



Universitat de Girona
Escola Politècnica Superior

Proyecto/Trabajo Final de Carrera

Estudio: Ingeniería Técnica Ind. Química Ind. Plan 1994

Título:

“Comparativa de equipos de síntesis mecánica:
Aleaciones de base Al-Cu y Fe-Ni”

Documento: Memoria

Alumno: M^a Carmen Muñoz Sánchez

Director/Tutor: J.J. Suñol Martínez

Departamento: Física

Área: Física aplicada

Convocatoria (mes/año): Septiembre 2006

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	2
1.1.1. Resumen del proyecto antecedente al presente.....	2
1.2. Objeto del estudio.....	5
1.3. Especificaciones y alcance	6
2. El duraluminio	10
2.1. Propiedades del duraluminio.....	11
2.2. Aplicaciones de las aleaciones de base Al-Cu	12
3. Materiales magnéticos	13
3.1. Propiedades de los materiales magnéticos.....	13
3.2. Materiales magnéticamente blandos	14
3.3. Aplicaciones de los materiales magnéticamente blandos	16
4. Proceso de síntesis mecánica: Aleado mecánico	17
4.1. Introducción.....	17
4.2. Breve historia	18
4.3. Ventajas y desventajas.....	20
4.4. Variables del proceso	21
4.4.1. Características del polvo	21
4.4.2. Tipo de micromolinos de bolas	22
4.4.2.1. Micromolino shaker	22
4.4.2.2. Micromolino planetario	23
4.4.2.3. Micromolino horizontal	25
4.4.2.4. Micromolino horizontal controlado por fuerzas magnéticas.....	26
4.4.2.5. Micromolino attritor	27
4.4.2.6. Micromolino vibratorio	28
4.4.3. Relación masa bolas /masa carga.....	28
4.4.4. Intensidad de molienda	28
4.4.5. Tiempo de molienda.....	29
4.4.6. Atmósfera donde se realiza el proceso.....	29
4.4.7. Agente del control de proceso (PCA)	30

5. Obtención de las muestras	31
5.1. Precursores	31
5.2. Procedimientos.....	33
5.2.1. Atmósfera inerte aplicada.....	34
5.2.2. Micromolinos utilizados	35
5.2.2.1. Pulverisette 7	35
5.2.2.1.1. Especificaciones técnicas.....	36
5.2.2.1.2. Parámetros de trabajo	37
5.2.2.2. SPEX8000	37
5.2.2.2.1. Especificaciones técnicas.....	38
5.2.2.2.2. Parámetros de trabajo	38
5.2.3. Muestreo	38
6. Técnicas experimentales de análisis utilizadas	40
6.1. Difracción de Rayos X (DRX)	40
6.1.1. Métodos generales.....	41
6.1.2. Método del polvo cristalino	42
6.1.3. Difractogramas.....	43
6.1.4. Parámetros obtenidos a través de la DRX.....	44
6.1.5. Preparación de las muestras	48
6.1.6. Difractómetro utilizado.....	48
6.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	51
6.2.1. Curvas DSC	52
6.2.2. Variables del proceso.....	55
6.2.3. Optimización del proceso	57
6.2.4. Preparación de las muestras	57
6.2.5. Equipo calorímetro DSC utilizado.....	58
6.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	60
6.3.1. Principales aplicaciones	63
6.3.2. Componentes del microscopio electrónico de barrido	64
6.3.3. Requisitos de las muestras	69
6.3.4. Preparación de las muestras	70
6.3.5. Microscopio electrónico utilizado	72
7. Interpretación y comparación de los resultados	74
7.1. Difracción de Rayos X	74
7.1.1. Identificación de las fases	74
7.1.1.1. Aleaciones base Al-Cu.....	74
7.1.1.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	76

7.1.2. Parámetro de celda (a).....	80
7.1.2.1. Aleaciones base Al-Cu.....	81
7.1.2.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	83
7.1.3. Vector de onda diferencia (K).....	86
7.1.3.1. Aleaciones base Al-Cu.....	86
7.1.3.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	87
7.1.4. Dominio coherente de difracción (DCD).....	87
7.1.4.1. Aleaciones base Al-Cu.....	87
7.1.4.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	88
7.1.5. Williamson-Hall (WH).....	89
7.1.5.1. Aleaciones base Al-Cu.....	89
7.1.5.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	90
7.1.6. Comparación de resultados.....	91
7.1.6.1. Aleaciones base Al-Cu.....	91
7.1.6.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	91
7.2. Calorimetría diferencial de rastreo.....	91
7.2.1. Gráficas obtenidas.....	92
7.2.1.1. Aleaciones base Al-Cu.....	92
7.2.1.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	98
7.2.2. Comparación de resultados.....	102
7.2.2.1. Aleaciones base Al-Cu.....	102
7.2.2.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	104
7.3. Microscopia electrónica de barrido.....	105
7.3.1. Micrografías representativas.....	106
7.3.1.1. Aleaciones base Al-Cu.....	106
7.3.1.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	107
7.3.2. Diámetro de partícula.....	110
7.3.2.1. Aleaciones base Al-Cu.....	110
7.3.2.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	110
7.3.3. Comparación de resultados.....	111
7.3.3.1. Aleaciones base Al-Cu.....	111
7.3.3.2. Aleaciones base Fe-Ni.....	112
8. Presupuesto y planificación.....	115
8.1. Presupuesto.....	115
8.2. Planificación.....	118
9. Conclusiones y perspectivas.....	121
9.1. Conclusiones.....	121

9.2. Comparación con el proyecto antecedente.....	124
9.3. Perspectivas.....	125
BIBLIOGRAFÍA.....	127
GLOSARIO.....	130

CONTENIDO DE LOS ANEXOS

ANEXO I. Percusores empleados

1. El hierro
 - 1.1. Propiedades del hierro
 - 1.2. Hierro utilizado
2. Mezcla de Al-Cu
 - 2.1. El aluminio
 - 2.1.1. Propiedades del aluminio
 - 2.2. El cobre
 - 2.2.1. Propiedades del cobre
 - 2.3. Mezcla de Al-Cu utilizada
3. El níquel
 - 3.1. Propiedades del níquel
 - 3.2. Níquel utilizado
4. El niobio
 - 4.1. Propiedades del niobio
 - 4.2. Niobio utilizado
5. El boro
 - 5.1. Propiedades del boro
 - 5.2.- Boro utilizado

ANEXO II. Gráficas y datos complementarios al estudio

1. DRX
 - 1.1. Fichas de los patrones
 - 1.2. Difractogramas a cada tiempo de molienda
2. DSC
 - 2.1. Análisis de las curvas DSC con el programa Star^e
3. SEM
 - 3.1. Micrográficas obtenidas

1. INTRODUCCIÓN

Desde el comienzo de la civilización, los materiales junto con la energía han sido utilizados por el hombre para mejorar su nivel de vida. Como los productos están fabricados a base de materiales, estos se encuentran en cualquier parte alrededor nuestro. Algunos de los más comúnmente encontrados son madera, hormigón, ladrillo, acero, plástico, vidrio, caucho, aluminio, cobre y papel.

Debido al progreso del campo de investigación y desarrollo, se están creando continuamente nuevos materiales. La producción de nuevos materiales y el procesado de estos hasta convertirlos en productos acabados, constituyen una parte importante de nuestra economía actual. Los ingenieros diseñan la mayoría de los productos facturados y los procesos necesarios para su fabricación. Puesto que la producción necesita materiales, los ingenieros deben conocer la estructura interna y las propiedades de los materiales, de modo que sean capaces de seleccionar el más adecuado para cada aplicación y también capaces de desarrollar los mejores métodos de procesado.

El aleado mecánico es una técnica de procesamiento de materiales con propiedades inusuales en el estado sólido por medio de la cual una mezcla de polvos es mecánicamente molida y diferentes aleaciones, cerámicos, materiales amorfos, etc., pueden ser sintetizados sin aplicar la temperatura de fusión correspondiente. Este proceso se basa en dos acciones: "soldadura en frío" (cold welding) entre partículas, y "fractura" (fracturing) debido al impacto de alta energía de las bolas con las partículas soldadas. Esto proporciona una distancia de difusión mínima de los polvos de partida y genera superficies limpias, que pueden volver a soldarse en los siguientes impactos.

Este proceso se logra mediante la utilización de micromolinos de diferentes características tales como mezcladores, agitadores, planetarios, de palas, vibratorios, horizontales, etc.

1.1. Antecedentes

Con anterioridad al presente estudio se han realizado diversos proyectos/trabajos fin de carrera desarrollados por alumnos de Ingeniería Técnica de la Universitat de Girona (UdG) que han utilizado para la obtención de las muestras estudiadas el proceso de síntesis mecánica.

Por la similitud de la metodología de este estudio, destacan tres proyectos,

- el de Pedro Atalaya de Julio del 2004 con título “Estudio de las modificaciones térmicas, estructurales y morfológicas sufridas al sustituir parcialmente Fe por Co y Fe por Ni en de $Fe_{85} Nb_6 B_9$ ” ,
- el de Narcís Galceran de Junio del 2004 titulado “Estudi de l'ús d'hexà, ciclohexà i clorur sòdic com a agents controladors del procés (PCA) en la mòlta d'un aliatge base Ferro”.
- y el de Ivan Darnés de Abril de 2005, “Estudi Comparatiu dels micromolins P7 (Fritsch) i SPEX 8000 a partir de 2 aliatges en pols de base Fe”.

El proyecto presentado en este documento se puede considerar un estudio complementario a este último proyecto citado, puesto que se utilizarán los mismos micromolinos (P7 y SPEX8000) y también una de las muestras iniciales que se ha escogido para dicho estudio es de base Fe.

Esto nos permitirá comparar los resultados del estudio de Ivan Darnés con los resultados del presente proyecto.

1.1.1. Resumen del proyecto antecedente al presente

El proyecto de Ivan Darnés con título “Estudi Comparatiu dels micromolins P7 (Fritsch) i SPEX 8000 a partir de 2 aliatges en pols de base Fe”, que presentó en la convocatoria de Abril de 2005 de la UdG surgía de la necesidad de valorar las diferentes características estructurales y de estabilidad que adquirirían dos aleaciones de base Fe, uno con componentes Ni_7Zr_3 y el otro con el componente Nb, producidos mediante los micromolinos Fritsch P7 y SPEX8000.

El objetivo principal de tal estudio se basaba en la comparación de los resultados obtenidos al analizar y caracterizar las aleaciones mediante las siguientes técnicas:

- Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido.
- Caracterización estructural por Difracción de Rayos X.
- Caracterización térmica por Calorimetría Diferencial de Barrido.

La conclusión principal que se obtuvo es que utilizando dos equipos diferentes en el proceso de molienda, el producto obtenido tenía características diferentes respecto a la estabilidad térmica y respecto a su nanoestructura. Tanto en la aleación que contenía Nb, como la que contenía Zr, después de 80 horas de molienda se observó lo siguiente:

- Las aleaciones obtenidas con el micromolino SPEX8000 eran más estables térmicamente, ya que se observaba lo siguiente:
 - Energías de activación más elevadas.
 - Temperaturas de pico del proceso principal de cristalización más elevadas.
- Las aleaciones que contenían Zr, obtenido con el micromolino SPEX8000 presentaban una fase amorfa.
- El tamaño de los granos de polvo era más pequeña al utilizar el equipo SPEX8000.

El conjunto de resultados indicaba una molienda más energética con el equipo SPEX que con el P7. A continuación se muestran los principales resultados de las diferentes técnicas de análisis:

Análisis calorimétrico diferencial (DSC)

La mayoría de las curvas calorimétricas seguían un mismo patrón con pequeñas variaciones entre ellas. En dichas curvas se podían distinguir claramente dos procesos:

- Relajación estructural
- Cristalización

Difracción de Rayos X

A medida que se aumentaba el tiempo de molienda la estructura del material variaba, en concreto disminuía el tamaño cristalino, hecho que comportaba un aumento considerable de las fronteras del grano. Se observó en una de las gráficas (80 h de molienda) que la síntesis mecánica favorecía el proceso de aparición de la fase amorfa rica en zirconio.

El dominio coherente de difracción (DCD) decrecía al aumentar el tiempo de molienda, es decir, el tamaño de los nanocristales disminuía hasta llegar a un valor aproximado de 6 nm, siendo este un valor asintótico.

Cuando se aplicó el método de Williamson-Hall, no se obtuvo gráficas lineales en ninguno de los casos. Esto se le atribuyó a la gran cantidad de fallas de apilamiento y de otros defectos cristalográficos que presentan las muestras y que influyen en los resultados.

El parámetro de celda disminuía rápidamente al largo de las primeras horas de molienda y, a medida que se alargaba el proceso el parámetro decrecía más lentamente hasta llegar a un punto donde comenzaba a crecer. Las muestras producidas por el P7 llegaban a un mínimo del parámetro de celda inferior que al que llegaban las muestras producidas por el micromolino SPEX8000.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En el caso del SPEX8000 las partículas tenían una media de tamaño de grano ligeramente inferior y por tanto el equilibrio se desplazaba un poco más hacia la fractura, donde las partículas adquirían formas menos suaves y más angulosas debido a los choques más energéticos del equipo. Además la superficie de las aglomeraciones era más lisa y presentaba cavidades, aumentando de este modo la superficie específica de los granos.

1.2. Objeto del estudio

El grupo de investigación en materiales y termodinámica de la UdG dispone de diferentes micromolinos para la elaboración de materiales obtenidos por síntesis mecánica.

El objeto principal del siguiente estudio es producir un mismo material en dos de estos micromolinos, el micromolino planetario Pulverisette 7 y el micromolino agitador SPEX8000, de manera que se pueda elaborar una comparativa sobre los materiales obtenidos en función del equipo utilizado.

Para tal estudio se utilizarán dos muestras iniciales para cada micromolino con propiedades diferentes, una que pertenece al grupo de los duraluminios,



y la otra perteneciente al grupo de los materiales magnéticamente blandos,



De los materiales resultantes a cada tiempo de molienda (10, 20, 30, 40 y 50 horas) se realizarán los siguientes análisis:

- Comportamiento microestructural mediante difracción de rayos X.
- Estabilidad térmica por calorimetría diferencial de rastreo, *DSC*.
- Morfología por microscopía electrónica de barrido.

El resultado esperado es poder determinar, para cada muestra, qué equipo es el más adecuado para obtener una estructura nanocristalina o desordenada, según la muestra, y un mejor comportamiento térmico.

Una vez extraídas las conclusiones pertinentes se contrastarán con los resultados que se obtuvieron en el estudio antecedente realizado por Iván Darnés y que se encuentra descrito en el apartado 1.1.1. del presente documento.

1.3. Especificaciones y alcance

El uso de los metales en polvos se remonta a varios centenares de años atrás. Pero fue apenas en el siglo pasado que, debido a avances tecnológicos de la segunda guerra mundial, la industria de la pulvimetalurgia se creó como tal. Desde entonces y gracias a sus continuos avances y la calidad y utilidad de sus productos ha crecido más rápidamente que cualquier otro proceso de manufactura de piezas metálicas.

Todo el proceso de la industria de la metalurgia de polvos tiene su comienzo con los procesos por el cual se fabrican los polvos metálicos. Hay gran variedad de procesos para producir polvos de metales, de los cuales los tres siguientes son de los más importantes y manejan la mayor cantidad de producción de polvos metálicos [www.materiales.eia.edu.co/, de mayo de 2006].

- Reducción a Estado Sólido (Solid State Reduction):

Este proceso ha sido, por mucho tiempo el más utilizado para la producción de polvo de hierro. Materia prima seleccionada es aplastada, mezclada con carbón y pasada por un horno continuo en donde reacciona. Este procesado deja una especie de torta esponjada de hierro. Después se aplasta nuevamente, se separan los materiales no metálicos y se tamiza para producir el polvo. Debido a que no se hace ninguna refinación, la pureza del polvo es totalmente dependiente de la pureza de la materia prima. Este mismo proceso se puede utilizar para hacer polvo de cobre.

- Electrólisis:

Escogiendo las condiciones apropiadas - posición y fuerza del electrolito, corriente, densidad, temperatura, etc., muchos metales pueden convertirse en polvos metálicos. Este proceso puede requerir de otros procesos (secado, aleado, lavado, etc.) para lograr las propiedades deseadas. Se usa por lo general para producir polvo de Cobre, pero también se puede utilizar para la producción de polvo de Cromo y Manganeso. Dos de las mayores cualidades de este proceso son la alta pureza y la alta densidad alcanzada en los polvos.

- Atomización:

En este proceso, el metal fundido es separado en pequeñas gotas que luego son congeladas rápidamente antes de que entren en contacto entre ellas o con una superficie sólida. El principal método para desintegrar la delgada corriente de metal fundido es el de someterla al impacto de fuertes golpes de gas (se usan comúnmente Aire, Nitrógeno y Argón) o de líquido (generalmente agua). Variando diferentes parámetros del proceso se puede controlar el tamaño de las partículas. En principio la técnica es aplicable para todos los metales que se puedan fundir pero es comercialmente utilizada para la producción de polvos de Hierro, Cobre, Aceros, Bronce, Aluminio, Plomo y Zinc.

Además de estos tres procesos, hay varios que están obteniendo una creciente aceptación, debido a sus aplicaciones.

- Proceso de Electrodo Rotatorio:

El Proceso de Electrodo Rotatorio tiene la gran ventaja que se puede ejecutar en envases cerrados, con atmósfera controlada e inclusive en el vacío, con esto se obtiene un polvo muy puro y limpio, además permite trabajar con metales altamente reactivos.

- Síntesis mecánica

El Proceso de Síntesis Mecánica tiene gran aplicabilidad en la producción de polvos extremadamente finos. Esto se alcanza con la pulverización mecánica en un micromolino. La finura y las propiedades de los polvos producidos por este método, le ha representado un incremento en su uso sobre todo para la fabricación de polvos finos para el moldeo por inyección (Método nuevo de la metalurgia de polvos). Es también por ese motivo que el método de síntesis mecánica es actualmente objeto de numerosos estudios tales como el que en este proyecto se presenta.

Una vez obtenidos los polvos metálicos, el proceso de la industria de la pulvimetalurgia continuaría hasta obtener el producto acabado final. Cada una de las siguientes etapas contribuye en las características finales de la pieza. Estas se pueden resumir de modo general de la siguiente manera:

- La mezcla:

En la etapa del mezclado se debe alcanzar una mezcla homogénea de los materiales y añadir el lubricante. La principal función del lubricante es reducir la fricción entre el polvo metálico y las superficies de las herramientas utilizadas en el proceso. Además, el lubricante debe deslizarse durante la compactación, y así ayudar a conseguir una densidad uniforme en toda el compactado. De igual importancia resulta el hecho de que la reducción de fricción también ayuda a la eyección del compactado minimizando la posibilidad de formación de grietas. Se debe tener gran cuidado en la elección del lubricante, debido a que una mala escogencia puede resultar en efectos adversos en las durezas del compactado antes y después de sinterizar. Otra precaución que se debe tener en esta etapa del proceso es la de no sobre mezclar. El sobre mezclar aumenta la densidad aparente de la mezcla y reduce la dureza de la pieza antes del sinterizado.

- El compactado

La mezcla es introducida en un molde de acero o carburo rígido y es presionada para obtener la forma deseada. La presión a la cual se somete la mezcla durante esta etapa es de 150-900 MPa, debe ser presionada lo suficiente para que soporte la fuerza de la eyección del molde y que pueda ser movida antes del sinterizado. El compactado es una etapa muy importante ya que la forma y las propiedades mecánicas finales de la pieza están fuertemente relacionadas con la densidad al presionar.

- La sinterización

La etapa de la sinterización es clave para el proceso de la metalurgia de polvos. Es aquí en donde la pieza adquiere la resistencia y fuerza para realizar su función ingenieril para la cual se ha fabricado. El termino "sinterizado" tiene la siguiente definición: 'Es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la base de la mezcla'. La sinterización se realiza en una atmósfera reductora y un ciclo de temperatura con un máximo, llamado temperatura de sinterización. Esta temperatura siempre será inferior a la temperatura de fusión del material compactado. La atmósfera reductora permite disminuir la capa de óxido que pudiera tener las partículas metálicas y, una vez alcanzada la temperatura de sinterización, formar los enlaces de soldadura entre las partículas.

Una vez sinterizado el material se debe enfriar, en un horno específico según se quiera un enfriamiento estándar o rápido.

Posteriormente se pueden aplicar tratamientos térmicos y operaciones posteriores a estos metales para así obtener el producto final deseado.

2. EL DURALUMINIO

Las aleaciones de aluminio (Al) son de interés para aplicaciones en las industrias automotriz y aeroespacial debido a su alta resistencia mecánica específica. Las propiedades mecánicas adecuadas para sus aplicaciones se logran modificando la microestructura, es decir, la morfología, fracción de volumen y densidad de las fases dispersas en la matriz de aluminio. Un mecanismo utilizado para este fin es el agregado de aleantes.

Entre las aleaciones del aluminio tienen la mayor importancia el duraluminio y los alpxes.

El descubrimiento del duraluminio ocurrió en 1906 cuando el ingeniero alemán Alfred Wilm se dio cuenta que una aleación de aluminio (96% de aluminio, 3,5% de cobre, 0,5 de magnesio) se había vuelto 100 veces más dura que el aluminio puro. Este descubrimiento fue determinante puesto que reveló un material revolucionario a la vez duro y ligero, permitiendo patentar tres años más tarde el Duraluminio®.

Normalmente la composición del duraluminio es la siguiente:

- 3,4 a 5% de Cu
- 0,5% aproximadamente de Mg
- se admiten no más de 0,8% de Fe y 0,8% de Si
- El % restante es Al

Existen muchas variables respecto a la composición y el tipo de proceso para la obtención del duraluminio, esto ha proporcionado una larga lista de diferentes tipos de duraluminio que actualmente podemos encontrar en el mercado.

Se citan a continuación diferentes tipos de duraluminos elaborados por la casa comercial "Alianza Metalúrgica S.A.": [www.duraluminio.com]

Tabla 1. Listado de diversos tipos de duraluminios elaborados por la casa comercial "Alianza Metalúrgica S.A."

Código ALIANZA METALURGICA	Referencia AA-ASTM (Similar)	Características
Duraluminio 32	(LM 27)	Excelente en coquilla y arena. Buena mecanización. Buena resistencia mecánica.
Duraluminio 40	A4 13.2 (LM 6)	Alta elongación y anticorrosivo. Baja maquinabilidad. Buena resistencia a la tracción.
Duraluminio 70	705 ternalloy 5	Resistencia a la tracción y corrosión. Excelente maquinabilidad y elongación. Baja estanqueidad.
Duraluminio 35	356 (LM 25)	Excelente resistencia a la tracción y corrosión. Baja maquinabilidad. Elongación moderada.
Duraluminio 33	336 (LM 13)	Bajo coeficiente de dilatación térmica. Mecanización medianamente buena. Aptitud para la soldadura

La referencia ASTM describe que el producto se ha fabricado y tiene las características determinadas para obtener el certificado de calidad según las normas AA/ASTM. Estos estándares tienen sus correspondientes equivalentes a las normas ISO y DIN.

2.1. Propiedades del duraluminio

El duraluminio se caracteriza por ser más ligero y más duro que el aluminio, presenta una elevada resistencia mecánica a temperatura ambiente.

El duraluminio se deforma bien y por sus propiedades mecánicas es próximo a algunos surtidos del acero, aunque es 2,7 veces más ligero que este metal (la densidad aproximada del duraluminio es de $2,85 \text{ g/cm}^3$). Las propiedades mecánicas de esta aleación se mejoran después de su tratamiento térmico y deformación en estado frío. La resistencia a la rotura se eleva de entre 15 y 22 Kgf/mm^2 a $36-42 \text{ Kgf/mm}^2$ y la dureza aumenta de $50-60 \text{ Kgf/mm}^2$ a $90-100 \text{ Kgf/mm}^2$. Con ello el alargamiento permanente de la aleación casi no varía y queda bastante alto (de 18 a 24%).

2.2. Aplicaciones de las aleaciones de base Al-Cu

Por las propiedades, anteriormente descritas, las aleaciones de base Al-Cu tienen un amplio uso en la industria, especialmente en la industria aeronáutica y de automoción.

Aquí se citan algunos productos de los muchos que se pueden fabricar con este tipo de aleación: [www.duraluminio.com; www.itec.es]

- Piezas para automóviles, principalmente para culatas y émbolos de motores de altas prestaciones.
- Estructuras aeronáuticas.
- Chasis para motocicletas.
- Impulsores.
- Marcos para ventanas.
- Bobinas para carretes de pescar.
- Ductos y poleas.
- Hormas.
- Autopartes.
- Matricería de calzado/caucho.
- Accesorios de ferretería eléctrica.
- Paletas para ventiladores de alta revolución.
- Paletas amasadoras.
- Colgantes
- Farolas.
- Sandwicheras.
- Quemadores.

3. MATERIALES MAGNÉTICOS

Las fuerzas magnéticas son producidas por el movimiento de partículas cargadas, normalmente electrones, lo que indica la estrecha relación entre la electricidad y el magnetismo. El marco que une ambas fuerzas se denomina teoría electromagnética. La manifestación más conocida del magnetismo es la fuerza de atracción o repulsión que actúa entre los materiales magnéticos como el hierro. Sin embargo, en toda la materia se pueden observar efectos más sutiles del magnetismo.

3.1. *Propiedades de los materiales magnéticos*

Las propiedades magnéticas de los materiales se clasifican siguiendo distintos criterios. Una de las clasificaciones de los materiales magnéticos (diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos) se basa en la reacción del material ante un campo magnético.

Ferromagnetismo

Las sustancias ferromagnéticas son las que, como el hierro, mantienen un momento magnético incluso cuando el campo magnético externo se hace nulo. Este efecto se debe a una fuerte interacción entre los momentos magnéticos de los átomos o electrones individuales de la sustancia magnética, que los hace alinearse de forma paralela entre sí. En circunstancias normales, los materiales ferromagnéticos están divididos en regiones llamadas dominios; en cada dominio, los momentos atómicos están alineados en paralelo. Los momentos de dominios diferentes no apuntan necesariamente en la misma dirección. Aunque un trozo de hierro normal puede no tener un momento magnético total, puede inducirse su magnetización colocándolo en un campo magnético, que alinea los momentos de todos los dominios. La energía empleada en la reorientación de los dominios desde el estado magnetizado hasta el estado desmagnetizado se manifiesta en un desfase de la respuesta al campo magnético aplicado, conocido como histéresis.

Un material ferromagnético acaba perdiendo sus propiedades magnéticas cuando se calienta. Esta pérdida es completa por encima de la temperatura de Curie (la temperatura de Curie del hierro metálico es de 770 °C).

Los aceros ferromagnéticos, en definitiva, se pueden distinguir fácilmente de los que no lo son comprobando si son atraído por un imán.

Paramagnetismo

El comportamiento paramagnético se produce cuando el campo magnético aplicado alinea todos los momentos magnéticos ya existentes en los átomos o moléculas individuales que componen el material. Esto produce un momento magnético global que se suma al campo magnético. Los materiales paramagnéticos suelen contener metales de transición o lantánidos con electrones no emparejados. El paramagnetismo en sustancias no metálicas suele caracterizarse por una dependencia de la temperatura: la intensidad del momento magnético inducido varía inversamente con la temperatura. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, cada vez resulta más difícil alinear los momentos magnéticos de los átomos individuales en la dirección del campo magnético.

Díamagnetismo

Cuando se coloca un material diamagnético en un campo magnético, se induce en él un momento magnético de sentido opuesto al campo magnético. En la actualidad se sabe que esta propiedad se debe a las corrientes eléctricas inducidas en los átomos y moléculas individuales. Estas corrientes producen momentos magnéticos opuestos al campo aplicado. Muchos materiales son diamagnéticos; los que presentan un diamagnetismo más intenso son el bismuto metálico y las moléculas orgánicas que, como el benceno, tienen una estructura cíclica, que permite que las corrientes eléctricas se establezcan con facilidad.

3.2. Materiales magnéticamente blandos

Los materiales magnéticamente blandos son aquellos materiales ferromagnéticos con paredes de dominios magnéticos que se mueven fácilmente cuando se aplica un campo [SHACKELFORD, 1998].

En las figuras 1 y 2 se muestran los esquemas de los ciclos de histéresis de los materiales magnético duros y de los materiales magnético blandos.

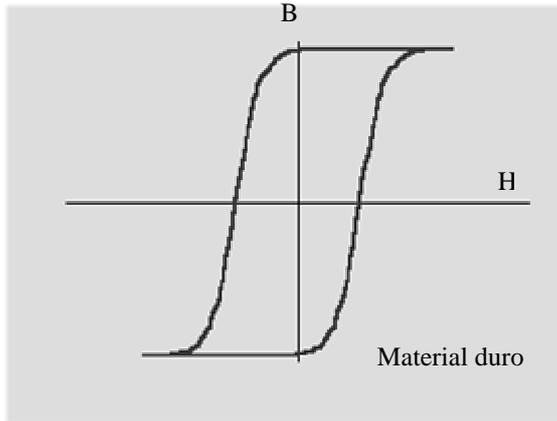


Fig. 1. Esquema del ciclo de histéresis de los materiales magnéticamente duros

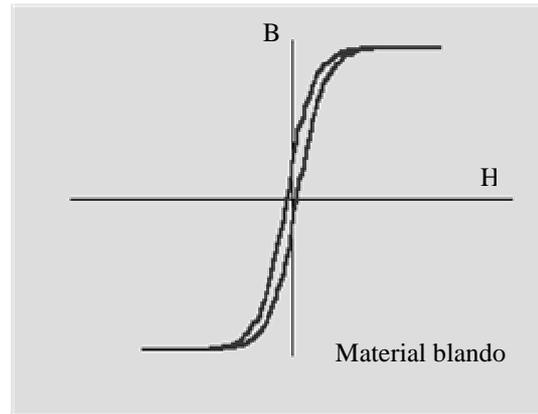


Fig. 2. Esquema del ciclo de histéresis de los material magnéticamente blandos

Los materiales magnéticos más blandos que en la actualidad se conocen son: [ALBELLA, 1993]

- a) Aleaciones cristalinas basadas en Fe de bajo coste (aceros al Si de grano orientado), basadas en Fe-Ni con muy alta permeabilidad (Permalloy, mumetal o supermalloy) o basadas en Fe-Co con alta imanación de saturación (Permendur).
- b) Aleaciones amorfas basadas en Fe o en Co-Fe, y
- c) Aleaciones con microestructura basada en Fe.

En el caso de las aleaciones policristalinas, una de las que posee el campo coercitivo más pequeño es el supermalloy ($H_c \sim 2-5$ mOe), que corresponde a la aleación Fe-Ni con menor valor de la constante de anisotropía magnetocristalina y constante de magnetostricción. Dentro de las aleaciones amorfas, las más blandas poseen aproximadamente el mismo campo coercitivo, y en este caso la ausencia de anisotropía magnetocristalina viene determinada por la ausencia de periodicidad atómica de largo alcance (microestructura amorfa) y por la compensación de la constante de magnetostricción ($\lambda_s \sim 10^{-8}$). Por último, las aleaciones con microestructura nanocristalina presentan un comportamiento magnético blando debido al pequeño tamaño de grano de su microestructura. Así, la interacción de canje es suficientemente intensa como para vencer la anisotropía local y por tanto el material se comporta como si no existiera esa anisotropía.

3.3. Aplicaciones de los materiales magnéticos blandos

Los materiales magnéticos blandos se utilizan en los siguientes tipos de aplicaciones:
[ALBELLA, 1993]

- a) Núcleos de transformadores de potencia, generadores y grandes motores (en este tipo de aplicaciones se requiere una gran cantidad de material por lo que es importante utilizar núcleos de bajo costo, (se utilizan hierros dulces y aceros al silicio de grano orientado).
- b) Núcleos de pequeños transformadores e inductores utilizados en equipos de comunicaciones donde es menos importante el coste del material empleado (se utilizan ferritas blandas).
- c) Aplicaciones de computación digital (núcleos de ferritas, burbujas magnéticas) y materiales de ciclo de histéresis rectangular (ferritas blandas y aleaciones amorfas) utilizados por ejemplo en computadores, amplificadores magnéticos, sensores de campo magnético débil (magnetómetros de Fluxgate).
- d) Componentes en sistemas de microondas (granates)
- e) Sensores magnetoelásticos (amorfo de alta magnetostricción), apantallamientos magnéticos (mumetal y aleaciones amorfas), codificación magnética, etc.

4. PROCESO DE SÍNTESIS MECÁNICA: ALEADO MECÁNICO

4.1. Introducción

El aleado mecánico es una técnica de proceso del polvo que permite la producción de los materiales homogéneos. Esta técnica se basa en la repetida deformación, fractura y soldadura continúa de partículas al estar sujetas a una molienda constante, obteniéndose por esta técnica aleaciones en estado sólido con un grano micro o nanométrico.

Por lo que se pueden obtener con esta técnica materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento microestructural que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en la cual ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

Esta técnica forma las aleaciones mediante el uso de una fuerza externa, es decir la combinación a nivel atómico de dos o más metales sólidos, se realiza por la acción de una fuerza compresiva; a diferencia del aleado convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundido en un crisol.

En la práctica, la síntesis mecánica 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 quedan soldadas, 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.

Cabe destacar que este proceso requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición y como no es necesaria la utilización de altas temperaturas, es más seguro y menos contaminante, aunque esté limitado a producción de bajos volúmenes.

Los materiales cristalinos tienen muchos cristales orientados de diferente manera entre sí, es decir, están todos unidos pero con diferentes orientaciones, a esos los llamamos materiales policristalinos y el tamaño de estos cristales influye notablemente en sus propiedades, lo cual puede ser muy variado. Por ejemplo, es típico en los

metales que mientras más finos son estos cristales el material es más resistente mecánicamente e inclusive puede ser más dúctil.

En los materiales cerámicos, se puede dar el caso que con un tamaño suficientemente fino, se pueda producir un cerámico transparente. Si aumenta el tamaño del cristal, el cerámico normalmente adquiere un color crema. El tamaño de cristal influye en las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas.

4.2. Breve historia

La síntesis mecánica es uno de los procesos pulvimetalúrgicos de más reciente desarrollo, juntamente con el proceso de atomización-depositación Osprey y el de moldeo por inyección de polvos.

Es por tanto una técnica muy novedosa que fue desarrollada por John Benjamín y sus compañeros en el laboratorio de investigación de Paul D. Merica del International Nickel Company (INCO) alrededor del año 1966. La técnica era el resultado de una larga búsqueda para producir una aleación compleja de base níquel que combinaran un refuerzo por dispersión de óxidos y un endurecimiento por precipitación, para elaborar los componentes de la turbina de gas, cuya resistencia a la corrosión y oxidación fuesen incluidas por las aleaciones convenientes [SURYANARAYANA, 2001]. Para ello, Benjamín y sus colaboradores emplearon un energético proceso de “molienda / mezcla” en un molino de bolas. Posteriormente, al introducir comercialmente esas aleaciones se introdujo también el uso del término aleación mecánica.

El proceso y el trabajo de Benjamín permitieron posteriormente el desarrollo del proceso actual, por lo que es considerado el origen histórico de la síntesis mecánica.

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.

Desde hace casi veinte años se empezó a experimentar con la producción de materiales con cristales cada vez más finos y finalmente se llegó al régimen de los nanómetros, o sea, una millonésima parte de metro, dando origen a los materiales nanocristalinos; cuando el tamaño del cristal es menor de unos cien nanómetros,

normalmente se le acepta como un material nanocristalino. Al empezar a producir y caracterizar sus propiedades, se descubrieron entre otros aspectos, que en el caso de los metales, la resistencia de éstos aumentaba.

Así, en algunos cerámicos frágiles, el material se podía deformar plásticamente cuando estaba en estado nanocristalino. En materiales electrónicos, se creaban estados iónicos diferentes a los de materiales con mayor tamaño de cristal, adquiriendo nuevas propiedades como emisión de luz o de diferente longitud de onda. En fin, han sido muchos los cambios que se han notado al llevar el tamaño de cristal a la región de tamaños nanométricos.

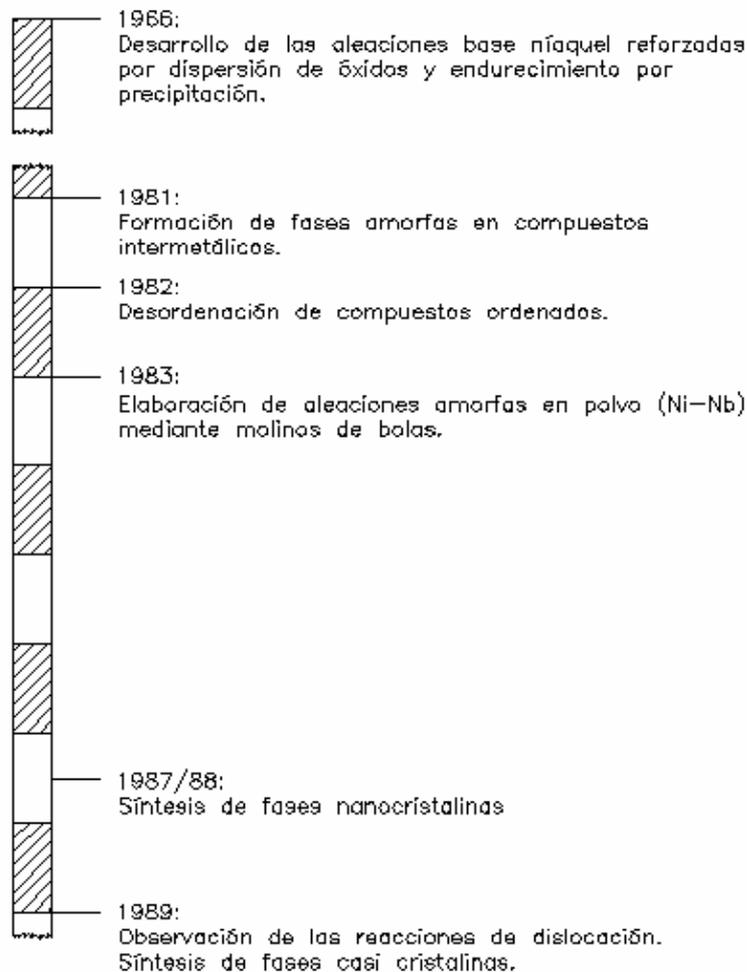


Fig. 3. Línea cronológica con los acontecimientos más importantes en el desarrollo de la aleación mecánica desde su origen [SURYANARAYANA, 2001].

4.3. Ventajas y desventajas

La fabricación de las aleaciones por síntesis mecánica tiene un conjunto de ventajas sobre otros métodos o procesos como son: [HANDBOOK NMN, 2000].

- La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.
- Se pueden obtener aleaciones con una baja contaminación. Esta contaminación normalmente es debido al oxígeno y al hierro.
- Se obtiene un producto con tamaño de grano micrométrico o nanométrico que beneficia al proceso de sinterización.
- Se forman por energía mecánica, por lo tanto la mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de fusión, tal como sucede en el método de fundición.
- No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.
- Requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición.
- Al no ser necesaria la utilización de altas temperaturas, en el caso de producción industrial, se elimina un riesgo para el operario que utiliza el equipo.

Por otra parte también nos encontramos con diversas desventajas:

- A diferencia de los procesos de obtención de aleaciones mediante fusión, la síntesis mecánica está limitada a producción de más bajos volúmenes.
- Los materiales nanométricos resultantes de la síntesis mecánica están en forma de polvo. Esto nos lleva a un problema técnico y científico, cuando queremos producir piezas, tenemos que compactar y los métodos normales para compactar polvo involucran aplicación de presión y temperatura, y prácticamente cualquier cristalito que se calienta tiende a crecer a expensas de otros, entonces el calentamiento destruye la estructura fina de

los cristales. Por lo que la compactación se deberá de llevar de forma muy controlada para reducir al máximo este fenómeno no deseado.

- La contaminación puede ocurrir en la síntesis mecánica modificando la composición final que se debería obtener. Esto se puede deber a la mala inertización de la atmósfera dentro de los contenedores, desprendimientos de partículas del material que constituyen las paredes del recipiente y las bolas, y por la deficiencia del sellado de los contenedores.

4.4. Variables del proceso

La síntesis mecánica es un proceso complejo y por lo tanto implica la optimización de un número de variables para alcanzar la fase y/o el microestructura deseados del producto. Aquí presentamos algunos de los parámetros que tienen un efecto más importante en la constitución final del polvo:

- Tipo, tamaño, y distribución de tamaño medio de la mezcla inicial.
- Tipo de molino.
- Coeficiente masa de las bolas /carga.
- Intensidad de molienda.
- Tiempo de molienda.
- Atmósfera donde se realiza el proceso.
- Agentes controladores del proceso (PCA)

Todas estas variables de proceso no son totalmente independientes. Por ejemplo, el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, tamaño del grano de la carga, temperatura de molienda, etc.

En los siguientes apartados se describe el efecto de estas variables en el producto final obtenido después de la síntesis mecánica. Para realizar estos puntos, se ha considerado que las demás variables no tienen efecto significativo sobre la variable estudiada.

4.4.1. Características del polvo

Las características de la mezcla que se pretende sintetizar mecánicamente, así como el tamaño, la forma de la partícula y el tipo de material, representan la variable

principal, y se tiene que tener en cuenta a la hora de escoger el tipo de micromolino, y consecuentemente las restantes variables relacionadas.

Es de suponer que si la muestra tiene un tamaño mayor de partículas, esta necesitará más tiempo de molturación para llegar a la finura deseada. Es conveniente, para aumentar la eficiencia del proceso, que el tamaño de las partículas iniciales sea lo más homogéneo posible.

Los catálogos de los micromolinos comerciales proporcionan información del tamaño de partícula de la muestra inicial que aceptan, la finura final y del tipo de material que mejor molturan.

4.4.2. Tipo de micromolinos de bolas

Hay diversos tipos de micromolinos de bolas para producir aleaciones mecánicas en polvo. Estos micromolinos difieren en su capacidad, velocidad de operación, temperatura, etc.

Para la elección del micromolino se debe tener en cuenta la caracterización de la muestra inicial y la aleación mecánica que se desea obtener. En general, puede ser que un proceso que toma solamente algunos minutos en el micromolino SPEX puede tardar horas en un attritor y algunos días en otros micromolino comerciales, según la muestra y la eficacia de los micromolinos [THÜMMLER, 1993].

A continuación se muestra una breve descripción de diversos molinos disponibles para el proceso de síntesis mecánica [SURYANARAYANA, ASM Vol.7, 1998].

4.4.2.1. Micromolino Shaker

Los micromolinos Shaker, deben el nombre al tipo de movimiento que ejerce sobre el recipiente donde se encuentra la muestra durante el proceso. La palabra “Shaker” significa en inglés “coctelera”.

Estos micromolinos, tales como los micromolinos SPEX, molturan cerca de 10-20 g del polvo a la vez, Són los más comúnmente utilizados para la investigación del laboratorio y para los propósitos de la investigación de la aleación mecánica. Estos micromolinos son fabricados por SPEX CertPrep, Meturchen, NJ.

Los micromolinos Shaker habitualmente trabajan con un solo contenedor de muestra, asegurado por dos abrazaderas que agitan enérgicamente hacia delante y hacia atrás. Por otra parte, este movimiento se combina con los movimientos laterales de los extremos del contenedor, de modo que el recipiente parece describir con su movimiento el número ocho o el símbolo del infinito (∞). Con cada oscilación del frasco las bolas chocan contra la muestra y el extremo del contenedor, va molturando y mezclando la muestra.

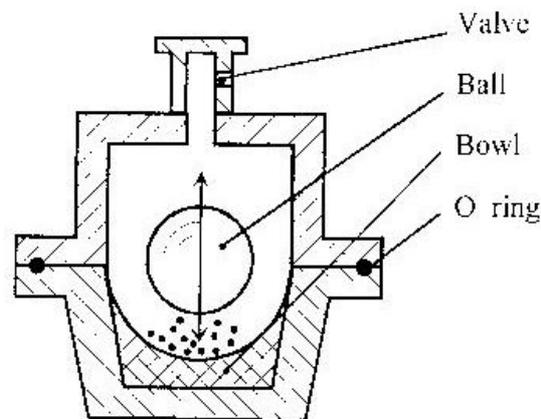


Fig. 4. Esquema del movimiento de la bola en el interior del recipiente de un micromolino shaker [LÜ, 1998].

Debido a la amplitud (cerca de 5 centímetros) y a la velocidad (cerca de 1200 r.p.m.) del movimiento de la abrazadera, la velocidad de las bolas es alta (del orden de 5 m/s), y consecuentemente la fuerza del impacto de estas es inusualmente grande. Por lo que, estos micromolinos se puede considerar como micromolinos de alta energía.

El diseño más reciente de este tipo de micromolinos está preparado para moler el polvo en dos recipientes simultáneamente, para aumentar el rendimiento de procesado. Esta máquina puede incorporar refrigeración forzada para permitir extender el tiempo de molienda.

4.4.2.2. *Micromolino planetario*

Otro micromolino popular para producir aleaciones mecánicas es el micromolino planetario de bolas.

El Pulverisette está dentro de esta clasificación de micromolinos y es capaz de moler unos cientos de gramos de polvo a la vez. Estos micromolinos son fabricados por Fritsch GmbH en Alemania y importados por Gilson Co., en los E.E.U.U. y el Canadá.

El molino planetario de bolas debe su nombre al movimiento que proporciona a los recipientes, este se asemeja al movimiento circular que hacen los planetas alrededor del sol. El disco gira en una dirección mientras que los contenedores giran en dirección contraria. Las fuerzas centrífugas creadas por la rotación del contenedor sobre su propio eje y por la rotación del disco giratorio son aplicadas a la mezcla de polvo y a las bolas. La energía de impacto de las bolas es hasta 40 veces mayor que la debida a la gravedad.

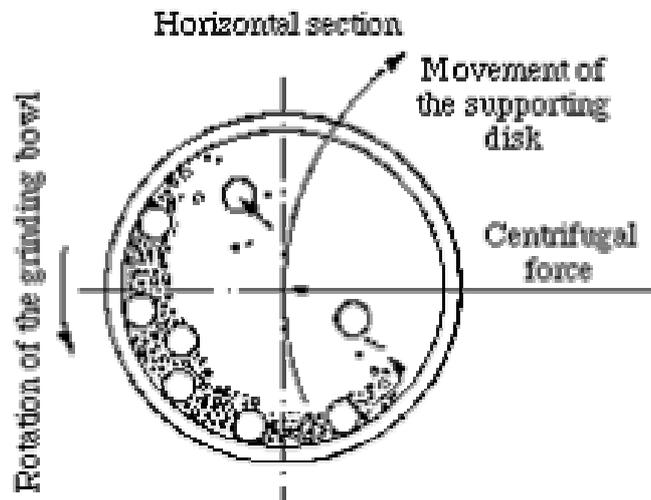


Fig. 5. Esquema representativo del movimiento de las bolas dentro del contenedor de un micromolino planetario [SURYANARAYANA, 2001].

En un solo micromolino se puede tener dos contenedores con muestra (Pulverisette 5 o 7) o cuatro (Pulverisette 5).

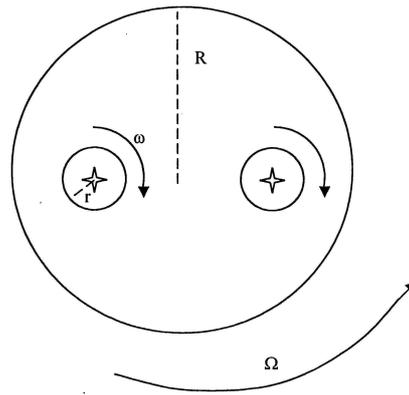


Fig. 6. Esquema del movimiento que realiza el micromolino Pulverisette 7.

Aunque la velocidad lineal de las bolas en este tipo de micromolinos es más alta que la de los micromolinos SPEX, la frecuencia de impacto es mayor en los micromolinos SPEX. Por lo tanto, haciendo uso de esta comparación los micromolinos Fritsh Pulverisette se pueden considerar micromolinos de baja energía.

4.2.2.3. Micromolino horizontal

El micromolino de bolas horizontal es un aparato convencional para la síntesis mecánica. Como el nombre sugiere, el micromolino gira sobre un eje horizontal. Normalmente, el diámetro del contenedor suele ser mayor de un metro. A máxima velocidad, las bolas caen desde una altura máxima para ceder la máxima energía de colisión.

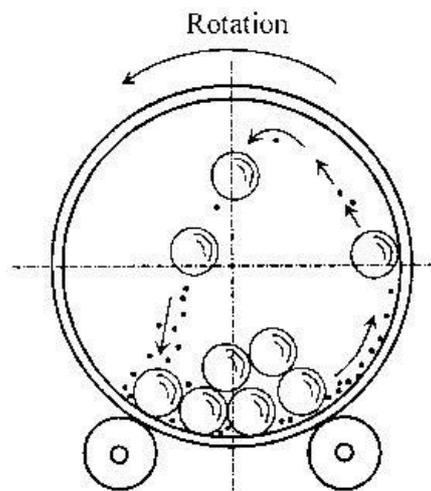


Fig. 7. Esquema representativo del movimiento de las bolas dentro del contenedor de un micromolino horizontal [LÜ, 1998].

Debido a que se requiere un diámetro de contenedor grande para generar suficiente energía de impacto, este tipo de micromolino de bolas no es adecuado para la investigación en laboratorios. Además se obtiene una gran cantidad de polvo mecánicamente aliado en cada tanda, por lo que se utiliza principalmente a nivel industrial.

4.2.2.4. Micromolino horizontal controlado por fuerzas magnéticas

Este tipo de micromolino opera con bajas energías y tiene la posibilidad de incorporar un campo magnético generado por imanes permanentes que actúan sobre las bolas de carácter ferromagnéticas.

La energía de impacto se puede regular mediante el ajuste de la distancia entre los imanes y/o ajustando la intensidad del campo magnético. Esto permite escoger una energía de impacto de acuerdo con los materiales que serán molidos.

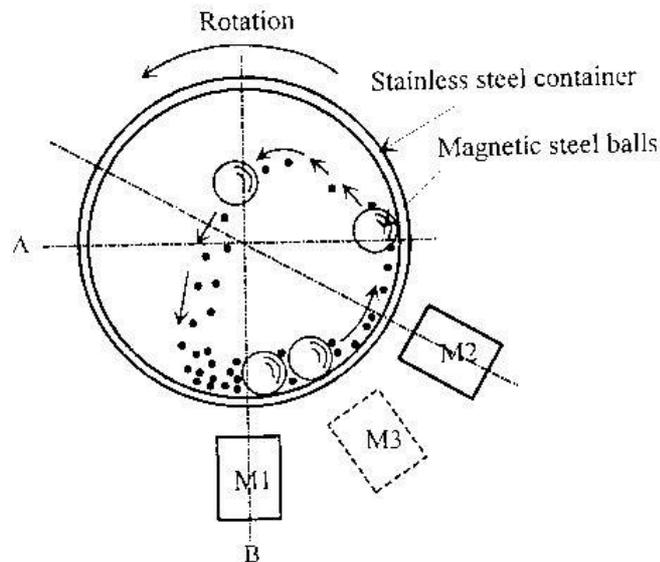


Fig. 8. Esquema representativo del movimiento de las bolas dentro del contenedor de un micromolino controlado por imanes [LÜ, 1998].

En la fig.8 se puede observar que la energía de fricción se puede modificar cambiando la intensidad del imán M1, mientras que el imán M2 se utiliza principalmente para aumentar la energía cinética de las bolas. La posición M3 controla la energía cinética y de fricción [LÜ, 1998].

4.2.2.5. Micromolino attritor

El attritor, también llamado micromolino de palas, consiste en un tambor con un eje central dispuesto verticalmente y una serie de palas adheridas a este eje.

El tamaño del polvo se va reduciendo debido a los impactos entre las bolas y las palas, entre las bolas y la pared del recipiente, y entre las bolas y el eje del mezclador. Un motor de gran alcance hace rotar las palas a una velocidad cercana a los 250 r.p.m., que alternadamente agitan las bolas de acero en el tambor.

En los micromolinos attritors es posible moler grandes cantidades de polvo (cerca de 0.5 a 40 Kg).

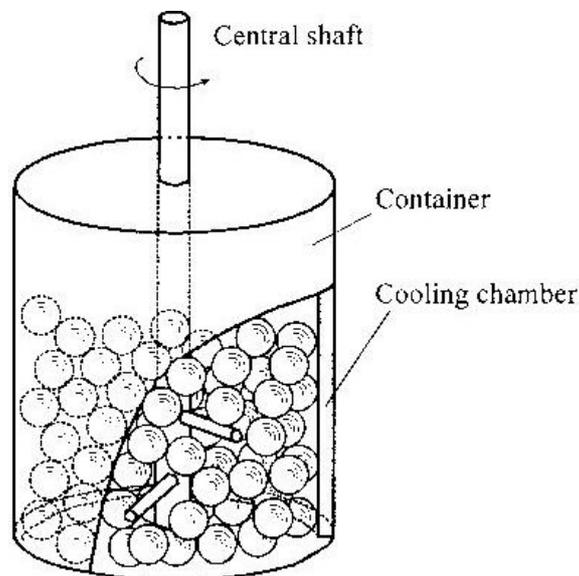


Fig. 9. Esquema del interior del tambor de un micromolino de bolas attritor [LÜ, 1998].

La casa comercial mas conocida que fabrica micromolinos attritors es Union Process Inc., Akron, OH. Están disponibles en diversos tamaños y capacidades.

La velocidad de molienda de los micromolinos de bolas attritors es mucho más baja (cerca de 0.5 m/s) que la de los molinos de SPEX. La energía de los attritors se considera baja.

4.2.2.6. Micromolino vibratorio

Este micromolino es de alta energía y puede vibrar hasta 1200 rpm. Su mecanismo mueve el contenedor repetidamente en tres direcciones diferentes. En cuanto a la producción, la capacidad de sus contenedores es pequeña del orden de 50 cm³ [LÜ, 1998].

Un ejemplo de este tipo de micromolinos es el “Pulverisette 0” y el “Analysette 3”, ambos de la casa comercial FRITSCH. El Pulverisette 0 proporciona un tamaño de partícula final de 5 a 10 µm y es ideal para materiales medianamente duros y quebradizos [www.fritsch.de].

4.4.3. Relación masa bolas / masa carga.

Por norma general el incremento de la masa hace que la velocidad del proceso aumente. Esto se debe al aumento del número de colisiones por unidad de tiempo en el caso de que se aumente el número de bolas, y a un aumento de la superficie de colisión en el caso de lo que se aumente sea el radio de las bolas. En todo caso, comporta un aumento en la temperatura de proceso.

Por otra parte si se sobrepasa la relación óptima, el aumento de masa de bolas puede provocar el efecto contrario. Esto ocurre cuando el tamaño o la cantidad de bolas ocupan un espacio tal dentro del recipiente que hace reducir la energía de impacto de cada colisión.

La relación entre masa bolas/ masa carga ha sido variada en los procesos de síntesis mecánica por múltiples investigadores de un valor de tan sólo 1:1 hasta 220:1. Generalmente, para los micromolinos de poca capacidad el coeficiente que se suele utilizar como máximo es de 10:1, y para los de mayor capacidad, como un attritor, se suele utilizar hasta una relación de 50:1 o incluso 100:1 [SURYANARAYANA, 2001]. En los micromolinos shaker, por ejemplo, se usa una relación de masa 5:1 o inferior [LÜ, 1998].

4.4.4. Intensidad de molienda

La intensidad de molturación aumenta si la masa de las bolas aumenta o si aumenta la velocidad de colisión. Por otra parte, para el micromolino un aumento del valor de la

intensidad representa, según qué tipo sea el micromolino, una mayor velocidad de giro del plato, de vibración del recipiente,...

A más intensidad, más energía será transmitida a las partículas de polvo y más energía se disipará en forma de calor, parámetro clave para la formación de aleaciones amorfas. Cuando la temperatura supera el valor de la temperatura de cristalización, se produce una cristalización parcial durante la síntesis mecánica.

Por lo tanto, si la intensidad es elevada provocará la cristalización parcial de la aleación amorfa. Si la intensidad de molturación es demasiado baja, la aleación y la amorfización tardarán más tiempo a aparecer.

4.4.5. Tiempo de molienda

El tiempo es un parámetro muy importante para lograr el equilibrio del proceso de fractura y soldadura en frío de las partículas del polvo. El tiempo requerido varía dependiendo del tipo de micromolino usado, de la intensidad de molienda, de la relación masa bolas/ masa carga, y de la temperatura de molienda. El valor del tiempo tiene que determinarse para cada combinación de los parámetros antedichos y para el sistema particular del polvo.

Se debe tener en cuenta, que en algunos sistemas, si el tiempo de molienda se alarga demasiado, el nivel de contaminación aumenta dentro del recipiente y se forman algunas fases indeseables. Por lo tanto, es necesario que el tiempo de molturación del polvo sea sólo el requerido [SURYANARAYANA, 2001].

4.4.6. Atmósfera donde se realiza el proceso

Para prevenir la contaminación y la oxidación de la muestra durante el proceso de aleación mecánica, los recipientes son llevados de un gas inerte tal como argón o helio. Se ha observado que el nitrógeno reacciona con algunos polvos de metal como el Titanio, y por lo tanto, no se puede utilizar para prevenir la contaminación durante la molturación de estos metales, a menos que lo que se pretende producir sean nitruros.

4.4.7. Agente controladores del proceso (PCA)

El grado de soldadura en frío de las partículas depende de la ductilidad y la habilidad de soldarse del polvo que se está moliendo.

Dependiendo del proceso dominante en la aleación mecánica, soldadura o fractura, las partículas pueden ganar tamaño debido a la aglomeración por la soldadura en frío o pueden ser pequeñas debido al proceso de facturación entre ellas. Para alcanzar el equilibrio entre fractura-soldadura se utilizan los agentes controladores de proceso (PCA), también llamados comúnmente lubricantes. Los PCA se suelen agregar a la mezcla de polvo durante la molturación.

Para disminuir la soldadura, por ejemplo, se utilizan agentes que contienen materiales orgánicos que impiden el contacto entre metal-metal. También hay agentes de superficies que se utilizan para anular las fuerzas de soldadura, así como otros muchos que realizan diferentes funciones en diferentes procesos [LÜ, 1998].

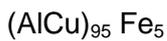
5. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS

5.1. Precursores

Para la elaboración de la mezclas en polvo que se destinarán posteriormente al proceso de síntesis mecánica se han utilizado elementos en polvo. Las propiedades de estos precursores se describen en el “Anexo I. Precursores empleados”.

Mezclas de polvos (AP7) y (BP7)

Definimos, para el presente estudio, la mezcla (AP7) como aquella que tiene las siguientes proporciones en tanto por ciento molar y que está destinada a ser molida por el micromolino Pulverisette 7:



La mezcla tiene un peso total de 12 gramos aproximadamente y para obtener la composición deseada se han utilizado las siguientes cantidades de precursores:

AlCu	10,8736 g
Fe	1,1246 g
Total mezcla (AP7)	11,9982 g

De igual modo, la mezcla (ASPEX) tendrá la misma proporción molar y el mismo peso, pero estará destinada a ser sintetizada mecánicamente en el micromolino SPEX8000. Aquí se describen las cantidades de los precursores que la componen:

AlCu	10,8723 g
Fe	1,1265 g
Total mezcla (ASPEX)	11,9988 g

Mezclas de polvos (BP7) y (BSPEX)

Las mezclas (BP7) y (BSPEX) contendrá la siguiente proporción molar:



E igual que las mezclas anteriores, la masa inicial de estas es de 12 gramos aproximadamente y se definen de la misma manera.

La mezcla (BP7) está destinada al proceso de síntesis mecánica en el micromolino Pulverisette 7 y tiene las siguientes cantidades de polvo:

Fe	4,7920 g
Ni	4,9380 g
Nb	1,9763 g
B	0,2389 g
Total mezcla (BP7)	11,9452 g

Y la mezcla (BSPEX) se sintetizará mecánicamente en el micromolino SPEX8000. Se detalla a continuación su composición en gramos:

Fe	4,7903 g
Ni	4,9495 g
Nb	1,9749 g
B	0,2404 g
Total mezcla (BSPEX)	11, 9551 g

La balanza utilizada para determinar las cantidades de los percusores ha sido el modelo "PRECISA 262SMA-FR".



Fig. 10. Balanza modelo "PRECISA 262SMA-FR" Foto: M. Muñoz

5.2. Procedimientos

Una vez preparadas las mezclas (AP7), (BP7), (ASPEX) y (BSPEX) se introducen en los recipientes debidamente limpios y secos de los correspondientes micromolinos donde se molerán posteriormente.



Fig. 11. Contenedor y bolas utilizado en el micromolino Pulveritte 7. Foto: M. Muñoz



Fig. 12. Contenedor y bolas utilizado en el micromolino SPEX8000. Foto: M. Muñoz

Será necesario extraer una muestra homogénea a tiempo de molienda cero de cada mezcla. Por lo que pondremos los recipientes con las muestras (sin bolas) en los micromolinos durante unos 15 minutos. Una vez transcurrido este tiempo extraemos

una muestra de cada recipiente que etiquetaremos como: (AP7t0), (BP7t0), (ASPEXt0) y (BSPEXt0) respectivamente.

Se añade las bolas a los recipientes y se prepara para aplicar la atmósfera inerte.

5.2.1. Atmósfera inerte aplicada

Se ha decidido aplicar una atmósfera de argón a los contenedores antes de cada molienda, esto prevendrá la contaminación y oxidación de la muestra.

Para el control de la atmósfera se ha utilizado el equipo que aparece en la fig.13. Este equipo consta de una electrobomba que realiza el vacío y de una serie de válvulas que permiten la entrada de argón. Para conseguir la atmósfera deseada se han realizado los siguientes pasos en todos los recipientes:

- Colocar los recipientes en el equipo, la tapa debe permitir la aplicación de la atmósfera y estar posicionada de tal manera que cierre el recipiente si el mecanismo del equipo se mueve.
- Realizar el vacío.
- Abrir las válvulas para introducir el argón. (durante sólo 20 segundos, si se aumenta este tiempo la presión interior del equipo supera la presión exterior y se eleva la tapa del equipo bruscamente, si esto ocurre se debe iniciar de nuevo el paso anterior).
- Repetir de nuevo el vacío y la entrada de argón 2 ó 3 veces.
- Mediante el mecanismo de cierre, cerrar los recipientes.
- Sellamos los recipientes mediante cinta Teflón y cinta adhesiva.



Fig. 13. Equipo para la aplicación de la atmósfera inerte. Foto: M. Muñoz

Una vez realizado este proceso, los recipientes son introducidos en los correspondientes micromolinos.

5.2.2. Micromolinos utilizados

Este punto tiene por objetivo describir los micromolinos utilizados para la obtención de las muestras y los parámetros de trabajo empleados. Estos micromolinos son el micromolino planetario Pulverisette 7 y el micromolino, tipo Shaker, SPEX8000.

5.2.2.1. Pulverisette 7

El micromolino Pulverisette 7 (P7) de la casa comercial Fritsch utilizado para la síntesis mecánica de las mezclas (AP7) y (BP7) pertenece a la clasificación de los micromolinos planetarios. Este nos permite moler los dos recipientes simultáneamente, reduciendo de esta manera el tiempo a emplear para la obtención de las muestras.



Fig. 14. Micromolino Pulverisette 7 utilizado para la síntesis mecánica. Foto: M. Muñoz



Fig. 15. Interior del micromolino Pulverisette 7. Foto: M. Muñoz

5.2.2.1.1. Especificaciones técnicas

Principio de trabajo: Fuerza de impacto.

Diámetro máximo de partícula en alimentación: 5 mm (el valor puede variar dependiendo del material).

Cantidad de muestra a moler: de 0,5 ml a 40 ml.

Finura final posible $< 1 \mu\text{m}$.

Tiempo típico de molienda 8 min.

Proceso de molienda en seca/húmedo.

Velocidad del disco principal 100 - 800 r.p.m.

Cociente de transmisión 1 : -2

Detalles eléctricos: 100-120/200-240 V/1~, 50-60 Hz, 880 w.

Motor: 0.37 kw.

Peso neto: 35 Kg.

Dimensiones del equipo: 37 x 53 x 50 cm.

5.2.2.1.2. Parámetros de trabajo

Contenedores de acero Cromo-Níquel (18% Cr + 8% Ni) y con volumen de 25 ml.

Relación masa bolas/carga: 5 a 1 (7 bolas de acero al Cr-Ni de diámetro 12 mm, ver fig.10).

Atmósfera inerte aplicada: argón.

Velocidad de rotación: 750 r.p.m.

Tiempo de molienda: bloques de 10 horas distribuidas en 20 repeticiones de: 30 minutos de molienda y 30 minutos de pausa. Las pausas evitan el calentamiento excesivo del equipo y de las muestras. (Al introducir el número de repeticiones en el Pulverisette 7 se tiene que introducir la cifra 19 repeticiones, puesto que el equipo no cuenta los primeros 30 minutos de molienda).

No se han utilizado agentes controladores de proceso (PCA).

5.2.2.2. SPEX8000

El micromolino utilizado para la molienda de las mezclas (ASPEX) y (BSPEX) es el micromolino SPEX8000M-230 Mixer/Mill de la casa comercial SPEX CertiPrep Group.

Este micromolino perteneciente al departamento de Física de la Universidad de Girona, ha sido objeto de una modificación, para resolver el problema del sobrecalentamiento que mostraba para producciones de más de 100 minutos. Se modificó el panel frontal de mando, añadiendo dos temporizadores, para que el equipo funcionara con semiciclos de marcha y de parada.



Fig. 16. Micromolino SPEX8000 utilizado para la síntesis mecánica. Foto: M. Muñoz



Fig. 17. Vista del interior del micromolino SPEX8000. Foto: M. Muñoz

5.2.2.1.1. Especificaciones técnicas

Principio de trabajo: Fuerza de impacto.

Cantidad de muestra: de 3 a 10 ml para moler y hasta 50 ml para mezclarse (según recipiente).

Tiempo de molienda máximo 100 min. extensible a 1000 minutos.

Velocidad de la abrazadera: 875 r.p.m.

Detalles eléctricos: 230 V/50 Hz (fusible de 3A).

Motor: 0,736 Kw.

Peso neto: 35 Kg.

Dimensiones del equipo: 48 x 14 x18 cm.

5.2.2.2.2. Parámetros de trabajo

Contenedores de acero Cromo-Níquel.

Relación masa bolas/carga: 2,12 a 1 (2 bolas de acero al Cr-Ni de diámetro 12,7 mm y 4 Bolas de acero al Cr-Ni de diámetro 6,35 mm; ver fig.11).

Atmósfera inerte aplicada: argón.

Velocidad de la abrazadera: 875 r.p.m.

Tiempo de molienda: bloques de 10 horas, distribuidas en 20 repeticiones de: 30 minutos de molienda y 30 minutos de pausa. Las pausas evitan el calentamiento excesivo del equipo y de las muestras.

No se han utilizado agentes controladores de proceso (PCA).

5.2.3. Muestreo

Cada 10 horas de molienda la totalidad de la mezcla se extrae del contenedor, incluso se rasca el polvo que haya quedado adherido en las paredes y en las bolas, y se realiza una pulverización manual mediante un mortero de ágata. Esto se realiza para disgregar la muestra que se ha aglomerado durante el proceso de molienda.

Una vez la mezcla está visualmente homogenizada, se extrae una muestra de 0,5 a 0,8 gramos que se almacenará para los posteriores análisis.

Después de casa extracción de muestra, se realiza nuevamente el proceso de acondicionamiento de la muestra. Es decir, la aplicación de la atmósfera inerte de

argón y la colocación de los recipientes sellados nuevamente en los micromolinos para las siguientes 10 horas de moltura.

El muestreo concluirá cuando se extraigan las muestras correspondientes a los tiempos de molienda de 50 horas. Por lo tanto, las muestras objeto del estudio de este proyecto serán las siguientes:

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras objeto del presente estudio.

Mezcla inicial	Micromolino utilizado	Muestras con tiempo de molienda: 0, 10, 20, 30, 40 y 50 horas respectivamente.
A	P7	AP7t0, AP7t10, AP7t20, AP7t30, AP7t40, AP7t50
A	SPEX8000	ASPEXt0, ASPEXt10, ASPEXt20, ASPEXt30, ASPEXt40, ASPEXt50
B	P7	BP7t0, BP7t10, BP7t20, BP7t30, BP7t40, BP7t50
B	SPEX8000	BSPEXt0, BSPEXt10, BSPEXt20, BSPEXt30, BSPEXt40, BSPEXt50

6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS UTILIZADAS

6.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En 1895 descubrió casualmente Röntgen una radiación cuya naturaleza no llegó a conocer y que por eso denominó rayos X, cuyas propiedades han encontrado una varia y extensa aplicación en metalografía [Fernandez C., 1997].

La difracción de rayos X tiene su base en el siguiente suceso:

Cuando las ondas de una radiación de cualquier clase llegan a un obstáculo que posee una pequeña abertura, se propagan más allá del obstáculo en todas las direcciones, constituyéndose la abertura en el centro de la radiación. Esto puede compararse fácilmente con las ondulaciones producidas en el agua al caer una piedra y al encontrar éstas un muro con una abertura. Si en lugar de encontrar una abertura encuentran las ondas en su camino una reja con aberturas espaciadas regularmente a una distancia e , se observa que las ondas secundarias originadas en cada abertura se interfieren y anulan en la mayoría de las direcciones; pero existen direcciones privilegiadas en las que se establecen otros frentes de ondas, porque las ondas secundarias que las componen están escalonadas en múltiplos de longitud de ondas, y en lugar de anularse, se refuerzan mutuamente.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ley de Bragg.

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{ec. 1})$$

d_{hkl} = distancia entre planos.

θ = ángulo que forma el haz incidente con los planos de reflexión.

n = valores 1,2,3,... (según el orden de la difracción).

λ = longitud de onda.

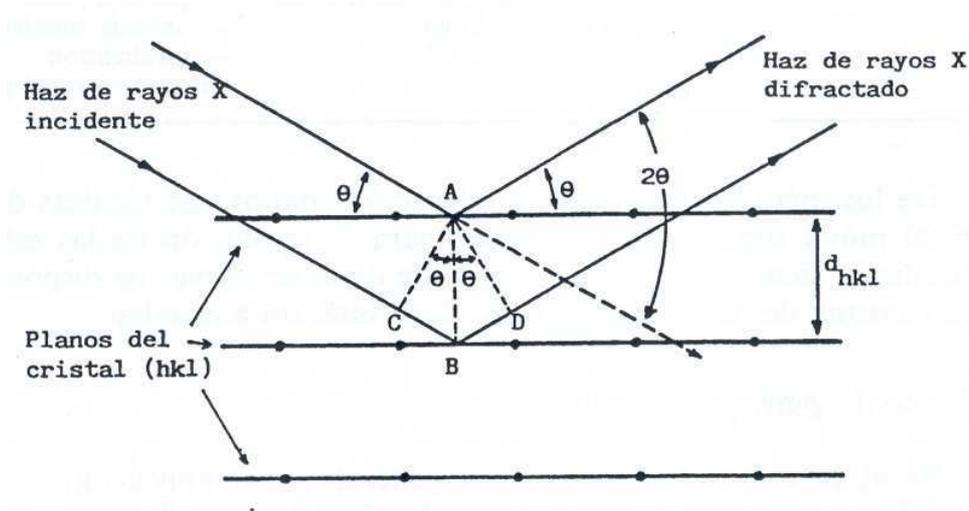


Fig. 18. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal

6.1.1. Métodos generales

En la tabla siguiente se recogen las diversas técnicas experimentales que se utilizan en difracción de rayos X.

Tabla 3. Métodos generales de difracción de rayos X

Clase de radiación (λ)	Características de la muestra Estacionaria/móvil	Nombre de la Técnica
Policromática	Monocristal estacionario	Laue
Monocromática	Monocristal móvil. (Con movimiento de rotación total o parcial, o de precesión, alrededor de ejes convenientemente elegidos. Película fotográfica, o contador, estacionaria o móvil).	Cristal giratorio Cristal oscilatorio Weissenberg Buerger-precesión Difractómetro de monocristales
Monocromática	Polvo policristalino (existen simultáneamente todas las posibles orientaciones en los cristales).	Cámaras de polvo de: – película plana – película cilíndrica – focalización Difractómetro de polvo

En esta clasificación se recogen los tres métodos básicos que condicionan la difracción de los rayos X en las sustancias cristalinas, indicando alguna de las técnicas más usuales derivadas de éstos. El número de técnicas específicas o subsidiarias aumenta considerablemente si se tiene en cuenta la variabilidad que pueden adoptar los distintos parámetros experimentales, como pueden ser la óptica de los rayos X, sistema de detección de la radiación, condiciones o características de la muestra, etc.

Las técnicas de monocristal móvil son las más utilizadas para la resolución de las estructuras cristalinas. [ALBELLA, 1993]

Como se detalla en el punto 6.1.8. el difractor de polvo es la técnica utilizada para la caracterización del comportamiento microestructural de las muestras del presente estudio.

6.1.2. Método del polvo cristalino

Es el método de carácter más general y sus aplicaciones son muy variadas, puede citarse, por ejemplo:

- La identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas.
- El estudio de soluciones sólidas metálicas.
- Estudio de texturas.
- Determinación del tamaño de los cristales.
- Determinación en coeficientes de dilatación térmica.
- Estudio de compuestos y reacciones a alta y baja temperatura.
- Resolución de las estructuras cristalinas.

La teoría del método del polvo se sustenta en dos condiciones experimentales básicas: el empleo de una radiación monocromática y una muestra constituida por un polvo o agregado policristalino. Esta muestra debe estar integrada por un número elevado de pequeños fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto a otros, de forma tal que no exista ningún tipo de correlación en la orientación. La difracción de haz de rayos X monocromático en este tipo de muestras produce una serie de conos de rayos difractados coaxiales con la dirección del haz incidente. Cada cono de radiación reflejada representa una solución de la ecuación de

Bragg (ec. 1) para cada valor específico de los espaciados d_{hkl} de las distintas familias de planos cristalinos. De acuerdo con esa ecuación, como λ es conocida, si podemos medir el ángulo θ , podremos conocer los distintos valores de los espaciados de la sustancia que difracta.

Existen dos métodos de registro del espectro difractado:

Cámaras de polvo: el diagrama de difracción se registra en película fotográfica.

Difractómetro de polvo: se obtiene un registro gráfico de las señales que los haces difractados originan en detectores cuánticos de radiación.

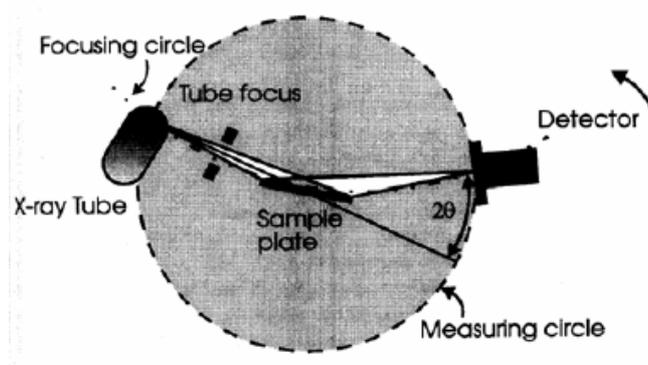


Fig. 19. Difractómetro de polvo

En el presente estudio, tal como se indica en el apartado 6.1.8., se ha utilizado un difractómetro de polvo para realizar el estudio del comportamiento microestructural de las muestras.

6.1.3. Difractogramas

Los difractogramas son las gráficas que representan la intensidad respecto el ángulo theta (normalmente se utiliza 2θ o la distancia del ángulo).

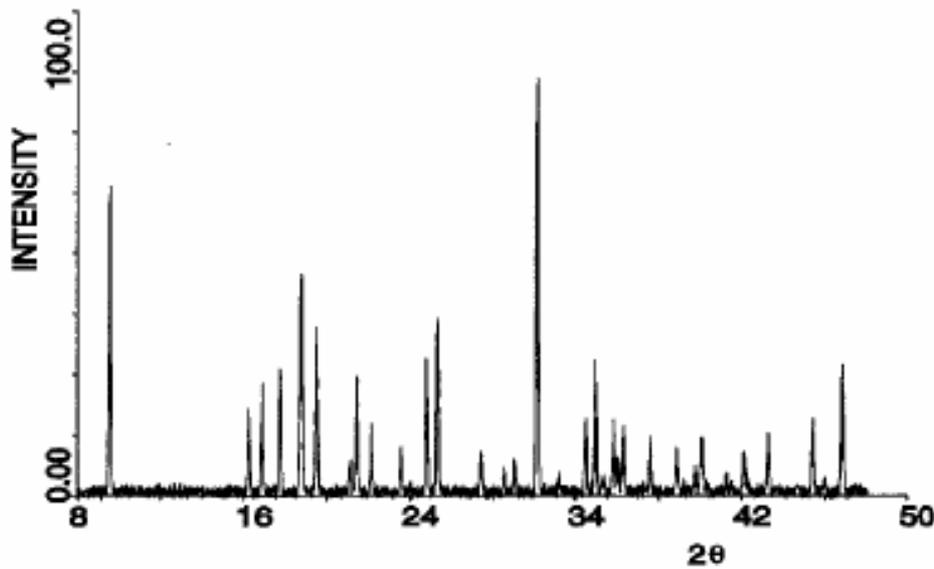


Fig. 20. Diffractograma de polvo típico

Cada pico representa una solución a la ley de Bragg. Si lo que se desea, como es el caso de este estudio, es realizar una identificación química de los componentes de la muestra, se deben contrastar los picos con los denominados “patrones de polvo” (PDF) de los elementos o compuestos químicos que se prevean encontrar.

6.1.4. Parámetros obtenidos a través de la DRX

Parámetro de celda

Las estructuras cristalinas están caracterizadas por un apilamiento simétrico de los átomos en el espacio. Este apilamiento, denominado red cristalina, es propio de cada elemento.

Las celdas unitarias es el elemento más pequeño que permite reproducir toda la red por traslación. Luego, los parámetros de celda son las longitudes de las aristas de la celda unitaria (a,b,c).

También existen los parámetros de retículo, α , β y γ , que son los ángulos entre los ejes de las celdas unitarias adyacentes donde α es el ángulo visto a lo largo del eje.

Tabla 4. Sistemas cristalinos y redes espaciales [ALBELLA, 1993].

Ejes y ángulos interaxiales	Sistemas cristalinos	Redes espaciales	Ejemplos
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínicos	Simple	Ácido bórico
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Monoclínico	Simple De base centrada	Azufre (beta)
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico (rómbarico)	Simple De base centrada De caras centradas Centrada	Azufre (alfa), galio
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal	Simple Centrada	Estaño (blanco), indio, martensita
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico	Simple De caras centradas Centrada	Carbono (diamante), oro, aluminio, hierro (alfa)
$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 120^\circ$	Hexagonal	Simple	Magnesio, berilio, cadmio, cinc
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico (trigonal)	Simple	Antimonio, mercurio

Como se aprecia en la tabla 4, el aluminio y el hierro alfa, que son los componentes mayoritarios de las muestras A y B respectivamente, poseen una estructura cúbica, así que se aplicará la siguiente expresión para el cálculo del parámetro de celda (a):

$$a = d \sqrt{(h^2 + K^2 + l^2)} \quad (\text{ec. 2})$$

siendo :

$$d = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta$$

hkl = planos de reflexión de Bragg.

$\lambda = 1,5405 \text{ nm}$ (valor $K\alpha_1$ de la fuente de rayos X utilizada: Cu)

Vector de onda diferencia

En los materiales amorfos, el parámetro de celda 'a' no tiene significado estricto. Para este tipo de materiales es más correcto utilizar el término vector de onda diferencia que se describe con la expresión:

$$K = (4 \pi \sin \Theta) / \lambda \quad (\text{ec. 3})$$

Dominio coherente de difracción (DCD)

El dominio coherente de difracción (DCD) es otro de los parámetros que se pueden determinar a través de la DRX. Este parámetro se puede encontrar mediante la fórmula de Scherrer:

$$DCD = \frac{0,91 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{ec 4})$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, β es la anchura del pico de difracción a media altura y θ es el ángulo de difracción.

Williamson-Hall

El método de Williamson-Hall se basa en considerar que los picos pueden ensancharse debido a la disminución del tamaño de los cristales, por el ensanchamiento debido al equipo y por posibles deformaciones provocadas por las tensiones internas.

$$A_0 = A_1 + A_2 + A_3 \quad (\text{ec. 5})$$

A_0 : anchura a media altura del pico

A_1 : anchura instrumental

A_2 : anchura tamaño del cristal

A_3 : anchura tensiones internas

El valor de A_1 se refiere, en el presente estudio, al patrón de Silicio monocristalino, éste se ha descrito mediante la siguiente expresión:

$$\text{Valor de } [A_1 (2\theta)] = 0,00241 \cdot (2\theta) + 0,0643$$

También es posible utilizar funciones no lineales para la obtención del valor de A_1 , pero se escogió una función lineal por el buen ajuste en el intervalo de valores de theta estudiados

Si los materiales de las muestras mantienen su estructura cúbica, será posible obtener una gráfica tal como esta:

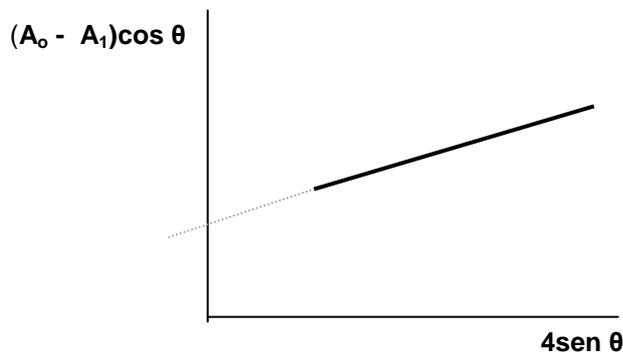


Fig. 21. Representación gráfica de $4 \text{ sen } \Theta$ respecto $(A_0 - A_1)\cos \theta$.

El pendiente de la recta equivaldría al tanto por ciento de las tensiones internas y la ordenada en el origen esta relacionada con el tamaño de los cristales.

El método de Williamson-Hall igual que el método de Scherrer sólo se podrá aplicar, en el estudio, para el componente de aluminio y el componente de hierro.

6.1.7. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para la difracción de rayos X consiste únicamente en colocar una pequeña cantidad de muestra escampada homogéneamente en el orificio del portamuestras. Tanto la preparación de las muestras y la posterior extracción de los datos ha sido realizado por el personal encargado de los servicios técnicos de investigación de la Universitat de Girona.

6.1.8. Difractómetro utilizado

Para el estudio del comportamiento microestructural de las muestras se ha utilizado el difractómetro de Polvo, Broker D8 Advance, con geometría Theta – 2Theta.

Esta técnica se utiliza para la obtención de patrones de difracción de muestras cristalinas. A partir de estos patrones de difracción se obtiene la composición cuantitativa y cualitativa de la muestra. El análisis cuantitativo se realiza mediante la comparación con bases de datos de patrones de difracción de muestras puras.

Las fichas de los patrones utilizadas en este estudio han sido facilitadas por el personal del departamento “Serveis Tècnics de Recerca de la UdG”, estas se pueden ver en el apartado 1.1. del anexo II del presente proyecto.



Fig. 22. Difractómetro de Rayos X de Polvo.

[<http://www.udg.edu/str/raigsX.html>]

Características técnicas:

Tubo de Rayos X de Cobre, puede trabajar de 20 a 60 KV y de 5 a 80 mA.

Detector de centelleo [NaI(Tl)]

Equipado con Monocromador Secundario, por tal de suprimir la radiación de fluorescencia de fondo y la radiación K_{β} .

Geometría Bragg-Brentano, Theta-2Theta, reflexión.

Cambiador automático de muestras de 9 posiciones.

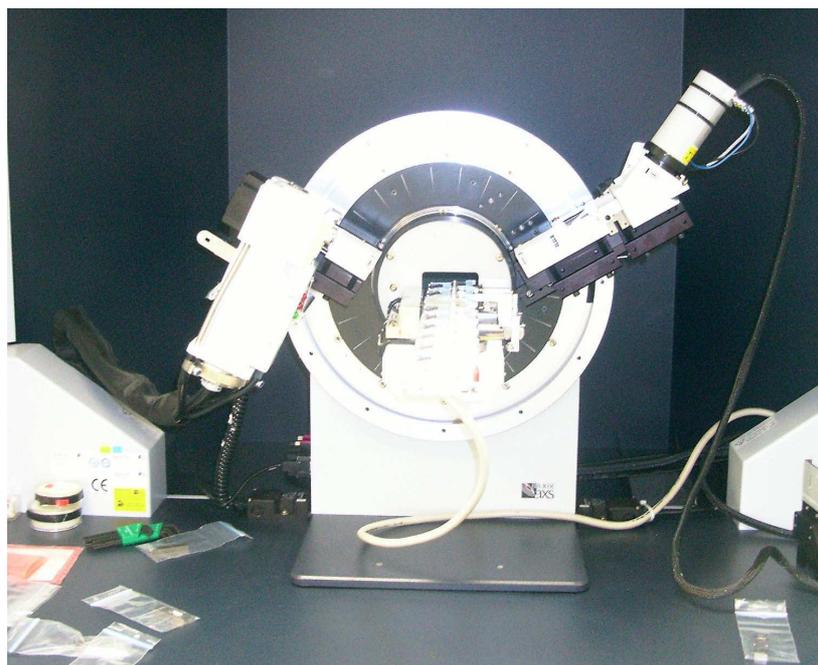


Fig. 23. Goniómetro, con el tubo de rayos X (izquierda) detector (derecha).
[<http://www.udg.edu/str/raigsX.html>]

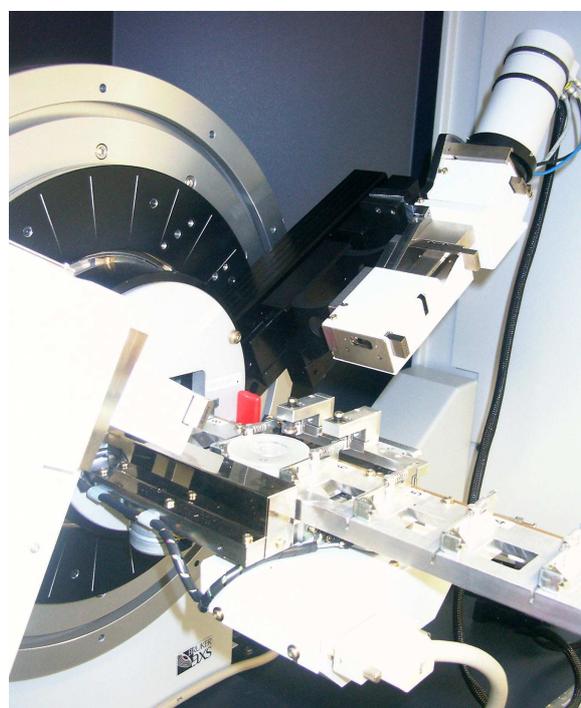


Fig. 24. Detalle del Goniómetro.
[<http://www.udg.edu/str/raigsX.html>]

6.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El término Análisis Térmico engloba una serie de técnicas en las cuales, algún parámetro físico del sistema es medido de manera continua en función de la temperatura, mientras es sometido a una variación controlada de temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC = Differential Scanning Calorimetry) es una de las técnicas más importantes del Análisis Térmico. Esta técnica detecta los cambios de entalpía que tienen lugar en una muestra cuando es calentada o enfriada en unas determinadas condiciones. Nos indicará un efecto endotérmico en la fusión y un efecto endotérmico o exotérmico para la descomposición.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En el segundo caso se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

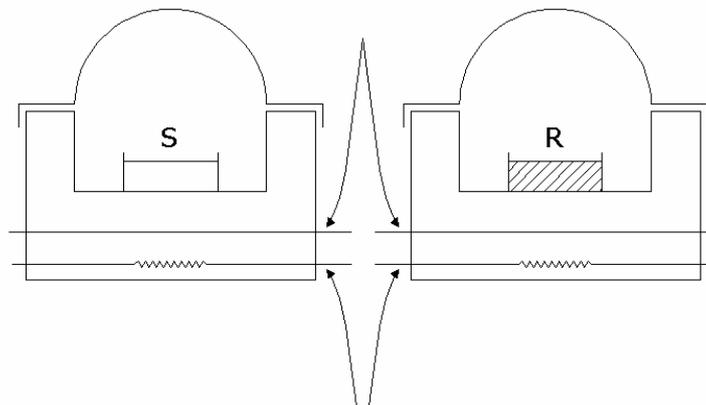


Fig. 25. Esquema DSC de compensación de potencia (hornos individuales) [ALBELLA, 1993].

El equipo utilizado en el presente proyecto es de flujo de calor. Posee dos compartimentos: (S) donde se coloca la muestra y (R) donde se sitúa la referencia. En el DSC el instrumento mantiene S y R a la misma temperatura. La cantidad de calor que hay que suministrar a S o a R para mantener idénticas sus temperaturas se mide

de manera continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto suministra una media calorimétrica directa.

Un calorímetro DSC típico suele poder trabajar desde temperatura ambiente hasta 700 °C y algunos de ellos llevan un dispositivo especial para trabajar hasta la temperatura del nitrógeno líquido.

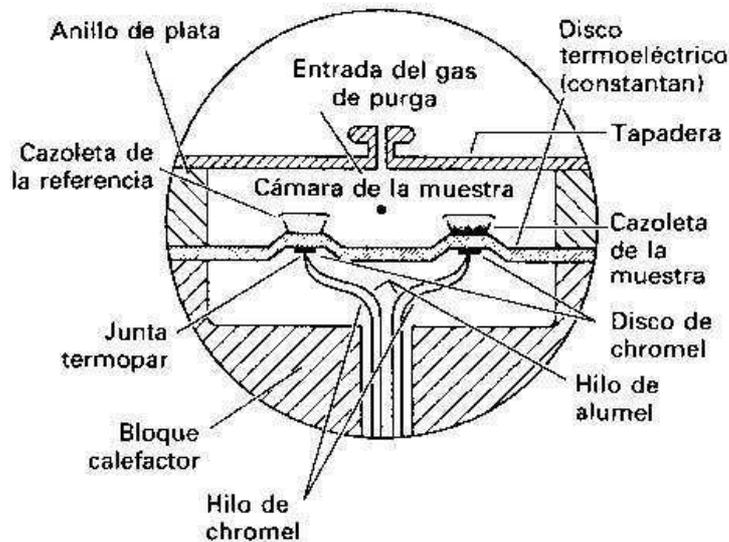


Fig.26. DSC de flujo de calor [Skoog, 1994].

6.2.1. Curvas DSC

En estas curvas se representa en ordenadas el flujo de calor dH/dt expresado en $\text{mJ}\cdot\text{s}^{-1}$ o $\text{mcal}\cdot\text{s}^{-1}$, frente a la Temperatura (T) o tiempo (t) en abscisas. En la fig. 22 se puede observar una representación ideal de los procesos más importantes que pueden ser observados por DSC.

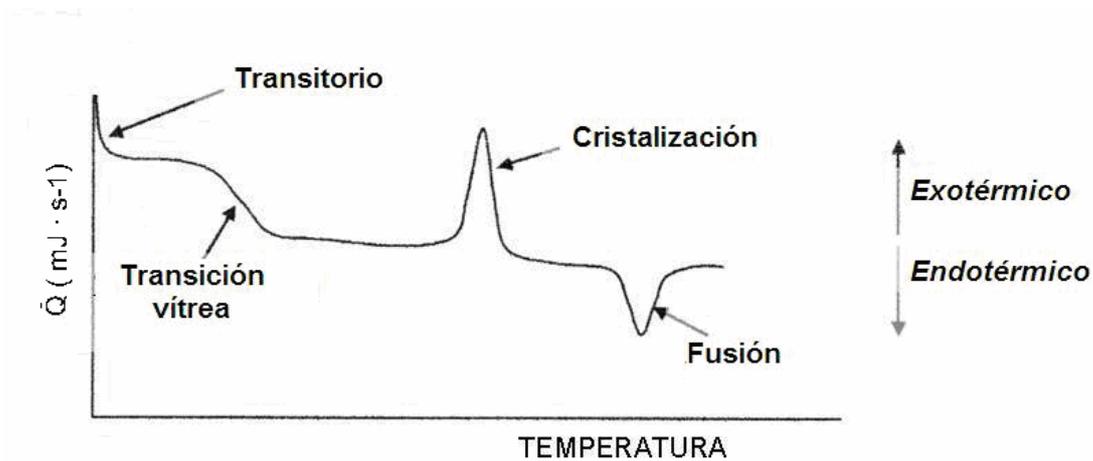


Fig. 27. Representación gráfica de la interpretación de la señal de la curva calorimétrica [Pedrol C., 2000].

- **Transitorio:** La desviación transitoria se observa en el DSC cuando se produce un cambio estacionario por otro. En el momento que se establece el nuevo estado constante la línea regresa a la línea de base.
- **Transición vítrea:** Los sólidos vítreos no poseen el mismo punto de fusión en forma de pico característico de los sólidos cristalinos. La transición de sólido ordenado a líquido se produce gradualmente en un intervalo de temperaturas. Este proceso llamado transición vítrea y es esencialmente una transición termodinámica de segundo orden.
- **Cristalización:** Se caracteriza por la aparición de un pico relativamente pronunciado en la curva del DSC. El proceso es una transición de primer orden.
- **Fusión:** Este proceso es una transición de primer orden que indica la fusión de un sólido cristalino. El pico es inverso al de la cristalización, puesto que, el proceso es endotérmico.

En este estudio se ha utilizado la terminología adoptada por ICTA III. (3rd International Conference on Thermal Analysis), para interpretar las curvas DSC. Se describe a continuación esta terminología poniendo como ejemplo la figura 28.

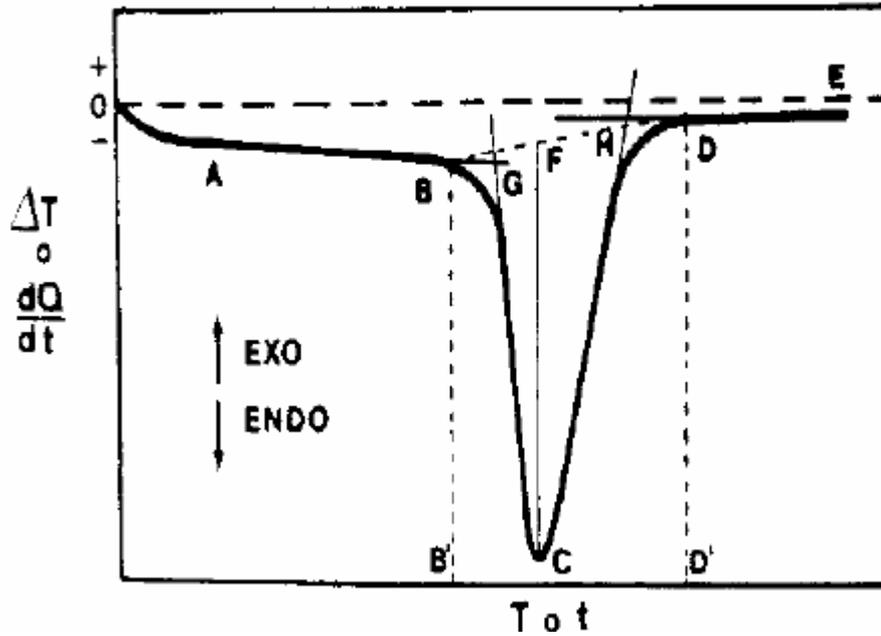


Fig. 28. Representación de un termograma según las normas ICTA III.

- Línea base: Corresponde a la parte o partes de la curva de DSC en que dQ/dt es aproximadamente cero (tramos AB y DE).
- Pico: Es la parte de la curva que tras desplazarse de la línea base, vuelve a ella (tramo BCD). El pico es endotérmico cuando la temperatura de la muestra disminuye respecto a la de la sustancia patrón, por lo que dq/dt es negativo y la muestra absorbe calor. Es exotérmico cuando es al contrario.
- Anchuro del pico: Es el intervalo de temperaturas entre los puntos en que la curva de DSC no coincide con la línea base (B'D').
- Altura del pico: Es la distancia, perpendicular al eje de temperaturas, entre la interpolación de la línea base y el vértice del pico (CF).
- Área de pico: Es el área encerrada por el pico y la interpolación de la línea base (BCDB). Este área es directamente proporcional a la entalpía de reacción.

- Temperatura de inicio de transformación: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente trazada desde el punto de mayor pendiente al principio del pico y la interpolación de la línea base (punto G).
- Temperatura final de transformación: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente trazada desde el punto de mayor pendiente al final del pico y la interpolación de la línea base (punto H).

6.2.2. Variables del proceso

Un cambio en las condiciones experimentales produce numerosas alteraciones, a menudo, complejas e interactivas. Estos factores que afectan a las curvas DSC obtenidas se pueden deber a las características de las muestras o a las variables instrumentales.

a) Factores debidos a la propia muestra

- Cantidad de muestra: Las áreas de los picos son proporcionales a la cantidad de muestra. Por ello en el presente estudio se utilizarán las curvas normalizadas para realizar la interpretación de los resultados, es decir, la curva se representará como el flujo de calor (Wg^{-1}) vs Temperatura ($^{\circ}C$).
- Tamaño de partícula: Este efecto es muy difícil de cuantificar. La gran mayoría de los experimentos DSC se realizan sobre muestras en polvo, sin embargo a veces es necesario trabajar con laminillas metálicas, fragmentos de plástico o trozos de fibras, lo cual influirá más o menos dependiendo del tipo de reacción que experimente el material. Por ejemplo, una reacción en la superficie se verá más afectada por las variaciones en el tamaño de partícula que una descomposición química o una transición de fase. En general, es aconsejable trabajar con sustancias en polvo y de pequeño tamaño de partícula.
- Compactación de la muestra: Este efecto será importante en el caso que existan interacciones entre la muestra y la atmósfera del entorno. Si la muestra está muy compactada se dificultará la interacción muestra-

atmósfera, así como el escape de volátiles. Lo más importante es llegar a conseguir un grado de compactación reproducible.

- Capacidad calorífica y conductividad térmica: Ambas propiedades se ven afectadas por la forma y grado de compactación de la muestra.
- Diluyentes: Estos materiales, que no deben en ningún caso reaccionar con la muestra, se utilizan a veces para modificar alguna propiedad de ésta. Por ejemplo, reducir el área de pico, modificar la capacidad calorífica o la conductividad térmica, etc. Se suelen utilizar como diluyentes bolitas de vidrio, alúmina pulverizada, limaduras de hierro, etc.

b) Factores instrumentales

- Velocidad de calentamiento: Un aumento en la velocidad de calentamiento suele aumentar la temperatura del pico y a veces aumentar el área del pico.
- Naturaleza del portamuestras: En DSC se suelen portamuestras de Aluminio, si no se pretende sobrepasar los 600°C de calentamiento (Punto fusión del aluminio = 660°C), en temperaturas superiores se deben utilizar portamuestras elaboradas con materiales con puntos de fusión más elevados, como el óxido de aluminio. Tanto los materiales como el diseño geométrico del propio portamuestras así como el bloque portamuestras, pueden afectar a la forma de la curva. Por lo que se recomienda siempre utilizar el mismo tipo de portamuestras si el objetivo es la comparación de resultados entre sí.
- Atmósfera en torno a la muestra: Puede ser estática o dinámica, activa o inerte; la elección va a depender de la naturaleza del proceso químico que se desee investigar. Generalmente es preferible trabajar en flujo de gas en vez de atmósfera “estática”, que se puede modificar tan pronto como ocurra una reacción de descomposición. El flujo de gas arrastra a los subproductos volátiles manteniendo más fácilmente el control de la atmósfera.

6.2.3. Optimización del proceso

Para obtener los mejores resultados en un trabajo estándar, se deben optimizar los siguientes factores:

- Cantidad de muestra. La elección de la cantidad a utilizar depende de la naturaleza de la que se desea investigar. Si queremos medir un efecto térmico de muy pequeña magnitud, tales como transiciones termodinámicas de segundo orden o procesos poco energéticos, será necesario utilizar más muestra que si queremos medir un efecto térmico y acusado, tal como un punto de fusión.
- Velocidad de calentamiento. Si se trabaja con grandes cantidades de muestra es necesario seleccionar velocidades de calentamiento pequeñas, debido a que los gradientes de temperatura son apreciablemente mayores.

Cabe indicar que, aunque los datos de DSC aportan una buena información, no constituyen sin embargo toda la información sobre muestras. Es necesario evaluarlos de forma conjunta con los resultados obtenidos por otros métodos de Análisis Térmico tales como termogravimetría, análisis de evolución de gases emitidos, termogravimetría derivativa, etc. Así como complementarlos con técnicas tales como Difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojos entre otras [ALBELLA, 1993].

6.2.4. Preparación de las muestras

Las muestras se introducirán en el equipo utilizado mediante crisoles de aluminio. Se realizarán los siguientes pasos para cada análisis de muestra:

- Tarar el peso del crisol de aluminio.
- Colocar mediante una espátula una pequeña cantidad de muestra en el portamuestras, de 10 a 40 mg.
- Pesar en la balanza para obtener el peso exacto de la muestra.
- Sellar el crisol, realizar un pequeño orificio para permitir la purga de los gases formados eventualmente y mejorar la homogeneidad en la aplicación de calor sobre la muestra.
- Introducir el crisol en el equipo, lado "S".

- En el lado “R” se debe colocar un crisol de referencia, este no contendrá muestra, se sellará de igual forma y se realizarán dos orificios para diferenciarlo del crisol con muestra. Para cada análisis se puede utilizar el mismo crisol “R”.



Fig. 29. Equipo utilizado para el sellado de los crisoles
[Foto: P. Atalaya, 2004].

6.2.5. Equipo calorímetro DSC utilizado

El equipo utilizado es el DSC30 de la casa comercial Mettler Toledo, en la fig. 26 se detallan las partes de éste, puesto que es un DSC de flujo de calor.

Características técnicas:

- Intervalo de temperaturas: -170 °C a 600 °C
- Sensores de temperatura: Pt – 100
- Precisión de visión de temperaturas: 0,1 °C
- Tiempo máximo de experiencias: 7 días
- Capacidad máxima de almacenamiento: 6000 puntos medidos
- Dimensiones: 400 x 170 x 550 mm
- Peso: 17.5 Kg

VARIABLES DE PROCESO UTILIZADAS:

- Como gas de purga se ha utilizado un caudal de 30 ml/min de nitrógeno.
- El calentamiento se realizará de manera lineal a una velocidad de 20°C/min, de 50°C hasta 600°C.

El programa utilizado, tal como se indica en el apartado 7.2.1, para la posterior obtención de los datos de interés de las curvas calorimétricas ha sido el "METTLER TOLEDO STAR^e System".



Fig. 30. Equipo DSC30. Foto: M. Muñoz.

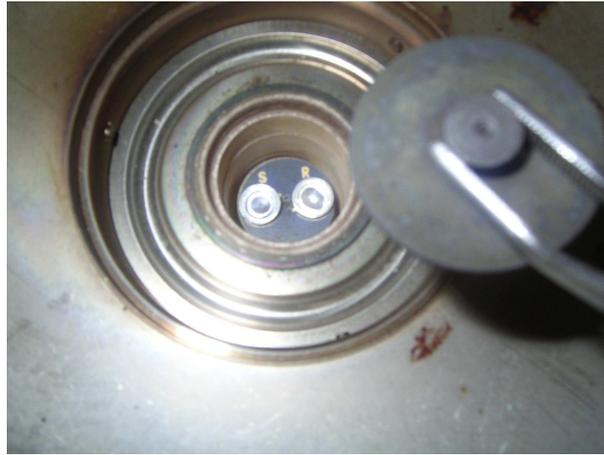


Fig. 31. Detalle de la colocación de los crisoles.
Lado izquierdo "S" y lado derecho "R". Foto: M. Muñoz.

6.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido o "Scanning Electron Microscopy" (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. [<http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos>]

El SEM nos da una elevada información sobre la muestra a partir del aprovechamiento de la interacción entre partículas eléctricas y la muestra. Sus aplicaciones no se limitan a la obtención de datos morfológicos sino que permite obtener un análisis químico elemental tanto cuantitativo como cualitativo y es un método no destructivo para la muestra.

El SEM sigue el mismo principio que el microscopio clásico: un haz incide sobre lo que queremos observar y se recoge el haz resultante. En el caso del microscopio óptico el haz es de radiación electromagnética correspondiente a la parte visible del espectro, que llega a la muestra y nos lo percibimos con la vista mediante un sistema de lentes. Este sistema puede proporcionar hasta 2.000 aumentos, dependiendo de la luz que incidimos y sobretodo de la opacidad de la muestra, ya que la luz debe atravesarla en el caso de transmisión. Para el SEM el haz es un flujo de electrones generados por un filamento de tungsteno que se dirige mediante electroimanes hacia la muestra, la cual es atravesada.

La profundidad a la que penetran los electrones es directamente proporcional al número atómico de los átomos que la constituyen. A medida que se produce la penetración, los electrones pierden su energía.

En la zona de penetración se crea una zona tridimensional donde interaccionan los electrones del haz y los átomos de la muestra. Esta zona se le llama de excitación primaria y es aquí donde se puede emitir siete tipos fundamentales de señal:

- Electrones transmitidos: Cuando la profundidad de penetración del haz de electrones es superior al grueso de la muestra, algunos electrones la atraviesan y emergen por su cara inferior, estos son los electrones transmitidos. Estos pueden ser recogidos para obtener una imagen bidimensional de la estructura interna de la muestra.
- Electrones secundarios (SE): La señal de electrones secundarios es la que se utiliza normalmente para la obtención de la imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que se estudia. En realidad, cuando se captan electrones no es posible distinguir si un determinado electrón procede del propio material o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra. Debido a esta imposibilidad de distinguirlo, a la práctica, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. La poca energía que tienen los electrones secundarios, unido a la pérdida de energía por las diferentes interacciones en su viaje hacia el exterior de la muestra, hace que solamente a los que se encuentran muy próximos a la superficie tengan alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por lo tanto la señal del electrón secundario procede de la misma superficie y de una pequeña zona bajo ella.
- Electrones retrodispersados (BSE): La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden principalmente del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La producción de electrones retrodispersados está relacionada con el número atómico de los átomos que componen la muestra, de tal manera que cuanto mas alto sea este, mayor número de electrones

retrodispersados se producen. Este hecho es utilizado para obtener información sobre la composición de la muestra.

- Rayos X (DX): Cuando por efecto de un choque de un electrón contra un átomo de la muestra se produce la emisión de un electrón, el sitio dejado por este es ocupado inmediatamente por otro electrón situado en una capa mas externa de la del electrón que ha saltado, El exceso de energía se libera en forma de rayos X. Los rayos X producidos por el bombardeo de electrones sobre la muestra tienen unas longitudes de ondas y unas energías que son características de los átomos que la componen. Por lo tanto, el espectro de rayos X emitido por una muestra permite hacer un análisis de su composición elemental. Este análisis es relativamente sencillo, no es destructivo, y a demás, permite hacer de una manera rápida y segura una correlación entre las imágenes obtenidas por los electrones secundarios y la su composición elemental.
- Emisión de catodoluminiscéncia (CL): Por efecto de colisiones inelásticas, ciertos tipos de moléculas son capaces de emitir fotones. Este fenómeno se llama catodoluminiscéncia. Los fotones emitidos pueden tener diferente longitud de onda, desde el espectro visible hasta el infrarrojo.
- Electrones Auger: Este tipo de electrones son emitidos cuando un electrón de la capa externa de un átomo de la muestra debe saltar a una capa mas profunda por efecto de la interacción del átomo con los electrones incidentes o retrodispersantes. La emisión de los electrones de Auger muestra tres características básicas. En primer lugar, son electrones de muy baja energía, por lo que solo se pueden escapar de la capa mas superficial de la muestra (entre 0,5 a 2 nm), proporcionan información muy precisa de la superficie. En segundo lugar, su energía es la característica del tipo de átomo emisor, por lo que pueden ser utilizados para realizar análisis elemental de la muestra. Y por último, el nombre de electrones de Auger emitidos aumenta cuanto mas pequeño es el número atómico de los átomos que constituyen la muestra. Proporcionan una gran información en muestras biológicas.
- Corriente de espécimen: Los electrones están cargados negativamente, por lo que el balance resultante entre los electrones incidentes y los emitidos

por la muestra pueden dar lugar a un corriente eléctrica llamada corriente de espécimen.

6.3.1. Principales aplicaciones

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar:

Geología: Investigaciones geomíneras, cristalográficas, mineralógicas y petrológicas. Estudio morfológico y estructural de las muestras.

Estudio de materiales: Caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc.

Metalurgia: Control de calidad y estudio de fatiga de materiales, características texturales. Análisis de fractura (fractomecánica) en materiales.

Odontología: En este campo son muchas las aplicaciones de las caracterizaciones morfológicas que se pueden realizar con el microscopio electrónico de barrido.

Paleontología y Arqueología: Caracterización de aspectos morfológicos.

Control de Calidad: En este campo, el microscopio electrónico de barrido es de gran utilidad para el seguimiento morfológico de procesos y su aplicación en el control de calidad de productos de uso y consumo.

Medicina Forense: Análisis morfológico de pruebas.

Botánica, Biomedicina y Medicina: Estudio morfológico.

Estudio químico y estructural de obras de arte: Alteración de monumentos, control de calidad, identificación de pigmentos (restauración, autenticación)

Peritaciones Caligráficas: Estudio de trazos.

Electrónica: Control y calidad de partes electrónicas.

6.3.2. Componentes del microscopio electrónico de barrido

En este apartado se describen los componentes principales que componen un equipo de microscopio electrónico de barrido.

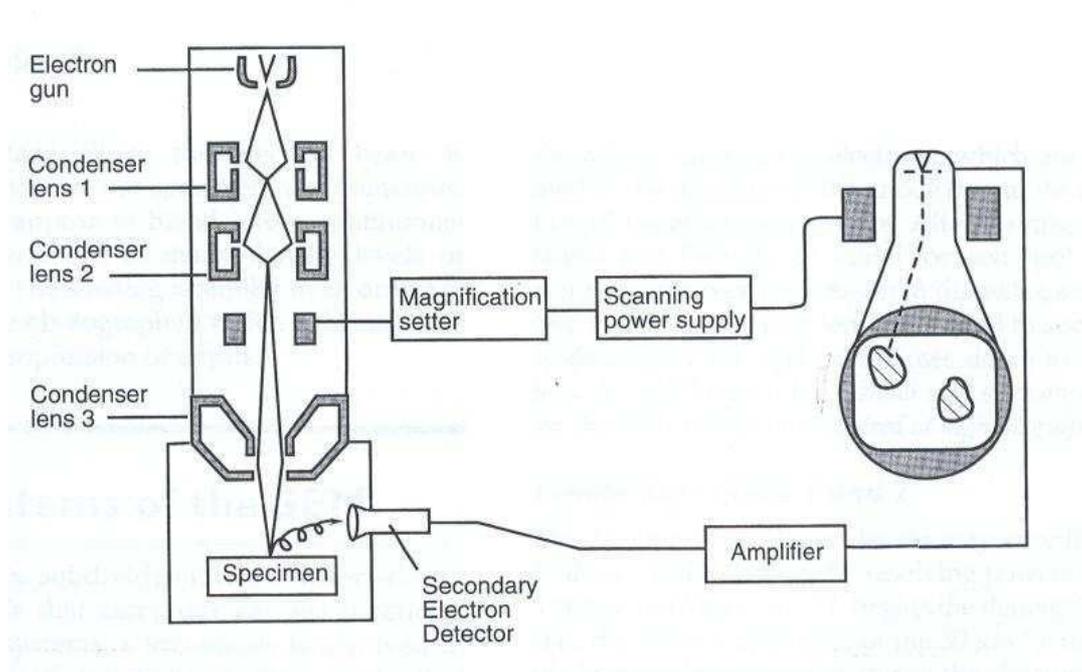


Fig. 32. Esquema de los componentes básicos que componen en el sistema completo SEM [BOZZOLA, 1992].

- Emisores de electrones: Los emisores de electrones, denominados “cañones de electrones” en la terminología de microscopio electrónica, se basan en la emisión termoiónica o en el efecto de campo.

- Columna: La columna es la parte del microscopio donde se encuentran las lentes electromagnéticas, estas sirven para variar la trayectoria de los electrones y obtener las imágenes, se controlan a partir de un cuadro de mandos incorporado al microscopio.

En la parte alta de la columna está la cámara del filamento y en la parte inferior la cámara del portamuestras. El filamento se debe regular en los equipos más antiguos. Dicha columna es desmontable para poderla limpiar y para cambiar los componentes de esta.

- Sistemas de barrido: La deflexión del haz de electrones necesaria para conseguir los movimientos de oscilación y barrido de la sonda electrónica se basa en la interacción de campos básicamente magnéticos con el haz. Este haz de la sonda recorre la muestra según un barrido sistemático, para ello el haz pasa por la apertura final sin que se haya producido la deflexión. Esta se produce en el plano inmediatamente debajo de la apertura por acción de dos bobinas.

Los aumentos se varían aumentando o disminuyendo la intensidad de la corriente de estas bobinas. Los aumentos menores implicarán mayor anchura barrida y por lo tanto el haz deberá recorrer mayores ángulos.

- Detectores: El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

En los detectores se consideran principalmente tres parámetros:

- El ángulo de toma de la señal y la línea media de la trayectoria ideal descrita por las partículas.
- El ángulo sólido de captación de señal.

- La eficacia o porcentaje de partículas de señal que llegan al detector y producen una respuesta en el mismo, capaz de ser registrada.

- Sistemas de vacío: El vacío es un requisito imprescindible en la esta técnica, con él se evita que los electrones sufran dispersión por choques con las moléculas que habría en el interior de la columna. También se evita la contaminación de las superficies que están sometidas a fenómenos de adsorción. El sistema consiste generalmente en bombas de vacío. Hay bombas de diferentes tipos dependiendo del grado de vacío al que queremos llegar. Estos grados de vacío se pueden clasificar en vacío previo, alto vacío y ultra-alto vacío. En la figura 29 se observa el diagrama de un sistema de vacío, donde A1-3 son válvulas, E1-2 son válvulas de entrada de aire e IG es una galga de ionización.

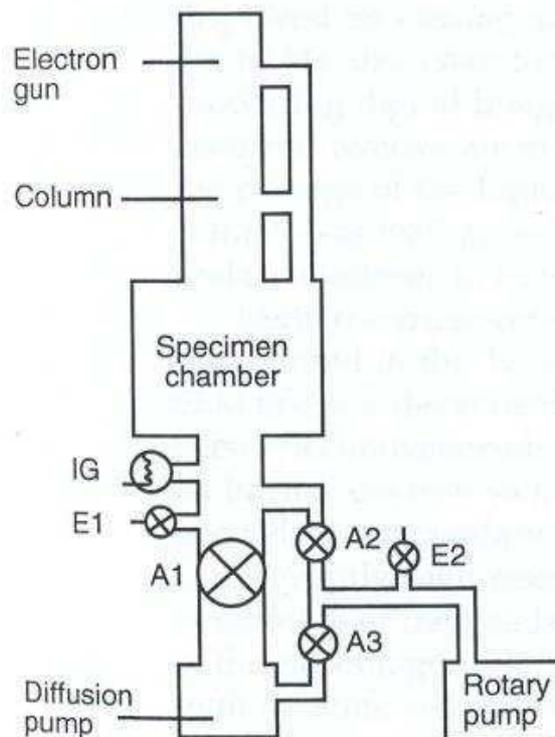


Fig. 33. Esquema de un sistema de vacío para SEM [BOZZOLA, 1992].

- Presentación y registro de resultados: La forma más habitual de presentación de resultados es mediante una fotografía, si se trata de imágenes electrónicas. En nuestro caso este es el sistema de presentación. Los sistemas de registro utilizados básicamente son el registro sobre papel, registro en disco, registro sobre tubo de rayos catódicos y el registro fotográfico.
- Cámara de observación, portamuestras y platinas: La cámara de observación es el lugar donde se aloja el portamuestras, por lo que deben ser amplias para permitir esta misión. En nuestro caso y en general, no se emplean portamuestras especiales. En cuanto a las platinas estas deben tener gran resistencia a las vibraciones.

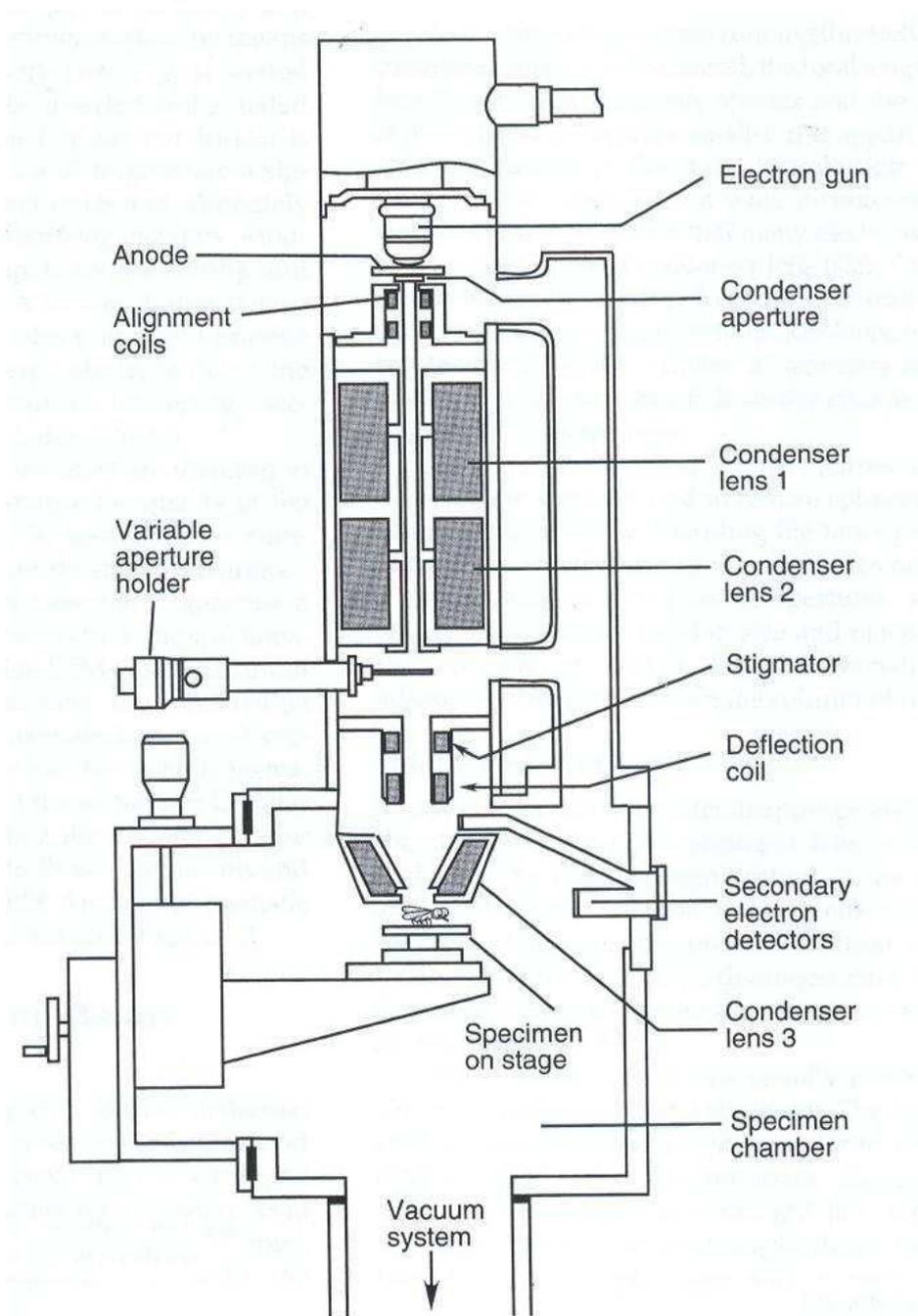


Fig. 34. Esquema detallado de la columna de un SEM estándar donde se muestran los componentes más importantes [BOZZOLA, 1992].

6.3.3. Requisitos de las muestras

La muestra que se introduce en un SEM debe cumplir una serie de requisitos: [http://www.udg.edu; junio 2006]

- Estabilidad química: Las estructuras no se deben alterar con el paso del tiempo.
- Resistencia a baja presión (Condiciones de vacío): tiene que ser, por lo tanto, totalmente seca y no deformarse.
- Producción elevada de SE: La muestra debe ser conductora eléctricamente. Si no lo es los electrones de la señal primaria interaccionarían en el detector de SE interfiriendo e imposibilitando una buena imagen (fenómeno llamado de carga electrostática con la observación de zonas de la muestra con un contraste muy elevado). Si la muestra no es conductora de forma natural se deberá recubrir para que obtenga esta propiedad, con algún metal pesado como Au, Pt, Pd o mezclas de estos.
- Tener medidas adecuadas: Se rastrea normalmente una área muy pequeña de 50x50 mm y es necesario que la muestra por sus dimensiones no llegue a tocar ninguno de los detectores al exponerse la zona que interesa observar.
- Muestra orientada al detector y limpia: En un SEM no existen estructuras transparentes (nos pueden confundir la observación anterior en un microscopio óptico). La parte que deseamos estudiar debe estar necesariamente expuesta al detector.

6.3.4. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para la posterior observación con el microscopio electrónico de rastreo es sencilla, se detallan a continuación pasos seguidos en este estudio:

- Se coloca un disco adhesivo de dos caras en el portamuestras metálico de manera que el recubrimiento de carbono que tiene el disco adhesivo quede encima.

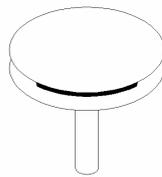


Fig. 35. Portamuestras utilizado.

- Se espolvorea mediante un pincel una pequeña cantidad de muestra sobre la superficie de carbono adhesiva.
- Se aplica aire comprimido mediante un soplador manual. Este paso se realiza para acabar de fijar parte de la muestra y eliminar la parte sobrante.
- Colocación de las muestras en una cámara de vaporización (sputtering) para que las muestras queden recubiertas con una fina capa molecular de oro. Esto se realiza para proporcionar a la muestra propiedades conductoras.

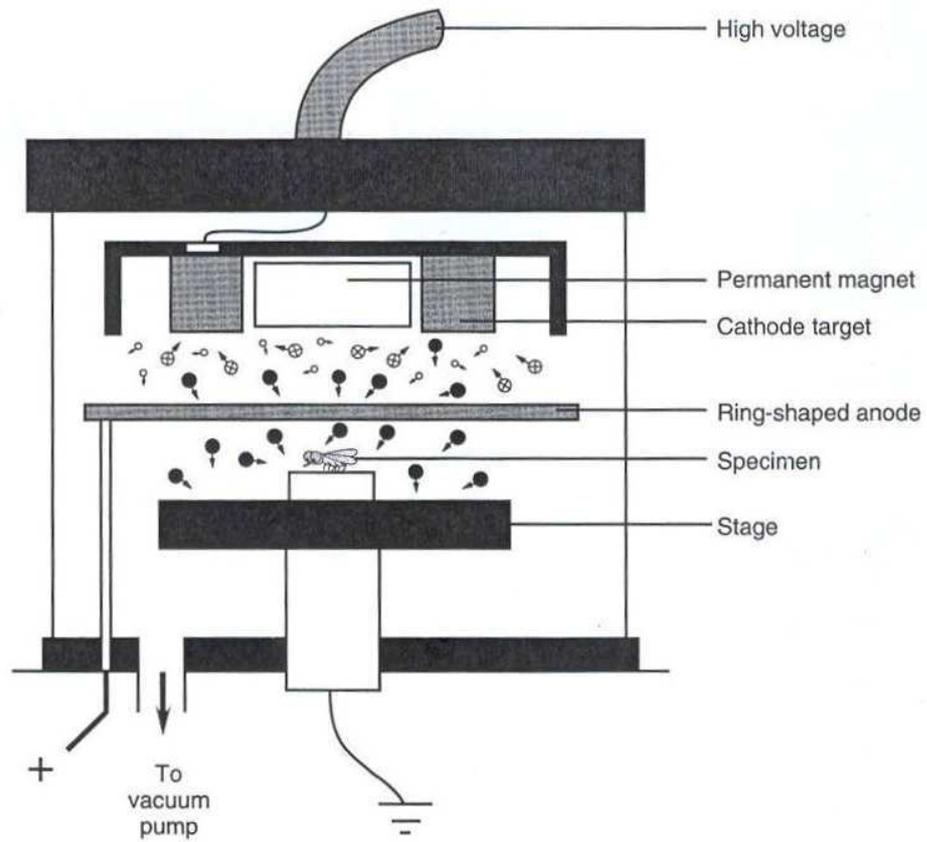


Fig. 36. Esquema del funcionamiento del tipo de sputtering utilizado [BOZZOLA, 1992].



Fig. 37. Sputtering utilizado de la casa comercial Emitech modelo K550. Foto: N. Galcerán, 2004.

Tanto la preparación de las muestras como la colocación de estas en el microscopio electrónico de barrido ha sido realizado por el personal del departamento “Serveis Tècnics de Recerca” de la UdG.

6.3.5. Microscopio electrónico utilizado

Se ha utilizado el Microscopio Electrónico de barrido de la casa comercial ZEISS modelo DSM 960 A, del año 2003.

Características:

- Voltaje de aceleración : 0,49 a 30 kV
- Aumento : 4 x a 300000 x
- Resolución : 25 a 4 nm
- Registro de imagen: imagen digital 1024x1024 píxels
- Vacío: 10⁻⁶ hPa

El programa utilizado para la manipulación posterior de las micrografías obtenidas es el Quartz PCI Lite versión 5.

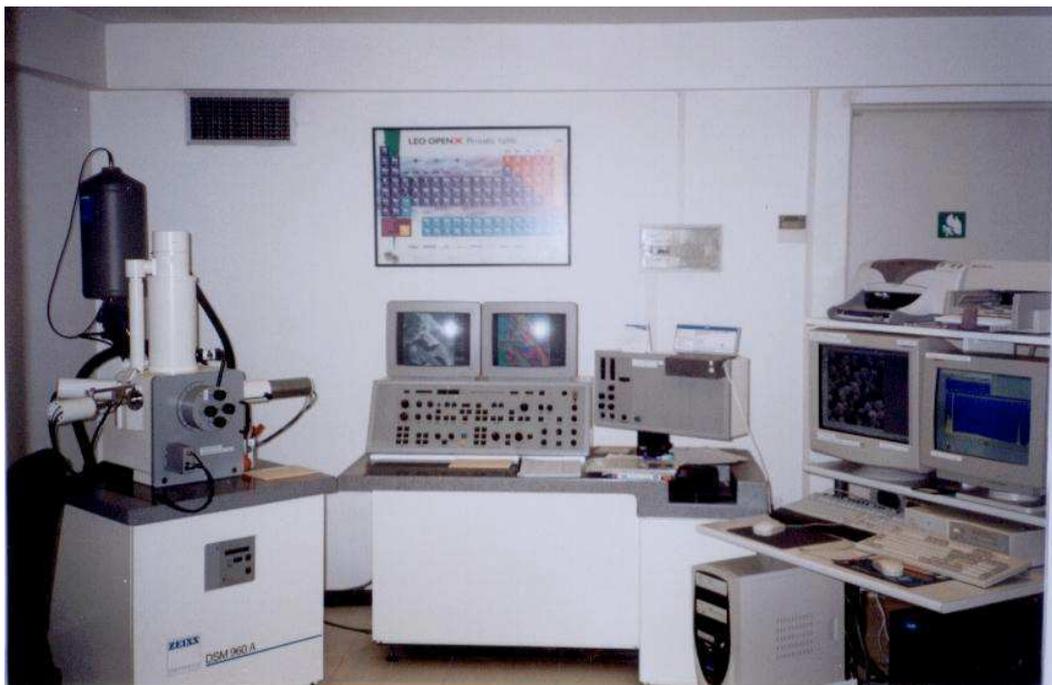


Fig. 38. Microscopio electrónico de barrido de departamento “Serveis Tècnics de Recerca” de la UdG [P. ATALAYA, 2004].



Fig. 39. Detalle de una de las partes del SEM utilizado. [P. ATALAYA, 2004]

7. INTERPRETACIÓN Y COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS

En el apartado anterior se han descrito los aspectos básicos de las tres técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras en los aspectos de comportamiento microestructural (DRX), estabilidad térmica (DSC) y morfología (SEM). En este capítulo se recoge la interpretación y comparación de los resultados obtenidos con estas técnicas.

7.1. Difracción de Rayos X

7.1.1. Identificación de las fases

Tal como se citó anteriormente, en el apartado 1.1. del anexo II se adjuntan las fichas principales de los patrones puros que han servido para la identificación de los componentes de la muestra, y en el anexo II apartado 1.2. se exponen por separado todos los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras estudiadas.

Por otra parte, para una mejor comparación de los resultados se ha elaborado una figura conjunta de los difractogramas de las muestras derivadas de la mezcla A y otra figura con los difractogramas de las muestras derivadas de la mezcla B, obtenidas mediante el micromolino P7 y el SPEX8000.

7.1.1.1. Aleaciones base Al-Cu

- Micromolino P7

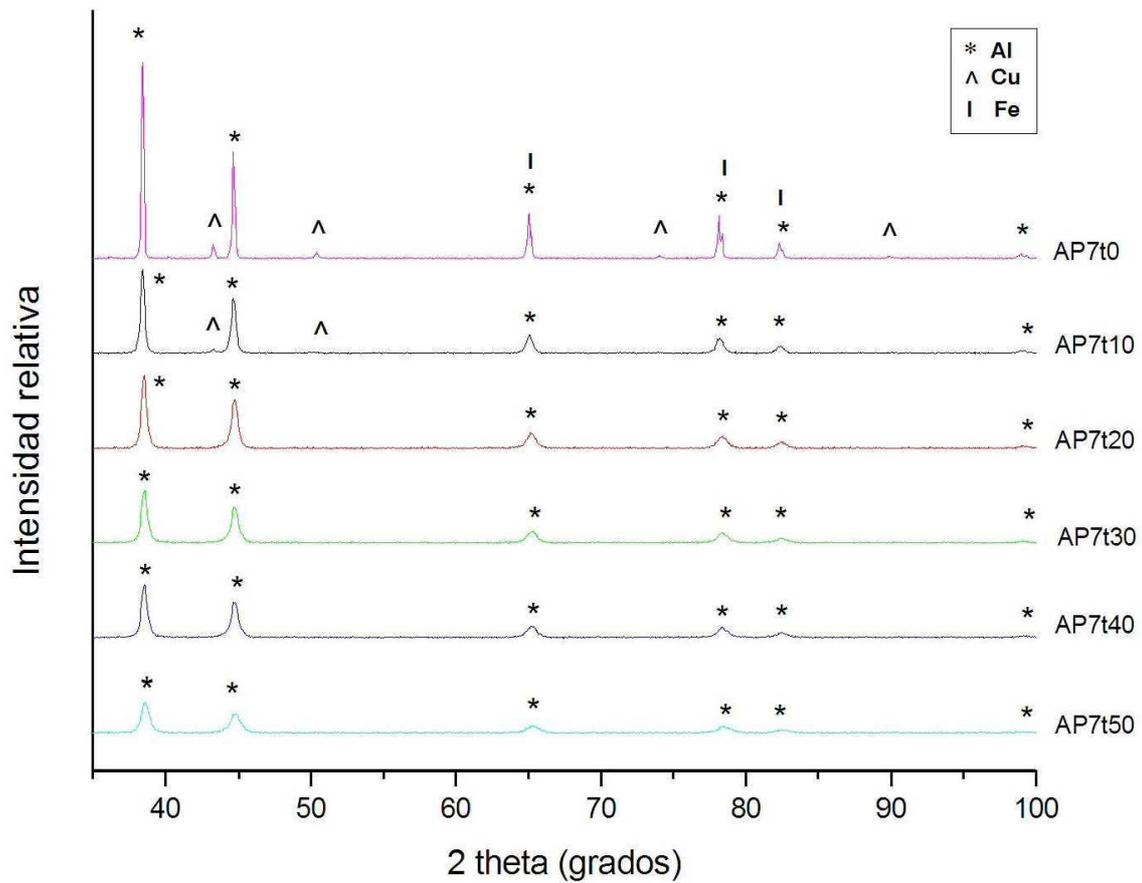


Fig. 40. Difractogramas de rayos X de la muestras AP7 para los diferentes tiempos de molienda estudiados.

En la fig. 40 se puede observa que antes de la molienda (AP7t0) aparecen claramente los picos de las estructuras bcc (cúbica centrada en el cuerpo) del Al y la fcc (cúbica centrada en las caras) del Cu. La fase bcc del hierro y la bcc del aluminio tienen posiciones cristalográficas coincidentes y se solapan. Además cabe considerar que la presencia de Fe es minoritaria (5% molar) comparada con la mezcla de AlCu (95% molar).

Se observa que a las 10 horas de molienda aun aparecen débilmente dos picos de Cu, mientras que en las muestras con una tiempo de molturación superior han desaparecido totalmente, esto se debe probablemente a la incorporación del Cu en solución sólida dentro de la estructura del Al.

El ensanchamiento de los picos al aumentar el tiempo de molienda es ocasionado por el refinamiento de los granos durante el proceso y la tensión acumulada.

No se observan precipitaciones de otras fases al moler, puesto que no aparece ningún pico nuevo en otro valor 2 theta que no se haya identificado en la muestra sin molturación.

- Micromolino SPEX

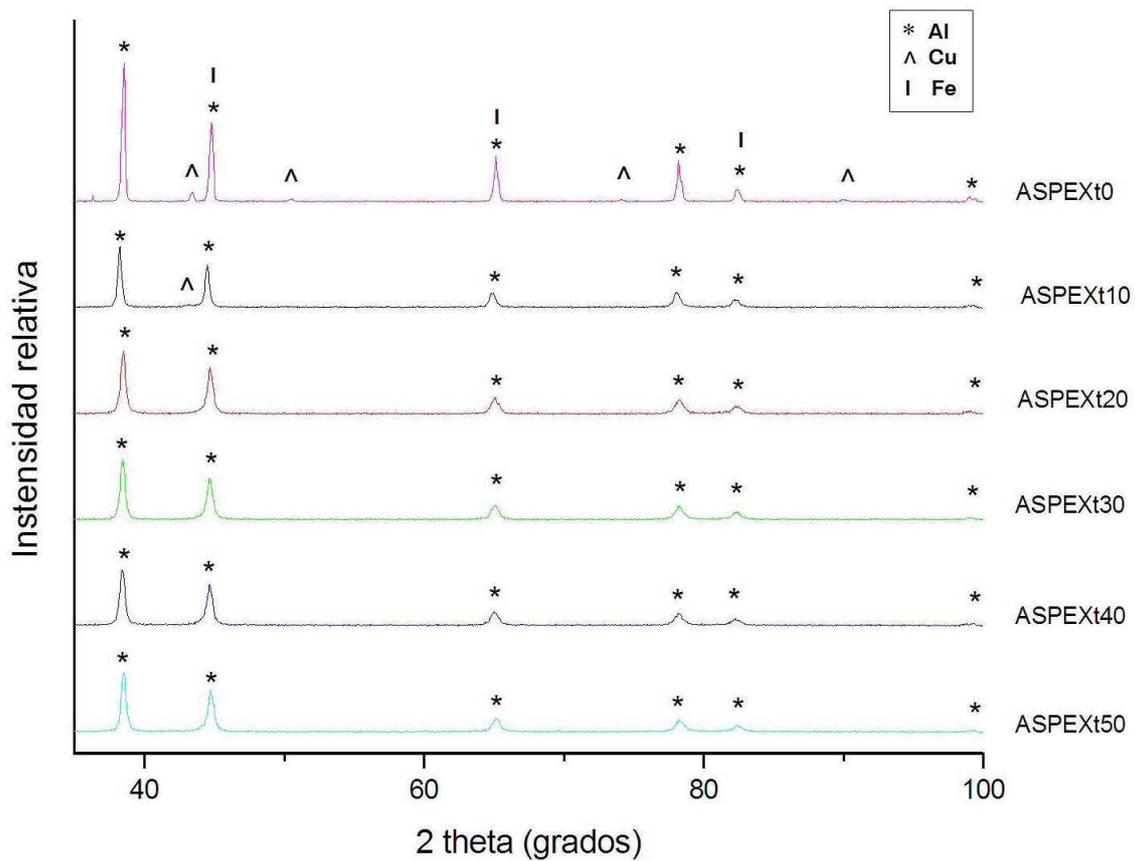


Fig. 41. Difractogramas de rayos X de las muestras ASPEX para los diferentes tiempos de molienda estudiados.

En las muestras derivadas del micromolino SPEX 8000 ocurre exactamente lo mismo que en las muestras del P7, a las 10 horas empiezan a desaparecer los picos del Cu. A simple vista no se observan diferencias significativas.

7.1.1.1. Aleaciones base Fe-Ni

A continuación se muestran los difractogramas de las muestras BP7 y BSPEX para los valores de la coordenada X entre 35 y 100.

- Micromolino P7

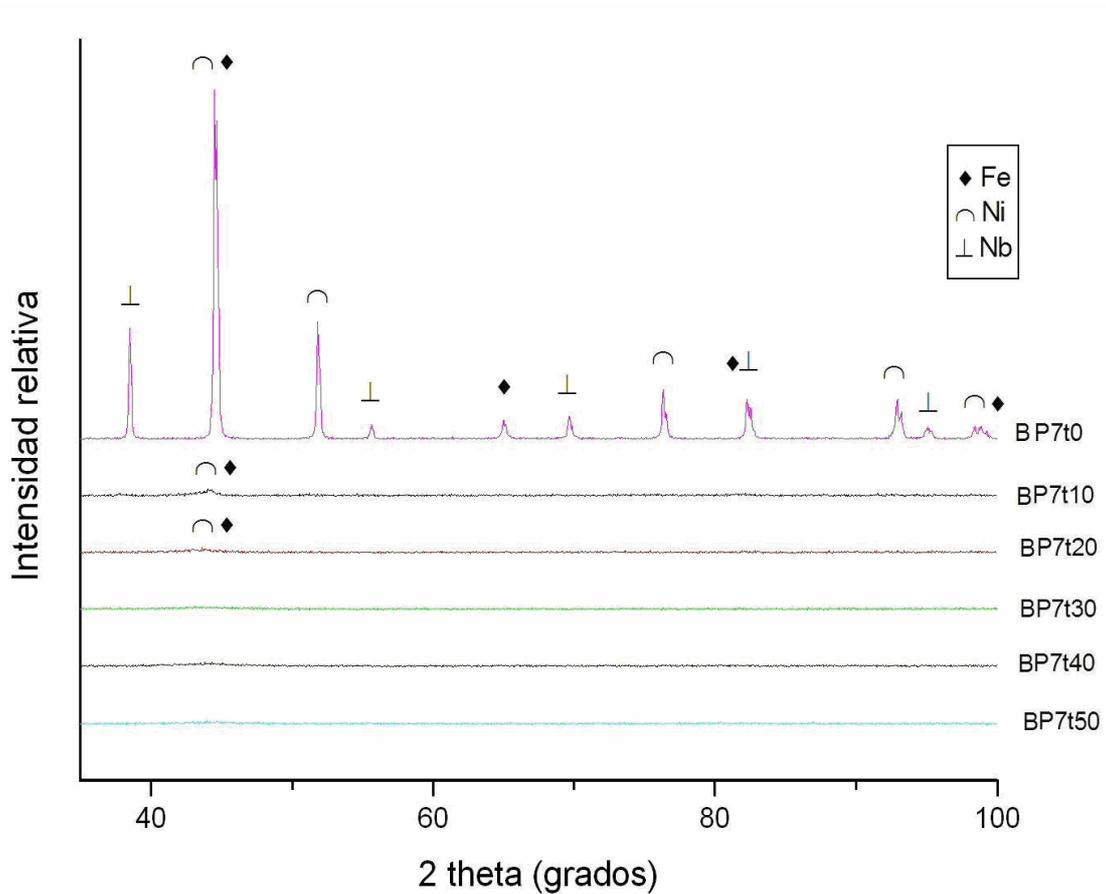


Fig. 42. Difractogramas de rayos X de las muestras BP7 para los diferentes tiempos de molienda estudiados.

En la muestra con tiempo de molienda de 10 horas se identifica la estructura bcc del Fe- α , la bcc del Ni y la estructura fcc del Nb. En cambio, se observa que a partir del tiempo de molienda de 20 horas ya no se aprecia ningún pico en la escala 2 theta utilizada.

No aparece ningún pico de B puesto que se utilizó un boro amorfo para la preparación de las muestras.

Para poder contrastar los resultados posteriormente se volvió a realizar un análisis de difracción de rayos X acotado entre los valores de 2 theta comprendidos entre 35 y 54 grados, ya que es aquí donde se observa el pico remanente en los diferentes tiempos de molturación.

A continuación se muestra el difractograma para el rango de 2 theta entre 35 a 54 grados:

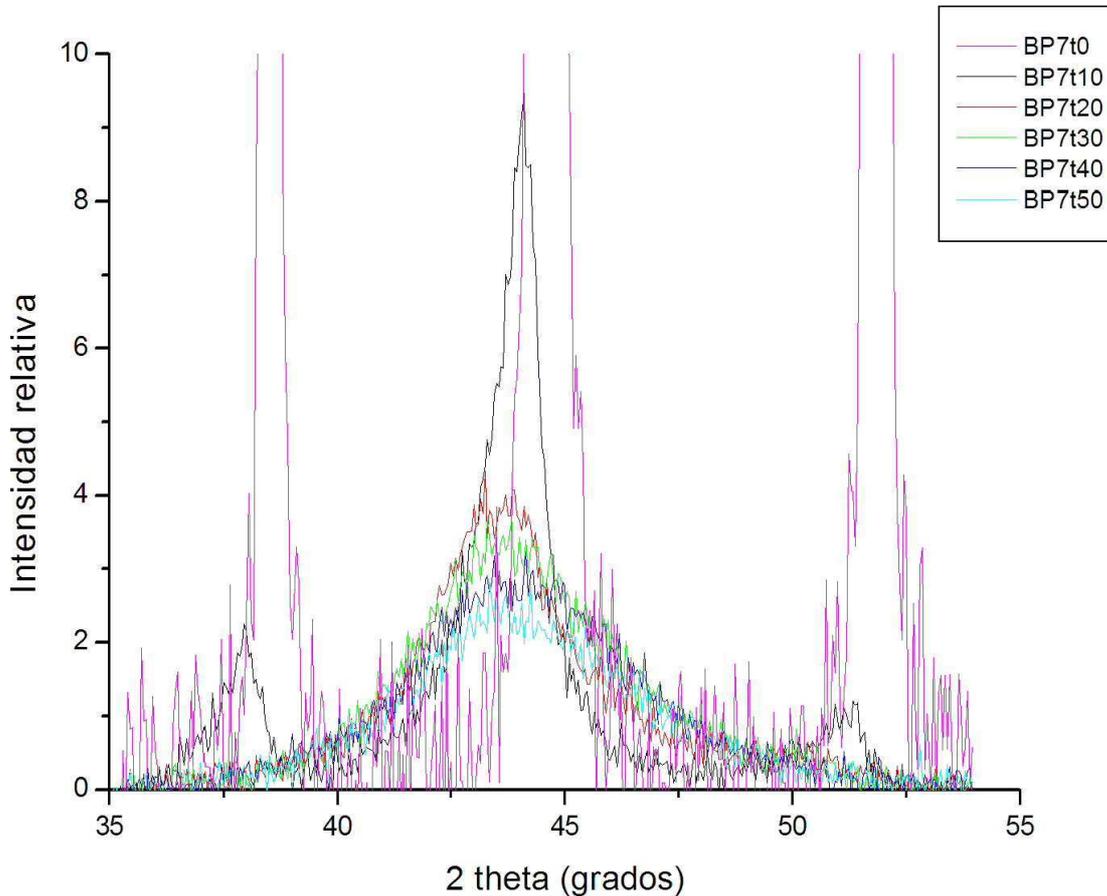


Fig.43. Difractogramas de rayos X de las muestras BP7 para los diferentes tiempos de molienda estudiados.

Los picos de las estructuras del Ni (1,1,1) y Fe (1,1,0) quedan solapados, ya que tienen un valor de 2 theta de 44,45 y 44,6 grados respectivamente.

Se observa claramente, por la forma de campana que presentan los picos, que a partir de las 20 horas se forma un halo amorfo. Es decir, pasa de una estructura nanocristalina del Fe, Ni y Nb, a una estructura básicamente amorfa, sin ordenación cristalina aparente. Los átomos adyacentes difieren en la distancia atómica de la estructura provocando un desorden.

Otro fenómeno que se puede ver en la figura 39 es que las muestras molidas tienen un difractograma desplazado ligeramente hacia la izquierda respecto a la muestra BP7t0. Esto puede deberse a la introducción del Nb en la estructura del Fe-Ni.

El tamaño de la estructura de los átomos de Fe y Ni son similares, el Nb en cambio tiene una distancia interatómica mayor, por lo que cuando éste se introduce en solución sólida sustitucional dentro de la estructura Fe-Ni puede provocar el fenómeno citado.

Para realizar las hipótesis se estudiarán los parámetros de celda de los componentes en los apartados 7.1.2. y 7.1.3.

- Micromolino SPEX

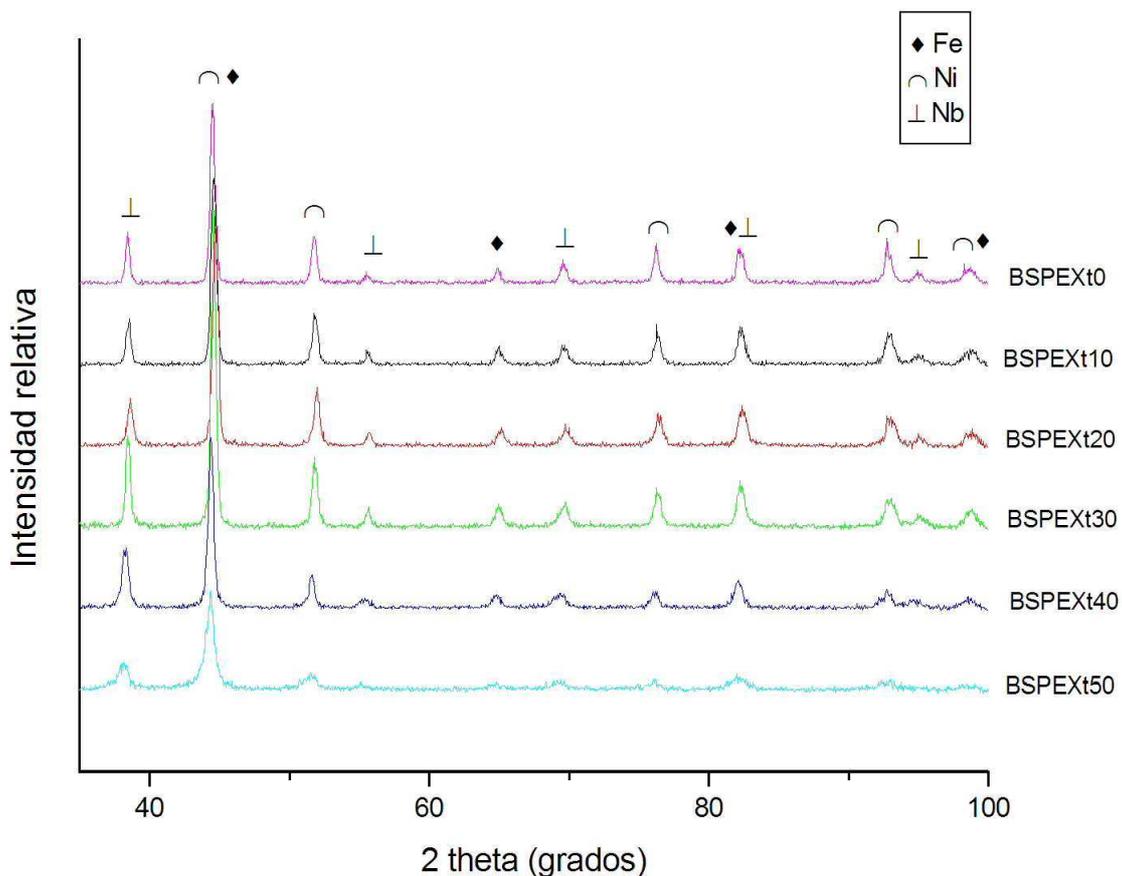


Fig. 44. Difractogramas de rayos X de las muestras BSPEX para los diferentes tiempos de molienda estudiados.

En este caso se identifican los mismos picos que en la fig. 43. Se observa una menor atenuación de la intensidad de los picos en relación al aumento del tiempo de molienda e incluso las muestra con tiempo de molienda 10, 20 y 30 horas tienen una intensidad de pico levemente superior que la de la muestra BSPEXt0, probablemente por la cantidad de muestra utilizada para la realización del difractograma.

7.1.2. Parámetro de celda (a)

El parámetro de celda sólo tiene sentido calcularlo para la estructuras cristalinas, en los amorfos no es representativo ya que existe un desorden atómico.

7.1.2.1. Aleaciones base Al-Cu

- Micromolino P7

Tablas 5 y 6. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra AP7t0 y AP7t10 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.435	Al 1 1 1	0.4053
44.659	Al 2 0 0	0.4055
65.040	Al 2 2 0	0.4052
78.173	Al 3 1 1	0.4052
82.365	Al 2 2 2	0.4052
98.996	Al 4 0 0	0.4052
43.264	Cu 1 1 1	0.3619
50.396	Cu 2 0 0	0.3618
74.068	Cu 2 2 0	0.3617
89.872	Cu 3 1 1	0.3617

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.435	Al 1 1 1	0.4053
44.661	Al 2 0 0	0.4054
65.087	Al 2 2 0	0.4050
78.229	Al 3 1 1	0.4049
82.398	Al 2 2 2	0.4051
99.072	Al 4 0 0	0.4050
43.267	Cu 1 1 1	0.3619
50.186	Cu 2 0 0	0.3632
73.360	Cu 2 2 0	0.3647

Tablas 7 y 8. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra AP7t20 y AP7t30 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.530	Al 1 1 1	0.4044
44.728	Al 2 0 0	0.4049
65.209	Al 2 2 0	0.4043
78.395	Al 3 1 1	0.4042
82.471	Al 2 2 2	0.4048
99.192	Al 4 0 0	0.4046

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.553	Al 1 1 1	0.4041
44.734	Al 2 0 0	0.4048
65.240	Al 2 2 0	0.4041
78.417	Al 3 1 1	0.4041
82.503	Al 2 2 2	0.4047
99.149	Al 4 0 0	0.4047

Tablas 9 y 10. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra AP7t40 y AP7t50 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.600	Al 1 1 1	0.4036
44.765	Al 2 0 0	0.4046
65.300	Al 2 2 0	0.4038
78.532	Al 3 1 1	0.4036
82.571	Al 2 2 2	0.4044
99.184	Al 4 0 0	0.4046

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.615	Al 1 1 1	0.4035
44.764	Al 2 0 0	0.4046
65.313	Al 2 2 0	0.4037
78.527	Al 3 1 1	0.4036
82.557	Al 2 2 2	0.4044
99.060	Al 4 0 0	0.4050

▪ Micromolino SPEX

Tablas 11 y 12. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra ASPEXt0 y ASPEXt10 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.518	Al 1 1 1	0.4045
44.755	Al 2 0 0	0.4046
65.136	Al 2 2 0	0.4047
78.257	Al 3 1 1	0.4048
82.445	Al 2 2 2	0.4049
99.078	Al 4 0 0	0.4049
43.362	Cu 1 1 1	0.3611
50.503	Cu 2 0 0	0.3611
74.125	Cu 2 2 0	0.3615
90.005	Cu 3 1 1	0.3613

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.240	Al 1 1 1	0.4073
44.459	Al 2 0 0	0.4072
64.905	Al 2 2 0	0.4060
78.119	Al 3 1 1	0.4054
82.333	Al 2 2 2	0.4054
99.126	Al 4 0 0	0.4048
43.241	Cu 1 1 1	0.3621

Tablas 13 y 14. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra ASPEXt20 y ASPEXt30 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.486	Al 1 1 1	0.4048
44.668	Al 2 0 0	0.4054
65.073	Al 2 2 0	0.4051
78.282	Al 3 1 1	0.4047
82.402	Al 2 2 2	0.4051
98.984	Al 4 0 0	0.4052

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.449	Al 1 1 1	0.4052
44.632	Al 2 0 0	0.4057
65.067	Al 2 2 0	0.4051
78.271	Al 3 1 1	0.4048
82.375	Al 2 2 2	0.4052
99.063	Al 4 0 0	0.4050

Tablas 15 y 16. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra ASPEXt40 y ASPEXt50 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.431	Al 1 1 1	0.4054
44.628	Al 2 0 0	0.4057
65.046	Al 2 2 0	0.4052
78.246	Al 3 1 1	0.4049
82.332	Al 2 2 2	0.4054
98.976	Al 4 0 0	0.4053

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
38.519	Al 1 1 1	0.4045
44.706	Al 2 0 0	0.4051
65.156	Al 2 2 0	0.4046
78.306	Al 3 1 1	0.4046
82.451	Al 2 2 2	0.4049
99.095	Al 4 0 0	0.4049

- Comparación gráfica

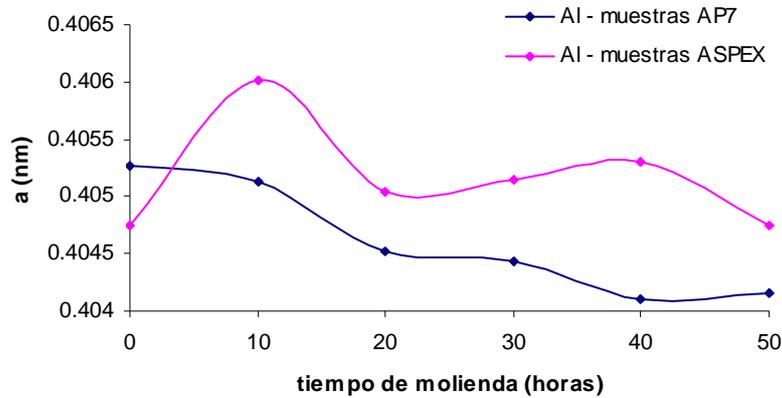


Fig. 45. Comparación del parámetro de celda del Al en las muestras A respecto el tiempo de molienda.

La influencia del tiempo de molienda en el valor del parámetro de celda es mínima, tal como se observa en la gráficas 45, la variación del parámetro es del orden de las centésimas.

Cuando el parámetro de celda disminuye significa que existe una reordenación del material, especialmente en las fronteras del grano en los materiales nanocristalinos. El parámetro de celda del aluminio va disminuyendo en los dos micromolinos al aumentar el tiempo de molienda, por lo tanto, el material tiende a la ordenación. En el micromolino P7, en los tiempos de 40 y 50 horas, el valor del parámetro de celda no disminuye, por lo que es posible que se haya estabilizado, cabría molturar la muestra 10 horas más para contrastar esta hipótesis.

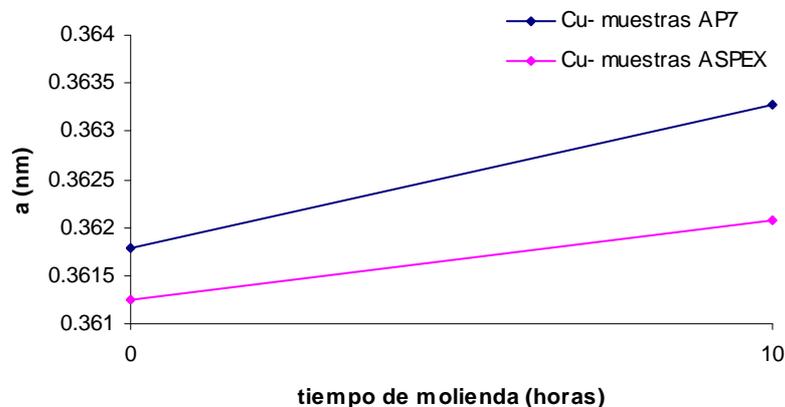


Fig. 46. Comparación del parámetro de celda del Cu en las muestras A respecto el tiempo de molienda.

La gráfica 46 no nos permite obtener información ya que, debido a la atenuación de los picos, no disponemos de valores suficientes para ver la variación y tendencia del parámetro de celda respecto el tiempo de molturación.

7.1.2.2. Aleaciones base Fe-Ni

- Micromolino P7

Tablas 17 y 18. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra BP7t0 y BP7t10 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
65.028	Fe 2 0 0	0.2866
82.386*	Fe 2 1 1 / (Nb 2 2 0)	0.2865
98.754*	Fe 2 2 0 / (Ni 2 2 2)	0.2870
44.556*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3519
51.832	Ni 2 0 0	0.3525
76.354	Ni 2 2 0	0.3525
92.929	Ni 3 1 1	0.3524
38.514	Nb 1 1 0	0.3303
55.614	Nb 2 0 0	0.3302
69.684	Nb 2 1 1	0.3302
95.094	Nb 3 1 0	0.3301

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
37.882	Nb 1 1 0	0.3356
43.961*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3564
51.019	Ni 2 0 0	0.3577

(*) En estos valores 2*θ quedan solapados dos picos por lo que se ha calculado "a" para el pico más significativo.

A partir de las 20 horas de molturación, se forma en las muestras BP7 el halo amorfo por lo que el parámetro "a" no tiene un significado concreto, igualmente se calcula en las siguientes tablas para contrastarlo posteriormente con el valor K, calculado en el apartado 7.1.3.

Tablas 19 y 20. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra BP7t20 y BP7t30 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
43.552*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3596

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
43.883*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3570

Tablas 21 y 22. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra BP7t40 y BP7t50 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
44.089*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3555

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
44.013	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3560

- Micromolino SPEX

Tablas 23 y 24. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra BSPEXt0 y BSPEXt10 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
64.908	Fe 2 0 0	0.2871
82.283*	Fe 2 1 1 / (Nb 2 2 0)	0.2868
98.604*	Fe 2 2 0 / (Ni 2 2 2)	0.2874
44.469*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3526
51.736	Ni 2 0 0	0.3531
76.262	Ni 2 2 0	0.3528
92.805	Ni 3 1 1	0.3528
38.433	Nb 1 1 0	0.3310
55.509	Nb 2 0 0	0.3308
69.597	Nb 2 1 1	0.3306
94.969	Nb 3 1 0	0.3305

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
64.984	Fe 2 0 0	0.2868
82.349*	Fe 2 1 1 / (Nb 2 2 0)	0.2866
98.713*	Fe 2 2 0 / (Ni 2 2 2)	0.2871
44.555*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3519
51.800	Ni 2 0 0	0.3527
76.354	Ni 2 2 0	0.3525
92.941	Ni 3 1 1	0.3524
38.512	Nb 1 1 0	0.3303
55.577	Nb 2 0 0	0.3304
69.657	Nb 2 1 1	0.3304
94.993	Nb 3 1 0	0.8991

Tablas 25 y 26. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra BSPEXt20 y BSPEXt30 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
65.131	Fe 2 0 0	0.2862
82.448*	Fe 2 1 1 / (Nb 2 2 0)	0.2863
98.780*	Fe 2 2 0 / (Ni 2 2 2)	0.2870
44.674*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3510
51.937	Ni 2 0 0	0.3518
76.461	Ni 2 2 0	0.3521
93.019	Ni 3 1 1	0.3521
38.627	Nb 1 1 0	0.3294
55.691	Nb 2 0 0	0.3298
69.786	Nb 2 1 1	0.3298
95.068	Nb 3 1 0	0.3302

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
64.980	Fe 2 0 0	0.2868
82.336*	Fe 2 1 1 / (Nb 2 2 0)	0.2866
98.742*	Fe 2 2 0 / (Ni 2 2 2)	0.2871
44.525*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3521
51.779	Ni 2 0 0	0.3528
76.364	Ni 2 2 0	0.3524
92.960	Ni 3 1 1	0.3523
38.461	Nb 1 1 0	0.3307
55.597	Nb 2 0 0	0.3303
69.656	Nb 2 1 1	0.3304
95.046	Nb 3 1 0	0.3302

Tablas 27 y 28. Identificación de los picos y parámetro de celda de las muestra BSPEXt40 y BSPEXt50 respectivamente.

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
64.791	Fe 2 0 0	0.2875
82.136*	Fe 2 1 1 / (Nb 2 2 0)	0.2872
98.551*	Fe 2 2 0 / (Ni 2 2 2)	0.2875
44.349*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3535
51.564	Ni 2 0 0	0.3542
76.153	Ni 2 2 0	0.3533
92.770	Ni 3 1 1	0.3529
38.271	Nb 1 1 0	0.3323
55.324	Nb 2 0 0	0.3318
69.348	Nb 2 1 1	0.3316
94.577	Nb 3 1 0	0.3315

2*θ (°)	Identificación	a (nm)
64.699	Fe 2 0 0	0.2879
82.122*	Fe 2 1 1 / (Nb 2 2 0)	0.2872
98.384*	Fe 2 2 0 / (Ni 2 2 2)	0.2878
44.288*	Ni 1 1 1 / (Fe 1 0 0)	0.3539
51.471	Ni 2 0 0	0.3548
76.089	Ni 2 2 0	0.3535
92.653	Ni 3 1 1	0.3532
38.121	Nb 1 1 0	0.3336
55.088	Nb 2 0 0	0.3331
69.231	Nb 2 1 1	0.3321

- Comparación gráfica

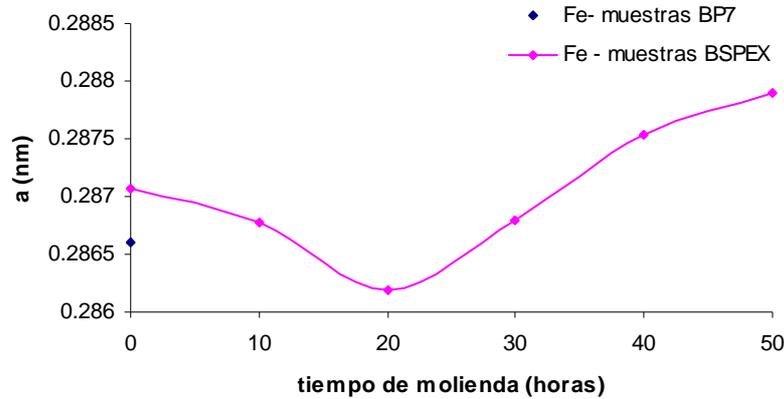


Fig. 47. Comparación del parámetro de celda del Fe en las muestras B respecto el tiempo de molienda.

En el caso de BP7 a partir de 10 horas ya no se identificaron ningún pico de Fe que no estuviera solapado, por lo tanto no se puede representar la evolución del parámetro estudiado.

El parámetro de celda del Fe de las muestras ASPEX hasta las 20 horas de molturación tiene una tendencia levemente descendente (del grado de las centenas), debido probablemente a un ordenamiento del material. Pero una vez aumentamos el tiempo de moliendo por encima de las 20 horas, el parámetro “a” aumenta, posiblemente por el desorden ocasionado al introducirse el Nb en la estructura del Fe-Ni, ya que como muestran las tablas de la 25 a la 28 los valores 2θ de cada uno de los picos van disminuyendo a cada incremento de tiempo de molturación.

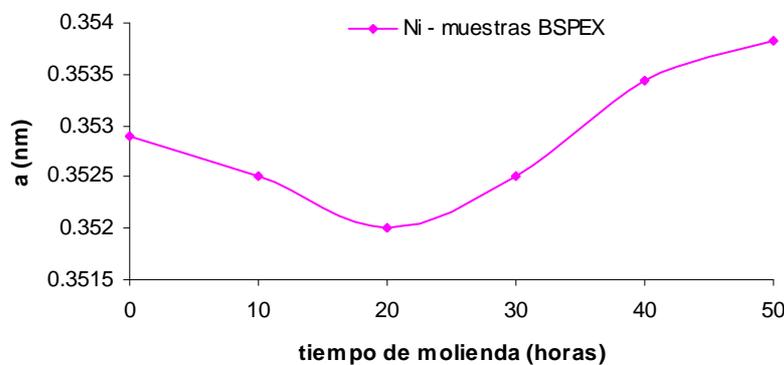


Fig. 48. Representación del parámetro de celda del Ni en las muestras BSPEX respecto el tiempo de molienda.

En la figura 48 se observa el mismo efecto del tiempo de molienda en el parámetro de celda.

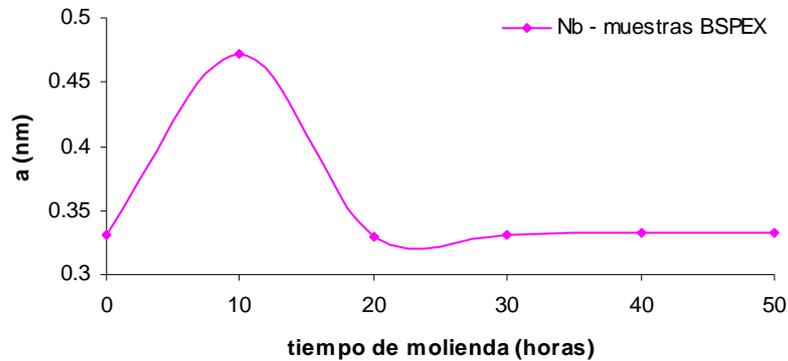


Fig. 49. Comparación del parámetro de celda del Nb en las muestras B respecto el tiempo de molienda.

El valor del parámetro de celda del Nb en las muestras BSPEX a partir de las 30 horas se mantiene bastante constante.

La tendencia de los valores de los parámetros de celda estudiados puede ser debido a la hipótesis que a partir de las 20 horas de molienda, el Nb en las muestras BSPEX, se va introduciendo en la estructura del Fe-Ni. El tamaño atómico del Fe y Ni son similares, en cambio el Nb tiene un tamaño atómico superior, por lo que al introducirse éste en la estructura Fe-Ni desplaza los picos del difractogramas hacia la izquierda, dando valores de "a" superiores.

Por lo que, basándose en la hipótesis comentada, la introducción del Nb en la estructura Fe-Ni aparece a las 10 horas de molienda con el micromolino P7, y más paulatinamente a partir de las 20-30 horas de molienda con el micromolino SPEX.

7.1.3. Vector de onda diferencia (K)

7.1.3.1. Aleaciones base Al-Cu

No es aplicable el parámetro "K" puesto que los materiales obtenidos de los dos micromolinos tienen una estructura cristalina.

7.1.3.2. Aleaciones base Fe-Ni

En las muestras BSPEX no es vinculante el cálculo este parámetro puesto que son materiales con estructura cristalina.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros “K” para las muestras BP7.

Tabla 29. Valores del parámetro de onda de diferencia de las muestras BP7

	AP7t20	AP7t30	AP7t40	AP7t50
K (nm)	3.025	3.048	3.062	3.057

7.1.4. Dominio coherente de difracción (DCD)

El valor de la anchura de los picos de difracción a media altura y el valor 2θ se ha extraído ajustando cada uno de los picos a una lorentziana.

No se ha calculado el valor DCD para las muestras sin molturar porque la fórmula de Scherrer no se ajusta correctamente a valores superiores de 100nm.

7.1.3.1. Aleaciones base Al-Cu

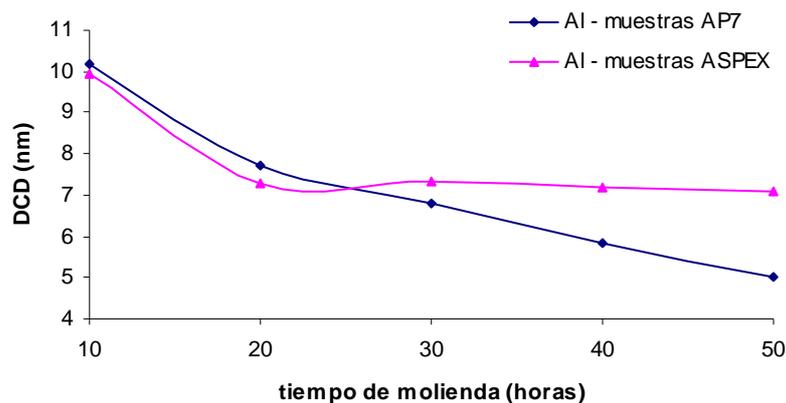


Fig. 50. Comparación del DCD del Al en las muestras A respecto el tiempo de molienda.

El decrecimiento del DCD con el tiempo de molturación es propio de las aleaciones nanocristalinas producidas mediante síntesis mecánicas. El tamaño de los

nanocristales disminuye con el tiempo de molturación. Esta disminución se va atenuando, se observa que en el intervalo de 10 a 20 horas es donde se pronuncia más la tendencia, en cambio a partir de las 30 horas, en el caso de las muestras ASPEX, el mismo incremento de tiempo de molturación representa una diferencia de DCD menor. Esto indica que se está alcanzando el punto donde el material ya no se desordena más ni se reduce más el tamaño de los cristales, siendo el valor del límite asintótico del orden de 7 nm. Las muestras AP7 no han alcanzado aun este límite asintótico.

7.1.3.2. Aleaciones base Fe-Ni

Al obtener un halo amorfo en el caso de las muestras AP7, no es posible realizar una comparación de los valores DCD para cada micromolino. Se muestran a continuación los parámetros DCD de los elementos Fe, Ni y Nb de las muestras BSPEX.

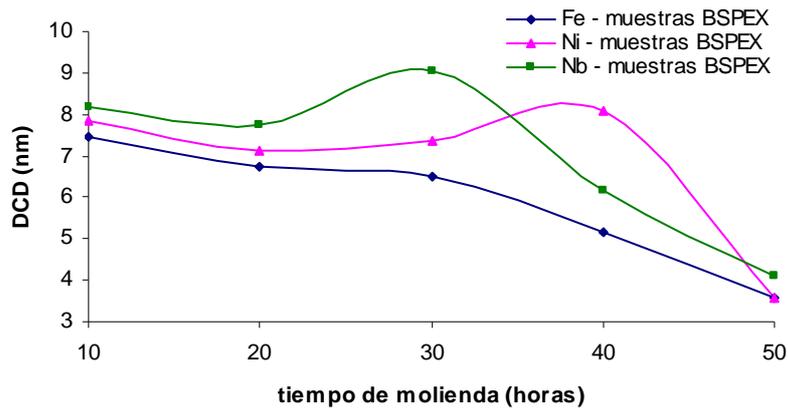


Fig. 51. Representación de los valores DCD de las muestras A respecto el tiempo de molienda.

En este caso, el valor asintótico es probablemente del orden de los 3 nm.

7.1.5. Williamson-Hall (WH)

7.1.5.1. Aleaciones base Al-Cu

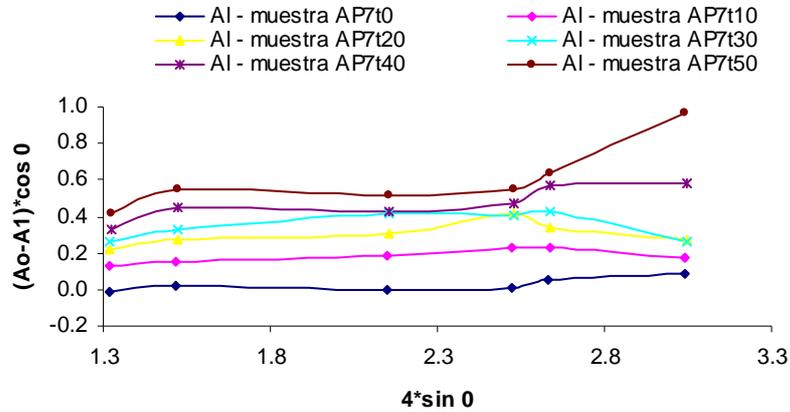


Fig. 52. Representación del método de Williamson-Hall. Al – muestras AP7.

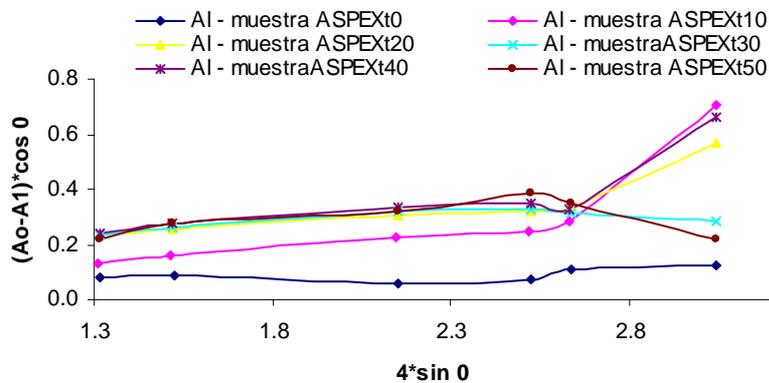


Fig. 53. Representación del método de Williamson-Hall. Al – muestras ASPEX.

Tanto en la figura 52 como en la 53 no existe una linealidad en las gráficas obtenidas. Este suceso era de esperar ya que al aumentar el tiempo de molienda se incrementa también la tensión y los defectos cristalográficos debidos a la síntesis mecánica, perdiendo la estructura ordenada de la muestra. Sería necesaria la introducción de modelos correctores para intentar obtener la información cristalográfica deseada empleando el método de Williamson-Hall.

7.1.5.2. Aleaciones base Fe-Ni

Se representan a continuación las gráficas de las muestras BSPEX para el Ni y el Nb

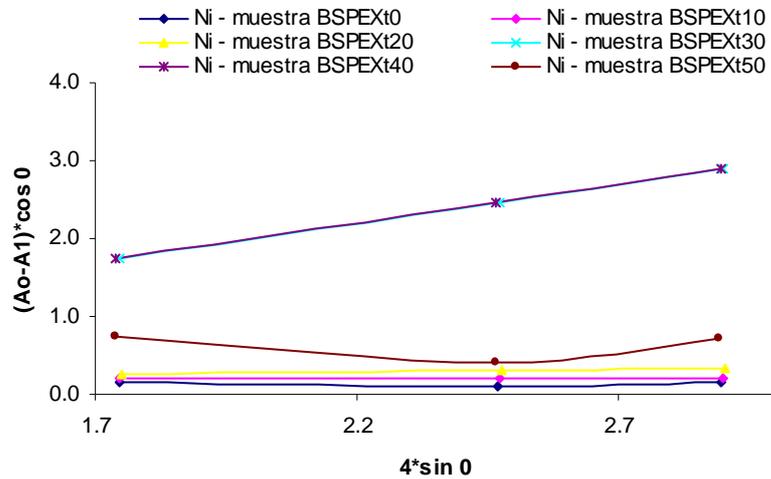


Fig. 54. Representación del método de Williamson-Hall. Ni – muestras BSPEX.

En este caso, se observa al aumentar el tiempo de molienda, el coeficiente de correlación, al ajustar los valores a una recta, es superior. Se aprecia a tiempos de molienda más elevados una pendiente adecuada para aplicar el método de Williamson-Hall.

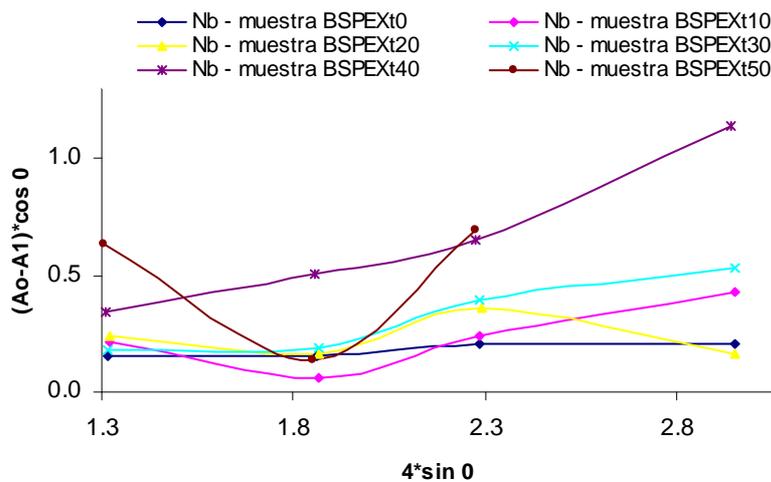


Fig. 55. Representación del método de Williamson-Hall. Nb – muestras BSPEX.

7.1.6. Comparación de resultados

7.1.6.1. Aleaciones base Al-Cu

Los difractogramas de las muestras A obtenidos por los dos micromolinos son muy similares, no se observan diferencias significativas.

Los valores del parámetro de celda (a) de los componente tienden disminuir, pero al utilizar el micromolino P7 el valor de “ a ” disminuye hasta valores inferiores.

Los valores del DCD de las muestras AP7 no han alcanzado el límite asintótico, por lo que si se siguiera molturando, es posible que el tamaño de grano del material disminuyera aun más.

7.1.6.2. Aleaciones base Fe-Ni

El micromolino P7 consigue a partir de las 10 horas de molturación un material básicamente amorfo, en cambio el micromolino SPEX produce un material con estructura cristalina.

Debido a esta gran diferencia del material resultante en cada micromolino, no se han podido comparar los parámetros de celda ni el valor del DCD.

7.2. Calorimetría diferencial de rastreo

Las gráficas de calorimétricas presentadas en el presente apartado se realizaron con el programa Microcal Origin versión 6.0 Professional, por otra parte en el anexo II se han incluido las gráficas realizadas con el programa Metter Toledo Star[®] System y los datos extraídas de éstas. Esto nos verifica la representación de datos.

7.2.1. Gráficas obtenidas

7.2.1.1. Aleaciones base Al-Cu

- Micromolino P7

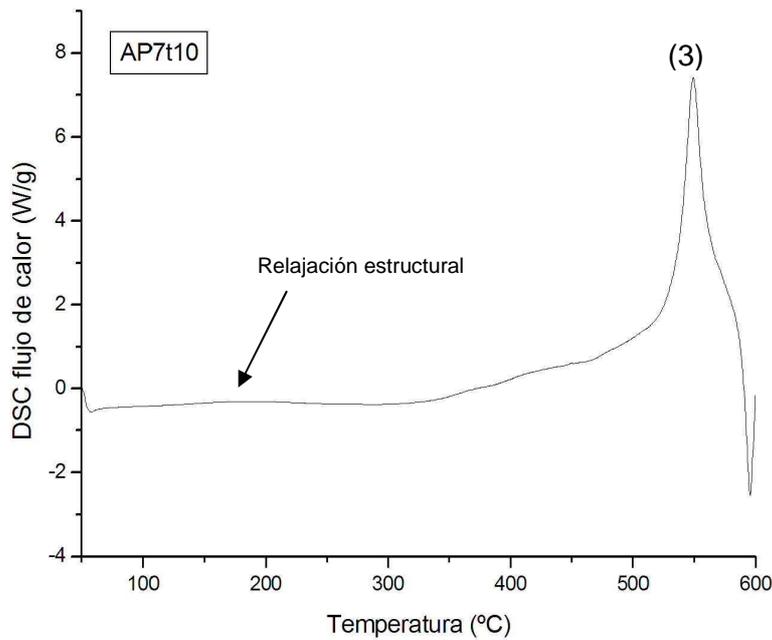


Fig. 56. Curva DSC de la muestra AP7t10.

Aparece una transición entre 450 y 580° de temperatura. Una vez comparado con el diagrama de fases del duraluminio, consultada la bibliografía y considerando que los límites de las fases se desplazan debido a la utilización de la síntesis mecánica como proceso de obtención del material, se considera que la transición se debe probablemente a la transformación de una fase cuasicristalina (3).

En la mayoría de las gráficas se observa una relajación estructural.

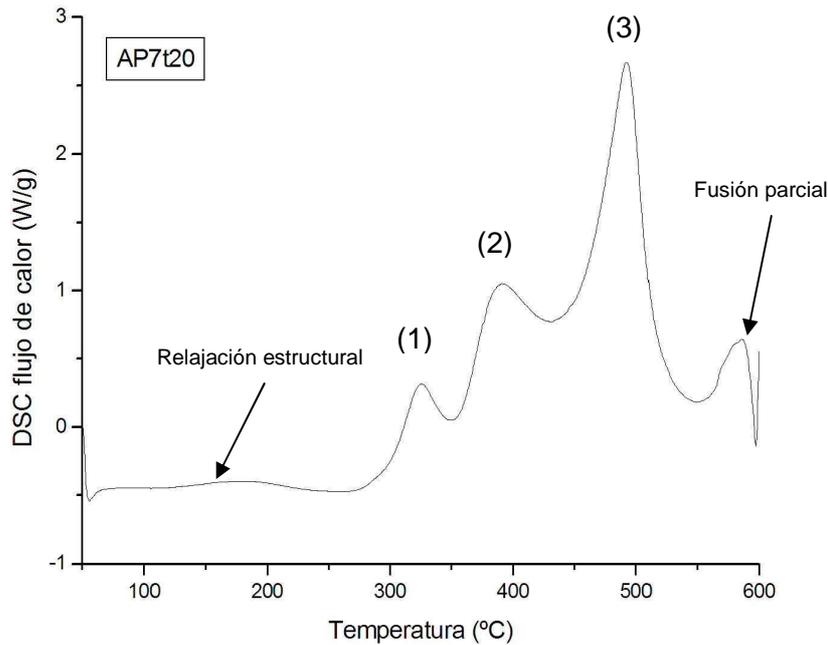


Fig. 57. Curva DSC de la muestra AP7t20.

En la figura 57 aparece un crecimiento cristalino con diferentes entornos cristalográficos de base Al. No hay una homogeneidad en la muestras.

Sería necesario un análisis estructural de la muestra tratada térmicamente en el intervalo donde se muestran las transiciones para saber a qué son debidos estos tres procesos.

Una vez consultada diversa bibliografía, el artículo "V.V. Tcherdyntsev et al./Intermetallics 13" (2005), pág.841-847, nos da un hipótesis de qué pueden ser.

El artículo, realiza el estudio mediante DSC de una aleación obtenida por síntesis mecánica de proporciones molares $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$. En éste se puede observar que el tiempo de molienda influye el desplazamiento de las transiciones respecto de la temperatura. Es por ello que podemos encontrar un cambio de fases dependiente del tiempo de la muestra en el micromolino. El primer proceso térmico coincide con el intervalo donde se genera la transformación de la fase con estructura molecular A2 a la estructura D0_3 (1), se genera un residuo de Al_2Cu . De igual forma, el siguiente proceso de transición puede corresponder a la transformación de la estructura D0_3 a la estructura D8_3 (2) en este proceso aparece una fase como prototipo de Al_4Cu_9 y se forma $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

A partir de los 500 se forma una fase cuasicristalina (3) y posteriormente se observa una fusión parcial de uno de los componentes.

En las curvas AP7t30, AP7t40 y AP7t50 se observan los mismos procesos.

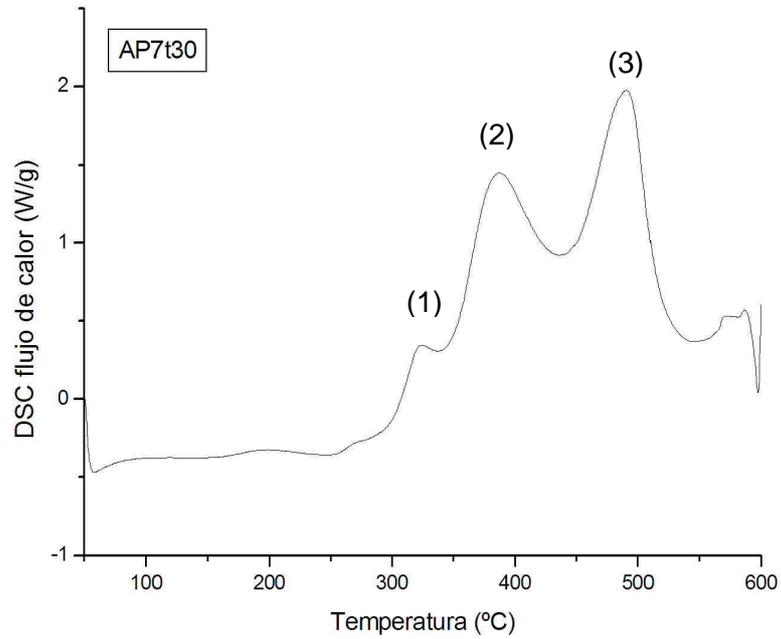


Fig. 58. Curva DSC de la muestra AP7t30.

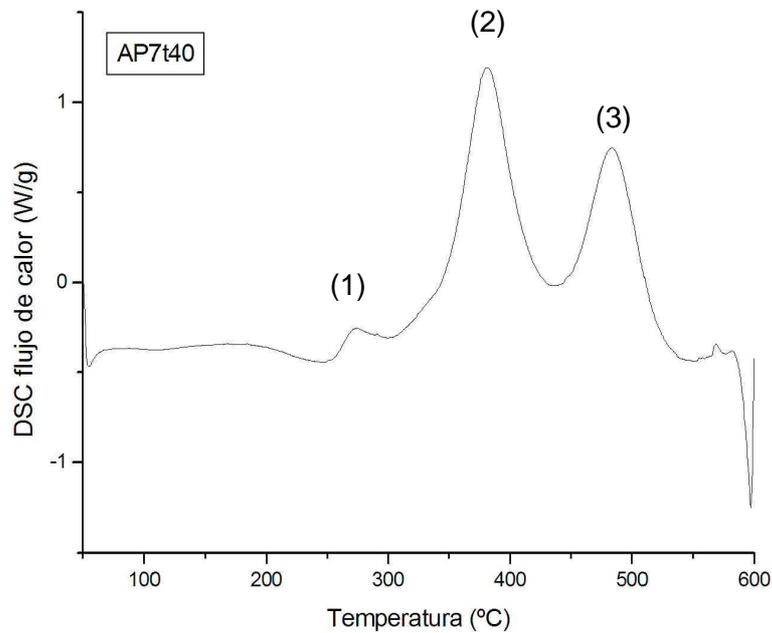


Fig. 59. Curva DSC de la muestra AP7t40.

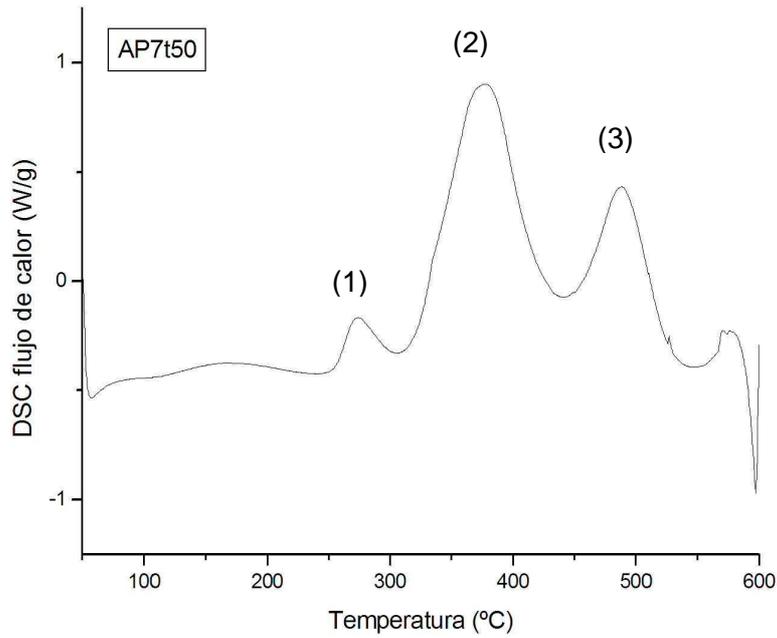


Fig. 60. Curva DSC de la muestra AP7t50.

Al comparar como influye el tiempo de moliendo en los procesos citados se observa que existe una tendencia, el área del proceso (2) aumenta y el proceso (3) disminuye cuando se incrementa el tiempo de molturación.

- Micromolino SPEX

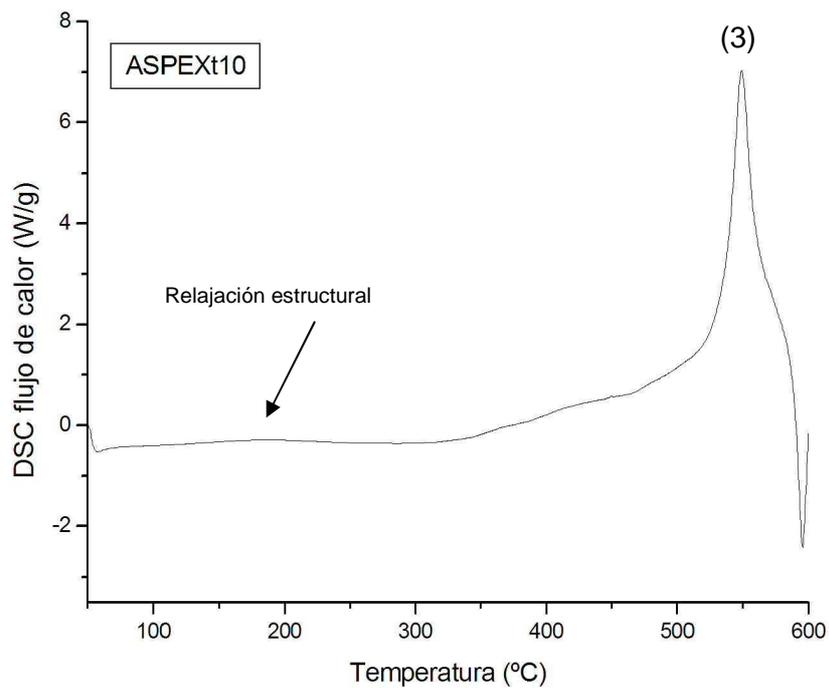


Fig. 41. Curva DSC de la muestra ASPEXt10.

Se observa el mismo proceso de transición que en la muestra AP7t10.

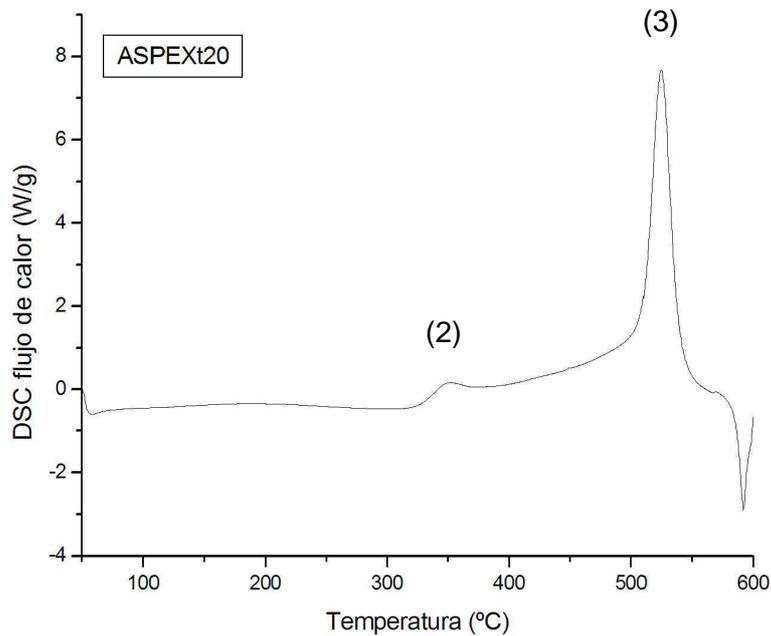


Fig. 42. Curva DSC de la muestra ASPEXt20.

Comienza a aparecer el proceso de transición (2) como minoritario respecto a la estructura cuasicristalina (3). A diferencia de la figura 37 no aparece el proceso térmico (1).

En las gráficas correspondientes a las muestras ASPEXt30, ASPEXt40 y ASPEXt50 no se aprecian diferencias significativas entre ellas, puesto que siguen apareciendo los mismos procesos que en la fig. 42. La fase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (2) aparece como minoritaria a una temperatura de aproximadamente 350°C .

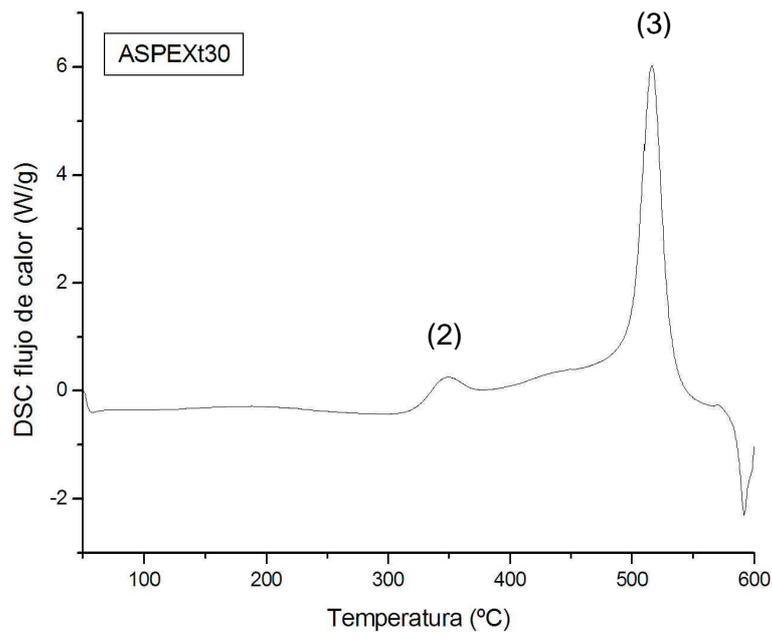


Fig. 43. Curva DSC de la muestra ASPEXt30.

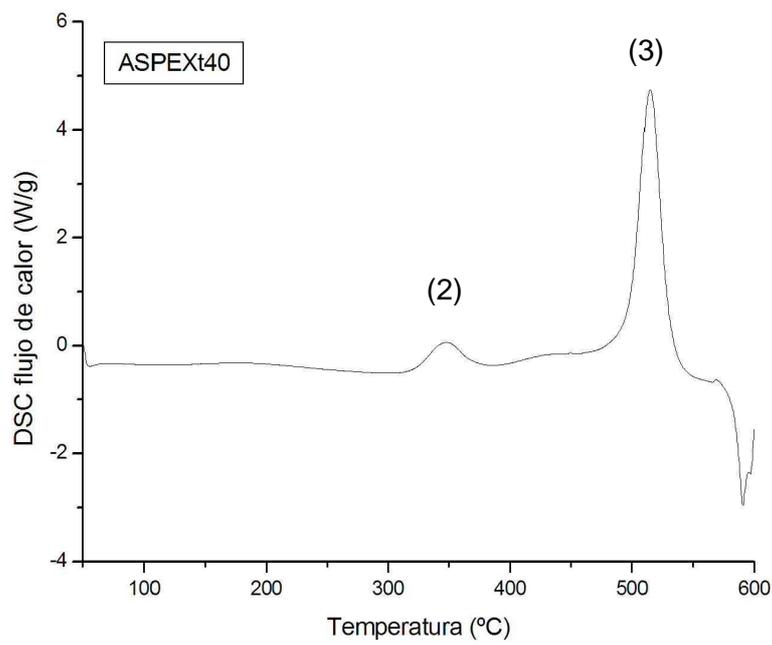


Fig. 44. Curva DSC de la muestra ASPEXt40.

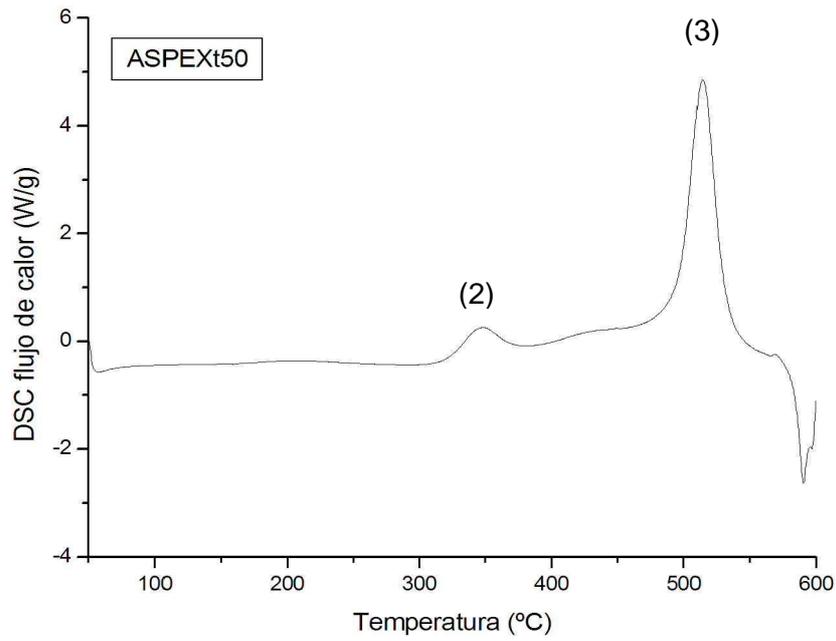


Fig. 45. Curva DSC de la muestra ASPEXt50.

7.2.1.2. Aleaciones base Fe-Ni

- Micromolino P7

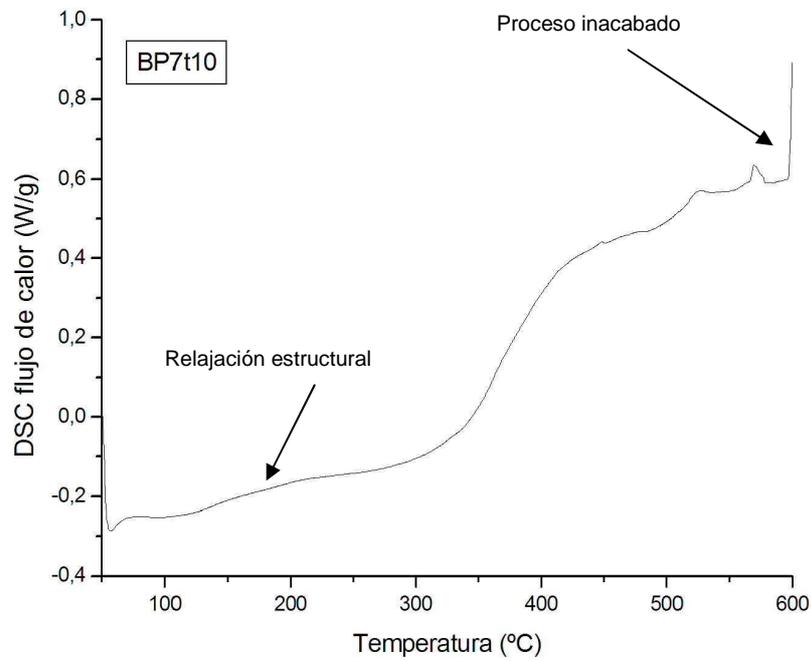


Fig. 46. Curva DSC de la muestra BP7t10.

En las muestras BP7 se observa una relajación estructural debido a la tensión mecánica a la que están sometidas y un proceso inacabado.

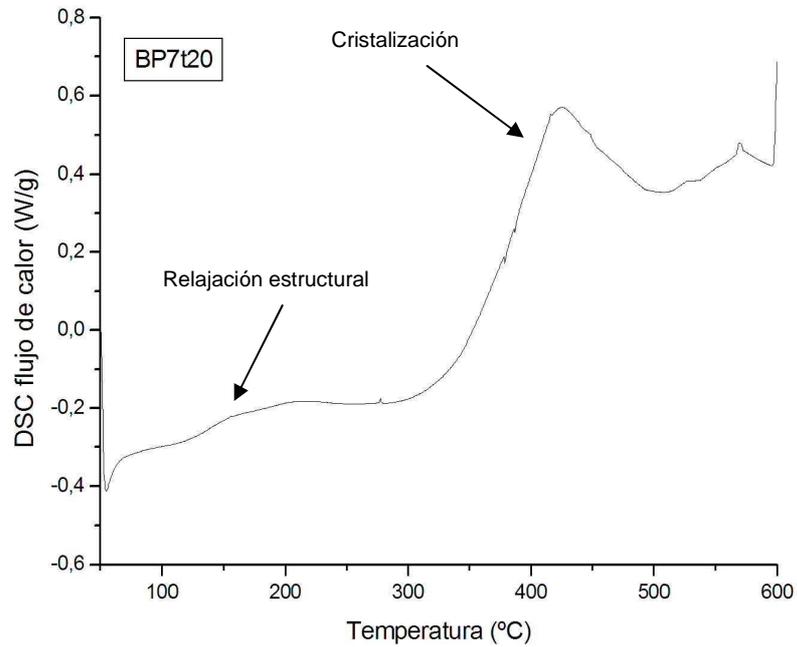


Fig. 47. Curva DSC de la muestra BP7t20.

Aparece un crecimiento cristalino rico en Fe o en Ni, como se observó en el apartado 7.1.1. de DRX, los dos componentes aparecían solapados a un valor 2 theta de 44,5 grados.

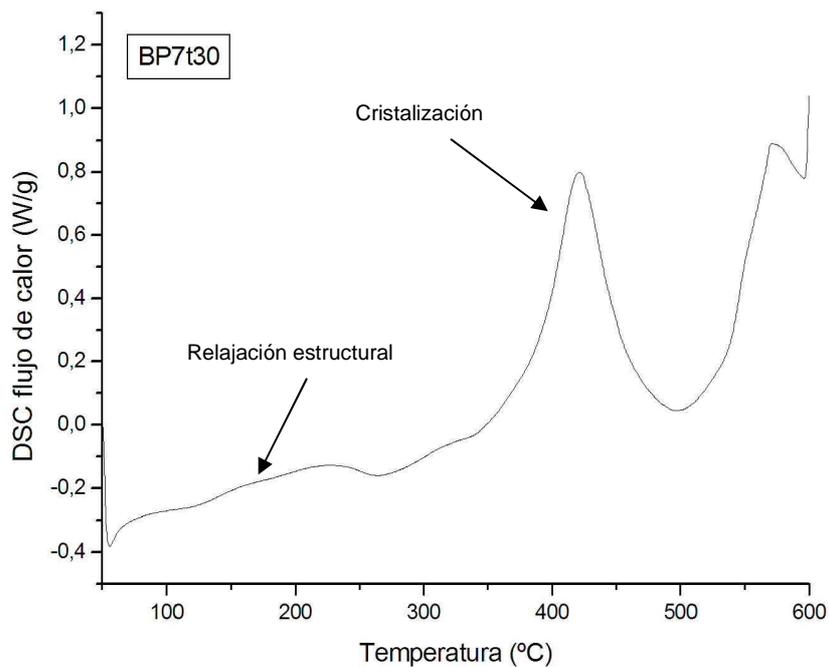


Fig. 48. Curva DSC de la muestra BP7t30.

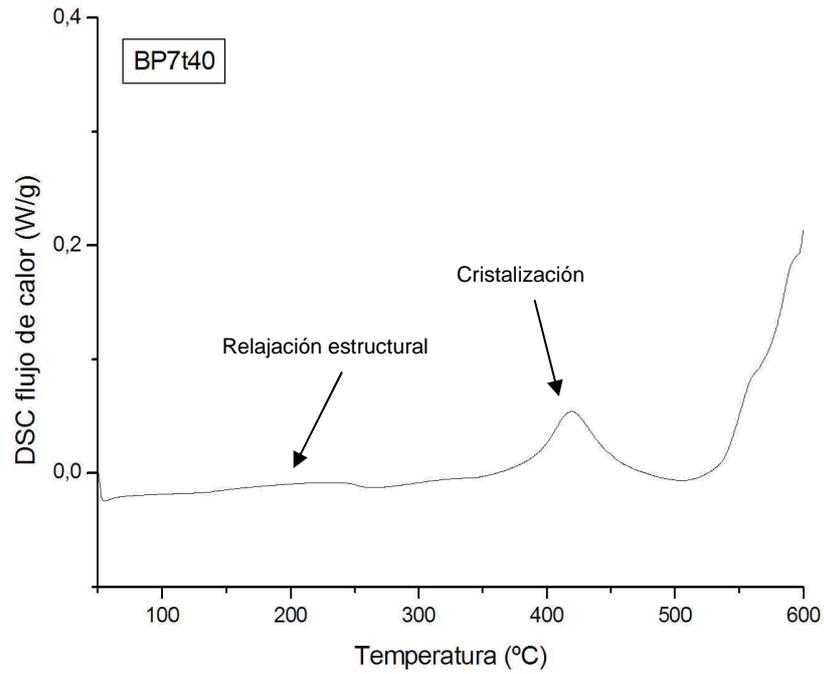


Fig. 49. Curva DSC de la muestra BP7t40.

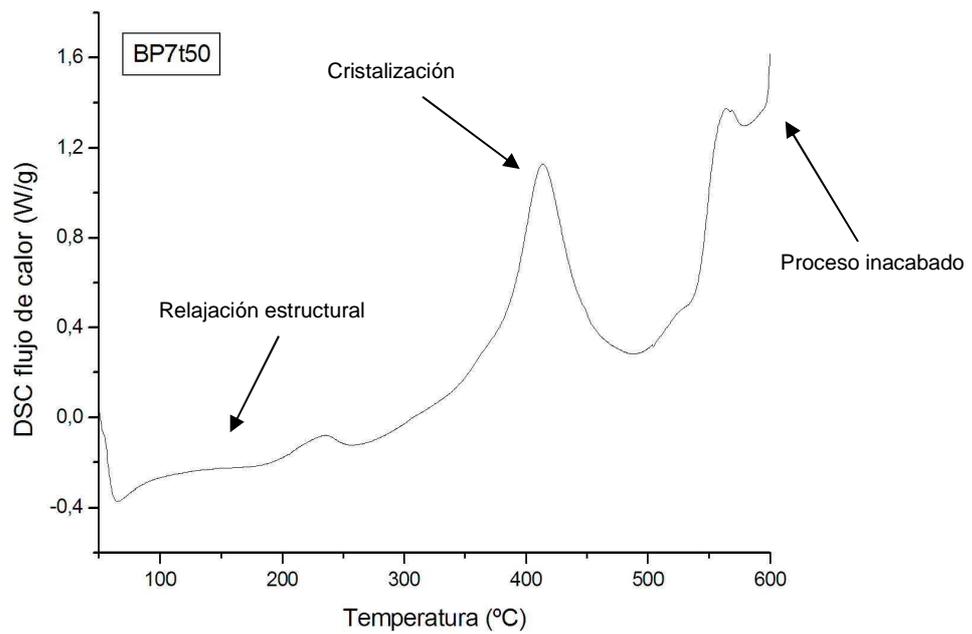


Fig. 50. Curva DSC de la muestra BP7t50.

En la fig. 50 sigue observando la relajación estructural, el crecimiento cristalino y el proceso de transición inacabado.

- Micromolino SPEX

En las curvas correspondientes a las muestras BSPEX solamente se observa la relajación estructural y un proceso inacabado, probablemente de cristalización.

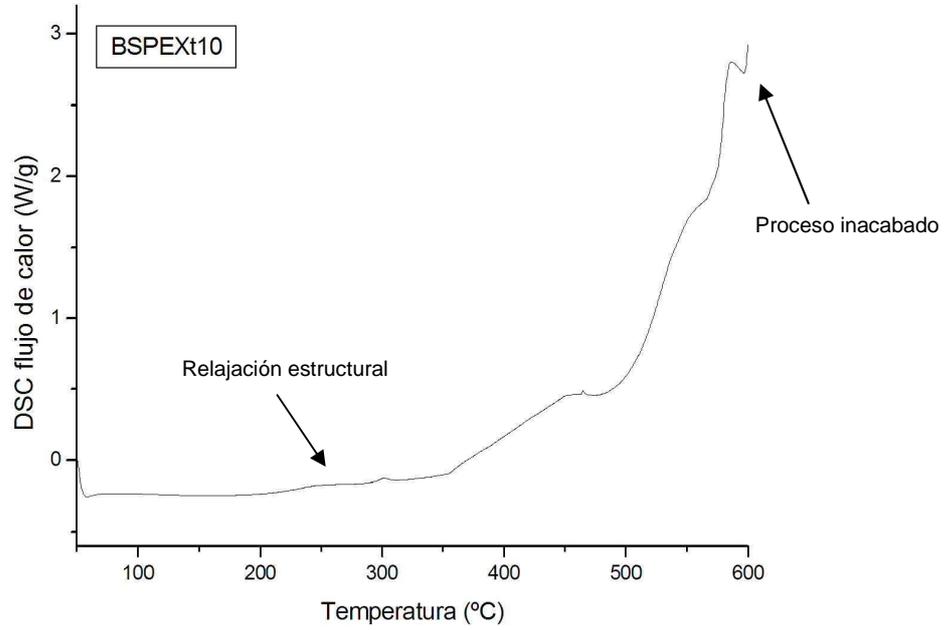


Fig. 51. Curva DSC de la muestra BSPEXt10.

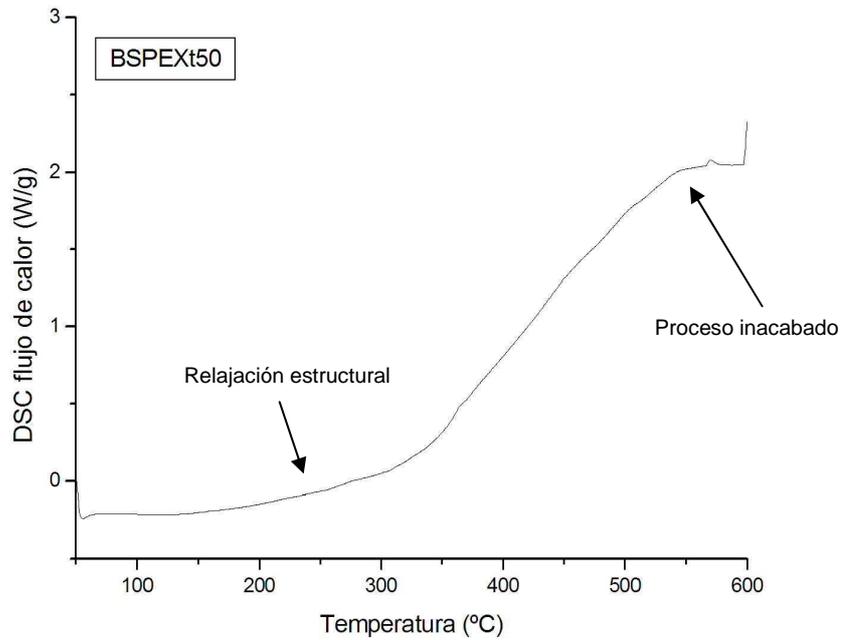


Fig.52. Curva DSC de la muestra BSPEXt50.

7.2.2. Comparación de resultados

En cuanto a la comparación de los micromolinos, el análisis de DSC realizado solo nos permite obtener un resultado semi-cuantitativo puesto que tanto la extracción de datos del valor del área como el de la temperatura de inicio de los procesos es aproximada y relativa al intervalo que considere el analista. Tal como se representa en las curvas DSC adjuntadas en el anexo II del presente documento, se ha intentado seguir las mismas pautas al realizar la extracción de los datos.

Cabe decir que el análisis ofrece más una información sobre la influencia del tiempo de molienda en cada tipo de muestra que en la comparación de micromolinos en sí.

En cualquier caso las gráficas representadas nos indican que el área es menor al utilizar el micromolino P7.

Se detallan a continuación las diferencias significativas de los resultados obtenidos al utilizar uno u otro micromolino.

7.2.2.1. Aleaciones base Al-Cu

Tabla 30. Valores obtenidos de las muestras A mediante DSC.

	T ^a inicio del proceso exotérmico (°C)	número de picos que aparecen	Temperatura de los picos (°C)				Área de los procesos (J/g)
AP7t10	322,6	1	540				2066,1
AP7t20	295,2	4	325,6	384,8	603,52	585,8	1092,32
AP7t30	255,4	4	321	382,2	491,8	590,2	1093,45
AP7t40	255	4	271,4	381,2	483,6	568	509,48
AP7t50	255	4	274	377	483,6	583,8	473,13
ASPEXt10	349,4	1	590				1214,56
ASPEXt20	325,6	2	348,8	524,6			1026,31
ASPEXt30	316	2	346,6	516			820,24
ASPEXt40	320,6	2	346,8	514,6			534,88
ASPEXt50	320,2	2	346	514,4			726,3

En primer lugar, aparece una diferencia notable en el número de picos obtenidos al utilizar el micromolino P7 y el micromolino SPEX. A partir de las 20 horas en el P7 se detallan 4 procesos, en cambio en el SPEX solo aparecen 2.

Por norma general cuanto más elevado es el tiempo de molturación más disminuye la temperatura de inicio de los procesos exotérmicos. Además, normalmente hay más procesos involucrados.

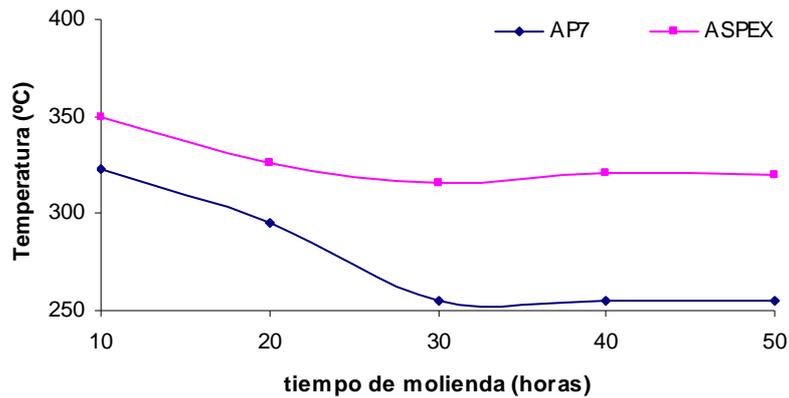


Fig.56. Gráfica comparativa entre la temperatura de inicio de los procesos exotérmico respecto al tiempo de molienda. Muestras A.

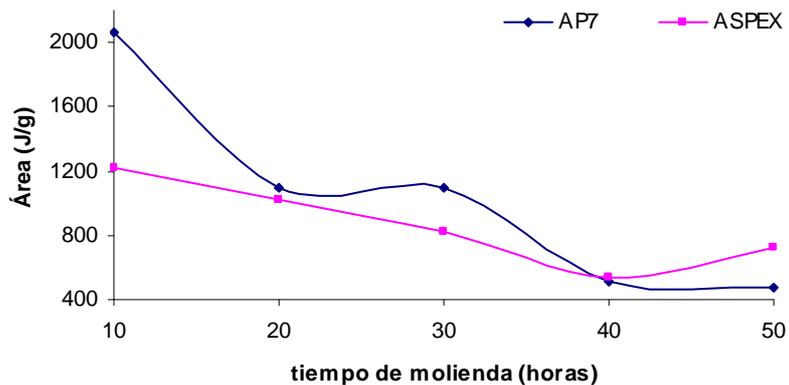


Fig.57. Gráfica comparativa entre el área total de los procesos exotérmicos respecto el tiempo de molienda. Muestras A.

En las muestras A el área disminuye con el tiempo de molienda debido que cada vez los procesos que aparecen son menos energéticos en el intervalo de temperaturas analizado.

7.2.2.2. Aleaciones base Fe-Ni

Se exponen a continuación una tabla resumen de los datos obtenidos a partir de las curvas obtenidas de las muestras B:

Tabla 31. Valores obtenidos de las muestras B mediante DSC.

	T ^a inicio del proceso exotérmico (°C)	número de picos que aparecen	Temperatura de los picos (°C)				Área de los procesos (J/g)
BP7t10	322	1	569.8				428.51
BP7t20	306.6	2	422.8	569.2			434.07
BP7t30	275	2	421	567.4			406.86
BP7t40	129.8	1	419				803.47
BP7t50	193.6	3	231.4	413.4	558.8		744.59
BSPEXt10	348.4	2	457.6	583.4			743.13
BSPEXt20	308	–	546.2	586.4			1235.9
BSPEXt30	237.4	1	545.2				1632.04
BSPEXt40	184.8	1	544.8				1641.04
BSPEXt50	160.6	–					1296.67

Los valores correspondientes al área de los procesos para las muestras B no son significativas puesto que aparecían procesos inacabados.

El proceso de de crecimiento cristalino entre 400 y 450°C sólo aparece a partir de las 20 horas de molturación en las muestras obtenidas con el P7. Los resultados obtenidos al analizar por DSC las muestras B obtenidas con el micromolino SPEX son muy similares para los diferentes intervalos de molturación.

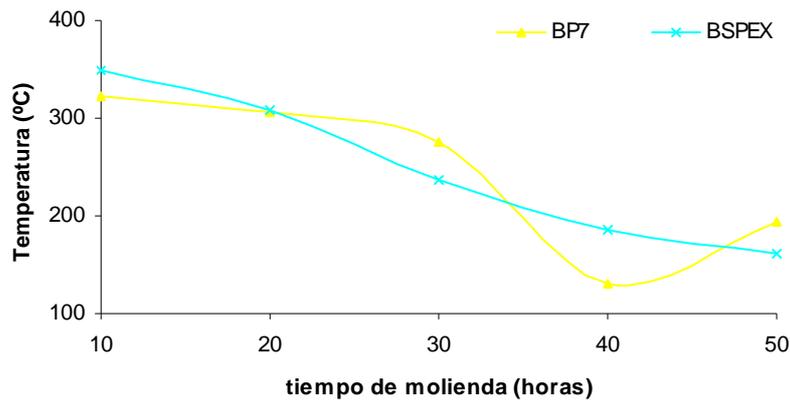


Fig.58. Gráfica comparativa entre la temperatura de inicio de los procesos exotérmico respecto al tiempo de molienda. Muestras B.

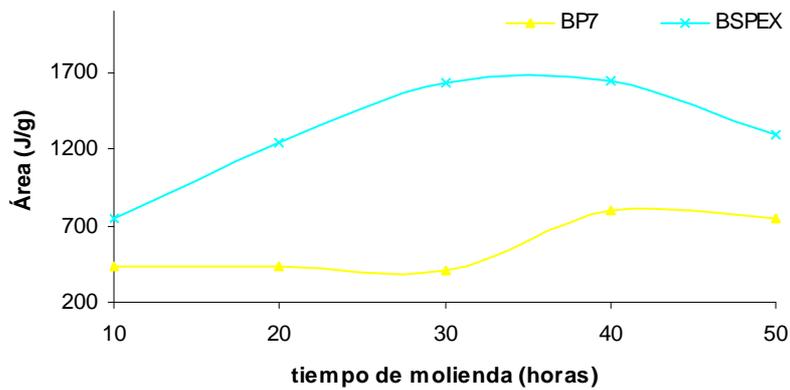


Fig.59. Gráfica comparativa entre el área total de los procesos exotérmicos respecto el tiempo de molienda. Muestras B.

En las muestras B, ocurre lo contrario que en las muestras A, el área de los procesos exotérmicos y el fenómeno de relajación estructural aumentan con el tiempo de molienda

7.3. Microscopia electrónica de barrido

Las muestras que se han analizado mediante el microscopio electrónico han sido las correspondientes a los tiempos de molienda 0 horas, 10 horas y 50 horas. Con el objetivo de ver la evolución del diámetro y la morfología del grano respecto el tiempo de molienda.

7.3.1. Micrografías representativas

A continuación se muestran las micrografías más representativas de las muestras estudiadas. La totalidad de las micrografías obtenidas se adjuntan en el apartado 3.1. del anexo II.

Las micrografías se han realizado a diferentes aumentos, las micrografías efectuadas a 500x y 1000x básicamente se han realizado para obtener una visión global de la morfología y de la homogeneidad del grano, también para la extracción de datos para el estudio del diámetro de las partículas. En cambio, las micrografías realizadas a más aumentos reflejan los procesos de fractura y soldadura en frío.

7.3.1.1. Aleaciones base Al-Cu

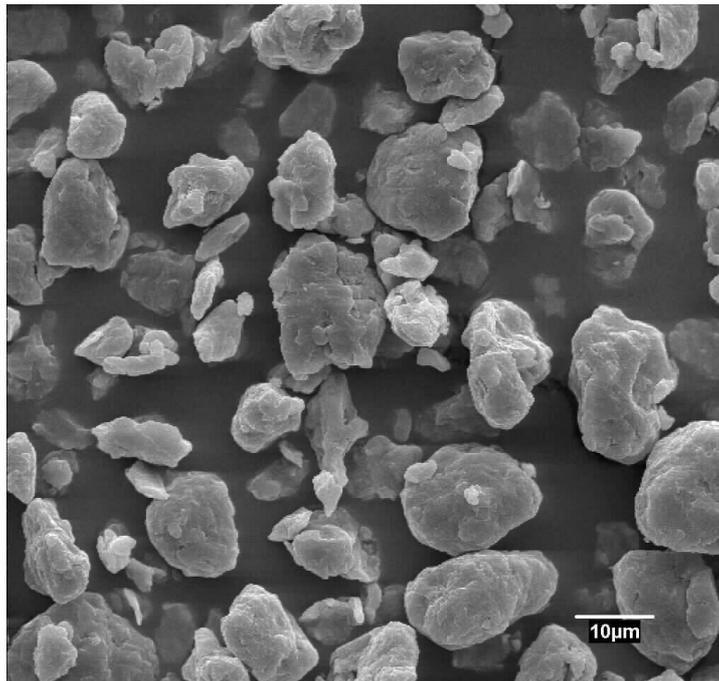


Fig.60. Micrografía de la muestra AP7t10 a 1000x.

Se observa la morfología levemente redondeada de las partículas.

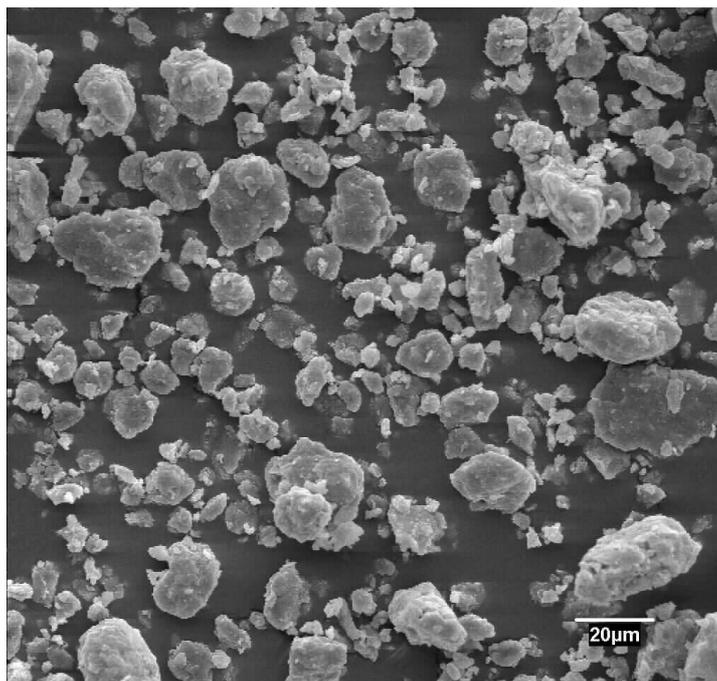


Fig.61. Micrografía de la muestra ASPEXt50 a 500x.

Aparecen en la figura anterior una gran variedad en los tamaños de partícula.

7.3.1.2. Aleaciones base Fe-Ni

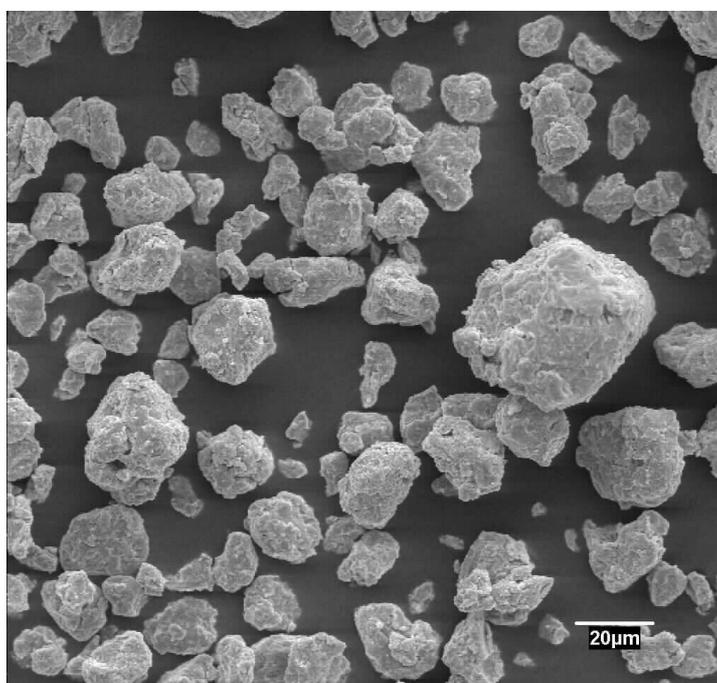


Fig.62. Micrografía de la muestra BP7t10 a 500x.

En la figura 62 se contemplan las partículas erosionadas debido a los choques que sufren, contra las paredes, contra las bolas y contra las demás partículas, durante el proceso de molturación.

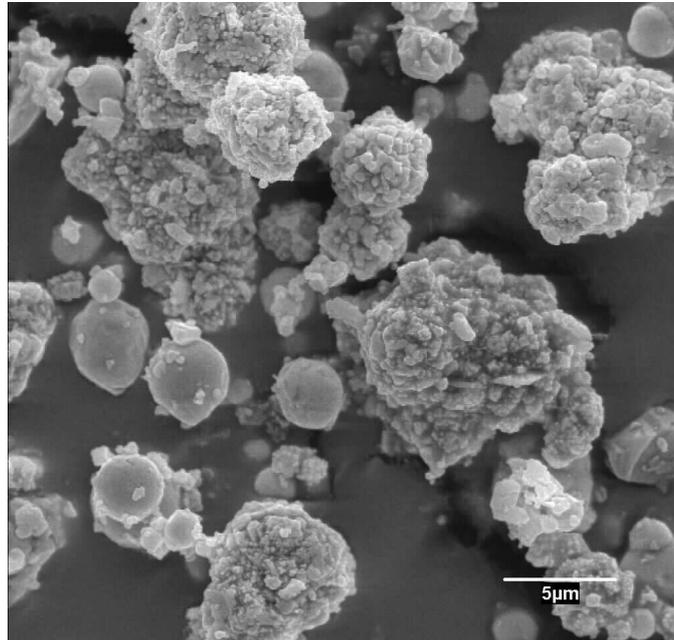


Fig.63. Micrografía de la muestra BSPEXt0 a 3000x.

En las muestras B sin molturar aparecen unas partículas esféricas, a medida que aumenta el tiempo de molturación van perdiendo esta forma. Estas partículas pertenecen al Fe y su forma se debe al tipo de proceso de sintetización que utiliza la cosa comercial su elaborar-lo.

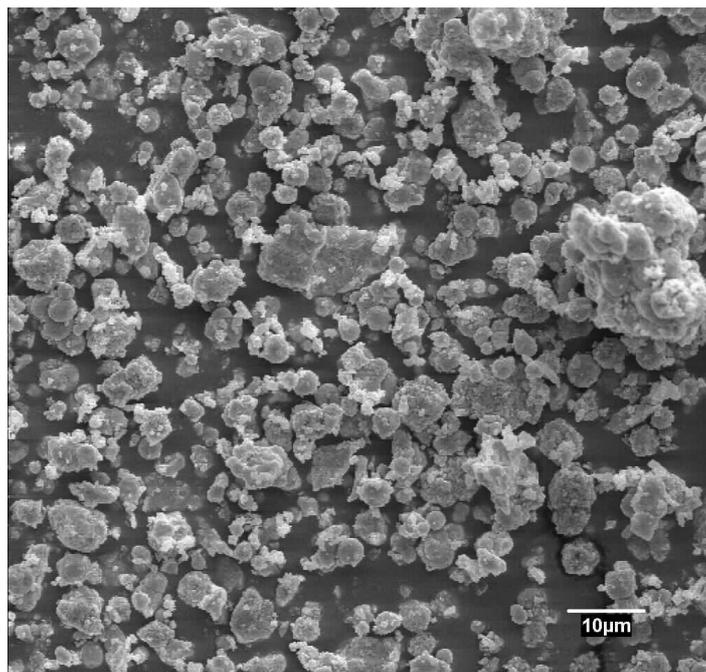


Fig.64. Micrografía de la muestra BSPEXt10 a 1000x.

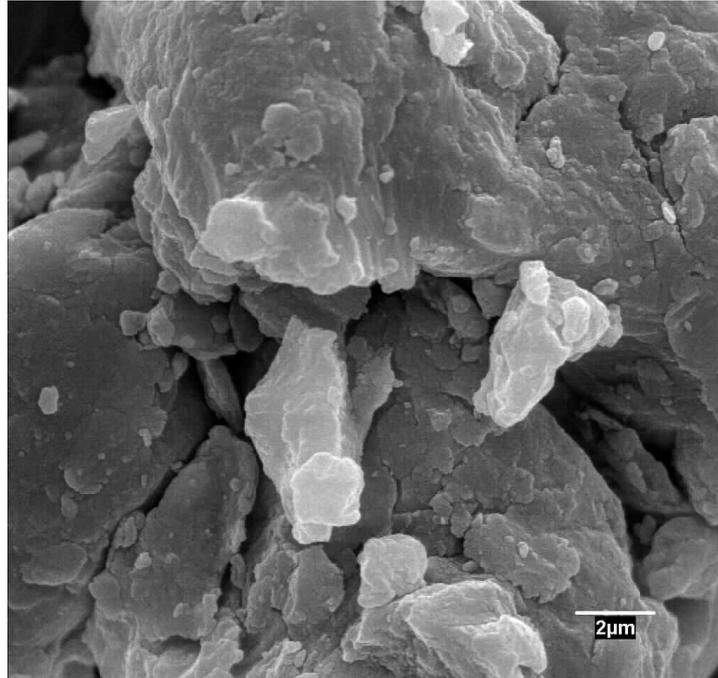


Fig.65. Micrografía de la muestra BP7t50 a 5000x.

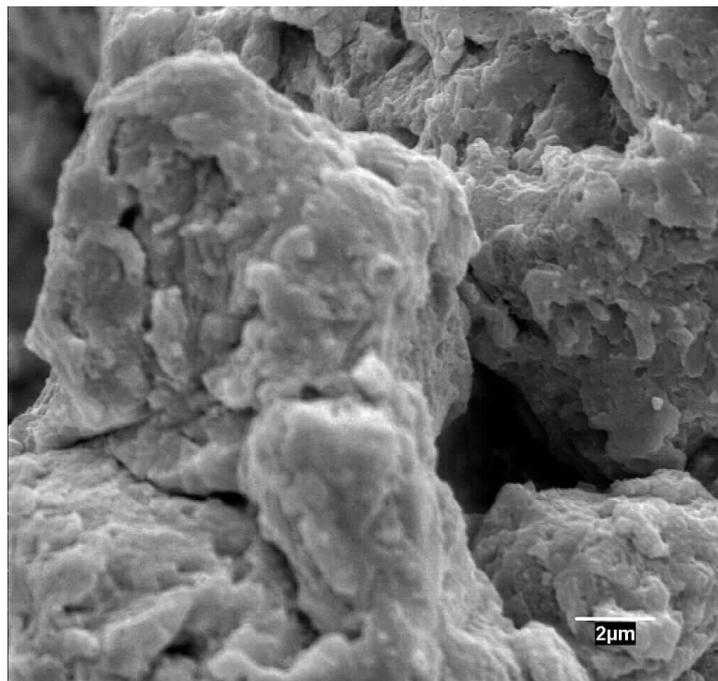


Fig.66. Micrografía de la muestra BSPEXt10 a 10000x.

En las figuras 65 y 66 se contemplan los puntos de fractura y soldadura en frío. Es predecible por dónde va a fracturar la partícula en el próximo choque. También se constata que el polvo obtenido debe presentar un alto valor de superficie específica, ya que posee muchas hendiduras y salientes.

7.3.2. Diámetro de partícula

Para el estudio morfológico se ha tenido en cuenta el diámetro de una porción de las partículas de cada muestra, para agruparlas posteriormente por rangos de tamaño.

El cómputo de los diámetros y porcentajes se ha obtenido creando una red superpuesta en las micrografías y computando los diámetros de aquellas partículas cuyo límite concordaba con una de las líneas de esta red. En los granos con forma más ovalada se ha considerado la media de los dos diámetros como diámetro de grano.

7.3.2.1. Aleaciones base Al-Cu

Tabla 32. Clasificación de los diámetros de partícula obtenidos en las muestras A.

	t0			t10			t50		
	[0,15] µm	[15,50] µm	[50,+] µm	[0,15] µm	[15,50] µm	[50,+] µm	[0,15] µm	[15,50] µm	[50,+] µm
AP7	79.0%	14.6%	6.4%	90.9%	9.1%	0.0%	97.8%	2.3%	0.0%
ASPEX	78.2%	9.3%	12.5%	88.2%	10.8%	1.0%	82.8%	17.2%	0.0%

7.3.2.2. Aleaciones base Fe-Ni

Tabla 33. Clasificación de los diámetros de partícula obtenidos en las muestras B.

	t0			t10			t50		
	[0,5] µm	[5,30] µm	[30,+] µm	[0,5] µm	[5,30] µm	[30,+] µm	[0,5] µm	[5,30] µm	[30,+] µm
BP7	92.7%	7.3%	0.0%	13.3%	80.0%	6.7%	0.0%	84.3%	15.7%
BSPEX	90.7%	8.8%	0.5%	60.9%	47.1%	2.0%	22.3%	77.2%	0.5%

7.3.3. Comparación de resultados

7.3.3.1. Aleaciones base Al-Cu

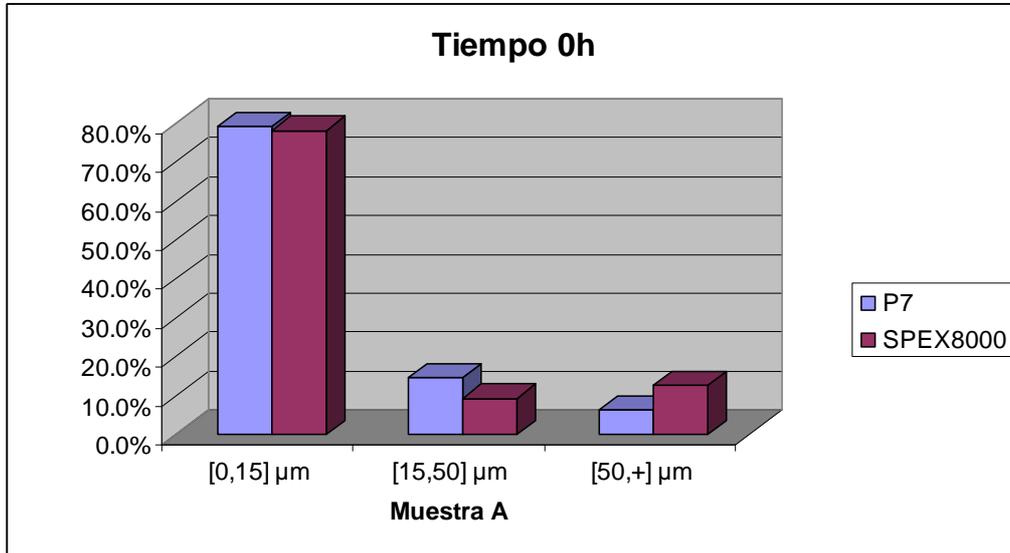


Fig.67. Histograma comparativo entre los dos micromolinos respecto los diámetros de partícula de las muestras A sin molurar.

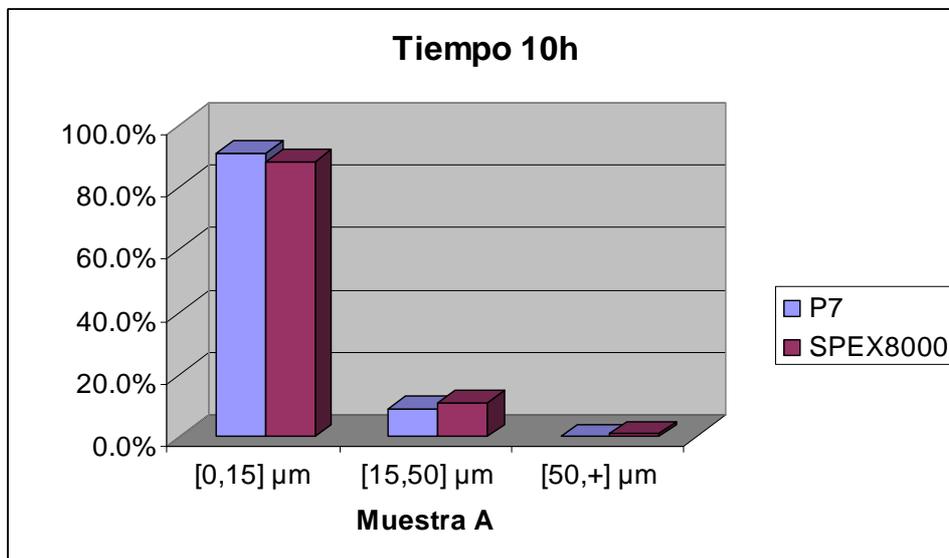


Fig.68. Histograma comparativo entre los dos micromolinos respecto los diámetros de partícula de las muestras A a tiempo 10 horas de moluración.

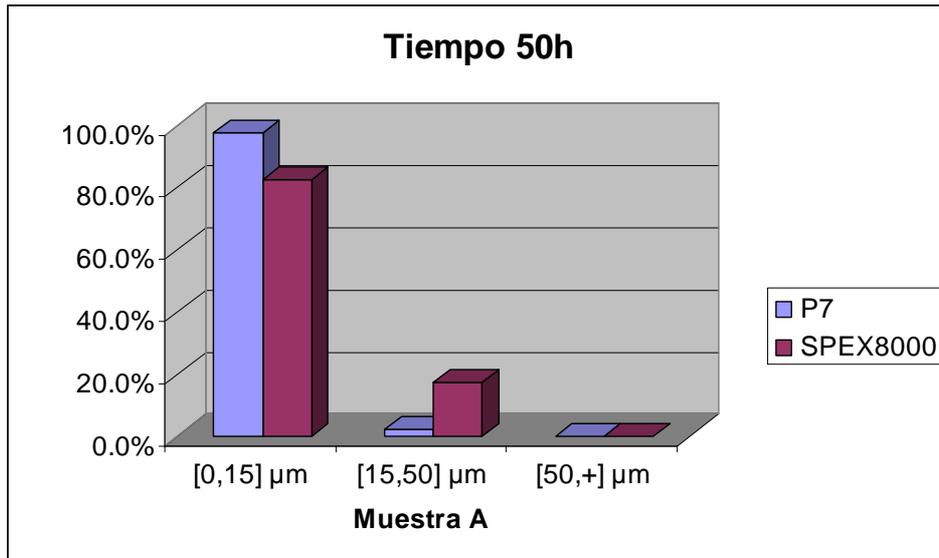


Fig.69. Histograma comparativo entre los dos micromolinos respecto los diámetros de partícula de las muestras A a tiempo 50 horas de molturación.

En las muestras A existe una tendencia decreciente en cuanto al tamaño de grano respecto al tiempo de molienda, aunque después de 10 horas la disminución es mínima.

En cuanto a la comparación de los micromolinos, respecto la muestra A, se observa como el P7 a 50 horas consigue un mayor porcentaje de muestra con un diámetro de grano menor. Con el micromolino P7 se consigue en mayor brevedad la estabilización dentro del citado intervalo.

7.3.3.2. Aleaciones base Fe-Ni

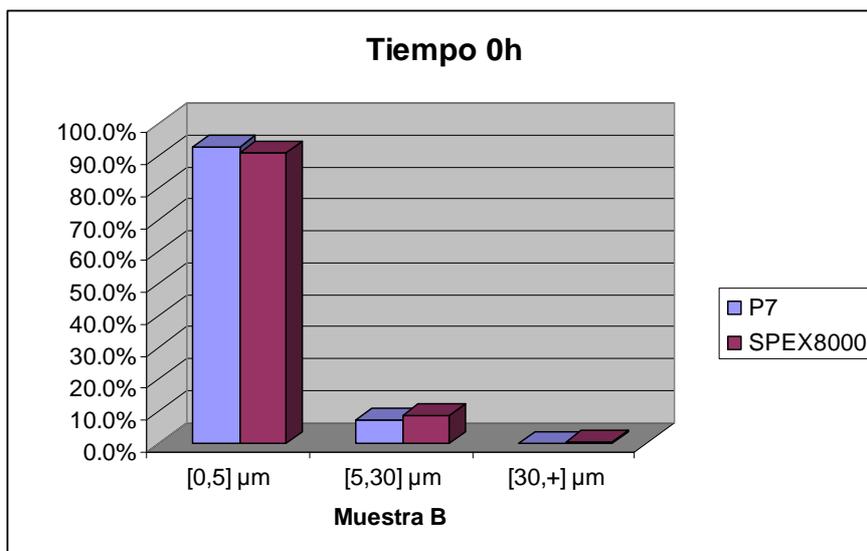


Fig.70. Histograma comparativo entre los dos micromolinos respecto los diámetros de partícula de las muestras B sin molturar.

Tanto en el histograma de la figura 70 como en el de la figura 67 se observa la similitud del tamaño de los diámetros entre las muestras destinadas a molerse en el micromolino P7 y las destinadas al SPEX 8000. Esto es así porque se utilizaron los mismos precursores y proporciones para la elaboración de las mezclas.

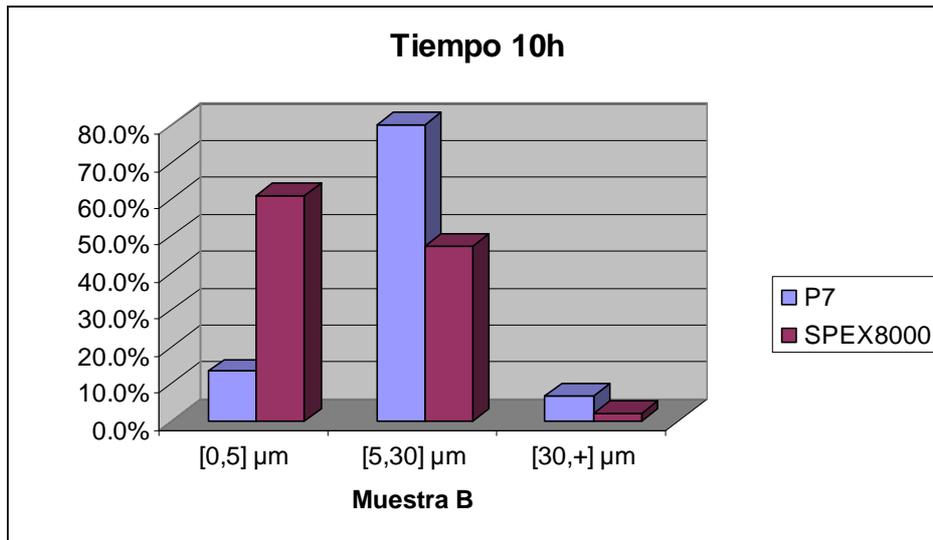


Fig.71. Histograma comparativo entre los dos micromolinos respecto los diámetros de partícula de las muestras B a tiempo 10h horas de molienda.

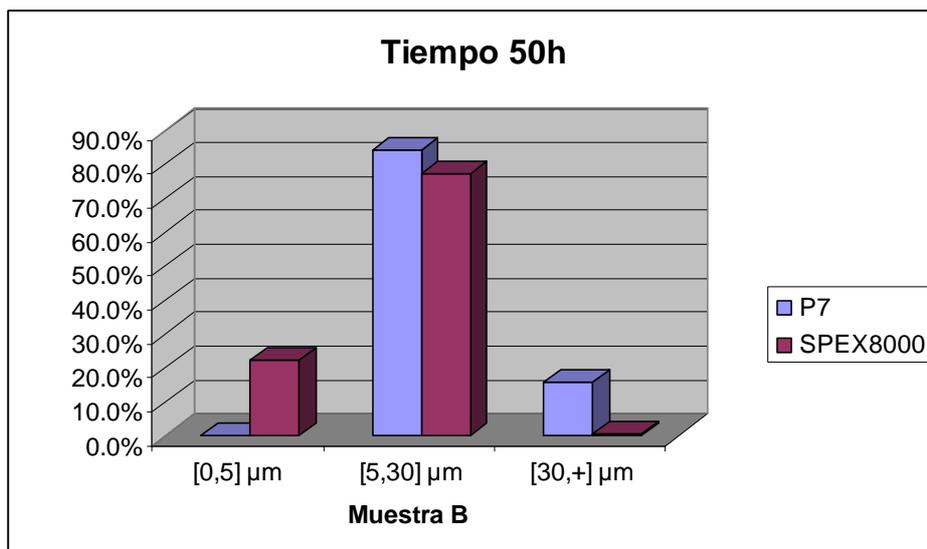


Fig.72. Histograma comparativo entre los dos micromolinos respecto los diámetros de partícula de las muestras B a tiempo 50h horas de molienda.

En las muestras B, a diferencia de las A, la tendencia del tamaño de grano es a aumentar hasta estabilizarse en el intervalo de [5,30 μm] con el aumento de tiempo de molienda.

Con el micromolino P7 se vuelve a consigue en mayor brevedad la estabilización dentro del intervalo al que tienden los diámetros de las partículas.

8. PRESUPUESTO Y PLANIFICACIÓN

8.1. Presupuesto

Se detalla a continuación el presupuesto correspondiente a la realización del T/PFC con título “Estudio de síntesis mecánica: Aleaciones de base Fe-Ni y Al-Cu”.

UNIDADES	U.M.	DESCRIPCIÓN	P. UNIT.	IMPORTE
PARTIDA 1: FASE PRELIMINAR				
120	horas	Recopilación del material bibliográfico. Bases teóricas.	15,50	490
8	horas	Descripción del alcance del estudio y estructuración del documento a realizar.	15,50	124
PARTIDA 2: OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS				
4	horas	Preparación de las mezclas iniciales. Incluye los recursos necesarios (precursores, balanza, gas argón, ...). Considerándose como autoservicio.	5	20
220	horas	Utilización de los equipos de síntesis mecánica. Se considera un único precio para la utilización simultánea de los dos micromolinos (P7 y SPEX8000). No incluye el personal. Para estimar las unidades se multiplica 1,10 por las horas de duración del proceso.	8	1760
70	horas	Personal para la realización de la partida, incluyendo el tiempo de muestreo.	15,50	1085
PARTIDA 3: ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS				
30	horas	Preparación de las muestras y utilización del calorímetro DSC30 en régimen de autoservicio.	31	930
3	horas	Preparación de las muestras y utilización del Difractómetro de rayos X con soporte técnico.	20,59	61,77
12	nº de muestras	Montaje de la muestra en stub para el análisis mediante microscopía electrónica de barrido. Con soporte técnico.	11,21	134,52

UNIDADES	U.M.	DESCRIPCIÓN	P. UNIT.	IMPORTE
2	proceso	Recubrimiento con Au (1-6 muestras) para las muestras destinadas al microscopio electrónico de barrido. Con soporte técnico.	11,33	22,66
2	horas	Puesta en marcha y utilización del Microscopio electrónico de barrido con soporte técnico.	63,70	127,4
50	horas	Personal complementario para la realización de los trámites y el seguimiento de la partida.	15,50	775
PARTIDA 4: INTERPRETACIÓN Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS				
15	horas	Consultas técnicas y búsqueda del soporte bibliográfico y para la óptima interpretación de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas.	15,50	232,5
25	horas	Comparación de los resultados obtenidos por las diferentes muestras	15,50	387,5
150	horas	Redacción de la totalidad del documento por el personal encargada de la realización del estudio.	15,50	2325
PARTIDA 5: IMPRESIÓN DEL DOCUMENTO				
2	copias	Impresión en papel y encuadernación del documento (precio válido para documentos de 80 a 200 páginas).	20	40
2	copias	Entrega del documento en digital, CD-ROM o similar. Protegido contra escritura.	5	10

RESUMEN DEL PRESUPUESTO

Partida 1: Fase preliminar	614,00 €
Partida 2: Obtención de las muestras	2865,00 €
Partida 3: Análisis de las muestras.....	2051,35 €
Partida 4: Interpretación y comparación de resultados	2945,00 €
Partida 5: Impresión del documento	50,00 €

TOTAL PRESUPUESTO 8525,35 €

(Impuestos no incluidos)

El total para la realización del T/PFC con título “Estudio de síntesis mecánica: Aleaciones de base Fe-Ni y Al-Cu” es de

OCHO MIL QUINIENTOS VEINTICINCO EUROS CON TREINTA Y CINCO CÉNTIMOS.

8.2. Planificación

En este apartado se expone la planificación de las diferentes tareas del presente proyecto considerándose una dedicación del 100% de la persona que ha realizado el estudio, es decir 8 horas al día, y 5 días a la semana.

Para la elaboración del cronograma no se ha tenido en cuenta los posibles problemas de funcionamiento de los equipos, ni tampoco la disponibilidad de los mismos. Cabe destacar este último aspecto ya que ha hecho aumentar notablemente el tiempo real, puesto que sobretodo al inicio se tuvieron muchos problemas para disponer del gas argón y del DSC, debido a la gran demanda que existía entre los usuarios del departamento donde se han realizado las tareas. La dedicación por parte del autor del proyecto no ha sido regular, por lo que el cronograma siguiente es ficticio y representa el caso teórico para las condiciones comentadas en el anterior párrafo.

Tabla 34. Diagrama de la planificación para la elaboración del presente proyecto.

Partidas	Tareas	Semanas								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1. Fase preliminar	Recopilación bibliográfica i estructuración del documento.									
2. Obtención de las muestras	Síntesis mecánica: micromolino P7									
	Síntesis mecánica: micromolino SPEX8000									
3. Análisis de las muestras	DSC									
	DRX									
	SEM									
4 y 5. Interpretación y comparación de resultados. Redacción e impresión del documento	Consultas técnicas y búsqueda de soporte bibliográfico para la comparación de resultados.									
	Redacción e impresión del documento									

LEYENDA DEL CRONOGRAMA:

 Tareas críticas

 Tareas no críticas

La duración estimada para la realización del T/PFC con título “Estudio de síntesis mecánica: Aleaciones de base Fe-Ni y Al-Cu” es de ocho semanas.

Las tareas consideradas críticas en una franja temporal determinada son aquellas que no tienen margen de demora, es decir, un retraso en dichas tareas provoca inevitablemente un aumento en la duración total del proyecto. Por ejemplo, la partida 1, se considera crítica durante la primera semana, ya que no es imposible comenzar la parte experimental del proyecto hasta haber adquirido un mínimo de conocimiento sobre el tema.

El conjunto de tareas crítica se debe ejecutar en el orden descrito y componen la ruta crítica.

El tiempo empleado para la elaboración del aleado mecánico mediante el micromolino SPEX8000 pertenece a la ruta crítica a diferencia del tiempo empleado en el micromolino P7 para la elaboración del mismo material. Esto es así porque el micromolino P7 es capaz de moler dos mezclas simultáneamente, siendo el tiempo de su uso respecto al tiempo dedicado en el micromolino SPEX8000 la mitad para la obtención de las muestras.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) es realizado por el personal encargado de los servicios técnicos de investigación de la Universitat de Girona, por lo que, como se aprecia en el cronograma, se ha esperado a producir la totalidad de las muestras para solicitar el análisis. El plazo de entrega de los datos resultantes es de una semana.

9. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

9.1. Conclusiones

Una vez efectuado el análisis del comportamiento microestructural mediante difracción de rayos X, la caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y el análisis térmico por calorimetría diferencial de rastreo, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La conclusión principal es que utilizando dos equipos diferentes en el proceso de molturación, el producto obtenido posee características diferentes respecto a la estructura del material, el comportamiento térmico y el tamaño de partícula.

A nivel estructural

- En las aleaciones base Al-Cu los difractogramas obtenidos al utilizar uno u otro micromolinos son similares. El parámetro de celda en los dos casos tiende a disminuir al aumentar el parámetro de celda, debido a la reordenación del material. El valor del parámetro de celda al utilizar el micromolino P7 es inferior que al utilizar el micromolino SPEX.
- Los valores del dominio coherente de difracción de las muestras de base Al-Cu molturadas con el micromolino P7, a diferencia del micromolino SPEX, no han alcanzado el límite asintótico, por lo que si se siguiera molturando probablemente el tamaño del de grano del material disminuiría más.
- El método de Williamson-Hall no refleja una linealidad en ninguno de los casos. Este hecho se justifica por la gran cantidad de defectos cristalográficos que presentan las muestras.
- En las muestras base Fe-Ni, aparece una fase básicamente amorfa a las 20 horas de molturación con el micromolino P7, en cambio el micromolino SPEX produce un material con estructura nanocristalina.

Los picos de las muestras Fe-Ni molturadas con el micromolino P7 quedan desplazados ligeramente a la izquierda respecto al difractograma de la muestra base Fe-Ni sin molturar. Este fenómeno puede deberse a la introducción del Nb en la estructura del Fe-Ni, que provoca el desplazamiento causando un aumento en el tamaño de celda. El tamaño de celda en las mismas muestras, pero producidas con el micromolino P7, disminuye hasta las 20 horas de molturación y después tiende a aumentar.

Por lo tanto, basándose en la hipótesis de la introducción del Nb en la estructura Fe-Ni como causa de la variación del parámetro de celda, este fenómeno aparecería a las 10 horas de molienda con el micromolino P7, y más paulatinamente a partir de las 20-30 horas de molienda con el micromolino SPEX.

A nivel térmico

- En todas las muestras analizadas térmicamente aparece relajación estructural del material tensionado mecánicamente.
- En las muestras Al-Cu, tanto las procedentes del micromolino P7 como las procedentes del micromolino SPEX, al realizar el análisis calorimétrico, a las 10 horas de molturación aparece una fase cristalográfica en el rango de temperatura estudiado. A partir de las 20 horas de molturación, en las curvas DSC de las muestras obtenidas mediante el micromolino P7 aparecen tres fases cristalográficas diferenciadas, en cambio, en las curvas de las muestras procedentes del micromolino SPEX justo comienza a aparecer una segunda fase cristalográfica que se mantiene minoritaria incluso en la muestra con tiempo de molturación 50 horas.

Consultada la bibliografía, estas tres fases pueden deberse a la transformación de una fase cuasicristalina, al proceso de transformación de la estructura $D0_3$ a la estructura $D8_3$ en el que aparece una fase como prototipo de Al_4Cu_9 y se forma Al_7Cu_2Fe , y a la transformación de la fase con estructura molecular A2 a la estructura $D0_3$.

En las muestras Al-Cu obtenidas con el micromolino SPEX sólo aparecen la fase cuasicristalina y el proceso de transformación de la estructura D8₃. Esta segunda fase aparece como minoritaria, en cambio en las curvas del micromolino P7 es esta fase la que tiende a aumentar al aumentar el tiempo de molturación.

Para las muestras obtenidas con el micromolino SPEX, las temperaturas de los procesos exotérmicos son más elevadas respecto las del micromolino P7.

- En todas las curvas de las muestras Fe-Ni aparece un proceso inacabado. En las curvas derivadas del micromolino SPEX no aparece ningún entorno cristalográfico diferenciado. En las curvas del micromolino P7 aparece un crecimiento cristalino rico en Fe o en Ni a las 20 horas de molturación.

En las muestra Fe-Ni, el área de los procesos exotérmicos y el fenómeno de relajación estructural aumentan con el tiempo de molienda.

A nivel morfológico

- La morfología de los materiales obtenidos aparenta una morfología típica del aleado mecánico, presentan aglomeraciones y cavidades que aparentemente aumentan el valor de superficie específica, y presentan formas redondeadas y suaves.
- En las aleaciones base Al-Cu existe una tendencia decreciente en cuanto al tamaño de grano respecto al tiempo de molienda, sobretudo en el paso de 0 a 10 horas de molturación. Por lo tanto, el proceso de fractura predomina sobre el proceso de soldadura en frío. En cuanto a la comparación entre los dos micromolinos respecto a las muestras Al-Cu, el micromolino P7 a las 50 horas de molturación consigue un mayor porcentaje de muestras con un diámetro entre 0 a 0,15 μm . Con el micromolino P7 se consigue en mayor brevedad la estabilización dentro del intervalo citado.

- En las aleaciones base Fe-Ni a diferencia de las muestras base Al-Cu, la tendencia del tamaño de grano es a aumentar hasta estabilizarse en el intervalo entre 5 y 30 μm , indicando que el equilibrio se desplaza levemente hacia la soldadura en frío. Con el micromolino P7 se vuelve a necesitar un menor tiempo de molturación para alcanzar un tanto por ciento más elevado del intervalo citado.

9.2. Comparación con el proyecto antecedente

La estructura y las propiedades de las aleaciones producidas dependen del micromolino utilizado y de otros parámetros de molturación, como por ejemplo la intensidad de molturación y la atmósfera aplicada. Por lo que, es posible que si se varia uno de estos parámetros, el resultado final sea completamente diferente.

La comparación del presente proyecto con el antecedente sólo se puede realizar de una manera general, puesto que existen diferencias en la composición de las mezclas y en los parámetros de molturación.

- La conclusión principal del estudio realizado por Iván Darnés, al igual que en el presente documento, es que utilizando la misma muestra inicial, los dos micromolinos estudiados producen materiales con características diferentes respecto a la nanoestructura y la estabilidad térmica.
- En el proyecto antecedente se dedujo que la molienda era más energética con el equipo SPEX que con el P7, en cambio, los resultados obtenidos en este estudio, apuntan al P7 como el micromolino que proporciona una mejor molienda sobre las dos muestras utilizadas.
- En el análisis de difracción de Rayos X, se observaron los mismos fenómenos:
 - El parámetro de celda disminuye rápidamente en las primeras horas de molturación, y a partir de un punto en algunas muestras empieza a crecer. En el caso del presente estudio, en las muestras base Fe-Ni, posiblemente se deba a la introducción en solución sólida del Nb en la estructura Fe-Ni.

- El valor del DCD decrece, es decir que el tamaño de los nanocristales decrece con el tiempo de molturación. Cuanto más pequeño es este parámetro más elevado es el grado de amortización.
- El método Williamson-Hall no presenta una linealidad por los defectos cristalográficos de las muestras.
- En el análisis calorimétrico diferencial se observan los fenómenos de relajación estructural y el proceso de cristalización en algunas curvas.
- En los dos estudios, los granos de las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico presentan una morfología típica del aleado mecánico, formas suaves y redondeadas.

9.3. Perspectivas

Se pueden elaborar múltiples estudios complementarios al presente proyecto para obtener más información de las aleaciones obtenidas y también sobre la influencia de los diferentes parámetros del proceso de molturación en uno y otro micromolino. A continuación se exponen varias de las propuestas:

- Introducción de modelos correctores para intentar obtener una linealidad en las gráficas al aplicar el método de Williamson-Hall.
- Realizar en las aleaciones Fe-Ni un análisis calorimétrico diferencial hasta temperaturas superior a los 600°C para observar el proceso inacabado que aparece en las curvas DSC.
- Realizar un estudio de las energías de activación para determinar qué aleaciones son más estables.
- Estudio de las propiedades magnéticas de las aleaciones base Fe-Ni obtenidas.

- Análisis estructural de las aleaciones obtenidas mediante técnicas más específicas, como la microscopía electrónica de Transmisión o la espectroscopia Mössbauer.
- Aumentar el tiempo de molturación por encima de las 50 horas para observar la evolución de las fases. En el caso de las muestras Fe-Ni producida con el micromolino SPEX, se podría determinar si acaba apareciendo la estructura básicamente amorfa o continua con una estructura cristalina.
- Estudiar el efecto al introducir agentes controladores de proceso (PCA) en el proceso de molienda en los dos micromolinos.
- Análisis de la compactación y consolidación de los polvos obtenidos, así como de las propiedades mecánicas, especialmente en la muestra de base Al-Cu.

M^a Carmen Muñoz Sánchez

DNI: 40353665-G

Girona, 4 de septiembre de 2006

BIBLIOGRAFÍA

“ASM HANDBOOK; prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee”. Vol. 1 y 3; Metals Park American Society for Metals, 1990.

ALBELLA J.M.; CINTAS A.M.; MIRANDA T.; SERRATOSA J.M.; “Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de Preparación y caracterización”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 1993.

ATALAYA SOLÍS P., Proyecto final de carrera; “Estudio de las modificaciones térmicas, estructurales y morfológicas sufridas al sustituir parcialmente Fe por Co y Fe por Ni en aleaciones de $Fe_{85} Nb_6 B_9$ ”, Universitat de Girona, 2004.

BOZZOLA, JOHN J., y RUSSELL, LONNIE D.; “Electron Microscopy”, 2ª edición, EEUU: Jones and Bartlett Publishers, 1992.

BLANCO M., CERDÀ V. y SANZ MEDEL A. Eds.; “Espectroscopia atómica analítica”, cuadernos de ciencias y técnicas ambientales. Publicaciones de la Universidad autònoma de Barcelona Bellaterra, 1990.

CULLITY, B. D. y STOCK, S. R., “Elements of X-Ray Diffraction”, 2ª edición, Pearson Education International (Prentice Hall, Inc). Upper Saddle River (New Jersey). 2001.

DOMÍNGUEZ S., Proyecto final de carrera; “Estudi sobre l'aplicació de l'aliat mecànic al microencapsulat de pólvores metàl·liques”, Universitat de Girona, 2003.

FERNANDEZ CARRASQUILLA J.; LASHERAS ESTEBAN J.M., “Ciencia de Materiales” Ed. Donostiarra, S.A., 1997.

GALCERAN PLANAS N., Proyecto final de carrera; “Estudi de l'ús d'hexà, ciclohexà i clorur sòdic com a agents controladors del procés (PCA) en la mòlta d'un aliatge base Ferro”, Universitat de Girona, 2004.

GONZÁLEZ GASCH A., Tesina; “Desenvolupament i caracterització tèrmica i estructural d'aliatges de base Fe-Nb i Fe-Zr”, 2003.

“Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology”, Ed. Hari Snigh Nalwa. Academic Press. Vol. 1 y 4 , 2000.

LI LÜ AND MAN ON Lai, “Mechanical alloying”, Ed. Kluwer Academic Publishers. 1998.

PEDROL SANVICENTE C., Proyecto final de carrera, “Análisis calorimétrico de aleaciones de base Fe en forma de polvo, aglomerado y compactado”, Universitat de Girona, 2000.

SHACKELFORD JAMES F. “Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros”, 4ª edición, Prentice Hall, 1998.

SKOOG A, D; LEARY J., “Análisis Instrumental”, 4ª edición, Ed McGraw-Hill, 1994.

SUÑOL J.J., Tesi doctoral “Contribució a l'estudi d'aliatges metall-metal.loide obtinguts per aliat mecànic i per solidificació ràpida”, 1996.

SURYARANAYANA C.; GRANT NORTON M., “X-Ray Diffraction. A practical approach”, Plenum Press, New York, 1998. (ISBN: 0-3064-5744-X).

SURYARANAYANA C.; GRANT NORTON M., “Progress in Material Science 46”, Elsevier Science Ltd, 2001.

SURYARANAYANA C.; “Powder metal technologies and applications. ASM Handbook”, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998.

THÜMMLES F., OBERACKER R.; “Introduction to powder metallurgy”, London, UK, The Institute of Materials, 1993.

TIPLER, PAUL A., “Física para la ciencia y la tecnología”, 4ª edición, Ed. Reverté, S.A. Barcelona. 1999.

V.V. Techerydyntsev; S.D. Kaloshkin; E.V. Shelekhov; A.I. Salimon; S. Sartori; G. Principi, “Quasicrystalline phase formation in the mechanically alloyed Al-Cu-Fe system”, Intermetallics 13 (2005) 841-847.

WILLIAM D. CALLISTER “Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Ed. Reverté, S.A., 1995.

Recursos de Internet:

ALEADO MECÁNICO, “www.monografias.com”, mayo de 2005.

ECKA ALUMIX® 123 , “www.ecka-granulate.de”, mayo de 2005.

PRECURSORES, “www.goodfellow.com”, mayo de 2005.

MAGNETISMO, “www.fisicanet.com.ar”, julio de 2005.

MATERIAL Y COSTES, “www.udg.edu”, septiembre de 2005.

“www.unavarra.es/invest/Tarifas_2005.htm”, julio de 2006.

PULVIMETALURGIA, “www.materiales.eia.edu.co”, mayo de 2006.

DURALUMINIO, “www.duraluminio.com” junio de 2006.

“www.itec.es”, junio de 2006.

MICROMOLINO VIBRATORIO, “www.fritsch.de”, mayo de 2006.

SEM, “http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos”, junio de 2006.

“www.udg.edu”, junio de 2006.

ESTRUCTURA CUASICRISTALINA, “www.elsevier.com/locate/Internet”, julio de 2006

GLOSARIO

Aleación: Mezcla de un metal con otros elementos, sean estos metales o no. Una aleación se diferencia de un compuesto porque en ella no ha tenido lugar una reacción química sino una simple mezcla, pero sus propiedades son diferentes de las de las sustancias iniciales.

Aleado mecánico: Técnica de procesamiento de aleaciones en estado sólido, está basada en la repetida deformación, fractura y soldadura en frío de las partículas de una mezcla al estar sujetas a una molienda continua.

Síntesis mecánica: Proceso que tiene lugar al aplicar la técnica de aleado mecánico.

Aleación mecánica: Aleación producida mediante la técnica de aleado mecánico.

Duraluminio: aleación de aluminio y cobre compuesta normalmente por las siguientes proporciones: Cu de 3 a 4-5%, Mg 0,5%, Fe de 0 a 0,8%, Si de 0 a 0,8% y Al el % restante.

Campo magnético: Región del espacio en la que una carga eléctrica puntual que, desplazándose a una velocidad determinada, sufre una fuerza perpendicular y proporcional a la velocidad y a la inducción magnética.

Campo coercitivo: Campo de sentido contrario necesario para anular el magnetismo remanente.

Interacción de canje: Desde el punto de vista cuántico, interacción entre los electrones debido al principio de exclusión de Pauli.

Histéresis magnética: En electrotecnia se define la histéresis magnética como el retraso de la inducción respecto al campo que lo crea.

PCA: Agentes controladores del proceso.

Estructura amorfa: Que no posee un ordenamiento determinado. Es decir, las partículas se sitúan en el espacio de forma desordenada. Los cuerpos que poseen esta estructura se llaman materiales amorfos.

Estructura cristalina: Cuando las partículas están ordenadas según formas geométricas definidas. Los cuerpos representan esta estructura se llaman materiales cristalinos.

Estructura cuasicristalina: Cuando la estructura del material está compuesta por dos o más celdas unitarias distintas que se acoplan en virtud de una serie de reglas geométricas específicas.

DRX: Siglas de Difracción de Rayos X. Técnica para realizar el análisis estructural de muestras.

PDF: Siglas de "Powder Diffraction File", patrones de polvo. Se utilizan para realizar la identificación de los componentes de las muestras analizadas mediante DRX.

bcc: Siglas de "body centered cubic", estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo.

fcc: Siglas de "face centered cubic", estructura cristalina cúbica centrada en las caras.

Parámetro de celda (a): Longitud de las aristas de las celdas unitarias de una red cristalina.

Vector de onda diferencia (K): Parámetro similar al parámetro de celda pero aplicado a los materiales amorfos. Es un valor teórico que no proporciona una información significativa, su uso es simplemente comparativo.

Dominio coherente de difracción (DCD): Parámetro que se puede obtener a través de la DRX y proporciona información sobre la estructura del material analizado.

Williamson-Hall (WH): Método basado en la información de la anchura de los picos obtenidos mediante DRX.

DSC: Siglas de “Differential Scanning Calorimetry”, calorimetría diferencial de barrido. Técnica para realizar el análisis térmico de muestras.

SEM: Siglas de “Scanning Electron Microscopy”, microscopio electrónico de barrido. Técnica para realizar el análisis morfológico de muestras.

SE: Electrones secundarios

BSE: Electrones retrodispersados

CL: Catadolumiscéncia. Fenómeno de emisión de fotones por efecto de colisiones inelásticas entre partículas.