta = \lambda / d \quad [7]$$

y se fija λ en nuestro experimento, vemos que el valor observado experimentalmente de $\text{sen}\theta$ es una medida directa no de el espaciamiento d sino del recíproco del espaciamiento de los planos d . Hay que ver que de una manera u otra, se observan en líneas

perpendiculares a estos planos debido a que este espaciamiento d es la distancia perpendicular entre planos del cristal.

En esta etapa cualquier conjunto de planos en un cristal causará una reflexión del haz de rayos X si el conjunto de planos es colocado en el ángulo correcto con respecto al haz incidente de rayos X. La intensidad del haz reflejado es proporcional al producto de las intensidades del haz incidente y de la concentración o densidad de electrones en el plano que está reflejando el haz. Entonces: Es la concentración de *electrones*, no de los átomos, debido a que son los electrones que rodean a los átomos los que causan la dispersión de los rayos X. Debe ser obvio que se conoce el tamaño de la celda unitaria y si se sabe exactamente donde se encuentran todos los átomos en la celda unitaria y si se conoce el número atómico de cada uno de esos átomos (en otras palabras, si conocemos cuantos electrones están asociados con cada átomo en la celda), se debe ser capaz de calcular para cada plano seleccionado con índices de Miller (hkl) cual será la concentración de electrones en ese plano. En otras palabras, si se conoce la estructura de la celda unitaria, se debe ser capaz de calcular la intensidad con la cual cualquier plano seleccionado en esa celda unitaria dispersará los rayos X. De hecho, esto es muy fácil de efectuar y el nombre dado a tal valor calculado es Factor de Estructura.

Los compuestos cuyas fórmulas son diferentes, o cuyas celdas unitarias son diferentes, deben tener una colección diferente de

espaciamientos posibles d y de intensidades diferentes de reflexión. La combinación de diferentes espaciamientos d y de diferentes intensidades es característica de cualquier material cristalino y podemos usar el patrón observado de espaciamientos e intensidades de las reflexiones como una forma de identificar un compuesto desconocido en una fase cristalina específica. Será tan característico de una estructura cristalina específica como la huella digital de una persona (6,9,11,15).

3.7.2- Ecuación de Scherrer

El incremento en el ancho de la curva de difracción como se ve en la figura 3.7.2, se debe a que disminuye el tamaño de los cristales (16), este ancho, es usualmente, medido en radianes, ó a una intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima. Como una medida "burda" de B , podemos tomar la mitad de la diferencia entre los dos extremos de los ángulos a la cual la intensidad es cero, o dicho de otra forma:

$$B = \frac{1}{2} * (2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad [8]$$

La forma para las ecuaciones para estos dos ángulos son:

$$2t \text{ sen } \theta_1 = (m + 1)\lambda, \quad [9]$$

$$2t \text{ sen } \theta_2 = (m + 1)\lambda, \quad [10]$$

y por sustracción se encuentra que:

$$t(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda \quad [11]$$

$$2t \cos (\theta_1 + \theta_2 / 2) \text{ sen } (\theta_1 - \theta_2 / 2) = \lambda \quad [12]$$

Pero si θ_1 y θ_2 son casi del mismo valor que θ_B para que se cumpla

$$\theta_1 + \theta_2 = 2 \theta_B \quad (\text{aprox.}) \quad [13]$$

y

$$\text{sen} (\theta_1 - \theta_2 / 2) = (\theta_1 - \theta_2 / 2) \quad (\text{aprox.}) \quad [14]$$

por lo tanto

$$2t (\theta_1 - \theta_2 / 2) \cos \theta_B = \lambda \quad [15]$$

$$t = \lambda / B \cos \theta_B \quad [16]$$

Y para una mejor aproximación a los problemas reales se incluye una constante:

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta_B \quad [17]$$

en donde t es el tamaño aparente del grano, B es el ancho del pico a la mitad del punto máximo (full width at half maximum, FWHM), K es una constante que depende de B , t y de la forma de la partícula con valor de 0.9, λ es la longitud de onda, y por ultimo θ es el ángulo de incidencia del haz difractado.

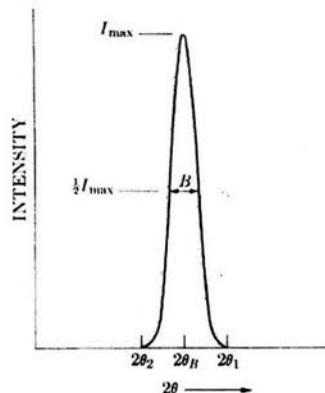


Figura 3.7.2. muestra el ancho de la curva de difracción producto de la disminución en el tamaño de los cristales.

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Scherrer. Esta ecuación es usada para estimar el tamaño de las partículas de cristales muy pequeños, a partir de la medición del ancho de su curva de difracción.

3.8- Microscopio Electrónico

Los microscopios electrónicos ya sean SEM o TEM cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que al chocar contra la probeta, crean la imagen aumentada. Utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte importante del microscopio electrónico ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio. Además de contar con un sistema que registra y muestra la imagen que producen los electrones.

Ahora, el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la probeta. Para utilizar un TEM debe cortarse la

muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. En el caso de tener una muestra en polvo, esta es colocada en una solución de alcohol (por ejemplo) pero sólo se toman las pequeñas partículas que "flotan" en la superficie y una vez secas se colocan en el porta muestras. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada.

Un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy

útil porque, al contrario que los TEM, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto. El microanalizador de sonda de electrones, con el que cuentan estos microscopios analizan por espectro de rayos X de alta energía producida por el objeto al ser bombardeado con electrones. Dado que la identidad de los diferentes átomos y moléculas de un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como hace un microscopio electrónico, sino que suministra también información sobre la composición química del material (17).

CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1- Materiales y Equipo

Para esta experimentación se utilizó un molino/mezclador Spex 8000D con cilindro rotatorio inclinado con un volumen de 64 cm^3 y 12 bolas de acero grado herramienta con un peso aproximado por cada bola de 3.37g y un radio de cada bola de 0.5 cm, polvos metálicos cuyos tamaños de partícula son para el níquel de entre 45-150 μm y para el aluminio de entre 45-75 μm , con pureza para el níquel y el aluminio de 99.9% y etanol como agente de control en las moliendas.

4.2- Condición de molienda

Se prepararon muestras a partir de los polvos metálicos, considerando el volumen del contenedor, ya que si se excede la cantidad de polvo, la eficiencia de la molienda comienza a reducirse, sin llegar a obtener la aleación, esto es una relación de peso de bolas/polvo de 14:1, siendo un peso de polvo metálico de níquel y aluminio de 1.893g (69% en peso) y 0.870g (31% en peso) respectivamente teniendo un peso total de polvo de 2.763g, mantenidos en atmósfera al vacío antes y después de la molienda,

para evitar una oxidación. Se agregó 4.5% en peso de etanol como agente de control, esto para evitar que los polvos se soldaran al recipiente durante el proceso de aleado mecánico.

4.3- Tiempos de molienda

Se sabe que la reacción entre los polvos elementales de aluminio y níquel (sin ninguna señal de oxidación) es espontánea al ser introducidos en un molino de alta energía (11,18,19), lo que hace un difícil llegar a determinar el momento (tiempo) exacto al cual se lleva a cabo la formación del intermetálico de estudio. La determinación del tiempo exacto llega a ser posible gracias a diferentes factores que intervienen en la formación de dicha aleación; por ejemplo las propiedades exotérmicas que presentan dichos polvos (18), la reactividad que presentan debido al grado de pureza, a la energía mecánica y térmica suministrada por el sistema y a la rapidez de difusión del níquel en el aluminio, entre otros mecanismos causantes de la formación de la aleación (10).

Por lo antes mencionado, se decidió hacer moliendas a partir de tiempos cortos y posteriormente ir incrementándolo (tabla 4.3), ya que con el análisis por difracción y la posterior caracterización, se puede conocer si es necesario incrementar el tiempo o hacer moliendas intermedias de los tiempos primeramente planteados.

La secuencia que se hizo para llevar a cabo las moliendas a los distintos tiempos, es la que se indica en la tabla 4.3:

Molienda	Tiempo (min)
1	15
2	30
3	35
4	40
5	45
6	60
7	120
8	180
9	240
10	300
11	360

Tabla 4.3: En la tabla se muestran las moliendas con sus respectivos tiempos.

4.4- Difracción de rayos x

Después del proceso de aleado mecánico de los polvos elementales de Ni y Al, se extrajeron muestras de 2 gramos de cada molienda, a las que se les realizó análisis por difracción de rayos X con el objeto de evaluar el efecto del tiempo de molienda para la obtención del intermetálico NiAl (110).

El análisis se realizó en el Instituto en Investigaciones de Materiales, en un equipo Siemens D-5000, con una fuente de radiación de CuK_α y monocromador de grafito. Se les hizo un

"barrido" a las muestras en un rango de 2-120 grados (2θ) con una longitud de paso de 0.02 grados, un tiempo de control de 0.6 segundos, una longitud de onda de 1.5406 Å y a temperatura ambiente, obteniendo un patrón de difracción (difractograma) por cada muestra.

4.5- Determinación de la distancia interplanar

Para conocer cada una de la "fases" que se presentan en las muestras después de ser sometidas a molienda, se aplicó la ley de Bragg [7], para calcular la distancia interplanar de los cristales formados, identificar y caracterizar la aleación formada con la molienda utilizando los difractogramas.

4.6- Cálculo del tamaño de grano

Una de las propiedades que se obtienen al utilizar el método de aleado mecánico para la obtención de una aleación, es la capacidad de obtener materiales con un tamaño de grano nanométrico, lo cual como en el capítulo 1 se mencionó, brinda excelentes propiedades mecánicas al material. Por medio de la ecuación de Scherrer [17], se calculó el tamaño de grano a las muestras después de haber cumplido su tiempo de molienda, y además de conocer cuanto

puede llegar a disminuir el tamaño de grano con los tiempos planteados, utilizando el molino Spex 8000D.

4.7- Microscopia Electrónica

La técnica de microscopia electrónica (MEB y MET) se utilizó como un método alternativo para la comprobación de la existencia del intermetálico de estudio, el tamaño de los cristales y la forma que presentaban los polvos al salir de cada molienda.

El primero de los análisis de apoyo que se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, fue el del microscopio electrónico de barrido, el cual se llevó a cabo, usando un equipo marca JEOL modelo JSM-6300, equipado con espectrometría de estado sólido de rayos-X (ERX), marca Noran Instruments y software Voyager II. Para evaluar la exactitud de los resultados obtenidos por DRX de los polvos molidos de composición inicial $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$, serán analizados por EDS, así mismo se analizará la forma de los polvos después de la molienda.

El segundo de los análisis que se realizó fue con el microscopio electrónico de transmisión, para obtener imágenes de campo oscuro y conocer el tamaño de grano.

La muestra por ser un polvo, se vació en etanol, recolectando solo las partículas que quedan en la superficie debida a la tensión superficial.

El microscopio empleado fue un Jeol 120 trabajando a 120 Kv y utilizando filamento de tungsteno. Obteniendo patrones de difracción electrón de área selecta del material, para determinar las fases presentes en la mezcla.

CAPITULO 5. RESULTADOS

En la figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X, donde las gráficas fueron editadas para poder observar esquemáticamente la transformación de la aleación de interés conforme se incrementa el tiempo de aleado.

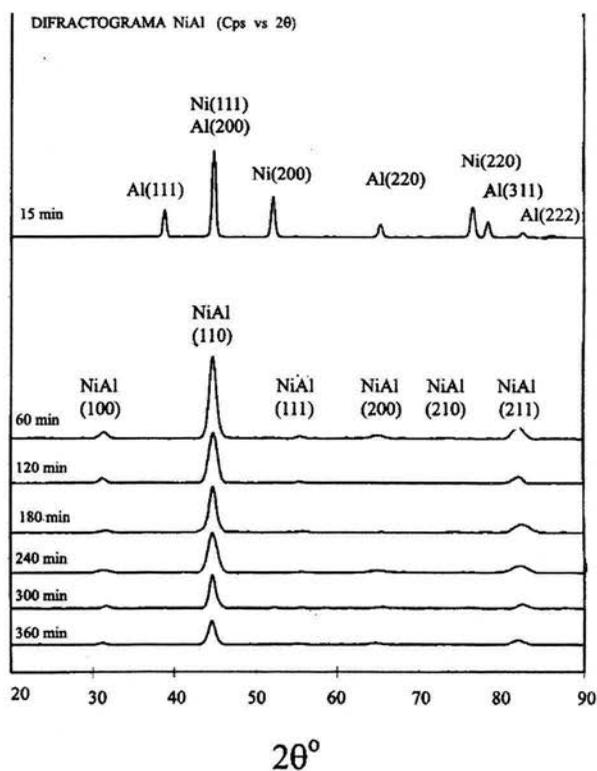


Figura 5.1: En la grafica (de arriba hacia abajo), los difractogramas de 15,60,120,180,240,300 y 360 minutos de aleado mecánico, en donde se muestran las especies que son obtenidas.

Al realizar cada una de las moliendas como se estableció, se determina que a partir de los 60 minutos de aleado mecánico se obtiene el intermetálico NiAl fase B2. Tomando como base valores de las distancias entre los planos "indexados" de este intermetálico (apéndice), y calculando previamente la distancia entre planos de la aleación que se obtenía después de las moliendas, se logra identificar los picos obtenidos en los difractogramas, los cuales son del intermetálico NiAl, validando de esta forma los resultados obtenidos por DRX, donde el tiempo de 60 minutos es necesario para obtener la aleación de interés.

Por medio de los difractogramas, en la tabla 5.1 se plantea la transformación de los polvos elementales de níquel y aluminio terminando con la formación de la fase del intermetálico de estudio. Cabe señalar que la secuencia de transformación de los polvos metálicos, sólo es seguida ó considerada desde 30 hasta los 60 minutos, debido a que se supone que las transformaciones fundamentales que se llevan a cabo para formar este intermetálico, son durante un intervalo de tiempo "corto" (recordando que se está trabajando con un molino de alta energía). Como se puede apreciar en dicha tabla, la afirmación antes mencionada es cierta.

Después de los 60 minutos de aleado, las transformaciones son mínimas reduciéndose a solo cambios en el tamaño de los granos y a la transformación a NiAl de los polvos de Al y Ni residuales.

Distancia interplanar (d) y/o picos DRX	30 minutos	35 minutos	40 minutos	45 minutos	60 minutos
2.864	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl
2.332	Al	Al	Al	Al	Al
2.031	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl
1.759	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
1.658	---	---	NiAl	NiAl	NiAl
1.429	Al	Al	Al	NiAl	NiAl
1.286	---	---	---	NiAl	NiAl
1.245	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
1.221	Al	Al	---	---	---
1.175	Al	Al	NiAl	NiAl	NiAl
1.171	---	---	---	---	NiAl
1.061	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
1.017	Ni	Ni	NiAl	NiAl	NiAl
0.908	---	---	Al	Al	Al

Tabla 5.1 mostrando la transformación que sufren los polvos metálicos con el incremento del tiempo de aleado.

En un difractograma, se grafican las Cps (cuentas por segundo) vs el ángulo 2θ , donde los picos ubicados en dichos ángulos, se revisaron en cada análisis de difracción. Utilizando estos ángulos propios de cada pico, se calculo la distancia interplanar, que es de la especie que se va presentando a cada molienda. Estas especies son las mostradas en la tabla 5.1, observando como es la conversión de los polvos iniciales a intermetálico conforme el tiempo de molienda se incrementa.

Para el calculo de la distancia interplanar se tomaron los valores conocidos de los ángulos con los que se difracta el haz (2θ) y la longitud de onda para sustituirlos en la ecuación [7]:

$$d = \lambda / 2 * \text{sen} (\theta),$$

obteniendo los siguientes valores de **d** (distancia interplanar), representados en la tabla 5.2:

Angulo (θ)	Longitud de onda (λ)	Distancia interplanar (d)
19.29	1.54060	2.33178
22.32	1.54060	2.02828
25.99	1.54060	1.75781
32.60	1.54060	1.42973
38.23	1.54060	1.24479
39.23	1.54060	1.21799
46.55	1.54060	1.06105
49.27	1.54060	1.01650

Tabla 5.2, donde se muestran los ángulos con sus respectivas distancias interplanares de la muestra con 15 minutos de aleado.

De esta forma con las distancias se logro caracterizar en las cartas del apéndice a las especies presentes después de cada molienda.

Por otra parte se observa en los difractogramas que existe un ensanchamiento de los picos (también llamado **B** o anchos totales a la mitad de la intensidad máxima, y por sus siglas en ingles, FWHM) al aumentar el tiempo de aleado. Este ensanchamiento se debe al reducción en el tamaño del grano, causada por la constante deformación y endurecimiento, de los polvos aglomerados que se sueldan y "desintegran" a la vez en finas partículas, cientos de veces en los cristales, resultando en un tamaño nanocristalino (18,20,21).

La afirmación respecto al tamaño nanocristalino y a las deformaciones sufridas por los polvos debido a la molienda, fue sostenida por los análisis hechos con microscopía electrónica. La figura 5.1 realizada con el MEB muestra la condición de los granos de polvo al salir del molino, que demuestra el proceso de aglomerado y soldadura-fractura.



Figura 5.1 muestra partículas con 60 minutos de aleado mecánico con aglomerados de partículas debido al mecanismo de soldadura-fractura y las deformaciones.

El análisis de apoyo con el MET (microscopio electrónico de transmisión), consiste en imágenes de campo oscuro como la mostrada en la figura 5.2, donde se observa que cada partícula (representada en un color mas claro), es un cristal de intermetálico, ya que en las imágenes de campo oscuro, las formas mas claras indican la presencia de un arreglo cristalino (bcc, para este intermetálico), además muestra el grado de densidad que se ha alcanzado con 60 minutos de aleado. Por lo tanto, a este tiempo el intermetálico obtenido, tendrá una composición del 100 % de la fase NiAl, debido al grado de densidad que presentan las partículas. Esta afirmación es comprobada al aplicar la ley de Bragg y conocer que las distancias entre los planos dadas por la muestra correspondiente a la imagen, son característicos del intermetálico de interés.

Los polvos están compuestos de una gran cantidad de nanocristales de tamaño menor a 50nm aproximadamente y que llegan a ser tan pequeños como 5 nm como lo muestra la figura 5.2.

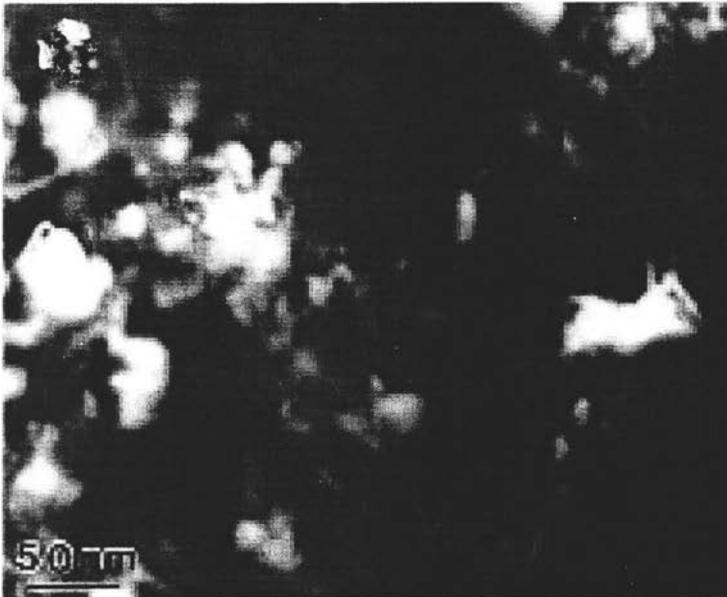


Figura 5.2: Imagen de campo oscuro, obtenidas mediante el MET, a partir de las partículas de polvo NiAl aleadas durante 60 minutos.

En la figura 5.3 se muestra el patrón de difracción electrón obtenida por el MET de una muestra 60 minutos de aleado. Este patrón confirma la existencia del intermetálico NiAl (110) a los 60 minutos de aleado. El resultado se obtiene midiendo la distancia del haz emitido con mayor intensidad hacia los demás puntos, lo cual nos da la distancia entre los planos y conociendo el valor del ángulo, son comparados con patrones indexados, donde a partir de los valores que se obtienen de las distancias, se conocen los planos y por lo tanto el material que se tiene.

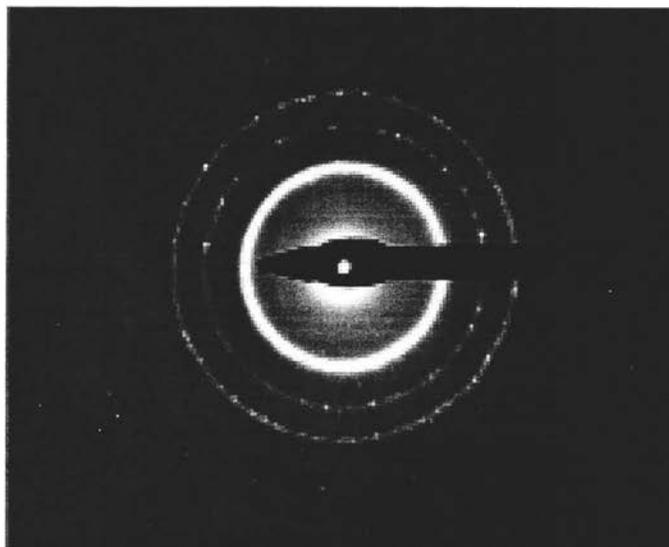


Figura 5.3. En la figura se observa el patrón de difracción de área selecta del polvo mostrado en la figura 5.1, que confirma la presencia del intermetálico NiAl.

CAPITULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1- Difracción de rayos x

Los resultados obtenidos por la difracción de rayos X, por el método de polvos, son reflejados en un difractograma, en el cual se muestran las reflexiones de los planos característicos de la aleación de interés, mostrados en la grafica como picos, mismos que están graficados en Cps (cuentas por segundo) ó intensidad vs el ángulo 2θ , donde dicho ángulo es con el que se difractan los rayos a partir de los planos de los cuales es emitido. Precisamente cada plano difracta los rayos en un determinado ángulo, por lo que se tendrán diferentes ángulos para una misma muestra de polvo. Al tener una serie de planos se puede caracterizar una muestra de polvo al identificar cada reflexión, dicho de otra forma, identificar cada pico en un difractograma.

En la figura 6.1 se observan los planos característicos de la red cristalina del intermetálico NiAl en fase B2 ó índices (110); Estos planos (111, 100, 110) darán una reflexión en el difractograma, representado en forma de picos. Identificando estos planos en la muestra se caracteriza dicha muestra como intermetálico.

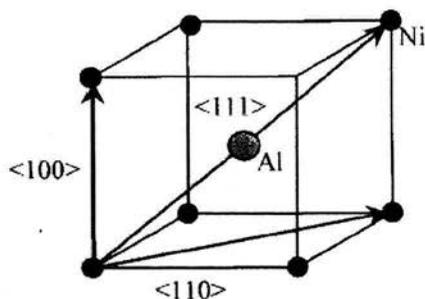
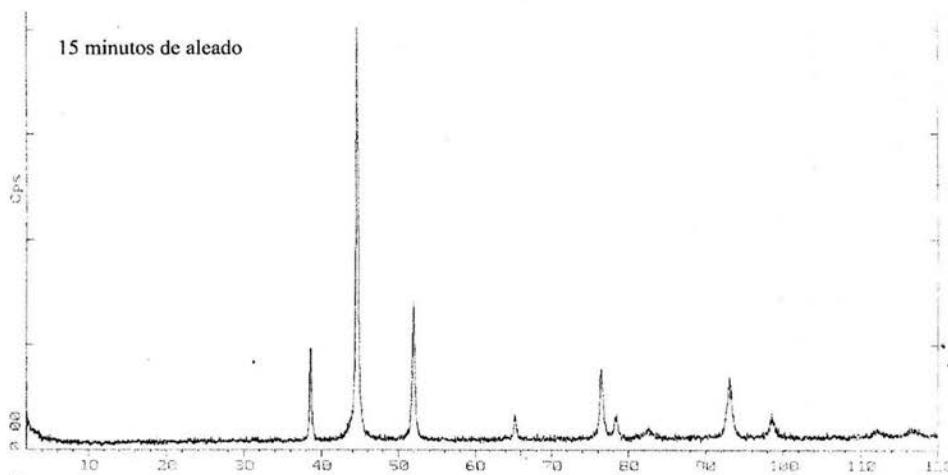


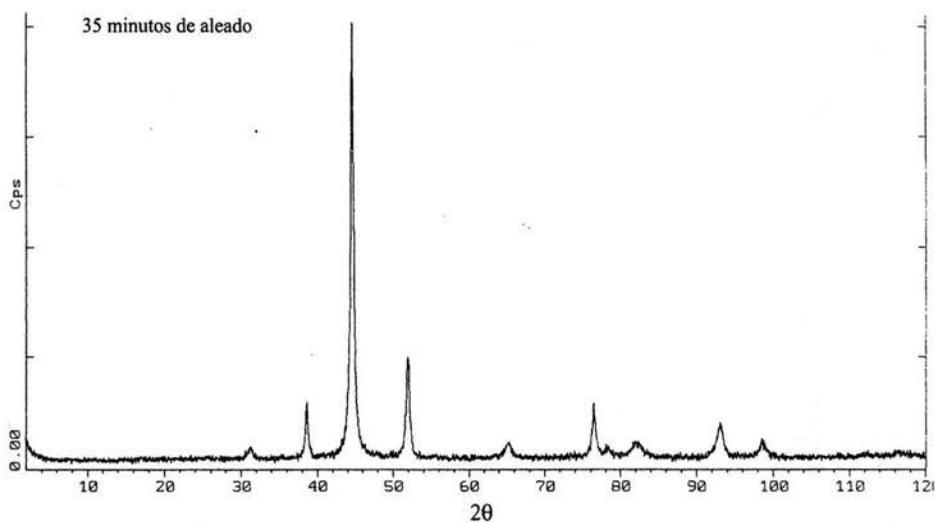
Figura 6.1 Estructura cristalina característica del intermetálico NiAl.

Para analizar parte de los resultados obtenidos por difracción, se decidió comparar solo las graficas (difractogramas) de los tiempos de molienda de 15, 35 y 45 minutos representadas con las figuras 6.1.1, 6.1.2 y 6.1.3, con el fin de hacer mas evidente la transformación de los polvos iniciales de níquel y aluminio a polvo de intermetálico, donde al compararlas es notorio observar que al aumentar el tiempo de molienda existen cambios en los graficas, por ejemplo: en los picos (reflexiones) ubicados en los ángulos $2\theta = 38$ y $2\theta = 52$, se van reduciendo considerablemente de tamaño, en cambio la reflexión ubicada en el ángulo $2\theta = 82$, va incrementando su tamaño.

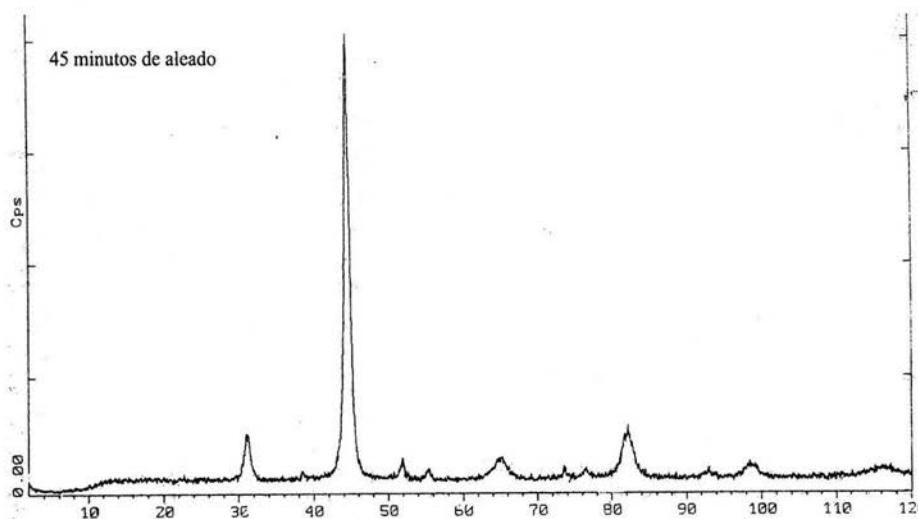
Por lo tanto es necesario conocer que especies (refiriéndose al intermetálico o polvos elementales), se encuentran después de cada molienda y determinar partir de tiempo se obtiene el intermetálico de NiAl.



Grafica 6.1.1 Patrón de difracción de una muestra de polvos de níquel y aluminio aleados mecánicamente durante 15 minutos

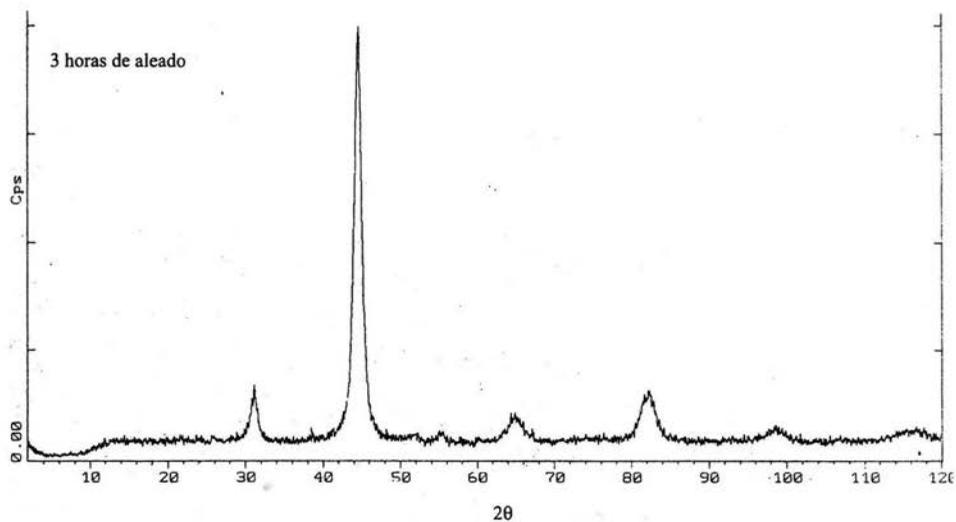
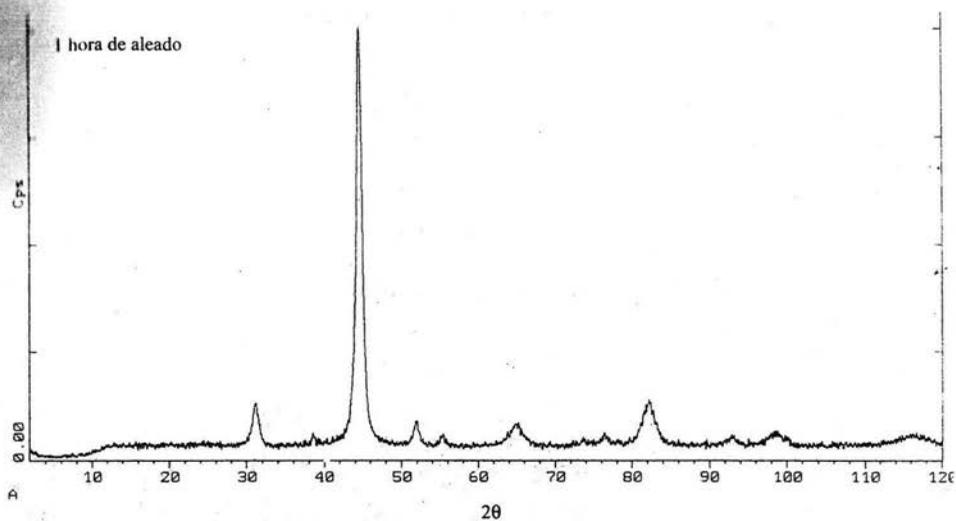


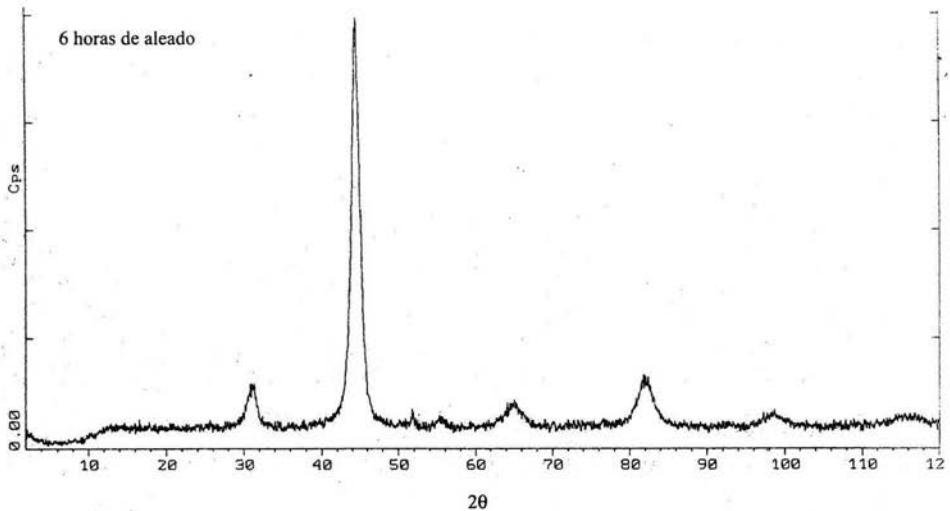
Grafica 6.1.2: Obtenida de una muestras de polvo de 35 minutos de molienda.



Grafica 6.1.3: Difractograma obtenido de analizar por difracción rayos X una muestra de polvo con 45 minutos de aleado.

Para los difractogramas con tiempos de molienda de 2,3,4,5 y 6 horas, se les puso principal atención a los picos que ya están definidos, en los que se observan cambios como la disminución en el caso de unos y el ensanchamiento de picos que persisten conforme el tiempo de molienda se incrementa. El ensanchamiento en las reflexiones, es indicativo de que hay una reducción en el tamaño de grano (24), manteniéndose la especie NiAl con arreglos (111), (110), (220), etc. Dichos cambios fueron revisados solo en los difractogramas de 1, 3 y 6 horas, para observar como el cambio es evidente y que a continuación es presentado en las graficas 6.1.4.





Graficas 6.1.4: En estas graficas se muestran la reducci3n de algunos picos con el aumento del tiempo de aleado (1,3, y 6 horas) y el ensanchamiento de algunos otros, como por ejemplo el NiAl (110), ubicado en el 1ngulo $2\theta = 44.5$.

Si comparamos el difractograma de 1 hora de aleado con los de 3 y 6 horas, se puede apreciar que los picos ubicados en 1ngulo $2\theta = 74, 93, 39$ y 52 (este ultimo llegando al m3nimo) se reducen hasta desaparecer. Por el contrario un pico muy peque1o ubicado en el 1ngulo $2\theta = 70$ es una nueva reflexi3n que de acuerdo a su distancia interplanar corresponder3a al NiAl con 3ndices (201), el cual se presenta al llegar a un tiempo de molienda de 6 horas. El ensanchamiento es evidente en el pico ubicado en $2\theta = 44$ debido al incremento del tiempo de molienda (20,26).

Las influencias mas importantes que se tienen cuando se aumenta el tiempo de aleado mecánico, es la reducción del tamaño del cristal y la conversión de los polvos elementales restantes.

6.2- Determinación de la Distancia Interplanar

Para conocer las especies presentes después de cada tiempo de molienda (tabla 4.3), es necesario calcular la distancia interplanar en los cristales, con datos obtenidos de los rayos X, por medio de la ley de Bragg [7].

Para el difractograma obtenido de la muestra de 15 minutos de aleado, es necesario conocer los índices de los planos difractados que se presentan después de este tiempo. Por tal motivo por medio de la ley de Bragg (6,22) se determino cuales son las fases que aún se tienen a este tiempo. Esto es posible porque se tienen datos como el ángulo de Bragg y la longitud de onda, con los que se puede conocer las distancias interplanares características en dichos cristales y buscando estos valores en los que se encuentran ya indexados se identifica cada fase presente en la mezcla. Por ejemplo, con el calculo de las distancias se conoce si los picos que se observan en la grafica 6.1 son del intermetálico de interés o cualquiera de las formas polimórficas que se pueden presentar en la aleación.

Con los valores obtenidos del cálculo de las distancias interplanares (tabla 5.2), es muy probable que las fases que están presentes en la muestra con 15 minutos de molienda son las mostradas en la tabla 6.2.2:

Distancia interplanar (d) Å	Fases presentes con sus índices de Miller
2.3318	Al(111)
2.0283	Al(200), Ni(111), NiAl(110), Ni ₂ Al ₃ (110)
1.7578	Ni(200), NiAl ₃ (321), Ni ₂ Al ₃ (200)
1.4297	Al(220), NiAl(200), Ni ₂ Al ₃ (202)
1.2448	Ni(220), Al ₂ O ₃ (107)
1.2180	Ni ₂ Al ₃ (004), Al(311), Al ₂ O ₃ (133),
1.0610	Ni(311), Al ₂ O ₃ (404)
1.0165	NiAl(220), Al(400), Ni(400), Ni

Tabla 6.2.2: Posibles fases presentes en la muestra con 15 minutos de molienda, de acuerdo a su distancia interplanar.

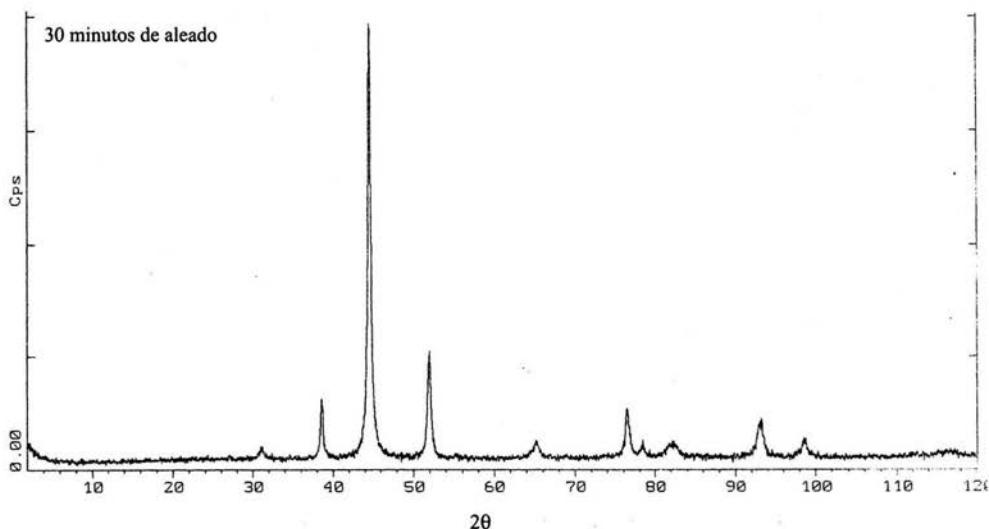
En esta tabla se representan todas las especies encontradas en tablas (apéndice) donde el valor de d es muy cercano al obtenido por la ley de Bragg, aunque por la relación estequiométrica (50% atómico) a la cual están los polvos de níquel-aluminio y por la reflexión que se obteniendo de la muestra, las especies como Ni₂Al₃ y NiAl₃ no son posibles de obtener (16). Aún no estando claramente definida la presencia del intermetálico de interés, hace necesario repetir el mismo análisis a la siguiente molienda (correspondiente a la de 30 minutos) para observar la evolución de la aleación con el incremento del tiempo.

Para la primera molienda, se observa como se comporta la aleación cuando es sometida a un aleado mecánico de 15 minutos, por mencionar el polimorfismo presente, como se había descrito con anterioridad (23).

Aunque se sabe que la reacción de los polvos es espontánea (24), se descarta la presencia de especies como NiAl, Ni₂Al₃ y NiAl₃ a un tiempo de molienda tan corto, aunque sus distancias interplanares sean parecidas a los polvos elementales de Ni y Al, solo puede existir una sola especie por cada pico en el difractograma es decir por cada reflexión, por lo que se debe asumir que si existen mas de una especies para una misma *d* entonces esos dos materiales tienen la misma red cristalina, tamaño de átomos, distancia entre planos y el mismo coeficiente de absorción de rayos-x (22), lo cual no puede ser. Esto fue confirmado al comparar las distancias interplanares con las patrones indexados de dicha aleación en el que se obtuvieron las posibles fases presentes (tabla 6.2.2), así mismo la formación de la fase oxidada de aluminio (Al₂O₃), de la cual se estima que se encuentre en una mínima cantidad debido a la reactividad del aluminio cuando se encuentra en su estado elemental, pero dicha cantidad es despreciable.

Entonces, se concluye que para la primera molienda, se tienen las fases de Ni y Al con sus distintos arreglos de red, debido a la constante compactación que sufren las partículas de polvo al quedar atrapadas entre las bolas (2), aunque la distancia interplanar de cualquier de los tipos de intermetálico (sistema Ni-Al) sea muy semejante a la de los polvos elementales.

Para la molienda de 30 minutos, representada por la grafica 6.2.2, se repite el mismo análisis, para conocer el avance que se tiene de la aleación hasta este tiempo, aplicando una vez mas la ley de Bragg.



Grafica 6.2.2: Patrón de difracción obtenido para la muestra con 30 minutos de aleado mecánico.

Después de aplicar la ley de Bragg, es de suponerse que el valor de la distancia interplanar tendrá ligeras variaciones como se muestra en la tabla 6.2.3, si se comparan estos valores de d con los de la tabla 6.2.2. Esto se debe a que todos los valores son obtenidos experimentalmente, y por esta razón en dicha tabla se colocan las posibles especies en base al valor de d que pueden tener.

Distancia interplanar (d) en Å	Fases presentes con sus índices de Miller
2.8733	NiAl(100)
2.3316	Al(111),
2.0339	NiAl(110), Ni(111), Al(200)
1.7579	Ni(200)
1.4310	NiAl(200),Al(220)
1.2447	Ni(220), NiO(015), Al ₂ O ₃ (107),
1.1702	NiAl(211),Al(222), Al ₂ O ₃ (402),
1.0598	Ni(311), Al ₂ O ₃ (217),
1.0164	NiAl(220), Al(400), Ni(222) Al ₂ O ₃ (412)

Tabla 6.2.3: posibles fases obtenidas después de 30 minutos de aleado mecánico, de acuerdo a su distancia interplanar.

Para la gráfica 6.2.2 (molienda 2), tan solo por el incremento de 15 minutos, se observan algunos cambios importantes, como la aparición de un pequeño pico en el ángulo $2\theta = 31$, indicando que se tiene la "formación" de otro plano; en cambio en los ángulos ubicados en $2\theta = 48.5$ y $2\theta = 52$ se tiene la disminución de dos reflexiones. Para la molienda de 30 minutos algunos de estos picos

comienzan a disminuir, esto es indicio de que se esta formando el intermetálico de interés.

Para validar los resultados de las distancias entre planos se recurrió al análisis químico, que se realizó, por medio de un microscopio electrónico de barrido (MEB), con sistema EDS, logrando conocer la composición elemental de las partículas de la muestra.

Primeramente se observó la forma del polvo y su tamaño, resultando en imágenes como la que se muestra en la figura 6.2.3.

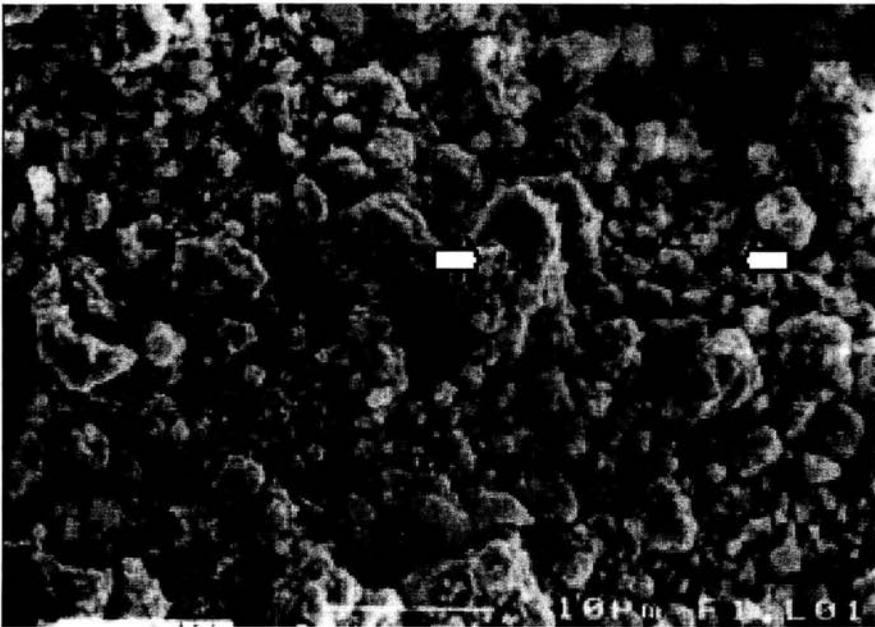


Figura 6.2.3: Micrografía obtenida a partir del MEB para una muestra de polvo aleado mecánicamente durante 30 minutos.

En la micrografía aproximadamente un 60% del tamaño de las partículas alcanzaron tamaños de varios micrones, en donde las imágenes también mostraron heterogeneidad en el tamaño de las partículas, debido a que estas son aglomerados de partículas con dimensiones de hasta 20 μm y las mas pequeñas con tamaños de entre 3 y 8 μm . Esta diferencia es mostrada en la micrografía por medio de las flechas. Con esta imagen (figura 6.2.3), se tiene una visión de cómo se comporta el polvo durante la molienda, en donde conforme se va incrementando el tiempo, también aumenta el tiempo para que el mecanismo de formación de la aleación se lleve a cabo (soldadura y fractura de las partículas que se aglomeran), resultando en la formación de la aleación y una reducción del tamaño de grano.

Otra forma de ver "gráficamente" la disminución del tamaño de grano, es el ensanchamiento de los picos en los difractogramas conforme el tiempo de aleado aumenta (14,16).

Con el análisis químico se determina la especie formada así como su composición. Se analizaron algunas partículas, ya que por ser un polvo heterogéneo y no tener una superficie definida, no se puede hacer un mapeo para conocer la composición de la muestra, por lo que solo se limitó a algunas partículas que mostraron la composición que se indica en la siguiente tabla 6.2.4:

Fase	composición (% en masa)
Aluminio	99.15
Níquel	98.86
NiAl	99.09

Tabla 6.2.4, mostrando la composición de algunas partículas de polvo con 30 minutos de aleado

El análisis químico solo ayuda a conocer la composición de las algunas partículas y suponemos que la presencia de partículas de los polvos iniciales nos indica que aún no se tiene la transformación total de la cantidad inicial de polvos de níquel y aluminio introducida al molino, por lo que al tiempo de 30 minutos, se tiene el intermetálico $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ plenamente conformado pero en una pequeña cantidad junto con trazas de algunos óxidos (se supone NiO y Al_2O_3), ya que en el análisis los polvos elementales de Al y Ni no presentan la pureza inicial de 99.998 %.

El análisis químico demostró que en la molienda 2, se obtiene el intermetálico de estudio, pero ahora se debe conocer en que proporción se encuentra. En la tabla 6.2.5 se muestra los resultados obtenidos después de analizar el difractograma de 30 minutos de molienda. En donde se toma al pico mas alto como el 100 % (método de polvos) y de ahí se saca la relación con los picos de menor tamaño obteniendo la conversión que tienen los polvos, entonces, apoyados con las especies indexadas por su distancia entre planos, se observa que aún la mayoría de las especies presentes en la muestra son polvos elementales de níquel y

aluminio, y en menor cantidad el intermetálico. Por lo tanto con este análisis se pretende observar como las especies elementales van disminuyendo en su concentración para formar intermetálico.

Distancia interplanar (d) Å	Fases presentes	Relación de pesos (%)
2.8733	NiAl (100)	4.21
2.3316	Al (111)	16.84
2.0339	NiAl (110)	100.00
1.7579	Ni (200)	28.12
1.4310	Al (220)	5.34
1.2447	Ni (220)	11.98
1.2187	Al (311)	5.26
1.1702	Al (222)	5.71
1.0598	Ni (311)	4.56
1.0164	Ni (222)	5.78

Tabla 6.2.5: Especies presentes en la muestra de 30 minutos de molienda, a partir de su valor de d .i

Con el motivo de hacer el análisis químico comparativo, este mismo análisis se realizó simultáneamente a muestras de 35, 40, 45 y 60 minutos de molienda, para observar el avance de la aleación y a su vez identificar por completo las especies presentes; obteniendo los resultados mostrados en siguientes tablas 6.2.6 y 6.2.7.

Distancia interplanar d	30 minutos	35 minutos	40 minutos	45 minutos	60 minutos
2.864	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl
2.332	Al	Al	Al	Al	Al
2.031	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl	NiAl
1.759	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
1.658	---	---	NiAl	NiAl	NiAl
1.429	Al	Al	Al	NiAl	NiAl
1.286	---	---	---	NiAl	NiAl
1.245	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
1.221	Al	Al	---	---	---
1.175	Al	Al	NiAl	NiAl	NiAl
1.171	---	---	---	---	NiAl
1.061	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
1.017	Ni	Ni	NiAl	NiAl	NiAl
0.908	---	---	Al	Al	Al

Tabla 6.2.6: Tabla de fases presentes en moliendas de 30,35,40,45 y 60 minutos junto con la distancia interplanar característica de cada fase.

Distancia interplanar d	30 minutos	35 minutos	40 minutos	45 minutos	60 minutos
2.864	2.30	4.21	11.03	12.48	13.08
2.332	16.84	14.74	7.90	6.07	4.60
2.031	85.63	93.1	100	100	100
1.759	28.12	24.59	11.46	8.67	6.94
1.658	---	---	4.57	4.70	5.44
1.429	5.34	5.41	7.68	7.01	7.40
1.286	---	---	---	5.08	5.10
1.245	11.98	14.46	6.24	6.03	5.25
1.221	5.26	4.03	---	---	---
1.175	5.71	5.00	11.16	12.77	14.20
1.171	---	---	---	---	13.20
1.061	4.56	10.25	5.50	5.11	4.72
1.017	5.78	6.71	5.53	5.34	5.44
0.908	---	---	4.85	5.06	5.87

Tabla 6.2.7: Tabla de composiciones (en %) de las fases de las moliendas de 30,35,40,45 y 60 minutos con su distancia interplanar característica.

Se observa en la tabla 6.2.6 que independientemente del tipo de índices de Miller que tenga cada uno de los polvos de aluminio y níquel, se aprecia como paulatinamente se transforman los polvos elementales a intermetálico en cualquiera de las arreglos de red; esto se reafirma con la tabla 6.2.7 de las composiciones en la cual cuantitativamente se observa la disminución de unas especies, el aumento de otras y la formación de otras nuevas.

Para mostrar ilustrar esquemáticamente, como es que la aleación se va formando conforme el tiempo de molienda se incrementa en la grafica 5.1 (capitulo 5), se observa de arriba hacia abajo como los picos de los polvos elementales de Ni y Al, van disminuyendo para formar el intermetálico NiAl, con una conversión casi total a partir de los polvos iniciales, después de los 45 minutos de molienda, en donde se muestran las especies que se forman cuando aumenta el tiempo de aleado.

Por otra parte al definir la especie responsable de cada reflexión en el difractograma, se toman como datos, el valor del ángulo 2θ y los valores de las distancias interplanares calculadas y se comparan los datos experimentales con los teóricos "indexados" en tablas, para los elementos puros como el Ni y el Al (10), logrando coincidir en los mismos valores (como se observa en las tablas del apéndice).

Al revisar estos resultados, se concluye, que el tiempo de aleado mecánico al cual se dice que se logra obtener el intermetálico NiAl

fase B2 con índices de Miller (110), es a partir de los 45 minutos de molienda (ver tabla 6.2.6, pero sobre todo hay que recordar que desde los 30 minutos de molienda ya se tiene la presencia del intermetálico de interés). Posteriormente se considerará el tiempo de 60 minutos como al que se obtiene la aleación; con el fin de tener la máxima conversión de los polvos introducidos inicialmente, pero sin llegar a afectar el tamaño del grano o una posible contaminación de partículas de hierro provenientes del contenedor, además de ***un mayor consumo de energía innecesario.***

6.3- Calculo del tamaño de grano

El tamaño de grano es un parámetro muy importante en la manufactura de aleaciones nanométricas, ya que ésta es una de sus propiedades que hace de estas aleaciones extrémadamente resistentes a los esfuerzos mecánicos, por lo que es necesario conocer el tamaño del cristal después de salir de la molienda para poder determinar sus propiedades mecánicas posteriormente. Este calculo se realizó en base a la ecuación de Scherrer [17] (10),

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B$$

Para medir el tamaño del grano obtenido, se tomó como referencia los valores de la muestra con 60 minutos de aleado mecánico, esto con la finalidad de tener en su mayoría la transformación de los polvos elementales de Ni y Al, sin llegar a una reducción "excesiva"

del tamaño de grano, influenciada por el constante proceso de molienda

Al utilizar la ecuación de Scherrer y haciendo los cálculos correspondientes, se obtienen los tamaños de grano mostrados en la tabla 6.3.1:

donde en la ecuación $K = 0.9$, $\lambda = 1.5406$ y $\theta =$ ángulo incidente

2θ (grados)	B ó FWHM (grados)	$\cos(\theta)$ (grados)	2θ radianes	B ó FWHM (radianes)	$\cos(\theta)$ (radianes)	t (Å)	t (nm)
31.147	0.7879	0.9633	0.2718	0.0137	0.99985	101.2	10.12
38.547	0.5609	0.9440	0.3364	0.0097	0.99986	142.9	14.2
44.544	0.7927	0.9254	0.3887	0.0138	0.99986	100.5	10.0
51.914	0.7038	0.8991	0.4530	0.0122	0.99987	113.6	11.3
55.337	0.5798	0.8856	0.4829	0.0101	0.99988	137.3	13.7
65.016	1.2341	0.8433	0.5674	0.0215	0.99989	64.5	6.4
73.665	0.3559	0.8004	0.6428	0.0062	0.99990	223.6	22.3
76.416	0.5126	0.7858	0.6668	0.0089	0.99990	155.8	15.5
81.760	1.4510	0.7561	0.7135	0.0253	0.99991	54.8	5.4
82.258	0.3405	0.7532	0.7178	0.0059	0.99991	235	23.5
93.023	1.2292	0.6882	0.8112	0.0214	0.99992	64.8	6.4
98.583	0.9538	0.6522	0.8603	0.0166	0.99993	83.5	8.3
116.29	1.2092	0.5277	1.0148	0.0211	0.99995	65.7	6.5

Tabla 6.3.1: Datos obtenidos en los que se observa el tamaño de grano en el polvo con una hora de molienda

Cabe señalar que en la ecuación de Scherrer, se tiene una desviación debido al equipo (para la variable B), por la apertura de los rayos que inciden (6,19,25) por lo que se decidió utilizar el microscopio electrónico de transmisión (MET) para medir el tamaño de grano y comparar estos resultados con los obtenidos en la ecuación de Scherrer.

6.4- Microscopio Electrónico

La imagen de campo oscuro (figura 6.4.1) corresponde a partículas de la mezcla molida durante 60 minutos. En la imagen se aprecia que las partículas son cristales de intermetálico que están compuestas en su mayoría de nanocristales, con una densidad de hasta del 100%, de tamaños entre 5 y 20 nm, aunque llega a haber aglomerados de 50 nm. Esta imagen de área selecta es posterior al análisis por DRX de la molienda de 1 hora, donde se reafirma la existencia de cristales del intermetálico de estudio. Además se confirma la única presencia de reflexiones provenientes de los planos formados por el intermetálico NiAl en el análisis por difracción electrón.

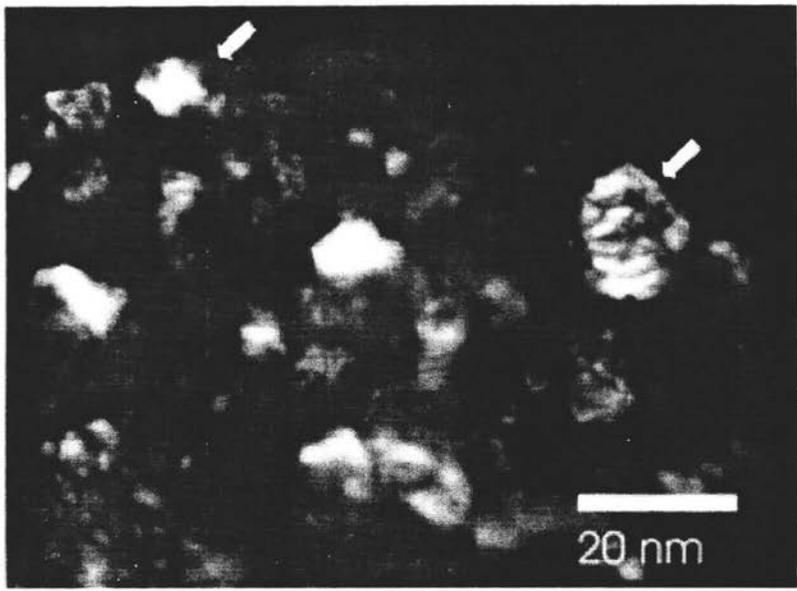


Figura 6.4.1: Imagen de campo oscuro del TEM de partículas de NiAl, después de 60 minutos de aleado mecánico con un tamaño de grano nanométrico.

Al observar imágenes como esta, en donde el tamaño de los granos es del orden de 20 nm (o más en partículas aglomeradas) y el menor es de 5 nm aprox., son aglomerados que anteriormente ya se habían presentado, como se observa en la figura (señalado por la flecha de la derecha). *En este grano se pueden observar de arriba hacia abajo, líneas horizontales y paralelas, mostrando claramente el proceso de aleado mecánico (constante fractura-soldadura en la molienda), además que muestra como es el proceso para que se lleven a cabo las reacciones en estado sólido, como la difusión, que es uno de los mecanismos por el cual se logra obtener este intermetálico a "temperatura ambiente".*

El intermetálico obtenido en la molienda de los polvos fue confirmada por las imágenes del TEM, porque muestra la presencia de cristales representadas por las zonas blancas en la figura 6.4.1.

El tamaño de los granos determinado por las imágenes del TEM para la muestra de 60 minutos de aleado, es de 5 a 50 nm. La variación en el tamaño promedio de las partículas se muestra en las micrografías obtenidas (figura 6.4.1).

Los valores del tamaño de grano presente en el polvo de 1 hora de molienda vistas en el TEM, es muy semejantes al tamaño calculado por la ecuación de Scherrer, así mismo se identifica al intermetálico NiAl por los cristales presente en la muestra.

CAPITULO 7. CONCLUSIONES

El intermetálico NiAl obtenido a partir de sus polvos elementales consolidados por la técnica de aleado mecánico, se obtuvo a partir de los 45 minutos, donde este tiempo de molienda obtenido en condiciones de laboratorio puede ser propuesto posteriormente como una forma de ahorro de energía.

Con la molienda de 60 minutos se calcula el tamaño de grano, con el fin de trabajar con la máxima conversión de los polvos inicialmente introducidos de aluminio y níquel sin afectar el tamaño de grano debido a un tiempo de molienda excesivo, logrando determinar que los tamaños de grano a este tiempo oscila entre los 5 hasta los 25 nm, despreciando las partículas aglomeradas, que son de mayor tamaño (50 nm).

Durante el análisis de tamaño de grano, la reducción se debe al aumento en el tiempo de aleado, como se observa en los diferentes difractogramas. La disminución en el tamaño de grano se le atribuye al constante mecanismo que prevalece dentro del contenedor, soldadura-fractura, aglomeración-difusión, eliminación de vacancias-deformación y a la presencia de partículas dispersoides en la matriz y el limite de grano, con especies como Al_2O_3 (7,27).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Las influencias mas importantes que se tienen cuando se aumenta el tiempo de aleado mecánico, son la reducción del tamaño de grano, la conversión de los polvos elementales restantes y la formación de nuevas fases.

APÉNDICE

d	2.34	2.02	1.22	2.34	(Al) ₄ F
I/I ₁	100	47	24	100	Aluminum
Rad. CuK ₁ λ	1.5405	Filter Ni	Dia.		d Å
Cut off	1/1 ₁	Diffraction	1/1 cor.		I/I ₁
Ref. Swanson and Tatge, NBS Circular 539, Vol. 1, 11 (1953)					hkl
Sys. Cubic		S.G. Fm3m (225)			
a ₀ 4.0494 b ₀		c ₀	A	C	
α β		γ	Z 4	Dx 2.697	
Ref. Ibid.					
εα	nωβ	εγ	Sign		
2V	D	mp	Color	Tin white	
Ref. Merck Index					
The material used for the NBS sample was a melting-point Standard Sample of aluminum prepared in the chemistry laboratories of the Bureau. The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9 + (by difference). At 25°C. Merck Index, 8th Ed., p. 42.					

Tabla A con la especie Aluminio en la que se muestran los datos indexados de las distancias interplanares con las que se logra identificar a esta especie en una muestra (35).

3587	2.02	1.17	2.87	2.87	(AlNi) ₂ C
d	100	70	40	40	ALUMINUM NICKEL
I/I ₁					
Rad. CuK ₁ λ	1	Filter			d Å
Dia.	Cut off	Coll.			I/I ₁
I/I ₁		d corr. abs.?			hkl
Ref. IC1-N					
Sys. Cubic		S.G. P43m (221)			
a ₀ 2.88 b ₀		c ₀	A	C	
α β		γ	Z 2		
Ref. BRADLEY AND TAYLOR, PHOC. ROY SOC. LONDON 159A 56 (1937)					
εα	nωβ	εγ	Sign		
2V	D	mp	Color		
Ref.					
CuCl STRUCTURE TYPE. HOMOGENEITY RANGE OF BETA PHASE 45-60 AT. % Ni. RAPID DECREASE OF DENSITY AND LATTICE PARAMETER TOWARDS THE AL RICH SIDE OF THE PHASE DUE TO DEFECT LATTICE. AT 45 AT. % Ni, a=2.86, Z=1.04 (BRADLEY AND TAYLOR, OP. CIT.)					
INDEXED BY NBS					

Tabla B con la especie Ni-Al en donde se pueden identificar los valores de las parámetros de red junto con las distancias interplanares característicos de este intermetálico, con los que se puede identificar a esta aleación (35).

d	2.05	1.76	1.25	2.03	(Ni)4F	★ (Nickel)					
1/1 ₁	100	42	21	100	Nickel						
Rad. CuK α_1	λ 1.5405	Filter Ni	Dia.			d A	1/1 ₁	h k l	d A	1/1 ₁	h k l
Cut off	1/1 ₁	Diffraction	1-1			2.034	100	111			
Ref. Swanson and Tatge, NBS Circular	539, Vol. 1, 13	(1953)				1.762	42	200			
						1.246	21	220			
Sys. Cubic		S.G. Fm $\bar{3}m$ (225)				1.0624	20	311			
a ₀ 3.5238	b ₀	c ₀	A	C		1.0172	7	222			
α	β	γ	Z 4	Dx 8.907		0.8810	4	400			
Ref. Ibid.						.8084	14	331			
						.7880	15	420			
n_D	D	n_w	β	ϵ	Sign						
2V	D	mp			Color White						
Ref. Merck Index											
Sample obtained from Johnson, Matthey and Co.											
Spectrographic analysis shows <0.01% each of Mg, Si and Ca.											
At 26°C.											
Merck Index, 8th Ed., p. 727.											

Tabla C con la especie níquel mostrando datos indexados de sus distancias entre los planos de su rejilla cristalina y sus índices de Miller, con los cuales se puede identificar esta especie en una mezcla (35).

2.04	2.89	1.18	100	27	22	d A	I/I ₀	h k l	d A	I/I ₀	h k l
(AlNi)2C						.833	3	222			
Aluminum Nickel						.801	2	320			
Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 6 (1968)											
Sys. Cubic		S.G. Fm $\bar{3}m$ (221)	Dx 5.913	Z 1							
a ₀ 2.887	b ₀	c ₀									
α	β	γ									
Ref. Becker and Ebert, Z. Physik., 16 165-69 (1923)											
Scale factor (Integrated Intensities)											
λ	1.5405										
d A	I/I ₀	h k l	d A	I/I ₀	h k l						
2.89	27	100	1.179	22	211						
2.04	100	110	1.021	7	220						
1.667	5	111	0.962	2	300						
1.444	13	200	.913	10	310						
1.291	5	210	.870	1	311						

Tabla D muestra los datos obtenidos por difracción de rayos-X característicos de la especie Ni-Al reportados, en donde se muestran los valores de las distancias interplanares y sus índices de Miller (35).

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- "Powder Metallurgy –An overview". I. Jenkins and J. V. Wood
- 2.- V. K. Potnoy, A. M. Blinov, I.A. Tomilin."Formation of nickel aluminides by mechanical alloying and thermodynamics of interaction". Jour. of Alloys and Comp. 336 (2002) 196-201.
- 3.- J. Eckert and I. Borner. "Nanostructure formation and properties of ball-milled NiAl intermetallic compound". Mat. Scie. and Engineering A 239-240 (1997) 619-624.
- 4.-L. Z. Zhou and J. T. Guo. "Grain growth and kinetics for nanocrystalline NiAl". Scrip. Mater. Vol 40, No 2 (1999) 139-144.
- 5.- A. Albiter, M. Salazar, E, Bedolla. "Improvement of the mechanical propeties in a nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with Fe, Ga and Mo additions". Mat. Sci. Engineering A 347 (2003) 154-164.
- 6.- Chen-Ti hu, Sanboh Lee. "Exotermic behavior of several elemental powder mixes". Mat. Sci. Engineering A 329-331 (2002) 69-77.
- 7.-Tesis doctoral. Joaquín Munguía Pedraza. "Evaluación de las propiedades mecánicas de un intermetálico NiAl nanocrystalino consolidado por el método de sinterización asistida por plasma", año 2000. IPN.
- 8.- Tesis de Licenciatura. José Luis Soto Guerrero."caracterización microestructural de una aleación Fe-10Al fabricada por aleado mecánico", año 2000. UNAM.
- 9.- M.S. Choudry, M. Dollar, J.A. Eastman."Nanocrystalline NiAl-processing, characterization and mechanical properties". Mat. Sci. and Engineering A 256 (1998) 25-33
- 10.- A.R. Yavari and P.J. Desre. "Amorphization by mechanical alloying and by solid-state reaction: Similarities and differences". Mat. Sci. Engineering A 134 (1991) 1315-1322.
- 11.- H: Dutta, S, K. Pradhan, M. De. "Microestructural evolution on ball-milling elemental blends of Ni, Al and Ti by Rietveld's method", Mat. Chem. and Phys. 74 (2002) 167-176.
- 12.- A. Hibino, S. Matsuoka, M. Kiuchi. "Síntesis and sintering of Ni3Al intermetallic compound by combustión síntesis process". Jour. of Mat. Proc. Tech. 112 (2001) 127-135.

- 13.- Z. G. Liu, J. T. Guo, Z. Q. Hu. "Mechanical alloying synthesis and structural characterization of ternary Ni-Al-Fe alloys", Jour. of Mat. Science, 32 (1997) 4857-4864.
- 14.- T.Chen, J.M. Hampikian and N: N. Thadhani. "Synthesis and characterization of mechanically alloyed and shock-cosolidated nanocrystalline NiAl intermetallic". Act. Mat. Vol.47 No. 8 (1999) 2567-2579
- 15.- "HandBook of Metallurgy powder", 2ª Ed. H.H. Hausner and M.K. Mal.
- 16.- B.D. Cullity. "Elements of X-ray diffraction".3ª Ed., Febrero 1967. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- 17.- <http://www.monografias.com/microscopio/microscopio.shtml>
- 18.- S. vives, E. Gaffet, C. Meunier. "X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powder". Mat. Sci. Engineering A 366(2004) 229-238.
- 19.-J.C. Millet, J. W. Brooks. "Assesment and modelling of isothermal forging of intermetallic compounds". Mat. Sci. and Engineering Jul (2001); 17,7.pg. 795.
- 20.- P. Adeva. "Materiales alternativos de las superaleaciones: compuestos intermetalicos". Artic. Científicos, Acta Científica y Tecnológica. Revista de la Asociación española científica No 1 (1999).
- 21.- "Metals HandBook" 9ª Ed. Vol. 7 Powder Metallurgy, American Society for Metals (ASM internatinal)
- 22.- J.Çermak and L. Stloukal. "Low-temperature tracer diffusion of nickel in Ni₃Al intermetallic". Scrip. Mater. Vol 36, No 4 (1997) 433-437.
- 23.-R. Wang, Z. Lu and T. Ko. "The structural transitions during leaching of Ni₂Al₃ phase in a raney Ni-Al alloy". Jour. of Mat. Science, 36 (2001) 5649-5657.
- 24.- Y. Lu and M. Hirohashi. "Thermal behavior during combustion synthesis on intermetallic compound of Ni-Al system", Jour. of Mat. Science, 18 (1999) 395-398.
- 25.- "Powder Metallurgy -principles and applications-", Fritz U. Lenel.
- 26.- "Powder Metallurgy Processing", H. A. Kuhn and A. Lawley