

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ESTUDIO DE LA FORMACIÓN, SINTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS $Fe_xCo_y$ , $Fe_xNi_y$ Y $Co_xNi_y$ Y SU ALEACIÓN CON Ag, MEDIANTE EL PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar por el Título de  
Ingeniero Metalúrgico  
Por el Br. Daniel R. Ibarra H.

Caracas, mayo de 2005

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ESTUDIO DE LA FORMACIÓN, SINTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS $Fe_xCo_y$ , $Fe_xNi_y$ Y $Co_xNi_y$ Y SU ALEACIÓN CON Ag, MEDIANTE EL PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA**

**Tutor Académico:** Prof. Gema González

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar por el Título de  
Ingeniero Metalúrgico  
Por el Br. Daniel R. Ibarra H.

Caracas, mayo de 2005



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**



**ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

Ciudad Universitaria de Caracas – Patrimonio Cultural de la Humanidad  
Telef. 6051027/1033 - Fax. 6051515 [www.ucv.ve/metalurgia.htm](http://www.ucv.ve/metalurgia.htm) Caracas-Venezuela

**VEREDICTO**

Los suscritos, miembros del jurado examinador designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller **Daniel R. Ibarra Hernández C.I: 14850879**, el cual lleva por título:

***“Estudio de la formación, sinterización y propiedades de los compuestos intermetálicos  $Fe_xCo_y$ ,  $Fe_xNi_y$  y  $Co_xNi_y$  y su aleación con Ag, mediante el proceso de Aleación Mécanica”***, considerando que dicho trabajo constituye un aporte importante en el área de materiales nanofásicos, a partir del estudio de formación de aleaciones de compuestos intermetálicos y de compuestos inmiscibles obtenidas por el proceso de aleación mecánica, y en virtud de que el mismo ha demostrado ser un trabajo de excelente calidad, basado en un diseño experimental riguroso y extenso, solicitamos por esta vía que el autor de este trabajo le sea conferida una **MENCIÓN HONORÍFICA**, en premio al esfuerzo realizado y como estímulo a la actividad creativa demostrada en el transcurso de la elaboración de esta Tesis de Grado.

En fe de lo anteriormente expuesto se levanta la presente Acta en Caracas a los diecinueve días del mes de mayo de 2005, dejándose constancia que, de acuerdo a la normativa vigente, actuó como Coordinador del Jurado examinador la Prof. Gema González.

  
Prof. Anna Di Prinzio



  
Prof. Gema González  
Coordinador

  
Prof. Sonia Camero

*A La Virgen del Valle  
por estar día y noche,  
en cuerpo, corazón y alma,  
en los buenos y malos momentos.  
A mi mamá y a mi hermano.*

## AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, a Dios y a la Virgen del Valle, por haberme dado salud antes, durante y después de realizado este trabajo para optar al título de Ingeniero Metalúrgico.

A mi mamá, a mi hermano, a mi novia y a toda mi familia, por darme apoyo y fuerza moral.

A la Dra. Gema González, tutor industrial y académico del trabajo, por coordinar y supervisar todas las etapas y objetivos alcanzados durante la elaboración de este proyecto. Además de agradecer la excelente relación académica y personal que se estableció entre tutor y tesista, y por todos los conocimientos que me inculcó.

A la prof. Sonia Camero por incentivar me a estudiar esta carrera y por muchísimas cosas que ha hecho por mi, desde que entre a la universidad hasta el último detalle para obtener el título de Ingeniero.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). De igual manera a los técnicos Javier Ochoa y Rafael Villalba por la inmensa ayuda que ofrecieron para llevar a cabo toda la parte experimental del trabajo. A Lisbeth Lozada por la preparación de muestras para MEB y MET. A Amaya Sagarzazu, prof. Luisa D'Angelo, Maria Elena, Gabriel, a la Sra. Ruby y a todo el personal del Laboratorio de Ciencias e Ingeniería de materiales del edificio de Ingeniería III, perteneciente ha dicho Instituto, el cual brindaron su colaboración y conocimientos para la elaboración de este proyecto.

A Intevep (PDVSA), específicamente al técnico Eric Rodríguez encargado del laboratorio de Metalografía, por facilitar el microdurómetro Vickers para realizar las mediciones de dureza de las muestras sinterizadas.

A todos mis amigos y compañeros de Universidad, en especial a Edwin, José Gregorio, Andrés, Saya y a una compañera de estudios durante más de 6 semestres y amiga a la vez, Altair Contreras.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Central de Venezuela.

**Ibarra H. Daniel R.**

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN, SINTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS  
COMPUESTOS INTERMETÁLICOS  $Fe_xCo_y$ ,  $Fe_xNi_y$  Y  $Co_xNi_y$  Y SU  
ALEACIÓN CON Ag, MEDIANTE EL PROCESO  
DE ALEACIÓN MECÁNICA**

**Tutor Académico: Prof. Gema González. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de  
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.  
Año 2005, 153 págs.**

**Palabras Claves:** aleación mecánica, compuestos intermetálicos, materiales nanofásicos, sinterización, microdureza vickers.

**Resumen.** En el presente trabajo, se estudia la formación, sinterización y propiedades de los compuestos intermetálicos  $Fe_xCo_y$ ,  $Fe_xNi_y$  y  $Co_xNi_y$  y su aleación con Ag, mediante el proceso de aleación mecánica. Para ello se describe el proceso de formación de aleación de estos compuestos intermetálicos y de los compuestos inmiscibles, y su consolidación mediante tratamiento térmico de sinterización, relacionando la microestructura con las propiedades de los materiales.

Además se determinó el tamaño promedio de grano, su morfología, los principales microconstituyentes presentes en las muestras y la miscibilidad de Ag en el sistema. Para tal fin se contó con diferentes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con microanálisis químico por Espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS). Asimismo, se determinó la microdureza Vickers con el objetivo de establecer relaciones entre la microestructura y las propiedades obtenidas.

El proceso de aleación mecánica consiste en someter mezclas de polvos elementales o prealeados a altas fuerzas de impacto compresivas en molinos de bolas de alta energía. Toda esta alta energía de molienda que se genera debido al impacto de las bolas contra las paredes del vial hace reducir considerablemente el tamaño de partícula de los polvos y lograr el proceso de formación de aleación. El proceso se realiza a temperatura ambiente y bajo una atmósfera inerte.

El procedimiento experimental está constituido por tres etapas. La primera etapa en donde se estudia el proceso de formación de aleación con tiempos de molienda de 1, 3, 5, 10 y 25 h para los diferentes compuestos con relaciones atómicas de 50:50, 70:30 y 30:70, a través de un molino de bolas de alta energía y mezclados previamente en una túrbula por 1h, y su posterior aleación con plata en proporciones de 5, 20 y 60% procesados con un tiempo de molienda de 10 h. Una segunda etapa correspondiente al tratamiento térmico de sinterización de todas las aleaciones obtenidas en la etapa anterior, y por último, la evaluación de las propiedades (microdureza Vickers) de las muestras, con el propósito de establecer relaciones estructura – propiedades.

Se concluyó, que el proceso de aleación mecánica provee un camino importante para la obtención de compuestos intermetálicos y polvos aleados con una disminución considerable del tamaño de grano hasta llegar a producirse tamaños nanométricos, de acuerdo al tiempo de molienda. La sinterización resultó de una cierta consolidación de partículas, crecimiento de grano e inmiscibilidad en todos los sistemas al alearlos con Ag. Además, a medida que aumenta el contenido de Ag, se observó una disminución de poros para todas las aleaciones de los tres sistemas estudiados, al igual que una disminución en la concentración de óxidos, ya que la Ag protege los granos del material impidiendo la oxidación.

Se obtuvo una microestructura formada por islas de los compuestos rodeados por regiones ricas en Ag, para altas concentraciones de Ag, lo cual es una microestructura deseada para propiedades magnéticas. El efecto de la Ag también se observó en las medidas de propiedades mecánicas, ya que su alta ductilidad produce una tendencia a disminuir la dureza.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
Agradecimientos	i
Resumen	iii
<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
I.1. OBJETIVO GENERAL	4
I.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
<b>CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	<b>6</b>
1. ALEACIÓN MECÁNICA	6
1.1. Características del proceso de Aleación Mecánica	8
1.2. Diferencia con métodos convencionales	9
1.3. Aleación Mecánica en sistemas inmiscibles	9
2. CONSTITUCIÓN DE LAS ALEACIONES	10
2.1. Clasificación de las aleaciones	
2.1.1. Fase intermedia de una aleación o compuesto	11
2.1.2. Soluciones sólidas	12
3. CARACTERÍSTICAS DEL HIERRO, COBALTO, NÍQUEL Y PLATA	16
3.1. Hierro	16
3.2. Cobalto	17
3.3. Níquel	18
3.4. Plata	19
4. DIAGRAMA DE FASES DE LOS SISTEMAS BINARIOS	21
4.1. Fe-Co	22
4.2. Fe-Ni	23
4.3. Co-Ni	24
4.4. Diagrama de fases de los sistemas inmiscibles Ag-Fe, Ag-Co y Ag-Ni	25
5. TRANSFORMACIONES EN EL ESTADO SÓLIDO	27

5.1. Alotropía	27
5.2. Transformación orden-desorden	27
6. APLICACIONES DEL Fe-Co, Fe-Ni y Co-Ni	28
7. PRENSADO O COMPACTACIÓN DE POLVOS	28
7.1. Mecanismos del Prensado	28
7.2. Etapas del Prensado	29
7.3. Matrices	30
8. SINTERIZACIÓN	31
8.1. Variables de la Sinterización	32
8.2. Hornos	32
8.3. Modelos de la Sinterización	33
8.3.1. Modelo de las esferas tangentes	34
8.3.2. Modelo de las esferas secantes	35
8.4. Etapas de la sinterización en fase sólida	36
8.5. Principales cambios ocurridos después de la sinterización	37
8.5.1. Dimensiones y densidad	37
8.5.2. Microestructura	38
8.5.3. Propiedades Mecánicas	38
9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	39
9.1. Difracción de Rayos X	39
9.2. Microscopía Electrónica de Barrido	40
9.2.1. Preparación de muestras para MEB	42
9.3. Microscopía Electrónica de Transmisión	44
9.3.1. Preparación de muestras para MET	45
10. PROPIEDADES MECÁNICAS	46
10.1. Ensayo de Dureza: Microdureza Vickers	47
<b>CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>52</b>
ETAPA I: Preparación y procesamiento de los diferentes intermetálicos y su aleación con Ag	52
ETAPA II: Tratamiento térmico de Sinterización	58

ETAPA III: Evaluación de propiedades	63
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	65
1. PROCESO DE FORMACIÓN DE ALEACIÓN CON EL TIEMPO DE MOLIENDA	65
2. TRATAMIENTO TÉRMICO DE SINTERIZACIÓN	85
2.1. Caracterización por DRX y MEB de muestras sinterizadas	90
3. EVALUACIÓN DE PROPIEDADES: MICRODUREZA VICKERS	115
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	119
V.1. CONCLUSIONES	119
V.2. RECOMENDACIONES	120
<b>CAPÍTULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	123
<b>CAPÍTULO VII: APÉNDICE</b>	128
APÉNDICE I: Cálculos para la preparación de los intermetálicos	129
APÉNDICE II: Cálculos para la preparación de los intermetálicos con 5, 20 y 60% de Ag	132
APÉNDICE III: Base de datos de Difracción de Rayos X (JCPDS-ICDD)	137
APÉNDICE IV: Determinación del tamaño de grano	149
APÉNDICE V: Glosario de Términos	152

## LISTA DE FIGURAS

Fig.		Pág.
<b>CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO</b>		
1	Diagrama esquemático mostrando diferentes formas de impacto y sucesos que ocurren durante la molienda mecánica	7
2	Diagrama esquemático de eventos que suelen ocurrir durante la molienda mecánica	8
3	Posibles estructuras de aleación	16
4	Diagrama de fases del Fe-Co	22
5	Diagrama de fases del Fe-Ni	23
6	Diagrama de fases del Co-Ni	24
7	Diagrama de fases del Ag-Co	25
8	Diagrama de fases del Ag-Fe	25
9	Diagrama de fases del Ag-Ni	26
10	Etapas del prensado	30
11	Tipos de hornos	33
12	Diagrama ilustrativo del modelo de las esferas tangentes	34
13	Diagrama ilustrativo del modelo de las esferas secantes	35
14	Descripción esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido	42
15	Vista esquemática de la columna de un Microscopio Electrónico de Transmisión	45
16	Marcador piramidal de diamante Vickers	50
<b>CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>		
1	Diagrama esquemático con las diferentes etapas del procedimiento experimental	53
2	Túrbula WAB	54
3	Cámara seca de vacío	55
4	Molino de alta energía	55
5	Viales de acero al cromo endurecido	57

6	Prensa hidráulica	59
7	Matriz y émbolo	59
8	Curva de calentamiento del horno	60
9	Esquema ilustrativo del tratamiento térmico de sinterización	61

#### **CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

1	Difractogramas por DRX de muestra $Fe_{50}Co_{50}$	67
2	Difractogramas por DRX de muestra $Fe_{70}Co_{30}$	68
3	Difractogramas por DRX de muestra $Fe_{30}Co_{70}$	69
4	Variación del tamaño de grano con el tiempo de molienda para muestras del sistema Fe-Co	70
5	Fotomicrografía por MET de imagen de campo claro de una muestra de aleación $Fe_{50}Co_{50}$ a 10 h de molienda	71
6	Fotomicrografía por MET de imagen de campo claro de una muestra de aleación $Fe_{50}Co_{50}$ a 25 h de molienda	71
7	Difractogramas por DRX de muestras $Fe_{50}Ni_{50}$	74
8	Difractogramas por DRX de muestras $Fe_{70}Ni_{30}$	75
9	Difractogramas por DRX de muestras $Fe_{30}Ni_{70}$	76
10	Variación del tamaño de grano con el tiempo de molienda para muestras del sistema Fe-Ni	77
11	Fotomicrografía por MET de imagen de campo claro de una muestra de aleación $Fe_{50}Ni_{50}$ a 25 h de molienda	78
12	Difractogramas por DRX de muestras $Co_{50}Ni_{50}$	80
13	Difractogramas por DRX de muestras $Co_{70}Ni_{30}$	81
14	Difractogramas por DRX de muestras $Co_{30}Ni_{70}$	82
15	Variación del tamaño de grano con el tiempo de molienda para muestras del sistema Co-Ni	83
16	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas de ensayos preliminares	89
17	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(Fe_{50}Co_{50})_{100-x}Ag_x$	93

18	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Ag}_x$	94
19	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$	95
20	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ , $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{95}\text{-Ag}_5$ y $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{40}\text{-Ag}_{60}$	96
21	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ y $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{80}\text{-Ag}_{20}$	97
22	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$	100
23	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{100-x}\text{Ag}_x$	101
24	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$	102
25	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ , $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{95}\text{-Ag}_5$ y $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{40}\text{-Ag}_{60}$	103
26	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ y $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{95}\text{-Ag}_5$	104
27	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{40}\text{-Ag}_{60}$	105
28	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$ , $(\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70})_{95}\text{-Ag}_5$ y $(\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70})_{40}\text{-Ag}_{60}$	106
29	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$	110
30	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30})_{100-x}\text{Ag}_x$	111
31	Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas $(\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$	112
32	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$	113
33	Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{95}\text{-Ag}_5$ y $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{40}\text{-Ag}_{60}$	114
34	Curva de Microdureza Vickers de las aleaciones sin Ag	116
35	Curva de Microdureza Vickers de las aleaciones con Ag	117

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág.
<b>CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO</b>		
1	Constantes físicas y químicas del hierro	17
2	Constantes físicas y químicas del cobalto	18
3	Constantes físicas y químicas del níquel	19
4	Constantes físicas y químicas de la plata	21
 <b>CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>		
1	Cantidad (en gramos) de los intermetálicos y Ag para 1g de muestra	56
 <b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>		
1	Tamaño promedio de grano por DRX para muestras del sistema Fe-Co	70
2	Tamaño promedio de grano por DRX para muestras del sistema Fe-Ni	77
3	Tamaño promedio de grano por DRX para muestras del sistema Co-Ni	83
4	Valores de Microdureza Vickers de las aleaciones sin Ag	115
5	Valores de Microdureza Vickers de las aleaciones con Ag	117
 <b>CAPÍTULO VII: APÉNDICE</b>		
1	Valores necesarios para determinar el tamaño de grano por DRX	150

CAPÍTULO I:  
INTRODUCCIÓN

---



## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

En el presente trabajo de investigación se realizó el estudio de formación, sinterización y propiedades de los compuestos intermetálicos  $Fe_xCo_y$ ,  $Fe_xNi_y$  y  $Co_xNi_y$  y su aleación con Ag, mediante el proceso de aleación mecánica; formando de tal manera un sistema pseudo-binario, es decir, que primero se logra una prealeación constituida por dos elementos y, posteriormente, se agrega Ag para obtener la aleación resultante.

El proceso de aleación mecánica fue concebido por Benjamin a mediados de los años sesenta como un método para hacer aleaciones endurecidas por dispersión de óxido (ODS) <sup>[1]</sup>. El objetivo fue obtener un material de alta resistencia a la termofluencia sobre un amplio intervalo de temperaturas. Benjamin y colaboradores reconocieron en etapas iniciales, que era un proceso genérico, y que tenía aplicación en muchas aleaciones con propiedades únicas.

El proceso de aleación mecánica tiene como base la mezcla de polvos elementales o prealeados, los cuales están sometidos a altas fuerzas de impacto compresivas en molinos de bolas de alta energía, en consecuencia el material es fracturado debido al choque existente entre las paredes del vial y las bolas. La principal ventaja es que se pueden obtener aleaciones a temperatura ambiente con una disminución considerable del tamaño de partícula, logrando con facilidad materiales nanofásicos. La desventaja es que el material obtenido en general posee cierto grado de contaminación, dependiendo del material de las esferas y del vial utilizado.

Este proceso claramente viene entrando a una nueva era, en la actualidad muchos productos comerciales de alta calidad son producidos por aleación mecánica. Aleaciones de níquel, hierro, aluminio y cobalto son ahora usados en piezas de aeronaves, componentes de motor, generadores eléctricos y en un amplio intervalo de aplicaciones industriales. Otra aplicación importante de este método es la posibilidad de producir sistemas

nanoestructurados, los cuales pueden poseer aplicaciones interesantes, y en particular, es posible lograr en algunos sistemas magnéticos la obtención de *Magnetorresistencia Gigante*. Esta propiedad se ha reportado en sistemas nanofásicos, los cuales se combinan elementos magnéticos y no magnéticos para obtener microestructuras conocidas como *corazón-carcasa*, en las cuales el núcleo magnético está rodeado por el material no magnético. Estos dispositivos en la actualidad se utilizan ampliamente para la fabricación de almacenamiento de información.

En este trabajo se aplica el proceso de aleación mecánica, para obtener compuestos intermetálicos o aleaciones de los sistemas  $Fe_xCo_y$ ,  $Fe_xNi_y$  y  $Co_xNi_y$ , con tamaño de grano nanométrico. Además de estudiar el grado de miscibilidad obtenido por el proceso de aleación mecánica en sistemas termodinámicamente inmiscibles ( $FeCo-Ag$ ,  $FeNi-Ag$  y  $CoNi-Ag$ ), ya que mediante este proceso es posible obtener sistemas metaestables y microestructuras tipo corazón-carcasa. Cabe destacar, que estos sistemas no se han estudiado con rigurosidad, y esta es una de las motivaciones que se tienen para estudiar estos materiales.

Las aleaciones obtenidas se caracterizaron microestructuralmente mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con microanálisis químico por Espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS). Todo esto se realizó con la finalidad de estudiar la miscibilidad de Ag en los diferentes sistemas, estudiar las transformaciones de fases que ocurren durante el proceso de aleación mecánica y después de la sinterización, y medir el tamaño de grano obtenido.

Con el propósito de lograr la obtención de todas estas aleaciones, su caracterización microestructural y evaluación de propiedades mecánicas de los tres sistemas seleccionados, se establecieron los siguientes objetivos:

## **I.1. OBJETIVO GENERAL**

Estudio de formación de aleaciones nanofásicas de compuestos intermetálicos y de compuestos inmiscibles obtenidas por el proceso de aleación mecánica y su consolidación mediante sinterización, relacionando la microestructura con las propiedades de los materiales.

## **I.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar moliendas de los elementos puros Fe y Co, Fe y Ni, Co y Ni en diferentes proporciones atómicas durante distintos tiempos con la finalidad de estudiar el proceso de formación de aleación con el tiempo de molienda.
- Determinar la disminución del tamaño de grano con el tiempo de molienda, y así obtener el menor tiempo en el cual se obtienen tamaños nanométricos.
- Preparar mezclas de polvos de los intermetálicos nanométricos obtenidos  $Fe_xCo_y$ ,  $Fe_xNi_y$  y  $Co_xNi_y$  con diferentes concentraciones de Ag, y someterlos al proceso de aleación mecánica.
- Sinterizar las aleaciones obtenidas, a temperatura, tiempo y modo de enfriamiento preestablecidos, tratando en lo posible de mantener el tamaño nanométrico.
- Caracterizar microestructuralmente los polvos obtenidos en cada etapa de molienda mediante DRX y MET.
- Caracterizar microestructuralmente las muestras sinterizadas por DRX y MEB con microanálisis químico con Espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS).
- Evaluar la microdureza de las muestras sinterizadas.

## CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO

---

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

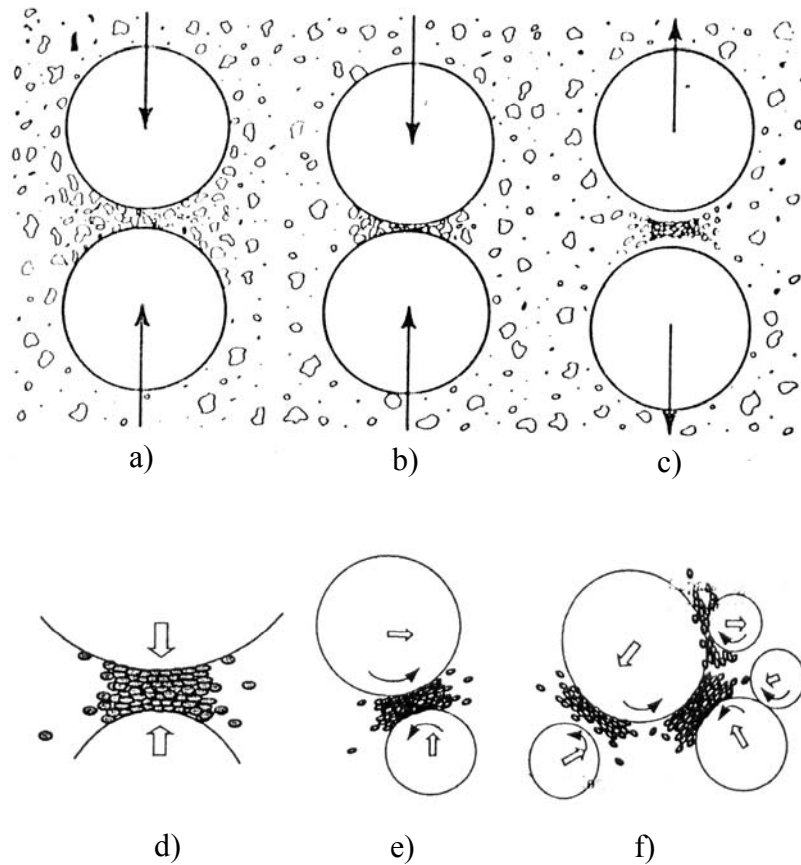
#### **1. ALEACIÓN MECÁNICA**

Es conveniente señalar inicialmente lo que es una aleación, es toda sustancia o mezcla que tiene propiedades metálicas y está constituida por dos o más elementos químicos, donde por lo menos uno de ellos es metálico.

El proceso de aleación mecánica consiste en someter mezclas de polvos elementales o prealeados a altas fuerzas de impacto compresivas en molinos de bolas de alta energía, tales como molinos de vibración y percusión. Toda esta alta energía de molienda que se genera debido al impacto de las bolas contra las paredes del vial (crisol) y contra el polvo junto con el mezclado puede inducir reacciones químicas favorecidas por el aumento local de temperatura, de área superficial y el impacto que crea nuevas superficies frescas que al entrar en contacto repetidamente hacen que la reacción tenga lugar. Dicho proceso se realiza a temperatura ambiente y bajo una atmósfera inerte. <sup>[2]</sup>

La aleación mecánica aparece como un método atractivo de síntesis en vista de su relativa simplicidad, bajo costo y potencial de producción en gran escala. Durante la molienda los polvos están sometidos a un proceso constante de fractura, atricción, aglomeración y mezclado por lo cual además de producirse una reacción en estado sólido, también ocurre la disminución considerable del tamaño de partícula, pudiendo obtenerse con facilidad materiales nanofásicos. Estos materiales tienen propiedades físicas, químicas y mecánicas novedosas y superiores a los materiales policristalinos de grano grueso convencional; debido a las dimensiones extremadamente pequeñas del grano, que hace que una gran fracción de átomos en este material esté localizada en los bordes de grano.

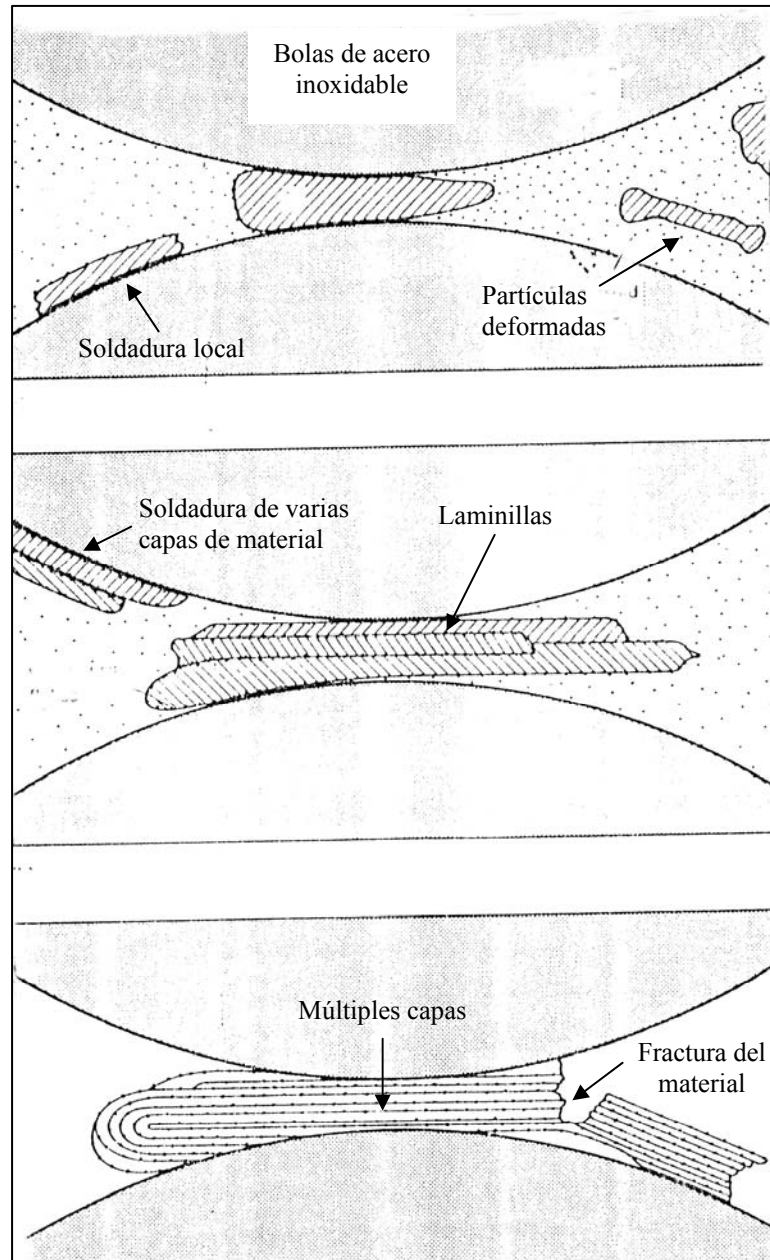
En la figura 1 se muestran diferentes formas de impacto y sucesos que ocurren durante el proceso de aleación mecánica.



**Fig. 1** Diagrama esquemático mostrando diferentes formas de impacto y sucesos que ocurren durante la molienda mecánica <sup>[3]</sup>

- a) Retención y compactación de partículas
- b) Aglomeración
- c) Separación de aglomerados luego del impacto entre las bolas
- d) Impacto frontal de bolas con las partículas
- e) Impacto oblicuo
- f) Múltiples impactos de bolas de distintos tamaños

Las partículas también pueden adoptar formas alargadas debido a la deformación, que se obtiene por el constante impacto con las bolas y las paredes del vial; en muchos casos puede llegar a formarse múltiples capas de material en forma de laminillas e inclusive soldadura local. La figura 2 muestra este comportamiento característico de ciertos polvos metálicos, como el níquel. Cabe destacar, que este comportamiento es de acuerdo a las propiedades químicas y físicas del metal utilizado.



**Fig. 2** Diagrama esquemático de eventos que suelen ocurrir durante la molienda mecánica <sup>[4]</sup>

### 1.1. Características del proceso de Aleación Mecánica

- El equipo utilizado es de alta energía, esto quiere decir que se produce un alto impacto constante entre los polvos con las bolas y las paredes del vial.

- Los crisoles más utilizados para llevar a cabo la molienda, también llamados viales, pueden ser de WC (carburo de tungsteno), de acero, ágata, Zirconia, etc. La escogencia del material de los viales afecta el proceso.
- Los polvos pasan por un sucesivo proceso de desgaste, fractura, mezclado, aglomeración e inclusive soldadura local.
- La molienda permite obtener la formación progresiva de la aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión, inducido por el calor local generado durante el impacto.
- Presenta la ventaja de poder sintetizar una gran variedad de materiales, aleaciones, compuestos intermetálicos, soluciones de compuestos inmiscibles, etc.
- Los materiales obtenidos por este método contienen un alto porcentaje de defectos, alcanzando pequeños tamaños de grano, en el orden de nanómetros, que podría beneficiar al proceso de sinterización.
- Los nanocristales obtenidos tienen una gran área superficial específica.
- Las aleaciones se forman por energía mecánica, se pueden obtener aleaciones de cualquier compuesto independientemente de su densidad o temperaturas de fusión.

## **1.2. Diferencia con Métodos Convencionales**

La formación de aleaciones mediante métodos convencionales de colada, produce una alta segregación y fragilidad, el cual debe aplicarse diferentes procesos termomecánicos para lograr una microestructura homogénea. Por lo tanto la posibilidad de obtener compuestos intermetálicos, a temperatura ambiente con tamaño muy pequeño de grano y una alta homogeneidad, coloca al proceso de aleación mecánica como una alternativa interesante para producir aleaciones con buenas propiedades mecánicas y magnéticas.

## **1.3. Aleación Mecánica en sistemas inmiscibles**

Estos tipos de sistemas son aquellos que en determinadas composiciones no llegan a ser solubles, es decir, poseen una solubilidad nula; tal es el caso de los sistemas binarios Co-Ag, Fe-Ag y Ni-Ag. Para estos casos la aleación mecánica provee un camino para



lograr una cierta miscibilidad de un elemento en otro, debido a que el proceso origina una alta densidad de defectos estructurales es capaz de producir aleaciones metaestables. Además, este proceso tiende a estabilizar una mezcla de polvos elementales que pueden llegar a formar polvos aleados. Esta capacidad de los procesos tiende a ser utilizado para avances recientes sobre diferentes sistemas para diversas aplicaciones, como por ejemplo los superconductores intermetálicos. Otra aplicación de la aleación mecánica de sistemas inmiscibles es en el desarrollo de aleaciones de superdesgaste <sup>[3]</sup>, que son aquellas que tienen una elevada resistencia al desgaste.

## **2. CONSTITUCIÓN DE LAS ALEACIONES**

Las aleaciones pueden clasificarse de acuerdo a su estructura, en tanto que los sistemas de aleación completos pueden clasificarse según el tipo de su equilibrio o de su diagrama de fase. <sup>[5]</sup>

### **2.1. Clasificación de las aleaciones**

Las aleaciones pueden ser homogéneas (uniformes) o mezclas. En el primer caso, constarán de una sola fase, y en el segundo serán una combinación de varias fases. Una fase es una porción homogénea y físicamente distinta de un material. La uniformidad de una fase de una aleación no se determina sobre una escala atómica, tal como la composición de cada celda reticular unitaria, sino sobre una escala mucho mayor. Cualquier estructura que sea visiblemente distinta, desde el punto de vista físico al microscopio puede considerarse como una fase. Para la mayoría de los elementos puros, el término fase es sinónimo de estado; por tanto, para los elementos puros hay una fase gaseosa, líquida y sólida. Algunos metales son alotrópicos en el estado sólido y tendrán diferentes fases sólidas. Cuando el metal sufre un cambio en su estructura cristalina, experimenta un cambio de fase, ya que cada tipo de estructura cristalina es físicamente distinto.

La figura 3 muestra un esquema de las posibles estructuras que forman las aleaciones.

### 2.1.1. Fase intermedia de una aleación o compuesto

Como la razón para hacer referencia a este tipo de fase sólida como fase intermedia de una aleación será más obvia al estudiar diagramas de fase, resultará más sencillo llamarla en este punto simplemente compuesto. Con referencia a los diagramas de equilibrio, las fases intermedias de una aleación son aquellas con composiciones químicas intermedias entre los dos metales puros y generalmente tienen estructuras cristalinas diferentes de las de éstos.

Las fases intermedias más comunes son:

**a) Compuestos intermetálicos:** según P. Adeva <sup>[6]</sup>, los compuestos intermetálicos son fases o compuestos intermedios con relaciones atómicas bien definidas con un intervalo muy limitado de composiciones posibles. Poseen una estructura cristalográfica ordenada, la cual en algunos compuestos puede mantenerse hasta la temperatura de fusión y en otros puede desordenarse a una temperatura característica más baja. Esta estructura ordenada hace que los coeficientes de autodifusión sean menores que en una aleación desordenada, proporcionándoles una mayor estabilidad estructural a altas temperaturas y buena resistencia a la fluencia. Combinan, además, propiedades como elevada resistencia mecánica a altas temperaturas y buena resistencia a la oxidación. Los principales inconvenientes son la escasa ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente.

La investigación en el campo de los materiales intermetálicos ha recibido un fuerte impulso a partir de los años 80 debido principalmente a las demandas, por parte del sector aeronáutico, de materiales resistentes, tenaces y dúctiles a elevadas temperaturas que puedan sustituir a las superaleaciones. <sup>[6]</sup>

Cabe destacar, que estos compuestos son los obtenidos en el presente trabajo de investigación.

**b) Compuestos intersticiales:** estos compuestos se forman por la unión entre los elementos de transición, como el escandio (Sc), el titanio (Ti), el tantalio (Ta), el tungsteno

(W) y el hierro (Fe), con el hidrógeno, oxígeno, carbono, boro y nitrógeno <sup>[5]</sup>. Estos elementos tienen átomos relativamente pequeños que se acomodan en los espacios de la estructura cristalina del metal. Estos mismos elementos también forman soluciones sólidas intersticiales, que se describirán en próximas secciones. Los compuestos intersticiales son metálicos, pueden poseer un estrecho o reducido intervalo de composición, altos puntos de fusión y son extremadamente duros.

**c) Compuestos electrónicos:** un número de fases intermedias se forman en estos sistemas, con estructura cristalinas similares. Hume-Rothery fue el primero en observar que estas fases intermedias, en cada sistema, existen en puntos cercanos a aquellas composiciones químicas que tienen una razón definida de número de electrones de valencia a número de átomos; por tanto, se llaman compuestos electrónicos <sup>[5]</sup>. Muchos compuestos electrónicos tienen propiedades parecidas a las de las soluciones sólidas, incluyendo un amplio intervalo de composición, alta ductilidad y baja dureza.

### 2.1.2. Soluciones Sólidas

Cualquier solución está constituida por dos partes: un soluto y un solvente. El soluto es la menor parte de la solución, o sea el material disuelto, en tanto que el solvente constituye la mayor porción de la solución.

Una solución sólida es simplemente una en estado sólido y consta de dos clases de átomos combinados en un tipo de red espacial. Por lo general, hay una diferencia considerable entre la solubilidad del soluto en una solución líquida y en una solución sólida. El soluto suele ser más soluble en el estado líquido que en el sólido; más aún, cuando empieza la solidificación de la solución, la temperatura puede estar más elevada o ser inferior al punto de congelación del solvente puro.

Una solución puede tener una de tres condiciones: no saturada, saturada y sobresaturada. Si el solvente disuelve menos del soluto de la que lo podría disolver a una temperatura y presión dadas, se dice que la solución es no saturada. Si disuelve la cantidad

límite de soluto, la solución está saturada. Si disuelve más soluto de lo que debería, en condiciones de equilibrio, la solución está sobresaturada. La última condición (sobresaturada) puede obtenerse efectuando un trabajo sobre la solución (como movimientos de agitación) o previniendo condiciones de equilibrio mediante un enfriamiento rápido de la solución. La condición de sobresaturación es inestable; así, si se da un tiempo suficiente o poca energía, la solución tenderá a estabilizarse o saturarse, mediante el rechazo o precipitación del exceso de soluto. <sup>[5]</sup>

Existen dos tipos de soluciones sólidas: sustitucionales e intersticiales.

**a) Solución sólida sustitucional:** en este tipo de solución, los átomos del soluto sustituyen átomos del solvente en la estructura reticular del solvente; por ejemplo, los átomos de plata pueden sustituir átomos de oro sin que se pierda la estructura fcc (cúbica centrada en las caras) del oro, los átomos de oro pueden sustituir átomos de plata en la estructura reticular fcc de la plata. Todas las aleaciones en el sistema plata-oro constan de una red fcc con los átomos de plata y oro distribuidos al azar en la estructura reticular. Este sistema, en su totalidad, consta de una serie continua de soluciones sólidas. <sup>[5]</sup>

**b) Solución sólida intersticial:** ésta se forma cuando átomos de pequeños radios atómicos se acomodan en los espacios o intersticios de la estructura reticular de los átomos solventes más grandes. Como los espacios de la estructura reticular están restringidos en tamaño, sólo los átomos con radio atómicos menores que un ángstrom tendrán posibilidades de formar soluciones sólidas intersticiales. Estos son los átomos de hidrógeno (0,46Å), boro (0,97Å), nitrógeno (0,71Å), oxígeno (0,60Å) y carbono (0,914Å). <sup>[5]</sup>

Este tipo de solución difiere de los compuestos intersticiales en que la cantidad de átomos más pequeños necesarios para formar el compuesto es siempre mayor que aquella que puede disolverse intersticialmente. Cuando se agrega al solvente una pequeña cantidad de soluto y la diferencia en radios atómicos es lo suficientemente grande, se formará una solución sólida intersticial. En esta condición, los átomos soluto tienen considerable movilidad y se pueden mover en los espacios intersticiales de la estructura reticular. Mayor

cantidad de átomos de soluto pueden disolverse intersticialmente hasta que la solución llega a estar saturada a esa temperatura. Al aumentar la cantidad de átomos solutos más allá de esta línea, se restringe severamente la movilidad de estos átomos en un área específica y se empieza a formar el compuesto intersticial de composición fija. El compuesto intersticial, que muestra un limitado intervalo de composición, se expresa mediante una fórmula química, pero la solución intersticial, de composición variable, no puede representarse por medio de una fórmula química. La estructura reticular siempre muestra una expansión cuando se forma este tipo de solución.

En contraste con los compuestos intermetálicos e intersticiales, las soluciones sólidas suelen ser más fáciles de separar, se funden sobre un intervalo de temperatura, tienen propiedades influidas por las del solvente y soluto, y generalmente muestran un amplio intervalo de composición, de modo que no pueden expresarse mediante una fórmula química.

Ahora se conocen varios factores, en mucho gracias a las investigaciones realizadas por Hume-Rothery <sup>[5]</sup>, que controlan el intervalo de solubilidad en los sistemas de aleación. Estos factores se describen de la siguiente manera.

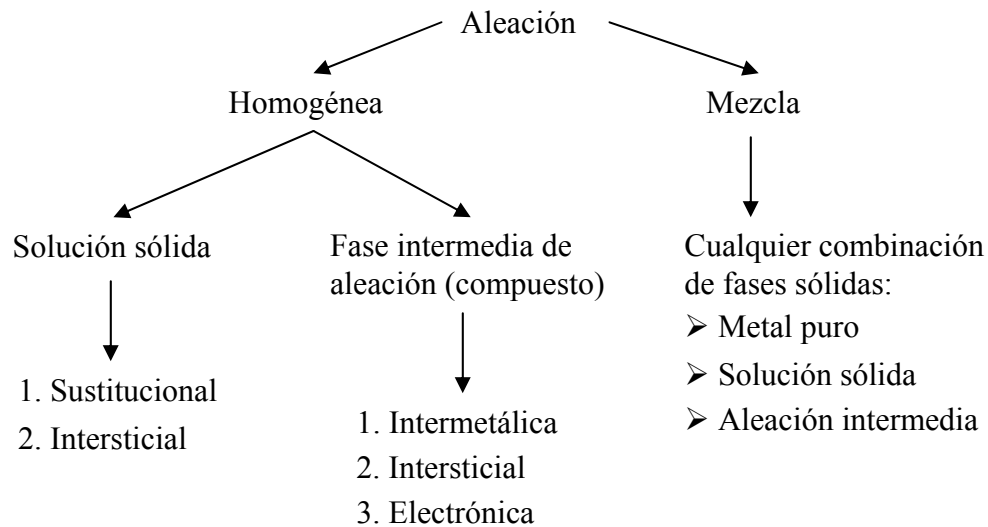
1. **Factor de la estructura del cristal:** la solubilidad sólida completa o total de dos elementos jamás se logra, a menos que los elementos tengan el mismo tipo de estructura reticular cristalina.
2. **Factor de tamaño relativo:** este factor es favorable para formar una solución sólida cuando la diferencia en radios atómicos es menor que el 15%. Si el factor de tamaño relativo es mayor del 8% pero menor del 15%, el sistema de aleación generalmente mostrará un mínimo. Si el factor de tamaño relativo es mayor del 15%, la formación de una solución sólida está muy limitada; por ejemplo, la plata y el plomo son ambos fcc (cúbica centradas en las caras) y el factor de tamaño relativo es del 20%. La solubilidad del plomo en plata sólida es como del 1,5% y la de la plata en plomo sólido es como del 0,1%. El antimonio y el bismuto son completamente solubles entre sí en todas las

proporciones; tienen el mismo tipo de estructura cristalina (romboidal) y difieren en radios atómicos como en un 7%; sin embargo, la solubilidad del antimonio en aluminio fcc es menor del 0,1%, aunque el factor de tamaño relativo es sólo como del 2%. [5]

3. **Factor de afinidad química:** cuando mayor afinidad química tengan dos metales más restringida será su solubilidad sólida y mayor la tendencia a formar compuestos. Generalmente, cuando más separados entre sí estén los elementos en la tabla periódica, mayor será su afinidad química.
  
4. **Factor de valencia relativa:** si el metal soluto tiene valencia distinta de la del metal solvente, el número de electrones de valencia por cada átomo, llamado razón electrónica, cambiará. Las estructuras cristalinas son más sensibles a un decremento en la razón electrónica que a un aumento en la misma. En otras palabras, un metal de menor valencia tiende a disolver más a un metal de mayor de valencia que viceversa; por ejemplo, en el sistema de aleación aluminio-níquel, ambos metales son cúbicos centrados en la cara. El factor de tamaño relativo es aproximadamente del 14%; sin embargo, el níquel tiene menor valencia que el aluminio y, de acuerdo con el factor de valencia relativa, el níquel sólido disuelve 5% de aluminio, pero la mayor valencia de aluminio disuelve sólo 0,04% de níquel. [5]

Al considerar los cuatro factores anteriores, se puede determinar alguna estimación de la solubilidad sólida de un metal en otro. Es importante notar que el solo factor de tamaño relativo desfavorable es suficiente para limitar la solubilidad a un valor bajo. Si el factor de tamaño relativo es favorable, entonces deben considerarse los otros tres factores para decidir el probable grado de solubilidad sólida.

Básicamente, la estructura reticular de una solución sólida es la del solvente, con ligeros cambios en el parámetro reticular. Si el átomo soluto es mayor que el solvente, resulta una expansión, en tanto que habrá una contracción si el átomo soluto es menor.



**Fig. 3** Posibles estructuras de aleación <sup>[5]</sup>

### 3. CARACTERÍSTICAS DEL HIERRO, COBALTO, NÍQUEL Y PLATA

#### 3.1. Hierro

Es un elemento químico puro perteneciente a los metales de transición. De gran utilidad industrial, su aleación con pequeñas cantidades de carbono, llamada acero, constituye un comportamiento esencial en las cadenas de producción de maquinarias hasta el punto de que ha creado en torno suyo una completa industria bautizada como siderurgia.

El hierro es un metal de color blanco grisáceo caracterizado por su gran ductilidad, o capacidad de estirarse para formar hilos y alambres, y maleabilidad, propiedades por las que es susceptible de extenderse y formar hojas laminares. Su símbolo químico es Fe y frente a elementos no metálicos cede dos o tres de los electrones, unidades elementales de carga eléctrica, de su envoltura atómica para construir compuestos denominados ferrosos y férricos, respectivamente.

Su cristalización metálica se produce en dos sistemas bien definidos, que dan lugar a tres variedades alotrópicas principales llamadas alfa, beta y gamma. La forma alfa se caracteriza por poseer una red cristalina cúbica centrada en el cuerpo, mientras que la

gamma se constituye de cubos centrados en las caras. La variedad beta comparte el sistema de cristalización de la forma alfa, de la que se diferencia en su comportamiento electromagnético. La transformación de hierro alfa en beta se produce a 750°C, y éste alcanza a su vez el estado gamma a 850°C.

El comportamiento magnético del hierro es excepcional, en el ámbito mineral, por lo que constituye un material idóneo para la fabricación de imanes. Su estado puro, denominado hierro dulce, se imana temporalmente en presencia de campos magnéticos o eléctricos móviles, aunque carece de magnetismo remanentes. Ello lo convierte en un material especialmente utilizado en la construcción de electroimanes, constituidos por una barra o polo de hierro dulce sobre el que se arrolla una bobina por la que se hace pasar una corriente eléctrica. El acero, por el contrario, adquiere una imanación permanente aun después de retirar las influencias electromagnéticas que actúan sobre él, al ser capaz de crear a su alrededor un campo magnético propio. <sup>[7]</sup>

**Tabla 1.** Constantes físicas y químicas del hierro <sup>[7]</sup>

<b>Constantes físicas y químicas del hierro</b>	
Número atómico	26
Peso atómico	55,847
Punto de fusión	1535°C
Punto de ebullición	3000°C
Valencia	2, 3
Configuración electrónica	(Ar)3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>

### 3.2. Cobalto

Es un elemento químico, que se representa mediante el símbolo Co. Es un metal de color blanco plateado, con matrices azulados. Se conocen dos formas alotrópicas, es decir, dos maneras diferentes de estructurarse sus átomos en redes. La primera cristaliza en el sistema hexagonal compacto y es estable sólo por debajo de 417°C <sup>[7.1]</sup>. Los cristales de la segunda tienen una estructura de red cúbica centrada en caras, estable a mayor temperatura. Este elemento se encuentra en la atmósfera del Sol y en la de otras estrellas. En la Tierra constituye el 0,001% de la corteza terrestre, donde puede hallarse libre en pequeñas



cantidades o asociado a otros elementos, junto con los que es parte integrante de minerales como la cobaltita.<sup>[7.1]</sup>

El cobalto es ligeramente ferromagnético, tiene también, aproximadamente, las mismas propiedades mecánicas del hierro. Se usa en los aceros ultrarrápidos como fortalecedor de la ferrita a altas temperaturas; se utiliza también en ciertas aleaciones magnéticas y como agente aglutinante importante entre partículas de carburo y herramientas cementadas de carburo.

Inclusive este elemento suele conservar su carácter ferromagnético hasta 1121°C y por consiguiente queda fuertemente imantado al ser sometido a la acción de un campo magnético <sup>[7.1]</sup>. En la naturaleza sólo se encuentra el isótopo de peso atómico 59, aunque artificialmente se obtiene el isótopo radiactivo de peso atómico 60, utilizado en la terapia del cáncer y que constituye el fundamento de las llamadas bombas de cobalto.

**Tabla 2.** Constantes físicas y químicas del cobalto <sup>[7.1]</sup>

<b>Constantes físicas y químicas del cobalto</b>	
Número atómico	27
Peso atómico	58,9332
Punto de fusión	1495°C
Punto de ebullición	2908°C
Gravedad específica	8,9 (20°C)
Valencia	2, 3
Configuración electrónica	(Ar)3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>

### 3.3. Níquel

El níquel es un elemento químico puro encuadrado en los metales de transición y perteneciente al grupo del hierro y el cobalto. Su símbolo químico es Ni.

De relativa abundancia en la naturaleza, en forma de niquelina, millerita, pentlandita y garnierita, presenta color blanco plateado con tintes amarillos y destaca por su carácter ferromagnético que lo induce a convertirse en imán en contacto con campos magnéticos.

Metal relativamente resistente a la oxidación y la corrosión, es más duro que el hierro y forma aleaciones de interesantes aplicaciones industriales. El átomo de níquel posee 28 electrones, o partículas elementales de carga negativa, en su corteza atómica, contrarrestados por el mismo número de partículas positivas o protones en su núcleo.

El níquel natural corresponde a una mezcla de cinco isótopos estables, o átomos que pertenecen al mismo elemento y muestran diferencias en sus propiedades físicas y químicas. Es sólido, bajo condiciones ambientales, funde a 1453°C y se convierte en gas a 2732°C. Su comportamiento ferromagnético se acentúa por encima de los 358°C y reacciona lentamente ante los ácidos fuertes <sup>[7.2]</sup>. Cristaliza en dos formas alotrópicas regulares: hexagonal y cúbica.

Los compuestos de níquel poseen una amplia utilidad industrial en la producción de materiales, mediante niquelado, y la fabricación de polos eléctricos en cubas electrolíticas, catalizadores, esmaltes y recipientes de almacenamiento de derivados del petróleo. Las ferritas de níquel se emplean en la construcción de equipos eléctricos, como antenas y transformadores, y los compuestos carbonados desempeñan importantes papeles en la industria del plástico.

**Tabla 3.** Constantes físicas y químicas del níquel <sup>[7.2]</sup>

<b>Constantes físicas y químicas del níquel</b>	
Número atómico	28
Peso atómico	58,71
Punto de fusión	1453°C
Punto de ebullición	2732°C
Valencia	2
Configuración electrónica	(Ar)3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>

### 3.4. Plata

Es un elemento químico puro que, en su estado nativo, se presenta como un metal de color blanco y brillante. Pertenece en el sistema periódico de los elementos al grupo de

los metales de transición y se encuadra en la familia del cobre y el oro. Su símbolo químico es Ag.

La plata es una sustancia dúctil y maleable, de fácil tratamiento químico y mecánico, constituye el metal de mayor conductividad eléctrica y térmica, si bien su elevado precio favorece la utilización del cobre en estos dispositivos. Su superficie pulida es altamente reflectante, aunque su contacto con las pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno incluidas en el aire la ennegrece al formarse finas capas de sulfuro de plata sobre el metal.

Es de escasa actividad química, reacciona sin embargo con facilidad con los ácidos nítrico y sulfúrico y con el azufre y sus derivados. Sus sales presentan valencia uno o dos, ya que los átomos de plata comparten en sus enlaces con otros uno o dos de los electrones externos de su corteza, partículas elementales de carga negativa. El número atómico de la plata, cantidades de protones o partículas subatómicas positivas contenidas en su núcleo, es 47 y coincide, en el estado neutro de sus moléculas, con el número de sus electrones. La pérdida de electrones origina la formación de iones positivos o cationes que, en el caso de la plata, sobresalen por sus particulares propiedades emulsionantes de las placas fotográficas.<sup>[7.3]</sup>

La metalurgia de la plata se practicó desde las primeras civilizaciones históricas. Modernamente, el metal se obtiene mediante métodos de amalgamación y cianuración o como subproductos de las metalurgias del cobre y el plomo. El procedimiento de amalgamación, estudiado a mediados del siglo XVI por el español Bartolomé de Medina, consiste en la trituración de la mena, preferiblemente plata nativa o cloruro, a la que se añade una mezcla de agua y mercurio. La amalgama resultante se destila, con lo que el mercurio se volatiliza y la plata queda como residuo. En las minas de Hispanoamérica se aplicó profusamente este método durante la época colonial. La adición de cianuro de sodio al mineral triturado y tostado con cloruro de sodio proporciona un cianuro de plata que, tratado con zinc, hace precipitar el metal puro, que se deposita en el fondo del recipiente.<sup>[7.3]</sup>

**Tabla 4.** Constantes físicas y químicas de la plata <sup>[7.3]</sup>

<b>Constantes físicas y químicas de la plata</b>	
Número atómico	47
Peso atómico	107,868
Punto de fusión	960,8°C
Punto de ebullición	2212°C
Gravedad específica	10,5 (20°C)
Valencia	1, 2
Configuración electrónica	(Kr)4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>

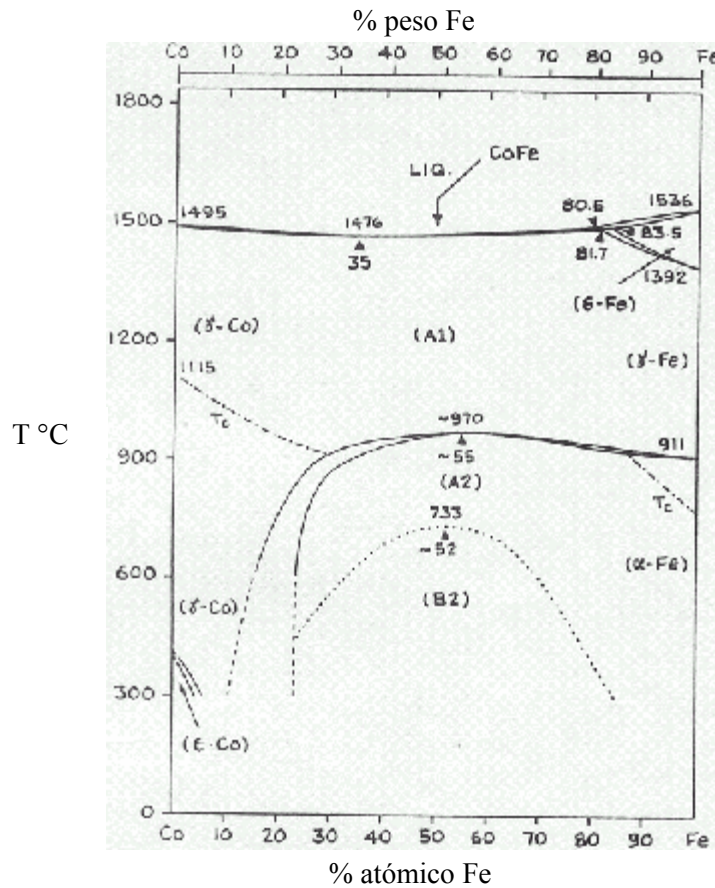
#### 4. DIAGRAMA DE FASES DE LOS SISTEMAS BINARIOS

Gran cantidad de información se ha acumulado respecto a los cambios de fase, en muchos sistemas de aleaciones, y la mejor manera de registrar los datos es por medio de diagramas de fase, también conocidos como diagramas de equilibrio o constitucionales.

Para especificar por completo el estado de un sistema en equilibrio, es necesario puntualizar tres variables independientes, que pueden controlarse externamente, las cuales son: temperatura, presión y composición. Si se supone que la presión permanece constante con valor atmosférico, el diagrama de equilibrio indicará los cambios estructurales debidos a la variación de la temperatura y composición. El diagrama es, esencialmente, una representación gráfica de un sistema de aleación.

Idealmente, el diagrama de fase deberá mostrar las relaciones entre las fases bajo condiciones de equilibrio, o sea, bajo condiciones en las cuales no habrá cambio con el tiempo. Las condiciones de equilibrio pueden ser aproximadas por medio de calentamiento y enfriamiento extremadamente lentos, de modo que se deje suficiente tiempo si un cambio de fase está por ocurrir. En la práctica, los cambios de fase tienden a ocurrir a temperaturas ligeramente mayores o ligeramente menores, dependiendo de la rapidez a la que la aleación se caliente o enfría. La rápida variación en la temperatura, que puede impedir cambios de fase que normalmente ocurrirían bajo condiciones de equilibrio, distorsionará y a veces limitará la aplicación de estos diagramas.

#### 4.1. Diagrama de fases del sistema Fe-Co

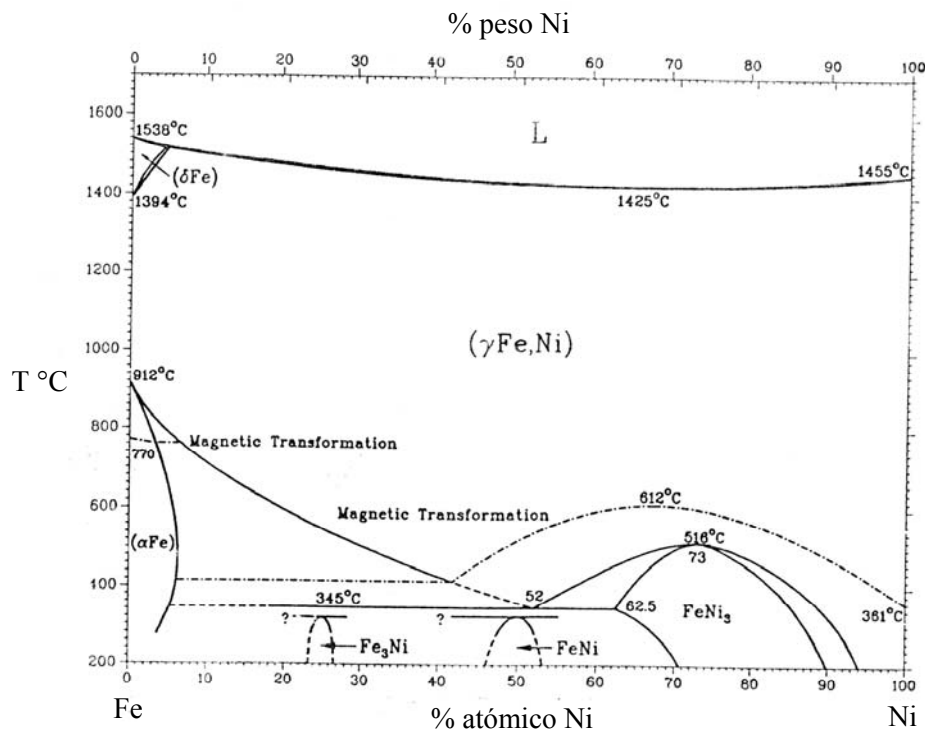


**Fig. 4** Diagrama de fases del Fe-Co <sup>[8]</sup>

- A  $733$  °C y aproximadamente  $52$  % de Fe se presenta una transformación orden-desorden <sup>[5]</sup>, señalada en el diagrama como una especie de domo. Más adelante se explica la importancia de esta transformación para este tipo de aleaciones.
- Estos dos elementos tienen puntos de fusión muy similares, por esta razón es que la transformación en fase líquida tiende a obtener un comportamiento casi lineal, a partir de los  $1476$  °C y  $35$  % de Fe.
- La transformación magnética se representa en el diagrama como  $T_c$ , que significa Temperatura de Curie. Esta es la temperatura de transición en donde la aleación deja de ser ferromagnética para convertirse en paramagnética o viceversa, de acuerdo al tipo de tratamiento aplicado.  $T_{c(Fe)} = 770$  °C y  $T_{c(Co)} = 1121$  °C
- A bajas temperaturas ( $< 600$  °C) se adquiere una estructura ordenada del tipo bcc, y una red fcc a temperaturas mayores.

- El cobalto puede adoptar dos tipos de fases para una misma composición a diferentes temperatura, ( $\epsilon$ -Co) y ( $\gamma$ -Co), esto es una propiedad que se conoce como alotropía.
- Para el hierro ocurren dos cambios alotrópicos, uno a 1394°C de  $\delta$ -Fe (bcc) a  $\gamma$ -Fe (fcc), y otro a 912°C de  $\gamma$ -Fe a  $\alpha$ -Fe (bcc).

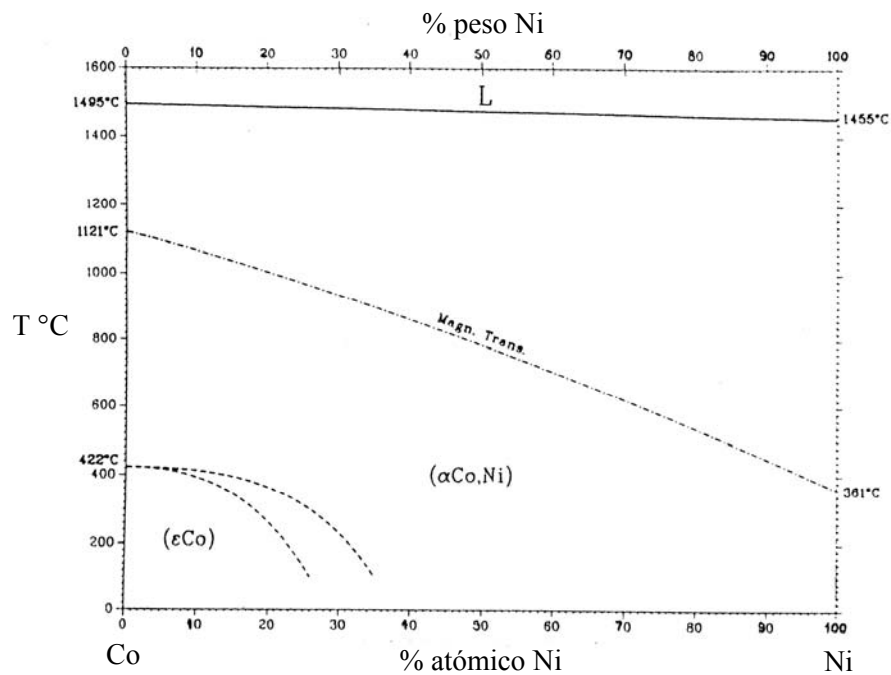
#### 4.2. Diagrama de fases del sistema Fe-Ni



**Fig. 5** Diagrama de fases del Fe-Ni <sup>[8]</sup>

- Para este sistema se presentan tres tipos de transformaciones orden-desorden. Dos de ellas ocurren a temperaturas por debajo de 400°C con 25 y 50% de níquel, y una tercera transformación a 516°C a 73% de níquel.
- Al igual que el diagrama de fases del sistema Fe-Co (fig. 4) se observa una transformación magnética representada por una línea punteada, y las temperaturas de Curie para cada elemento son:  $T_{c(Fe)} = 770^\circ\text{C}$  y  $T_{c(Ni)} = 361^\circ\text{C}$

### 4.3. Diagrama de fases del sistema Co-Ni



**Fig. 6** Diagrama de fases del Co-Ni <sup>[8]</sup>

- Existe una solución sólida desordenada por encima de 422°C en todo el intervalo de composición de níquel.
- El cambio alotrópico para el cobalto ocurre a 422°C de  $\alpha$ -Co (fcc) a  $\epsilon$ -Co (hcp), y esta última fase se cree que persiste a bajas temperaturas hasta 35% de níquel, aunque los límites de existencia no están bien definidos, por esta razón se presenta como líneas punteadas en el diagrama.
- La transformación magnética tiene un comportamiento aproximadamente lineal a lo largo de todo el intervalo de composición.

4.4. Diagrama de fases de los sistemas inmiscibles Ag-Co, Ag-Fe y Ag-Ni

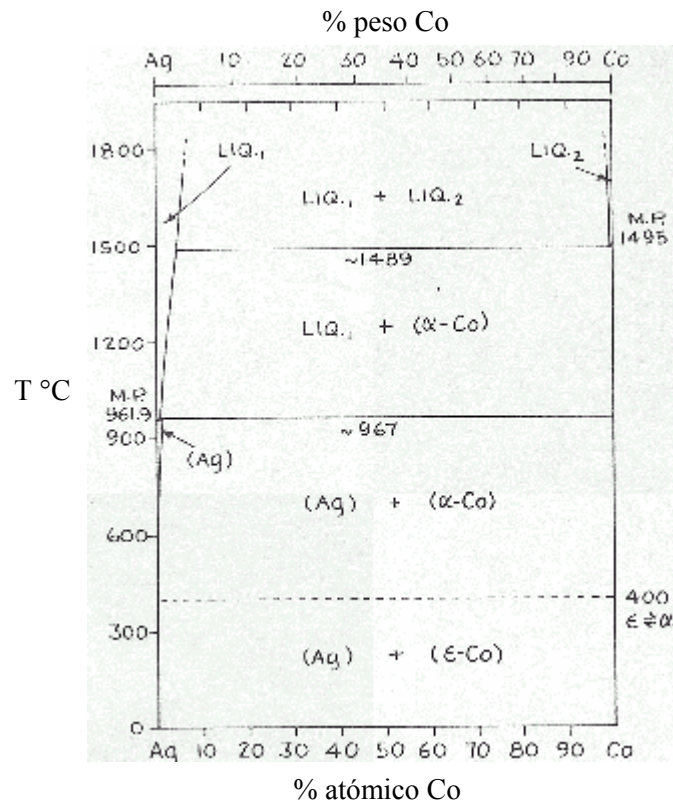


Fig. 7 Diagrama de fase del Ag-Co [8]

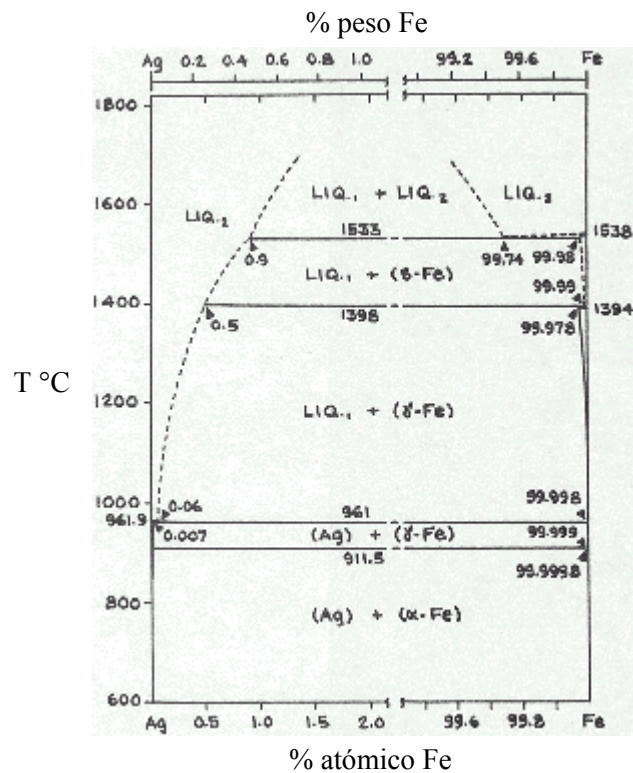
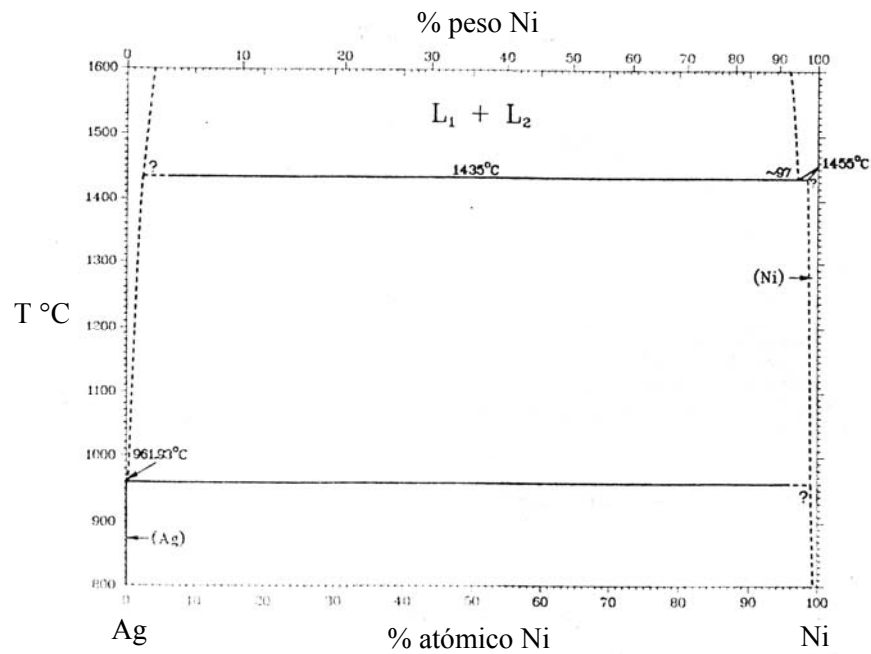


Fig. 8 Diagrama de fase del Ag-Fe [8]





**Fig. 9** Diagrama de fases del Ag-Ni <sup>[8]</sup>

- En estos tres tipos de diagramas se puede observar que hay una gran diferencia en los puntos de fusión de ambos elementos involucrados, la plata, además de su dureza, tiene otra característica como lo es su temperatura de fusión, que es relativamente baja (962°C).
- Los sólidos terminales, es decir puros, tienen solubilidades extremadamente pequeñas, por lo que son considerados sistemas inmiscibles.
- Para el caso del sistema Ag-Co (fig. 7), la transformación  $\epsilon \leftrightarrow \alpha$  ocurre a 400°C, lo que indica la nueva fase con la Ag a alta temperatura.

## 5. TRANSFORMACIONES EN EL ESTADO SÓLIDO

Hay diversos cambios de equilibrio y reacciones que tienen lugar por entero en el estado sólido. Entre ellos se encuentra la propiedad alotrópica y las transformaciones orden-desorden.

### 5.1. Alotropía

Existen diversos metales que pueden presentarse en más de un tipo de estructura cristalina, dependiendo de la temperatura. El hierro, el estaño, el manganeso y el cobalto son ejemplos de metales que tienen esta propiedad, conocida como alotropía. En un diagrama de equilibrio, este cambio alotrópico se indica por un punto o puntos en la línea vertical que represente el metal puro, a través de una especie de semi-anillo. Mucho de los diagramas de equilibrio que incluyen hierro, como Fe-Si, Fe-Mo y Fe-Cr, muestran este campo de solución sólida anillado. Como el tipo de hierro que existe en este intervalo de temperatura es hierro gamma, el campo generalmente se llama anillo gamma. <sup>[5]</sup>

### 5.2. Transformación orden-desorden

Al formarse una solución sólida de tipo sustitucional, los átomos de soluto generalmente no ocupan ninguna posición específica, sino que están distribuidos al azar en la estructura reticular del solvente. Se dice que la aleación está en una condición *desordenada*. Algunas de estas soluciones sólidas al azar, si se enfrían lentamente, sufren un rearrreglo de los átomos donde los átomos de soluto se mueven en posiciones definidas dentro de la red. Esta estructura se conoce como *solución sólida ordenada o fase ordenada*. El ordenamiento es más común en metales completamente solubles en el estado sólido, y por lo general la máxima cantidad de ordenamiento ocurre en una razón atómica simple de los dos elementos. Por esta razón, algunas veces se da una fórmula química a la fase ordenada, ya que se forman compuestos intermetálicos. En el diagrama de equilibrio, las soluciones ordenadas frecuentemente son designadas  $\alpha'$ ,  $\beta'$ , etc., o  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ , etc., y el área en que se encuentran suele estar limitada por una línea puntirrayada. <sup>[5]</sup>

Cuando la fase ordenada tiene la misma estructura reticular que la fase desordenada, el efecto de ordenamiento sobre las propiedades mecánicas es despreciable. El endurecimiento asociado con el proceso de ordenamiento es más pronunciado en aquellos sistemas en que la forma de la celda unitaria cambia por ordenamiento. Sin considerar la estructura formada como resultado del ordenamiento, un importante cambio de propiedad producido, aún en ausencia de endurecimiento, es una significativa reducción en la resistencia eléctrica y una mejora en la resistencia a la oxidación. <sup>[5]</sup>

## **6. APLICACIONES DEL Fe-Co, Fe-Ni Y Co-Ni**

Estos tipos de aleaciones tienen un amplio uso en generadores eléctricos, núcleos de transformadores, electroimanes, componentes de motor, piezas y componentes de aparatos eléctricos de aeronaves y una gran gama de aplicaciones en donde intervenga el carácter magnético, ya que tienen muy buenas propiedades magnéticas.

## **7. PRENSADO O COMPACTACIÓN DE POLVOS**

Es la etapa inicial del proceso de sinterización, consiste en que el polvo suelto se comprime mediante prensas mecánicas o hidráulicas en una matriz, resultando una forma que se conoce como compactado crudo o verde. Para obtener un compactado de densidad homogénea se emplean prensas de doble émbolo.

### **7.1. Mecanismos del Prensado**

La cohesión de polvos metálicos en verde se puede considerar como una verdadera soldadura en frío de los puntos de contacto de dos polvos debido a <sup>[10]</sup>:

- 1) La rotura de la película gaseosa que envuelve la partícula de polvo.
- 2) Ensamblaje metálico causado por la irregularidad de la superficie de los polvos.
- 3) Calentamientos locales provocados por la presión, que se pueden traducir en verdaderas soldaduras en caliente.
- 4) Soldado en frío.

Existen varios factores de suma importancia que afectan los mecanismos del proceso de prensado, tales como:

**a) Compresibilidad:**

La compresibilidad del polvo es la reducción de volumen que se obtiene por prensado del mismo. Se emplea también a fin de materializar numéricamente esta característica, la llamada relación de compresión, definida como el cociente entre la densidad del compacto en verde y la densidad aparente. Como es lógico, a una mayor presión aplicada le corresponde una reducción de volumen mayor, o sea una mayor densidad en verde. <sup>[9]</sup>

**b) Consolidabilidad:**

La consolidabilidad del polvo es la presión mínima necesaria para producir un compactado de resistencia en verde satisfactoria. Se entiende por resistencia en verde la resistencia mecánica precisada para que el polvo compactado, pero aún no sinterizado, pueda manipularse sin deterioro durante las operaciones mecánicas que van del prensado al sinterizado, es decir, durante la expulsión de la matriz y el traslado al horno. <sup>[9]</sup>

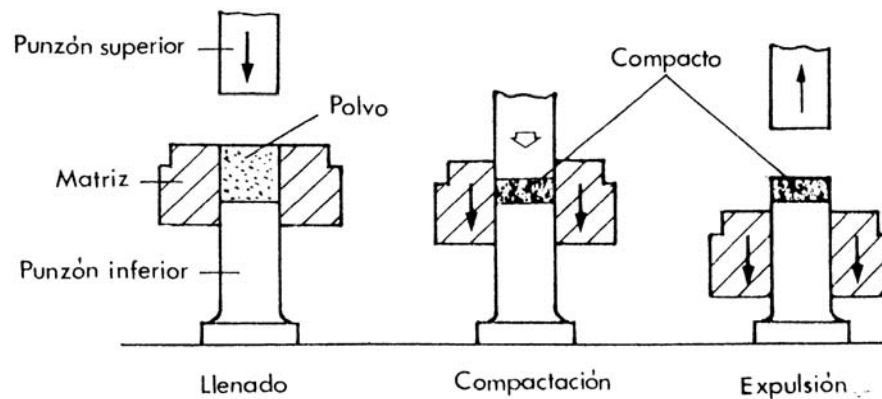
**c) Plasticidad:**

La plasticidad es la cualidad de ser fácilmente deformable con carácter permanente que poseen los polvos. Cuanto mayor es la plasticidad, mayor es el aumento de la superficie de contacto de los polvos durante el prensado. En este caso, la resistencia en verde y la densidad aumentan considerablemente. La plasticidad es función de la composición química del polvo, de su forma y de su microestructura. <sup>[9]</sup>

## **7.2. Etapas del Prensado**

En el prensado se distinguen claramente tres etapas: el llenado del molde, la compresión y la expulsión <sup>[9]</sup>, tal como se muestra en la figura 10.

En la etapa de llenado, la cavidad de la matriz, que es el negativo de la pieza acabada, se llena de polvo, previamente mezclado. La cantidad de polvo se determina por volumen o por peso. En el primer caso se trata de llenar la cavidad hasta que rebosa y se enrasa entonces a nivel con la cara inferior de la matriz. Esta operación suele efectuarse automáticamente por medio de una tolva de alimentación de forma cónica. Luego, actúa el punzón o embolo superior e inferior que comprimen la masa de polvo y dejan el compacto encima de la mesa de la matriz. Por ultimo, se expulsa el compacto de la matriz.



**Fig. 10** Etapas del prensado: llenado de la matriz, compresión del polvo y expulsión del compacto <sup>[9]</sup>

### 7.3. Matrices

La producción pulvimetalúrgica se desarrolla en base a las grandes series. Para ello necesita de matrices fáciles de fabricar y de gran resistencia al desgaste. Las matrices se fabrican fundamentalmente de aceros indeformables y de carburos cementados. El elevado precio del utillaje incide de forma singular en el costo de las piezas pulvimetalúrgicas. <sup>[9]</sup>

La operación más laboriosa en la fabricación de matrices es el desbaste y pulido de las mismas. En la pulvimetalurgia esta técnica es la que ofrece el mejor control dimensional. Por este motivo el utillaje destinado al compactado y calibrado deben tener gran precisión, con tolerancias muy limitadas <sup>[9]</sup>. Esta precisión de la matriz se consigue en el pulido de la misma.

El primer problema que se plantea en la fabricación de matrices es la elección del material. La matriz tiene distintos componentes que desempeñan distintas funciones y, por tanto, las propiedades son diferentes. Es necesario considerar cuidadosamente la función a desempeñar por la matriz y por cada uno de los componentes antes de diseñarla. Si interesa que la tenacidad sea la principal propiedad del componente de la matriz, ésta se construirá de acero aleado; si, por el contrario, interesa un componente duro y económico, se escogerá un acero al carbono para construirla. Por otra parte la resistencia al desgaste y la precisión dimensional que se consigue con los carburos cementados no tiene competencia posible, aunque éstos resultan mucho más caros que con las otras aleaciones. Las propiedades de una misma pieza de la matriz muchas veces son distintas a lo largo de la misma pieza, aumentando la dureza donde hay rozamiento y aumentando la tenacidad en su núcleo. Estas variaciones de las propiedades de los componentes de la matriz pueden obtenerse aplicando convenientemente los conocimientos existentes sobre los tratamientos térmicos de los metales empleados.

## **8. SINTERIZACIÓN**

Proceso que consiste en el calentamiento en horno con atmósfera controlada a una temperatura alrededor del 75% de la temperatura de fusión, durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden y el componente resultante adquiriera resistencia mecánica. Esta unión de partículas de los cuerpos sólidos es debido a fuerzas atómicas.<sup>[9]</sup>

Termodinámicamente es lógico que el sistema evolucione hacia un sistema compacto, ya que la masa de polvo, debido a la gran cantidad de intercaras, tiene exceso de energía libre, la cual tenderá a eliminarse cuando las condiciones lo permitan<sup>[11]</sup>. Estas condiciones se presentan precisamente en el proceso de sinterización. Por otra parte, desde el punto vista cinético, la movilidad atómica en estado sólido es función de la temperatura. Por lo tanto, para que las partículas de polvo puestas en contacto se sintericen es necesario que los átomos estén animados de cierta movilidad, lo que se consigue aumentando la temperatura del sistema, produciéndose así más zonas de contacto. Además, si la masa de

polvos está formada por distintos elementos químicos, tienen lugar fenómenos de aleación al mismo tiempo que se produce la unión de las partículas. <sup>[9]</sup>

La principal fuerza motora es la fuerza de capilaridad, esta se origina debido a la tensión superficial y de intercara (también llamada superficie específica y energía libre de intercara específica) de la superficie libre y las intercara entre granos. Estas fuerzas causan tensiones que están relacionadas con la curvatura de las superficies y la intercara, y tienden a disminuir el área superficial y el área de intercara. En sistemas de fase simple, las intercara existentes son las superficies libres entre la fase sólida y la fase gaseosa y la intercara en los granos con diferente orientación.

### **8.1. Variables de la Sinterización**

Las variables de la etapa de la sinterización, dejando aparte la naturaleza de la mezcla y la presión de compactación, son las siguientes: temperatura, tiempo, atmósfera del horno y las velocidades de calentamiento y de enfriamiento. Por lo tanto, en el proceso de sinterización, una vez elegida la aleación, se presan los polvos escogidos y se calientan en un horno en el que se controlan las variables mencionadas.

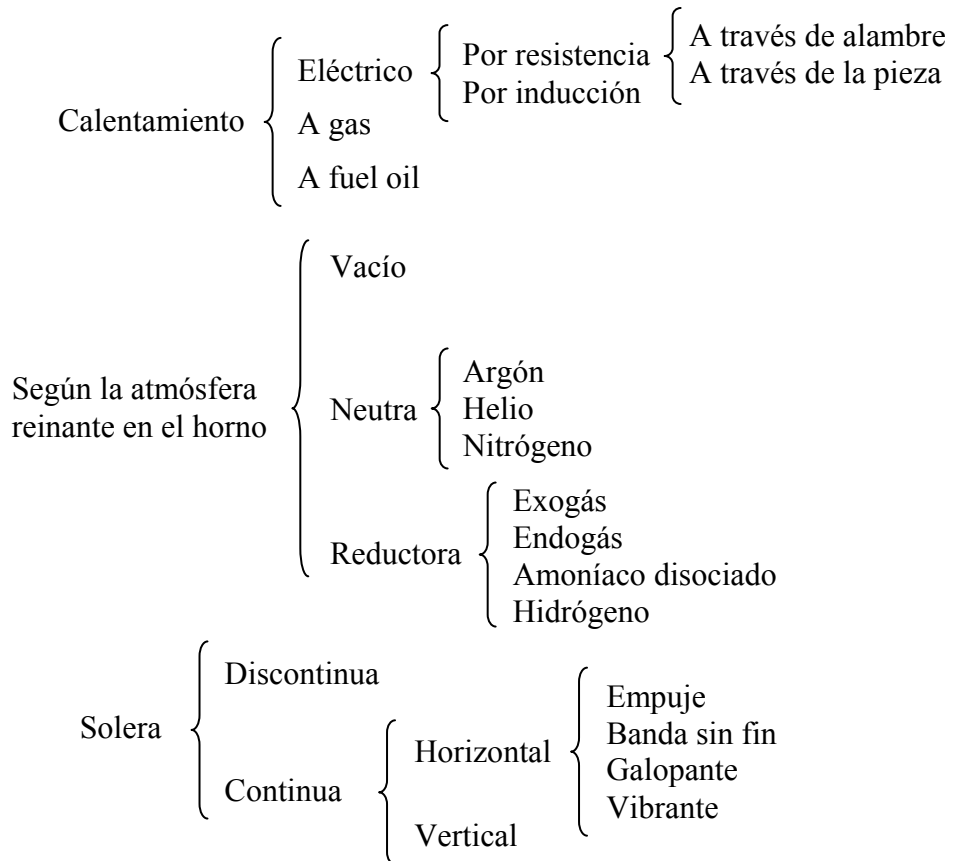
### **8.2. Hornos**

El horno es el elemento principal de la sinterización. Es un artificio constituido por una caja susceptible de calentamiento y que permite el control y la regulación del tiempo, de la temperatura, de la atmósfera y de las velocidades de calentamiento y de enfriamiento.

El calentamiento por lo general posee tres etapas:

1. **Etapa de purga:** se consume el aire y se volatilizan los lubricantes y aglutinantes al tiempo que se calienta lentamente el compacto.
2. **Etapa de alta temperatura:** se produce la unión de las partículas de compactado por difusión en estado sólido.
3. **Etapa de enfriamiento:** se hace descender la temperatura del producto ya sinterizado.

Los hornos se pueden dividir en varios tipos según el criterio de clasificación que se adopte, a saber, a partir del procedimiento de calentamiento, por la atmósfera o por la solera del horno. En la figura 11 se muestra dicha clasificación de forma esquemática.



**Fig. 11** Tipos de hornos <sup>[9]</sup>

### 8.3. Modelos de la Sinterización

Los modelos clásicos utilizados para cuantificar el comportamiento durante la sinterización derivan de los trabajos de Kuczynski, Kingery y Frenkel realizados en los años 60 y suponen que <sup>[12]</sup>:

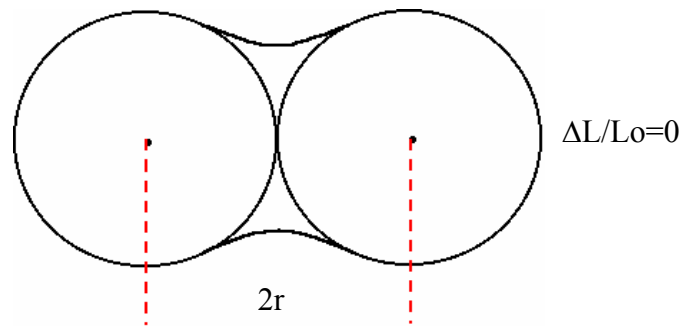
- Las partículas son esferas del mismo tamaño.
- El material está formado por un solo tipo de átomos, dispuestos en un arreglo cristalino con defectos tales como: vacancias y dislocaciones.



- La energía de superficie es isotrópica.
- La reacción con la atmósfera es despreciable.

### 8.3.1. Modelo de las esferas tangentes

En este modelo en particular comienza a desarrollarse un puente o cuello entre las partículas de cuerpo sólido. La elongación tiende a cero, lo que indica que el material tiene una ductilidad nula. Existen tres mecanismos elementales que contribuyen al crecimiento del puente o cuello. <sup>[12]</sup>



**Fig. 12** Diagrama ilustrativo del modelo de esferas tangentes <sup>[12]</sup>

#### Mecanismos:

##### a) Evaporación-condensación:

La presión de vapor en la superficie curva del cuello es menor que la presión de vapor de equilibrio en la superficie de las partículas, esto quiere decir, que los átomos se evaporan en la superficie de la partícula y se condensan en la periferia del puente. Este mecanismo de transferencia de masa solo afecta la forma de los poros y no contribuye a la densificación.

**b) Difusión en superficie:**

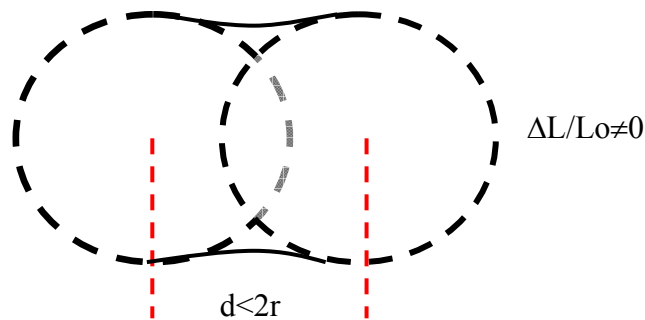
La superficie del puente es una zona saturada en vacancias: en la zona superficial se crea un flujo de átomos desde la superficie de las esferas hacia el puente y un flujo de vacancias en sentido inverso.

**c) Difusión en volumen:**

La difusión de vacancias desde el puente hasta la superficie de las partículas y el flujo de átomos en el sentido inverso ocurre a través de la red cristalina, que es la gran diferencia con el mecanismo antes explicado.

**8.3.2. Modelo de las esferas secantes**

Este modelo describe el acercamiento de los centros de las esferas, es decir, la consolidación de las partículas. El material comienza a adquirir ductilidad, ya que la elongación deja de ser nula. Hay tres mecanismos de transferencia de masa.



**Fig. 13** Diagrama ilustrativo del modelo de las esferas secantes <sup>[12]</sup>

**Mecanismos:**

**a) Difusión en volumen:**

Las vacancias concentradas en la zona lateral del puente difunden a través de la red cristalina hacia el centro del puente.

**b) Deformación plástica (flujo viscoso):**

La existencia de la superficie lateral curva del puente supone la existencia de esfuerzos de compresión axial.

**c) Difusión intergranular:**

El examen microscópico de cortes según un eje desde los centros de las esferas, revela que el límite de grano se forma en el puente, se supone que existe un gradiente de vacancias a través del puente, y que la concentración de vacancias cerca de la superficie lateral del puente es mayor que en la parte central, esto implica un flujo de vacancias hacia el centro y de átomos en sentido inverso.

**8.4. Etapas de la sinterización en fase sólida**

- 1) El primer fenómeno observado en la evolución de un compacto que se está sinterizando es el crecimiento de los puentes de enlace. Las áreas de contacto de las partículas de polvo aumentan, ya que se sueldan íntimamente. Las dimensiones del compacto varían ligeramente porque los centros de las partículas de polvo se aproximan y la resistencia aumentan.
- 2) Densificación y crecimiento del grano: las partículas independientes empiezan a perder su identidad aumentando la densidad y los cambios dimensionales de la pieza.
- 3) Aparición de poros aislados debido a la coalescencia de las partículas: los poros se rodean y desaparecen los pequeños, tanto que los mayores crecen.

Cabe destacar que los cambios dimensionales y de densidad apenas son perceptibles.<sup>[13]</sup>

## **8.5. Principales cambios ocurridos después de la Sinterización**

Luego de llevar a cabo el tratamiento térmico de sinterización ocurren cambios importantes en el material, entre ellos se pueden mencionar, cambios en las dimensiones y densidad, en la microestructura y en las propiedades mecánicas.

### **8.5.1. Dimensiones y densidad**

Los cambios en la densidad durante la sinterización son principalmente debido a los cambios de volumen y son determinados como la diferencia entre las dimensiones del compacto en verde y el compacto sinterizado (paralelo y perpendicular a la dirección de prensado), este cambio es expresado en porcentaje de la dimensión en verde. <sup>[13]</sup>

Un factor final que afecta la densificación del compacto, es la densidad en verde del compacto. Altas presiones de compactación, disminuyen la contracción en la sinterización o el cambio en la densidad en verde a la del sinterizado. Con el aumento de temperatura y el tiempo de sinterización aumenta la contracción. <sup>[13]</sup>

Otro factor que afecta la contracción es el tamaño de partículas de polvo. La tasa de densificación de compactos con tamaños de partículas pequeños es mucho más rápida que la de los compactos con tamaños de partículas mayores.

La expansión durante la sinterización es común en polvos de metal blandas, esto es debido a gases atrapados en los poros cerrados del compacto. Los gases pueden ser atrapados durante la compactación o ser formados por reacción química, tal como la formación de vapor de agua por reacción en la capa de óxido superficial de las partículas con el hidrógeno de la atmósfera de sinterización la cual difunde en los poros cerrados. Tal expansión o crecimiento no se observa en compactados hechos con polvos de metales duros. <sup>[13]</sup>

### **8.5.2. Microestructura**

La microestructura es el aspecto que presentan, a la observación microscópica, los polvos sinterizados desbastados y pulidos.

Mediante la observación microscópica puede estudiarse el tamaño, la forma y la disposición de los distintos cristales, denominados granos, que constituyen las partículas de los polvos. Las características citadas dependen del método de obtención del polvo, de su pureza y del tratamiento térmico al que ha estado sometido. La determinación también puede realizarse empleando la Difracción de Rayos X.

El desarrollo de la estructura típica del polvo metálico a sinterizar requiere que el crecimiento de grano ocurra primero a través del límite de partícula. Este crecimiento de grano es restringido hasta que el transporte de material que ocurra durante la sinterización ha progresado a un punto donde un incremento substancial en el área de contacto entre las partículas ha tomado lugar. Este incremento en el área de contacto es impedido por la red de poros. <sup>[13]</sup>

### **8.5.3. Propiedades Mecánicas**

Los valores de resistencia mecánica obtenidos en el producto sinterizado son mucho mayores que aquellos del compacto en verde, dependiendo del tipo de material (menor para metales débiles y mayor para metales de aleaciones fuertes) y la densidad de la muestra.

La resistencia disminuye con la disminución de densidad (esto es con el incremento de la porosidad) pero la tasa de disminución no es tan rápida como la de disminución de ductilidad (elongación y reducción de área) y particularmente la energía de impacto. Estas propiedades son generalmente inferiores que las del material forjado. <sup>[13]</sup>

A temperatura de sinterización altas, la contracción y dureza del compacto se incrementan debido a su alta densidad. De acuerdo con esto, la dureza del compacto

prensado a bajas presiones se incrementa con el aumento de la temperatura de sinterización, debido a que predomina el efecto de la densidad.

## 9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 9.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Ocurre difracción cuando la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X es del mismo orden de la distancia interplanar entre átomos de materiales cristalinos. La difracción de rayos X ha proporcionado una gran información y comprensión de las propiedades físicas de los metales, polímeros y otros sólidos importantes. En un análisis por difracción de rayos X, se obtiene un difractograma cuya abscisa es  $2\theta$  y la ordenada es la intensidad relativa. A partir de la ley de Bragg <sup>[15]</sup>:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde

$n$  = orden de reflexión

$\lambda$  = longitud de onda del cátodo (radiación) utilizado por el equipo, por lo general Mo ó Cu

$d$  = distancia interplanar

$\theta$  = ángulo de difracción

Se calcula  $d$  y la intensidad relativa, y se comparan con el que se encuentra en una base de datos cristalográficos reportada por el Comité de difracción de polvos del Centro Internacional de datos de difracción (JCPDS – ICDD).

La Difracción de rayos X es una técnica esencial para la caracterización estructural de materiales. Tiene gran aplicación en metalurgia: determinación de diagramas de equilibrio, evolución de un proceso de recocido, identificación de un metal, aleación o compuesto, medición de austenita retenida en aceros templados, entre otras. <sup>[14]</sup>

Para determinar las respectivas distancias interplanares de los planos que difractan bajo un determinado ángulo  $2\theta$ , se recurre a tablas dispuestas para tal fin, donde los valores de distancia interplanar son obtenidos en función del tipo de radiación y el ángulo  $2\theta$  de difracción. Si no se dispone de tabla alguna, puede aplicarse la ley de Bragg para determinar las distancias  $d$ , una vez conocido los planos de difracción respectivos a cada ángulo  $2\theta$  de difracción. Esto es un método muy sencillo para el caso de estructuras cristalinas cúbicas, pero puede complicarse mucho o ligeramente, para el caso de otras estructuras cristalinas.

Una vez obtenidos todos los datos anteriormente mencionados, se puede proceder a la identificación o comprobación de la sustancia. Para este propósito se utilizan los patrones de identificación presente en los denominados *indices de Fink* <sup>[14]</sup>.

Mediante esta técnica también es posible determinar el tamaño de grano en caso de cristales submicrométricos. Esto se realiza a través de la ecuación de Scherrer <sup>[15]</sup>:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

siendo

$t$  = tamaño de grano

$\lambda$  = longitud de onda del cátodo del difractómetro, en Å

$\beta$  = amplitud a media altura del pico, en radianes

$\theta$  = ángulo de difracción, en radianes. Determinado por la ley de Bragg o por el ángulo  $2\theta$  correspondiente al eje horizontal del difractograma.

Cabe destacar, que esta ecuación sólo es aplicable con exactitud en el caso que los granos se consideren esféricos.

## 9.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X por dispersión en la energía es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas o de características microscópicas de las muestras. <sup>[16]</sup>

El objetivo primordial del Microscopio Electrónico de Barrido, es observar la estructura tridimensional de la topografía del objeto, utilizando los electrones secundarios producidos por la muestra, debido a la irradiación de un haz de electrones de alta energía. También se pueden obtener imágenes formadas por electrones retrodispersados, las cuales proporcionan información composicional, es decir, el contraste de la imagen está afectado por el número atómico de los elementos que la constituyen.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son que la muestra debe estar libre de humedad y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una película delgada de algún material conductor tal como el carbono o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare las características superficiales de interés.

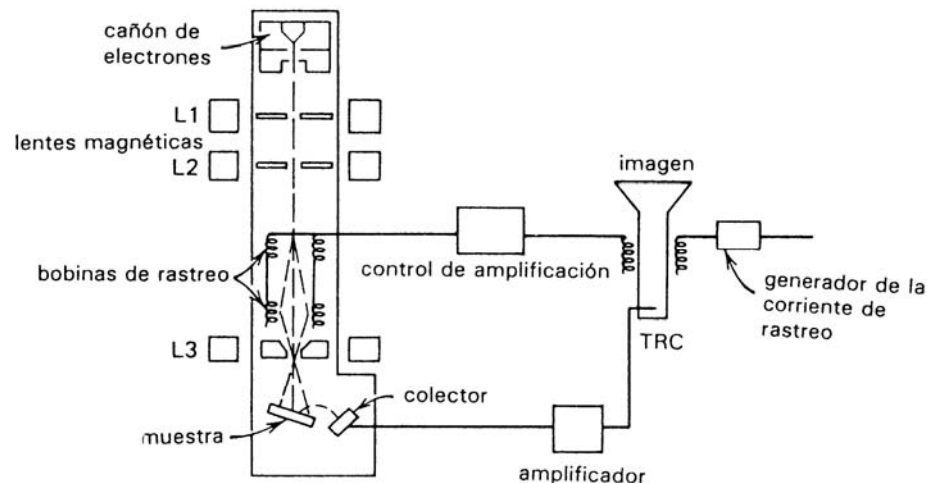
La técnica esencialmente consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la generación de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos <sup>[17]</sup>:



- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc. En la figura 14 se esquematiza la descripción de un microscopio electrónico de barrido.



**Fig. 14** Descripción esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido <sup>[17]</sup>  
TRC: Tubo de rayos catódico

### **9.2.1. Preparación de muestras para MEB**

Una de las grandes ventajas del Microscopio Electrónico de Barrido es el hecho de que la mayor parte de las muestras se pueden examinar con poca preparación. No obstante, en algunos casos, sobre todo en material biológico, la preparación es algo más complicada. El espesor de la muestra no es un inconveniente como en el caso de la microscopía por transmisión, así, se pueden examinar muestras masivas con la única limitación de su posible acoplamiento en la platina del portamuestras.

Como norma general se puede decir que las muestras no deben contener humedad y además su superficie debe ser conductora de la corriente eléctrica. Cada tipo de muestra y cada tipo de análisis que se vaya a realizar requiere un tratamiento específico, así puede ser necesario el desengrasado, pulido de la muestra, ataque químico, etc. Dicho esto, se explica brevemente dos técnicas muy importantes para proporcionar una superficie conductora a la muestra, las cuales se exponen a continuación.

#### **Técnica de Bombardeo Iónico (“Sputtering”)**

Como se ha comentado anteriormente, prácticamente todas las muestras no conductoras examinadas en un microscopio electrónico de barrido necesitan recubrirse con una película de un material conductor. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir la carga eléctrica que se crea rápidamente en la superficie de una muestra no conductora cuando se barre con un haz de electrones de alta energía. Cuando el propósito del análisis de una muestra no incluye la obtención de un espectro de rayos x, un elemento que se utiliza frecuentemente para recubrir la superficie es el oro.

#### **Técnica de recubrimiento con carbono por evaporación térmica**

La técnica de bombardeo iónico usando un recubrimiento con oro puede interferir con la señal de rayos X de la muestra misma. Por tanto, en el caso de precisarse un análisis elemental en una muestra no conductora es necesario recubrir la superficie de un elemento lo más transparente posible a los RX, el elemento que cumple con este requisito es el carbono.

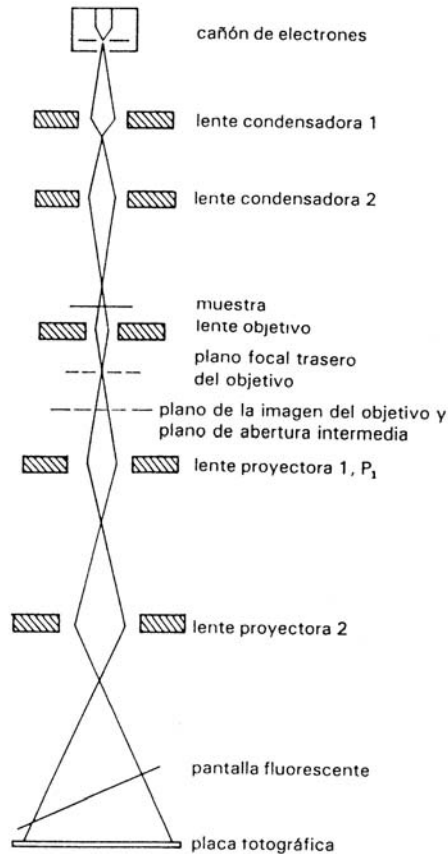
Esta técnica de recubrimiento está constituida por unos metalizadores de carbono, que consisten en dos electrodos conectados a una fuente de corriente alterna de bajo voltaje y alta intensidad entre los que se intercala una barra de carbono terminada en una punta afilada. Al pasar la corriente, la punta de la barra se va evaporando, de forma que rocía la muestra con una fina capa de carbono. La punta va acoplada a un muelle que la mantiene en todo momento en contacto con el otro electrodo. Todo el conjunto está encerrado en vacío con el fin de facilitar la deposición de la película de carbono sobre la muestra.

### **9.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

En el Microscopio Electrónico de Transmisión se forma la imagen de la muestra por el enfoque de un haz de electrones transmitidos directamente a través de la muestra. El haz se genera acelerando los electrones a través de un potencial,  $V$ ; estos emergen como un haz esencialmente monocromático con una longitud de onda dada. Como los electrones están cargados pueden ser enfocados por un campo magnético o eléctrico que sea simétrico. Los microscopios electrónicos utilizan campos magnéticos simétricos como lentes, y sus distancias focales pueden modificarse con un simple cambio de la corriente en las bobinas que producen el campo magnético. Una vista esquemática de un microscopio electrónico de transmisión típico se muestra en la figura 15. Después de salir del cañón, el haz de electrones pasa a través de dos lentes condensadoras. Estas lentes se ajustan para enfocar el haz sobre la muestra y para controlar el tamaño del haz de electrones sobre la misma. La distancia focal de la lente objetivo se ajusta para formar una imagen aumentada de la muestra en el plano de abertura intermedia. La función de las dos lentes proyectoras restantes es simplemente aumentar la imagen formada por la lente objetivo y enfocarlas sobre la placa fotográfica. El uso de dos lentes proyectoras en vez de una y de dos lentes condensadoras en vez de una, ofrece al microscopio electrónico de transmisión mayor flexibilidad de operación. <sup>[17]</sup>

En esencia, el microscopio electrónico de transmisión consiste de lentes condensadoras que sirven para concentrar el haz de electrones hasta un pequeño diámetro sobre la muestra, una lente objetivo que forma una imagen de la muestra, y finalmente,

lentes proyectoras que aumentan y proyectan la imagen la muestra sobre la placa fotográfica o la pantalla. <sup>[17]</sup>



**Fig. 15** Vista esquemática de la columna de un Microscopio Electrónico de Transmisión <sup>[17]</sup>

### 9.3.1. Preparación de muestras para MET

#### Técnicas de Ultramicrotomía:

La ultramicrotomía es el procedimiento de obtención de secciones ultrafinas (pocos nanómetros) a partir de una muestra incluida en resina con el fin de observarlas al microscopio electrónico de transmisión. Para obtener los cortes finos a ser observados, es necesario efectuar las siguientes operaciones usando el ultramicrotomo <sup>[18]</sup>:

1. Tallar el bloque en forma de pirámide truncada.
2. Obtener los cortes finos.

3. Recoger los cortes en rejillas.
4. Conferir contrastes a los cortes obtenidos.

### **Ultramicrotomos**

Los ultramicrotomos modernos además de permitir alto poder de corte y velocidad muy constante cuenta con las siguientes propiedades <sup>[18]</sup>:

1. Sistema de avance lineal térmico o mecánico, ambos muestran construcción similar.
2. Es posible cortar en forma automática o manual, con una velocidad de corte mínima en el modo automático de aproximadamente 0,1 mm/s.
3. Se puede cambiar fácilmente del modo de corte ultrafino al semifino y a la inversa.
4. Buen sistema óptico y de iluminación para dar seguimiento al proceso de corte y para simplificar el alineamiento del espécimen respecto a la cuchilla.
5. Unidades integradas para el amortiguamiento de la vibración.
6. Un diseño ergonómico.

Todos los microtomos coinciden al tener un brazo que se mueve a lo largo de un arco pasando por una cuchilla asegurada en un soporte ajustable y que se encuentra retenido firmemente a una base rígida. Ellos difieren en los métodos para mover el brazo, el tipo de montaje empleado, la forma del avance, el método empleado para establecer el ángulo de ataque o evitar que la cara roce la base del filo y si la cuchilla o el soporte del bloque o ambos pueden ser incluidos. Los diseños varían en complejidad desde los más simples de operación manual, derivados de los microtomos de parafina, a los completamente automáticos operados con motor.

## **10. PROPIEDADES MECÁNICAS**

Muchos materiales cuando están en servicio están sujetos a fuerzas o cargas. En tales condiciones es necesario conocer las características del material para diseñar el instrumento donde va a usarse de tal forma que los esfuerzos a los que vaya a estar sometido no sean excesivos y el material no se fracture. El comportamiento mecánico de un material es el reflejo de la relación entre su respuesta o deformación ante una fuerza o carga

aplicada, incluyendo fuerzas de tensión, compresión, impacto, cíclicas o de fatiga, fuerzas a altas temperaturas, o forzando la superficie con un penetrador.

### **10.1. Ensayo de Dureza**

La dureza es una medida de la resistencia de un metal a la deformación permanente (plástica) en su superficie. La dureza de un metal se mide forzando con un penetrador sobre su superficie. El material del penetrador, que es usualmente una bola, pirámide o cono, está hecho de un material mucho más duro que el material bajo ensayo. El acero endurecido, el carburo de tungsteno y el diamante son los materiales comúnmente utilizados como penetradores <sup>[19]</sup>. Para la mayoría de los ensayos de dureza estándar se aplica lentamente una carga conocida presionando el penetrador a 90° en la superficie del material bajo ensayo. Después de realizar la incisión, se retira el penetrador de la superficie. Se calcula un valor de dureza empírica o se lee en una escala analógica (o pantalla digital), que se basa en el área de la sección o en la profundidad de la impresión.

La dureza de un metal depende de la facilidad con la que se deforma plásticamente. Por ello, para un metal particular, puede determinarse empíricamente una relación entre la dureza y la resistencia mecánica. El ensayo de dureza es mucho más simple que un ensayo de tensión y puede no llegar a ser destructivo (por ejemplo, la pequeña incisión del penetrador puede que no perjudique al uso del objeto). Por estas razones, el ensayo de dureza se utiliza ampliamente en la industria de control de calidad. <sup>[19]</sup>

#### **Precauciones para llevar a cabo el ensayo:**

Entre los factores que afectan la exactitud de la medida de dureza se pueden citar <sup>[5]</sup>:

- *Estado del penetrador:* los penetradores de diamante deben revisarse con todo cuidado, ya que cualquier raspado, astillamiento o defecto similar que tengan puede ser causa de una medida falsa.
- *Exactitud de la carga aplicada:* las cargas aplicadas deben ser las especificadas para el correcto funcionamiento del equipo, admitiéndose solo diferencias de peso

despreciables. Si las cargas que se aplican son mayores que las indicadas, los resultados que se obtengan no ofrecen ninguna garantía de exactitud.

- *Aplicación rápida de la carga:* la aplicación rápida de la carga, además de ser motivo de inexactitud en la medida, puede ser causa del deterioro de los penetradores de diamante. Por ello es conveniente el empleo de amortiguadores de aceite que aseguren un funcionamiento suave y continuo del mecanismo de aplicación de la carga.
- *Estado de la superficie de la probeta:* la superficie de la probeta en la que se va a efectuar la medida de dureza tiene que ser plana y corresponder a una zona de material sano. Antes de efectuar el ensayo debe eliminarse de ella, mediante amolado o pulido, toda señal de óxidos, cascarilla o grasa que pudiera tener.
- *Espesor de la probeta:* la probeta tiene que tener un espesor suficiente para que en la superficie opuesta a la de medida, no aparezca ninguna señal de abollamiento. Se aconseja que el espesor de la probeta sea por lo menos diez veces la profundidad de la huella.
- *Forma de la probeta:* la máxima exactitud se obtiene cuando la superficie en que se va a hacer la medición es plana y normal al eje vertical del penetrador. En el caso de que la probeta sea larga, debe sujetarse de la manera más adecuada para evitar que bascule. Cuando la probeta es cilíndrica, hay que aplanar una de sus generatrices y asentarla en un prisma en V, salvo cuando se preparen dos superficies planas paralelas, en cuyo caso el soporte a utilizar puede ser plano.
- *Homogeneidad del material:* si el material no es homogéneo y presenta variaciones en estructura y composición, cuanto mayor sea la superficie en que se efectúen las mediciones más representativa de la dureza del material será el promedio de estos valores. Pero si la zona en que se pueden llevar a cabo las mediciones es pequeña,

es necesario efectuar muchas lecturas, para que el promedio de éstas nos represente verdaderamente la dureza del material.

### **Microdureza Vickers:**

Este término es engañoso ya que podía referirse a la prueba de pequeños valores de dureza cuando en realidad significa el uso de impresiones pequeñas. Las cargas de prueba están entre 5 y 1000g <sup>[5]</sup>. En esta prueba, el instrumento utiliza un marcador piramidal de diamante de base cuadrada con un ángulo incluido de 136° entre las caras opuestas (fig. 16). Los números se expresan en términos de carga y área de impresión. Como resultado de la forma del marcador, la impresión sobre la superficie de la muestra será un cuadrado. La longitud de la diagonal del cuadrado es medida por medio de un microscopio equipado con un micrómetro ocular que contiene fillos móviles. La distancia entre los fillos se indica en un contador calibrado en milésimas de milímetros. Por lo general, hay tablas para convertir la diagonal medida al número de dureza piramidal Vickers (HV) o por medio de la formula <sup>[20]</sup>:

$$HV = \frac{2P \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2}$$

donde:

HV = Dureza Vickers, en kg/mm<sup>2</sup>.

P = carga aplicada, en kg.

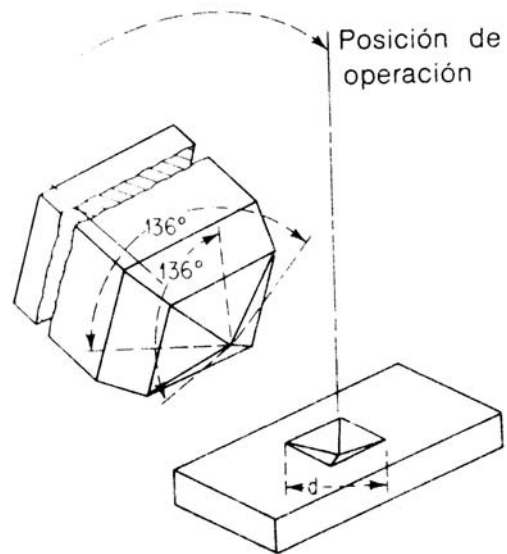
d = longitud de la diagonal del cuadrado de la impresión, en mm.

θ = ángulo entre las caras opuestas del diamante, 136°.

Sustituyendo el valor de θ en la formula anterior y agrupando términos, se obtiene la siguiente expresión:

$$HV = \frac{1,854P}{d^2}$$





**Fig. 16** Marcador piramidal de diamante Vickers <sup>[20]</sup>

**CAPÍTULO III:**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

### **CAPÍTULO III**

#### **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

El procedimiento experimental está constituido por tres etapas. La primera etapa en donde se estudia el proceso de formación de aleación con distintos tiempos de molienda para los diferentes intermetálicos con proporciones atómicas específicas, y su posterior aleación con plata. Una segunda etapa correspondiente al tratamiento térmico de sinterización de todas las aleaciones obtenidas en la etapa anterior, y por último, la evaluación de las propiedades de los materiales, con el propósito de establecer relaciones estructura – propiedades.

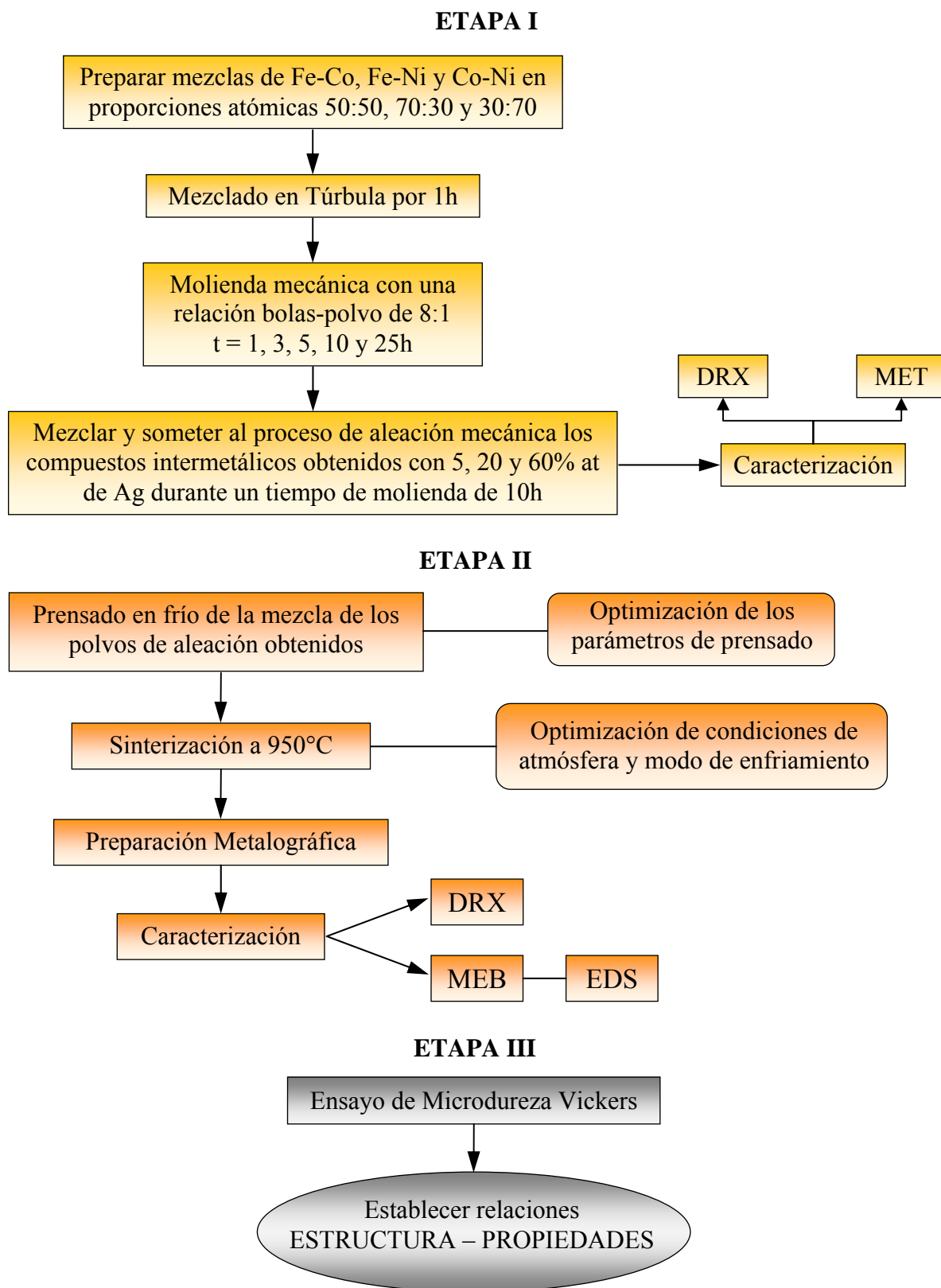
En la figura 1, se presenta un diagrama esquemático resumiendo las tres etapas del procedimiento experimental que se llevó a cabo para el análisis de todas las muestras.

#### **ETAPA I:** *Preparación y procesamiento de los diferentes intermetálicos y su aleación con Ag.*

Inicialmente se utilizaron polvos elementales de Fe, Co y Ni de alta pureza:

- Fe comercial (Merck) con 99,98% de pureza y un tamaño promedio inicial de partícula de 400 mallas, lo que equivale aproximadamente a 37  $\mu\text{m}$ .
- Co comercial (Spex) con 99,99% de pureza y un tamaño promedio de partícula de 4  $\mu\text{m}$ .
- Ni comercial (Merck) con 99,99% de pureza y un tamaño promedio de partícula de 2,2  $\mu\text{m}$ .

Para la preparación de los diferentes intermetálicos se utilizó 1g de muestra con una relación en porcentaje atómico de cada elemento 50:50, 70:30 y 30:70. Para ello se realizaron los cálculos descritos en el Apéndice I.



**Fig. 1** Diagrama esquemático con las diferentes etapas del procedimiento experimental

Para tales mezclas, se pesaron los diferentes polvos en una balanza marca Mettler modelo H51AR. Luego, fueron introducidos en varios recipientes de plástico, para cada aleación por separado, y se mezclaron por 1 hora en una túbula WAB (fig. 2), con el objetivo de homogeneizar al máximo los polvos. Posteriormente, se pasan las distintas aleaciones a los viales (crisoles) de acero con cromo endurecido, utilizando una relación másica bolas-polvo (RBP) de 8:1, esto quiere decir, que de cada 8g de bolas de acero se tendrá 1g de muestra.



**Fig. 2** Túbula WAB

Luego se introducen los viales en una cámara de vacío con inyección de nitrógeno (fig. 3), con la intención de que no haya presencia de posibles reacciones de oxidación. Seguidamente los viales son colocados en un molino de alta energía marca Spex modelo 8000M (fig. 4), para llevar a cabo moliendas durante 1, 3, 5, 10 y 25 h con la finalidad de estudiar el proceso de formación de aleación, y determinar la disminución del tamaño de grano con el tiempo de molienda, y así obtener el menor tiempo en el cual se obtiene la formación del compuesto con tamaño de grano nanométrico.

Cabe destacar, que el molino empleado tiene un motor de 1/3 hp, 1725 rpm, 60Hz y de 110 voltios.



**Fig. 3** Cámara seca de vacío



**Fig. 4** Molino de alta energía

Una vez obtenido el tiempo óptimo de molienda, el cual corresponde al menor tiempo donde se obtiene la aleación formada con tamaños nanométricos de grano, se prosigue a la preparación y ejecución del proceso de aleación mecánica de 5g de muestra de

los distintos compuestos intermetálicos, con el propósito de obtener suficiente material para alear con diferentes concentraciones de Ag. La relación másica bolas-polvo fue de 40:5, manteniendo así la misma proporción RBP de 8:1

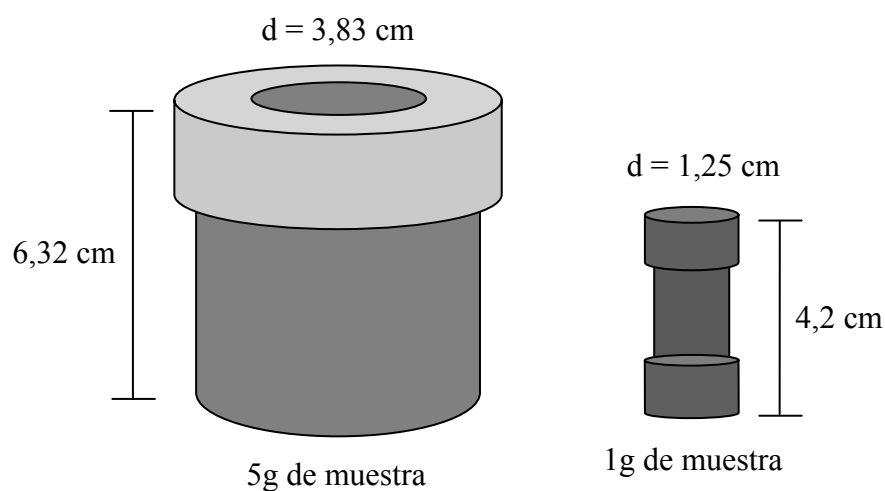
Al terminar la preparación anterior, se pesa la cantidad de 5, 20 y 60% de Ag en relaciones atómicas, utilizando para ello polvo de Ag comercial (Alfa Aesar), con un tamaño inicial de partícula entre 0,7 a 1,3  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Dicho cálculo se realizó para 1g de mezcla y se muestra en el apéndice II.

La tabla 1 muestra un resumen de las cantidades que se necesitaron de la prealeación, representada por los compuestos intermetálicos, y las distintas proporciones de Ag que se utilizaron.

**Tabla 1.** Cantidad (en gramos) de los intermetálicos y Ag para 1g de muestra

	5% Ag	20% Ag	60% Ag
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	0,95287	0,80976	0,41500
Ag	0,04713	0,19024	0,58500
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub>	0,93460	0,75047	0,33389
Ag	0,06540	0,24953	0,66611
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub>	0,93588	0,75448	0,33869
Ag	0,06412	0,24552	0,66131
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	0,95278	0,80944	0,41451
Ag	0,04722	0,19056	0,58549
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	0,93451	0,75025	0,33362
Ag	0,06549	0,24975	0,66638
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	0,93572	0,75350	0,33806
Ag	0,06428	0,24605	0,66194
Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	0,95396	0,81351	0,42096
Ag	0,04604	0,18649	0,57904
Co <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	0,93676	0,75718	0,34198
Ag	0,06324	0,24282	0,65802
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	0,93666	0,75688	0,34162
Ag	0,06334	0,24312	0,65838

Una vez obtenidos todos estos valores, se lleva a cabo el mismo procedimiento que se empleó para la obtención de los compuestos intermetálicos, es decir, se mezcla en la túbula durante 1 h y se realiza vacío con inyección de nitrógeno; sólo que esta vez, se mezclan los intermetálicos con cada composición de Ag preparada, dando un total de 27 aleaciones distintas. Dichas mezclas se colocan en viales de acero (fig. 5) de menor dimensión que los antes usados, ya que la cantidad de muestra es mucho menor (1g). Posteriormente, son colocados en una base ajustable a los cabezales del molino de alta energía, y se somete al proceso de aleación mecánica por 10 h. Cabe destacar, que se utiliza la misma relación másica bolas-polvo de 8:1. De igual manera es importante mencionar, que la aleación resultante en esta etapa corresponde a un sistema pseudo-binario, ya que la Ag es añadida a una prealeación (sustancia previamente procesada) a través del proceso de aleación mecánica.



**Fig. 5** Viales de acero al cromo endurecido

Al procesar todas las aleaciones, se caracterizan por Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro marca Siemens modelo 5005 con una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (filtro de níquel) a 40kV y 30mA. Para el análisis de los difractogramas, se compara la información suministrada con la base de datos JCPDS-ICDD, y para la determinación del tamaño de grano se utilizó la ecuación de Scherrer <sup>[14]</sup>.



De igual manera se recurre a otra técnica de caracterización de muestras, como es la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Para ello se emplearon técnicas de ultramicrotomía para la preparación de las muestras. El equipo empleado fue un Philips CM10 a 80kV.

Esta caracterización microestructural, se realiza con el objetivo de estudiar las posibles transformaciones de fase que ocurren luego de la molienda y medir el tamaño de grano obtenido.

### **ETAPA II: Tratamiento térmico de Sinterización**

Se compactaron cada una de las muestras a estudio, es decir, los compuestos intermetálicos y las aleaciones con Ag. Para ello se optimizaron los parámetros de prensado, donde se realizaron hasta 6 ensayos preliminares diferentes, con el propósito de hallar las mejores condiciones del compacto en verde y tratando de mantener el tamaño nanométrico de grano, los parámetros óptimos de prensado fueron los siguientes:

Peso (polvo) = 0,3g

Diámetro de disco = 0,71cm

$P = 3500 \text{ kg/cm}^2$

$$P = \frac{C}{A} \Rightarrow C = P * A = 3500 \text{kg/cm}^2 * \pi \frac{(0,71 \text{cm})^2}{4} = 1,4 \text{T}$$

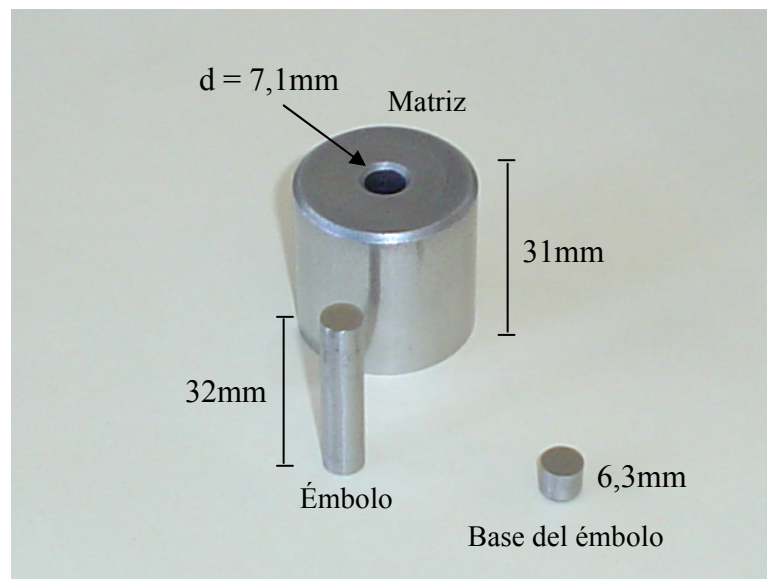
A: área transversal del compacto en verde

C: carga aplicada

Para tal efecto se empleó una prensa hidráulica marca Carver (fig. 6), además se diseñó y construyó una matriz (troquel) cilíndrica de acero endurecido al cromo-níquel y un émbolo de acero al cromo templable, el cual entraba en contacto con el polvo. Dicha matriz y émbolo se muestran en la figura 7 con sus respectivas dimensiones.



**Fig. 6** Prensa hidráulica

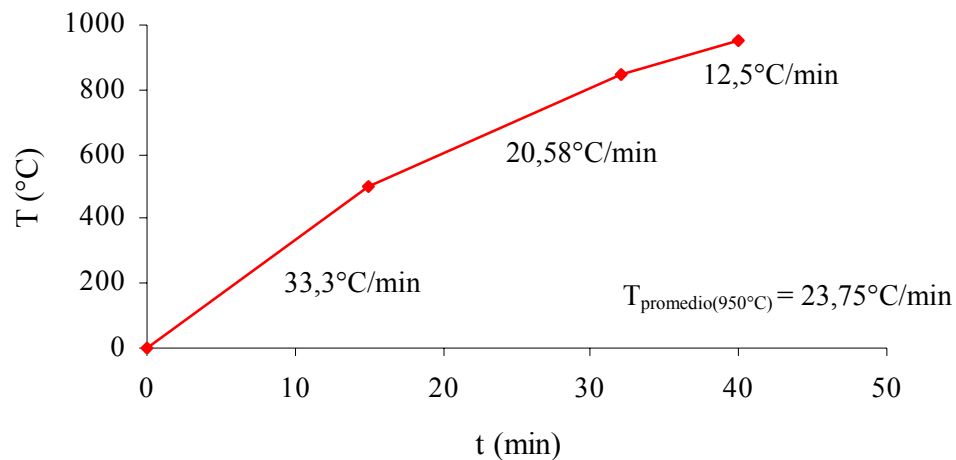


**Fig. 7** Matriz y émbolo

Es importante mencionar, que por cada muestra compactada se lubricaba el émbolo y las paredes internas de la matriz con una delgada película de aceite y polvo de grafito comercial (marca Fisher), para evitar la adherencia del compacto en el émbolo, y además de facilitar la expulsión del émbolo de la matriz.

Para la sinterización del compacto en verde de todas las aleaciones, se optimizaron las condiciones con el objetivo de mantener el tamaño nanométrico de grano y que el producto resultante no tenga presencia de óxidos, o en su defecto que estos estén en concentraciones insignificantes. Para esto se recurrió al siguiente procedimiento con las mejores condiciones de sinterización.

Se utilizó una caja de grafito, donde se introdujeron 4 compactos debido a las dimensiones de dicha caja. Seguidamente fueron recubiertos con una mezcla en polvo de grafito y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  (tamaño de partícula  $14\mu\text{m}$ ) con una relación en peso de 80:20, esto se hace con el fin de reducir la posible oxidación en el sistema. Luego la caja es colocada en un tubo de alúmina dentro de un horno tubular marca Lindberg con atmósfera controlada de argón; cabe destacar, que antes de encender el horno, para iniciar el tratamiento, se realiza una purga con argón por 10 min, para eliminar la atmósfera oxidante del ambiente. El horno es llevado a la temperatura seleccionada de  $950^\circ\text{C}$ , este no mantiene una tasa de calentamiento constante, sino que trabaja por etapas con diferentes velocidades de calentamiento. La figura 8 muestra la curva de calentamiento por etapas del horno utilizado.

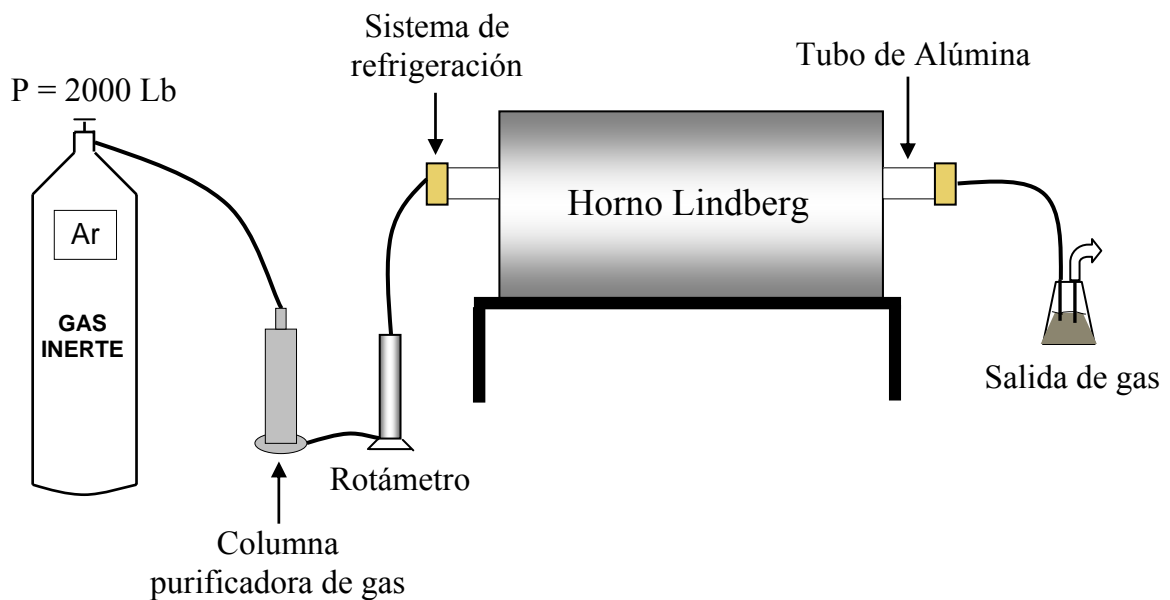


**Fig. 8** Curva de calentamiento del horno

El tiempo de tratamiento fue de 40 min aproximadamente, este comienza desde que se activa el horno hasta que llega a la temperatura deseada ( $950^{\circ}\text{C}$ ), en ese momento se retira de inmediato la caja de grafito conteniendo las muestras ya sinterizadas.

El modo de enfriamiento empleado es aire forzado, donde se hace pasar una corriente de aire sobre las muestras una vez concluido el tratamiento térmico y retiradas del horno.

En la figura 9, se muestra la manera cómo se llevó a cabo la sinterización con todos los elementos que intervinieron en el proceso.



**Fig. 9** Esquema ilustrativo del tratamiento térmico de sinterización

Es importante mencionar, que este mismo procedimiento se llevó a cabo hasta completar 36 aleaciones sinterizadas distintas: 9 muestras que corresponden a los compuestos intermetálicos y el resto a las muestras con 5, 20 y 60% de Ag.

Para caracterizar las muestras por DRX, fueron desbastadas con papel de carburo de silicio N° 320, 400 y 600, para alcanzar una superficie uniforme y eliminar la capa de polvo de grafito- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otras impurezas a nivel superficial. Se emplearon para tal fin portamuestras especiales en el difractor, debido a la geometría del compacto sinterizado.

Luego de concluido el análisis microestructural por DRX, se prepararon metalográficamente las muestras. Se realizó un embutido en frío mediante la mezcla de una resina epoxídica y un endurecedor, ambos marca Buehler, la relación en peso de dicha mezcla fue de 5:1. El propósito del embutido es manipular adecuadamente las muestras, identificar correctamente cada una de ellas, además de proteger y preservar los bordes y los defectos de las superficies.

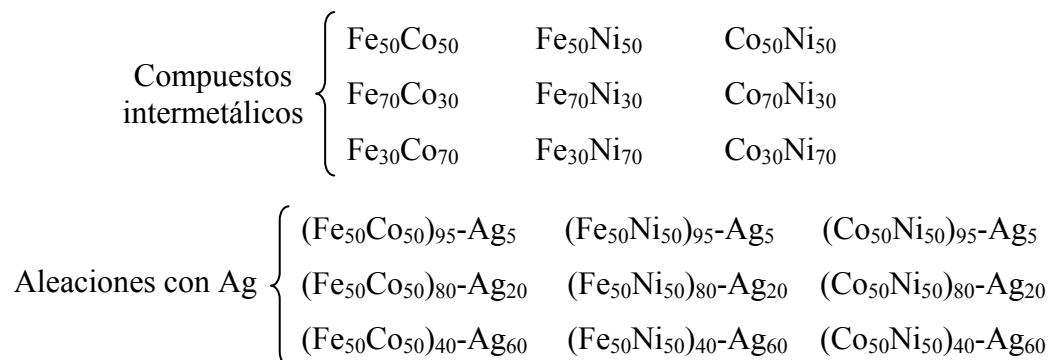
Se vuelven a desbastar las muestras con papel de carburo de silicio N° 240, 320, 400, 600 y 1500. Seguidamente, se pulieron mecánicamente utilizando paños metalográficos marca Buehler, con los siguientes abrasivos por orden de pulido:

1. Diamante de  $3\mu\text{m}$  en forma de spray (marca Buehler).
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $1\mu\text{m}$ .
3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,3 ó  $0,05\mu\text{m}$ , dependiendo de las condiciones de la superficie de la muestra.

Una vez pulidas las muestras, se prepararon para Microscopía Electrónica de Barrido, utilizando un puente de papel adhesivo de aluminio con la intención de darle conductividad a la muestra embutida en frío, ya que la resina es un material no conductor. Posteriormente, se recubrieron con una fina película de carbono en un evaporador, para luego ser caracterizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido, marca Phillips modelo XL30, con una unidad EDAX DX4 acoplada y en un Hitachi FESEM modelo S4500. Esta unidad acoplada al microscopio logra realizar microanálisis químicos elementales por Espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía.

### ETAPA III: Evaluación de propiedades

Se realizaron ensayos de microdureza Vickers a 18 muestras sinterizadas:



Para estas mediciones, se empleó un microdurómetro, marca Buehler, con un objetivo de medición para ampliación de 400x (diámetro del campo visual 0,45mm), con las siguientes condiciones de trabajo:

Tiempo de penetración = 15 seg.

Carga = 300g

Mediciones por muestra (huellas) = 10

Se tomaron 10 mediciones por muestra, determinándose el valor medio de las diagonales medidas, y como resultado final el promedio de todas las mediciones, con el fin de obtener un valor representativo de dureza. La distancia entre una huella y otra corresponde, según la norma ASTM designación: E 384-84 <sup>[21]</sup>, aproximadamente a tres veces la longitud de la diagonal de la huella marcada por el indentador de diamante Vickers. Cabe destacar, que los valores obtenidos de la microdureza Vickers (HV), fueron deducidos directamente de las tablas adjuntas a la norma antes mencionada.

La evaluación de ésta propiedad se realizó con el objetivo de establecer relaciones importantes con la microestructura de las aleaciones a estudio.

**CAPÍTULO IV:**  
**RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### 1. PROCESO DE FORMACIÓN DE ALEACIÓN CON EL TIEMPO DE MOLIENDA

##### **Sistema Fe-Co:**

El sistema Fe-Co forma una solución sólida, en un amplio intervalo de concentraciones. La temperatura de transformación magnética coincide con la temperatura de transformación de fase bcc-fcc, entre 25 y 69% de Co. El FeCo sufre una transformación orden-desorden, aproximadamente a 730°C formando una estructura ordenada hasta temperatura ambiente.

Existen pocos estudios del sistema Fe-Co en general, y aún son más escasos en lo que se refiere a aleaciones obtenidas mediante el proceso de aleación mecánica.

Las figuras 1-3 muestran los patrones de difracción de rayos X para tiempos de molienda de 1, 3, 5, 10 y 25 h, para las diferentes composiciones del sistema Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> y Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>, respectivamente.

En estos difractogramas se observa la evolución en la formación de aleación con el tiempo de molienda. Se aprecia que al aumentar el tiempo de molienda se va logrando la formación de la aleación, producto de las constantes fuerzas compresivas producidas por el impacto de alta energía de las bolas.

Después de 1 h de molienda, para las tres composiciones estudiadas, se observa la presencia del pico del Co (hcp). Sin embargo, ya a las 3 h de molienda, en las composiciones Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> y Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>, este pico ha desaparecido y se observa la formación de la solución sólida  $\alpha$ -Fe(Co). Mientras que para la composición 30-70, no es sino hasta las 5 h que se observa la desaparición de este pico y solo se obtiene el difractograma de la



solución sólida. Con el tiempo de molienda los picos se ensanchan y disminuyen en intensidad indicando la disminución en el tamaño de grano con el tiempo de molienda.

Los picos que describen la formación de la solución sólida, de acuerdo al tiempo de molienda, corresponden a los tres picos principales del Fe (bcc), según tarjeta 06-0696 (apéndice III). Esto quiere decir, que el Co difunde en el Fe tomando la estructura cristalina de éste.

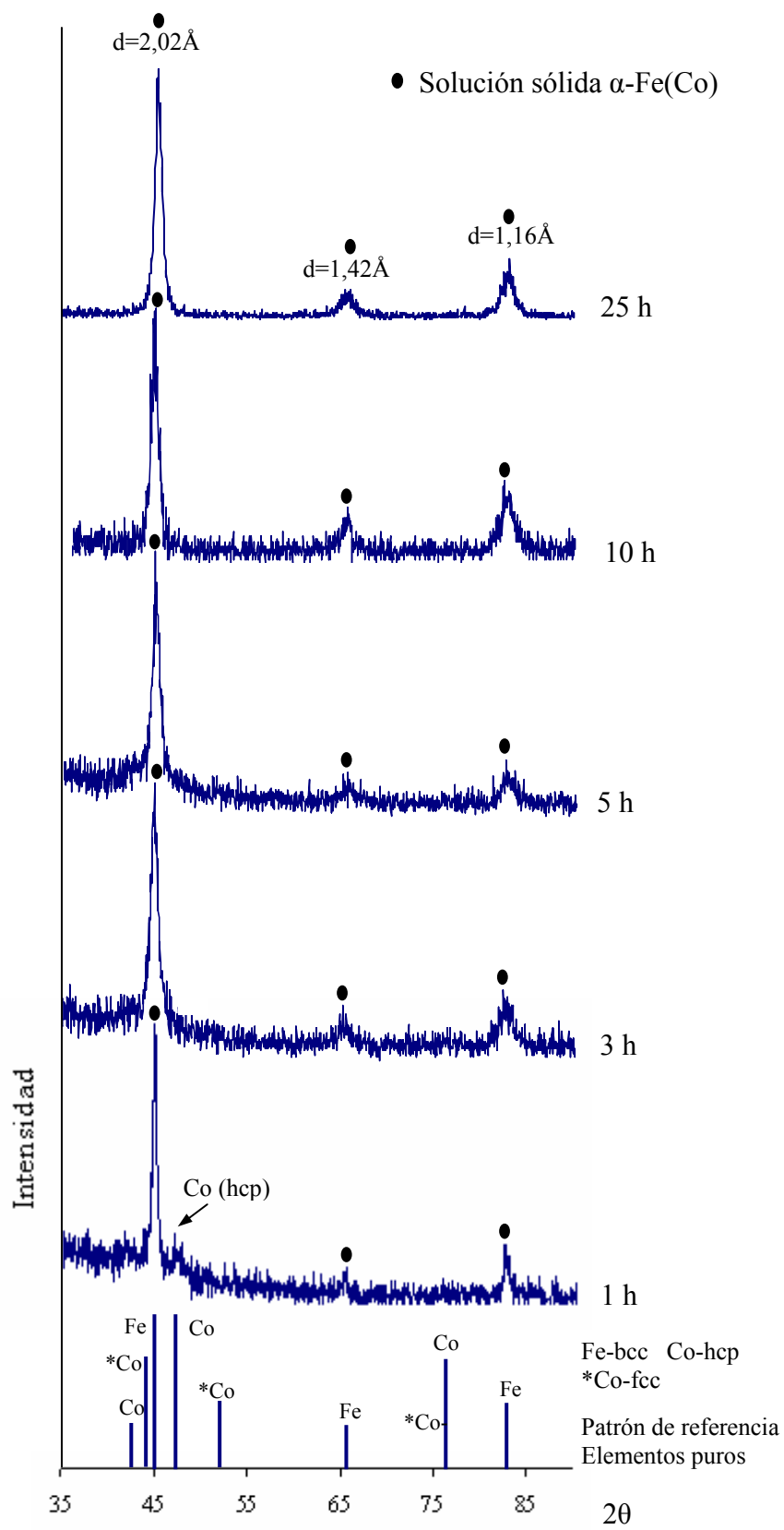
A través de los difractogramas, la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer, se puede determinar el tamaño de grano promedio de una aleación. La utilización de ésta ecuación es apropiada, debido a que los granos de estos materiales metálicos, procesados por aleación mecánica, adquieren una geometría esférica con tamaño de grano submicrométrico, y esto es uno de los requisitos para la aplicación de esta ecuación.

En la tabla 1, se muestra el tamaño promedio de grano de los polvos con el tiempo de molienda. Para ello se tomó el ancho a media altura de la reflexión (110) del Fe.

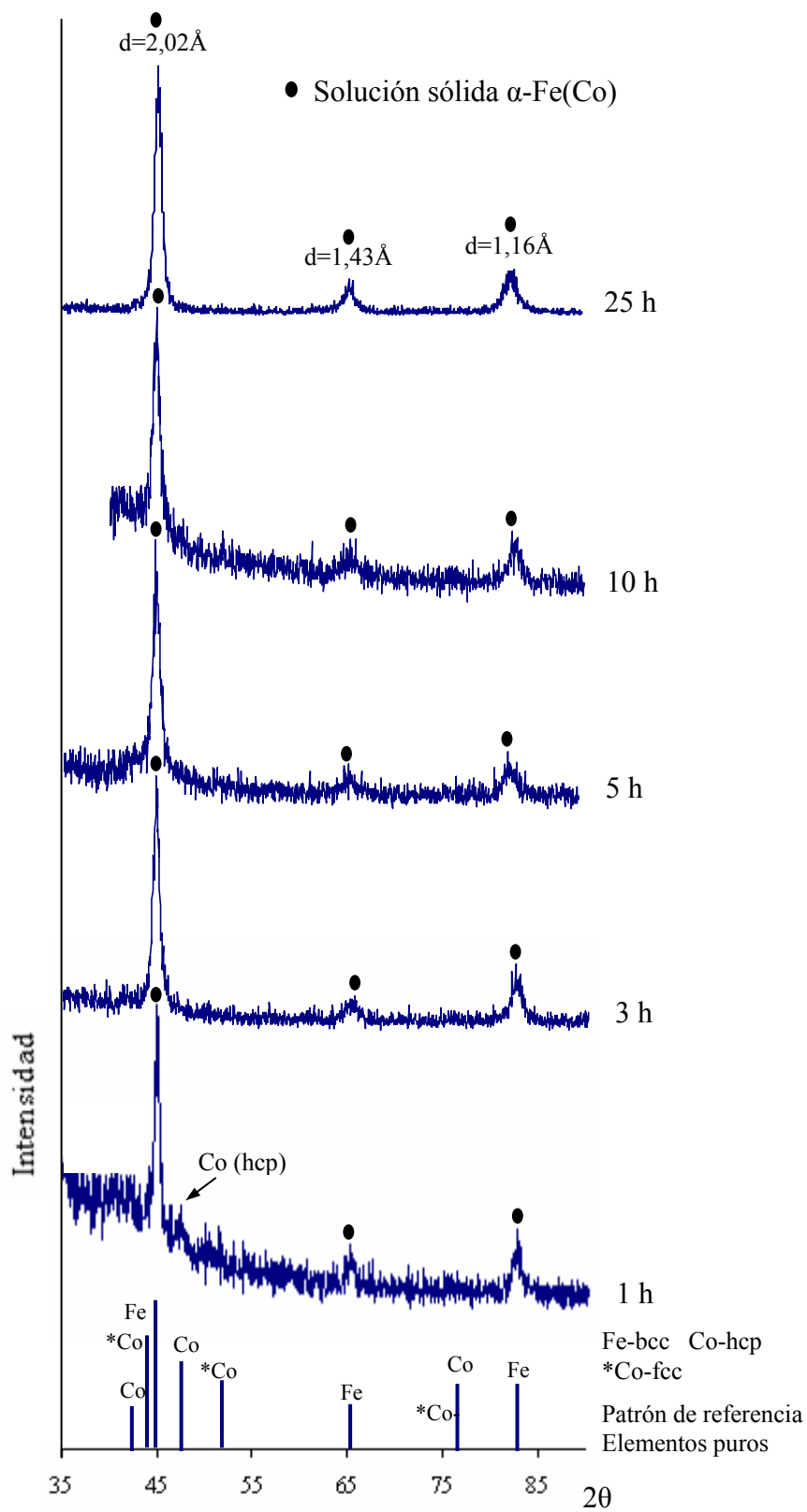
En el apéndice IV, se da un ejemplo de cómo determinar el tamaño de grano usando la ley Bragg y la ecuación de Scherrer, además se muestra una tabla con todos los cálculos para las diferentes composiciones de los tres sistemas estudiados.

La figura 4, muestra la curva de variación del tamaño de grano en función del tiempo de molienda para las aleaciones correspondientes a las tres composiciones del sistema Fe-Co. En ella se puede observar una tendencia casi idéntica para todas las composiciones. Después de 5 h ya se obtiene un tamaño de grano alrededor de 20 nm y luego se observa que el tamaño de grano se mantiene constante con el tiempo de molienda.

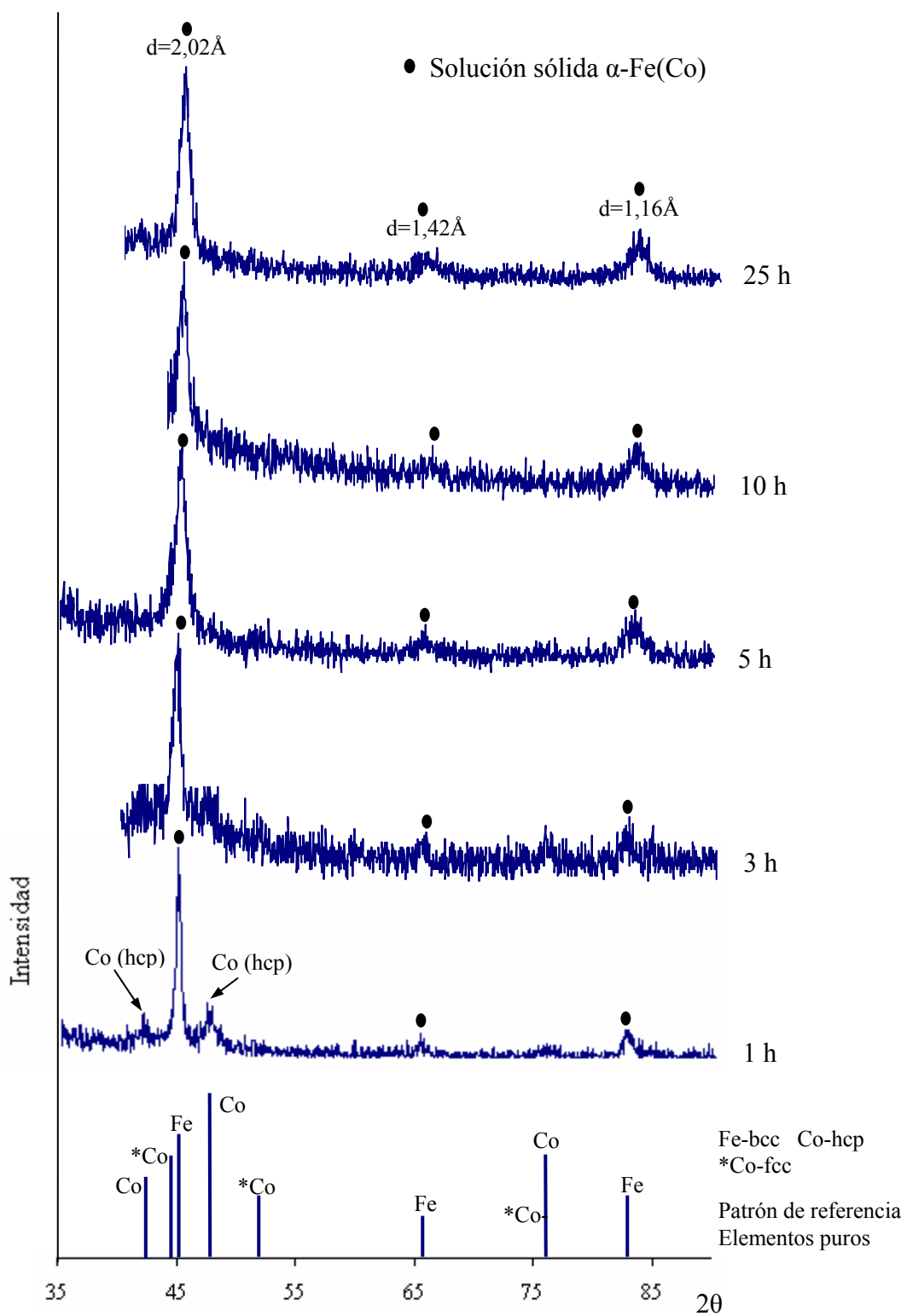
En las figuras 5-6, se presentan fotomicrografías por MET de imágenes de campo claro correspondientes a muestras  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  para 10 y 25 h de molienda, respectivamente. Para 10 h se observan granos de 20 nm aproximadamente, mientras que para 25 h varían de 10 a 20 nm, estos valores son consistentes con los obtenidos por DRX.



**Fig. 1** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  ( $d$  = distancia interplanar)



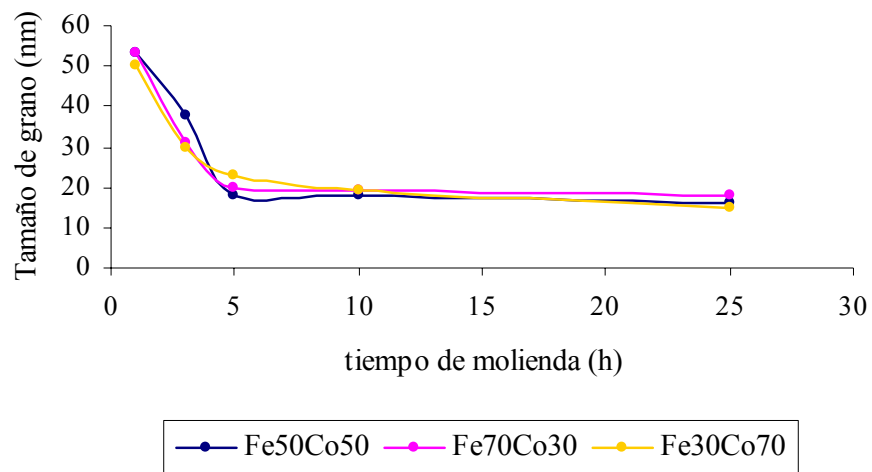
**Fig. 2** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$

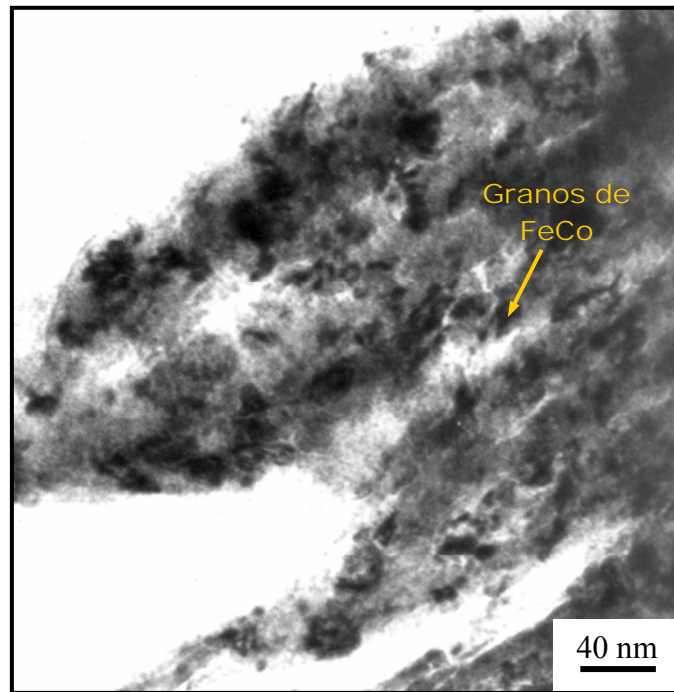


**Fig. 3** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$

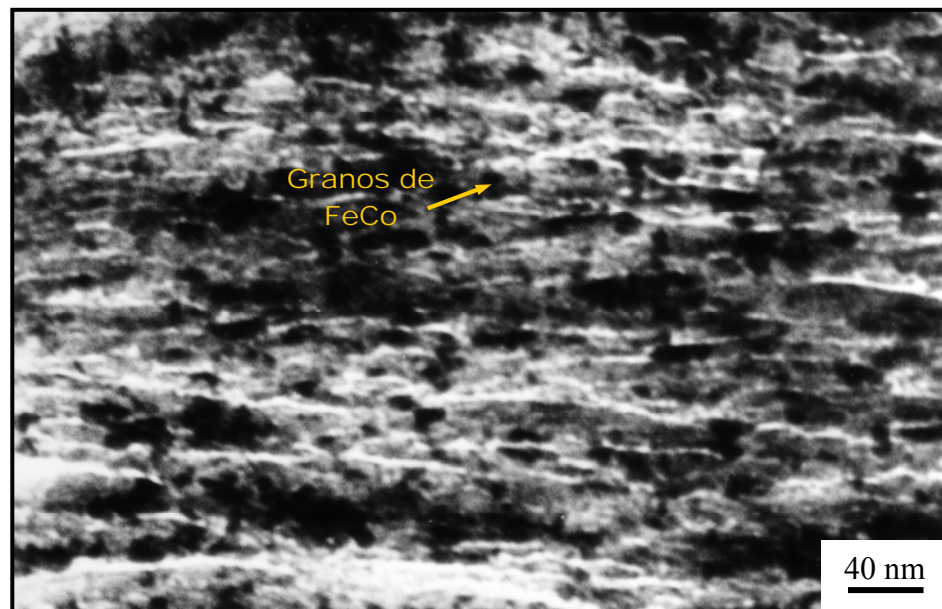
**Tabla 1.** Tamaño promedio de grano por DRX para muestras del sistema Fe-Co

Aleación	Tiempo de molienda (h)	Tamaño de grano (nm)
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	1	53
	3	38
	5	18
	10	18
	25	16
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub>	1	53
	3	31
	5	20
	10	19
	25	18
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub>	1	50
	3	30
	5	23
	10	19
	25	15

**Fig. 4** Variación del tamaño de grano con el tiempo de molienda para muestras del sistema Fe-Co



**Fig. 5** Fotomicrografía por MET de imagen de campo claro de una muestra de aleación Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> a 10 h de molienda



**Fig. 6** Fotomicrografía por MET de imagen de campo claro de una muestra de aleación Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> a 25 h de molienda

### **Sistema Fe-Ni:**

El sistema Fe-Ni, según el diagrama de fases (fig. 5, capítulo II), presenta hasta tres transformaciones orden-desorden. La primera a 516°C con aproximadamente 73% at de níquel, manteniéndose la estructura ordenada hasta temperatura ambiente, las otras dos transformaciones ocurren por debajo de 345°C y alrededor de 25 y 50% at de níquel, respectivamente, y conservan la fase ordenada hasta temperatura ambiente. Fuera del intervalo de composiciones y temperaturas de transición de transformación, persiste una solución sólida de estructura desordenada ( $\gamma$ Fe,Ni).

Las figuras 7-9 muestran los patrones de difracción de rayos X para tiempos de molienda de 1, 3, 5, 10 y 25 h, para las diferentes composiciones Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> y Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub>, respectivamente.

Después de 1 h de molienda, para las tres composiciones estudiadas, se observa la presencia de los picos del Ni (fcc) y picos de Fe (bcc). A las 3 h de molienda los picos de Ni y Fe se ensanchan fuertemente y disminuyen en intensidad como resultado de un menor tamaño de grano. A las 5 h de molienda para las composiciones Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> y Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> el pico del Fe desaparece completamente formándose la solución sólida fcc Ni(Fe), es decir, el Fe difunde en la red cristalina del Ni y se forma la solución sólida. Para estas dos composiciones a partir de este tiempo de molienda en adelante solo se observa una ligera disminución de tamaño de grano.

Mientras, que para la composición Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>, a 3, 5 y 10 h de molienda se observa una disminución continua de intensidad y ensanchamiento de los picos, y no es sino hasta las 25 h de molienda que el pico del Fe desaparece formándose la solución sólida Ni(Fe) y el compuesto intermetálico FeNi, coexistiendo la mezcla de fases.

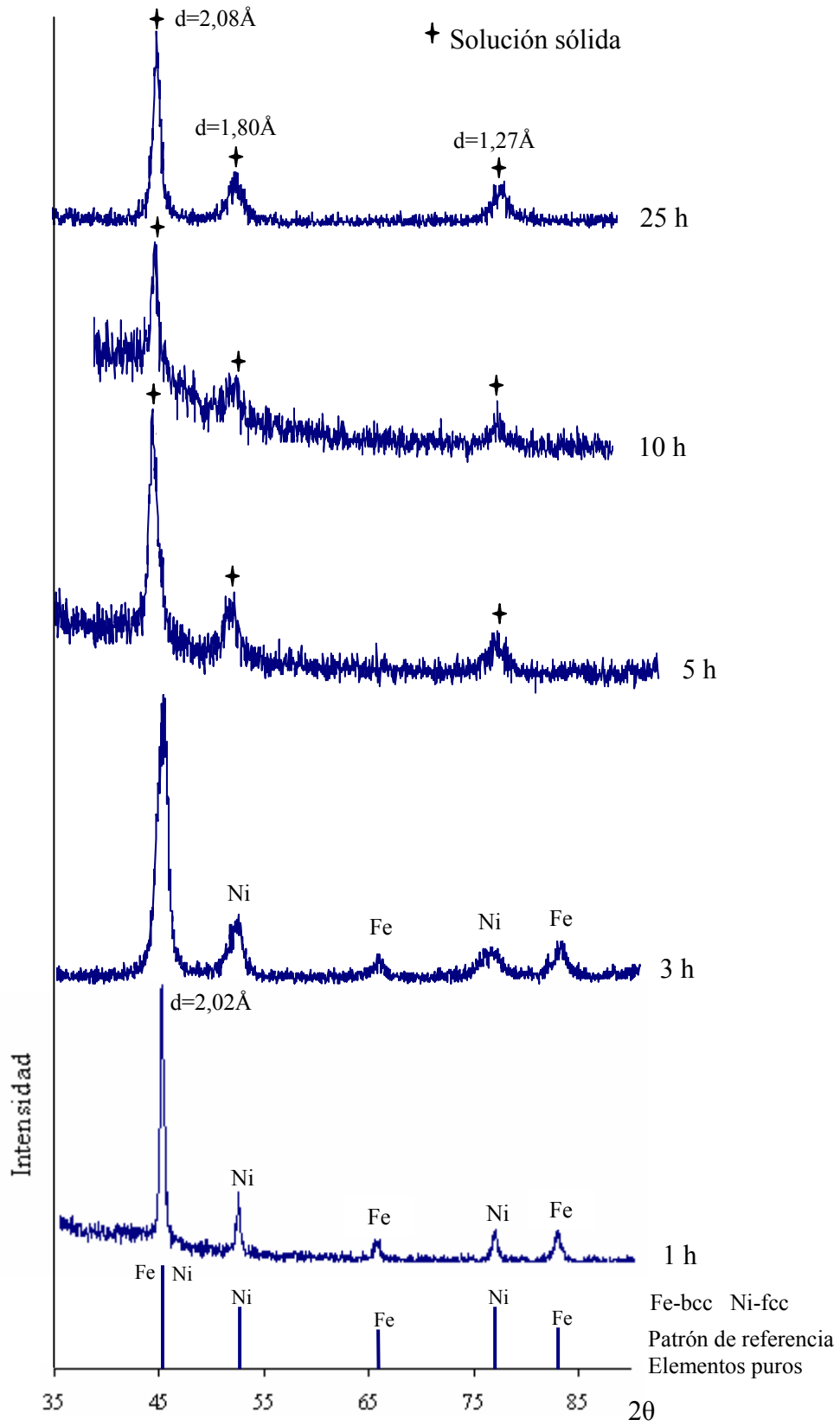
Con el tiempo de molienda los picos se ensanchan y disminuyen en intensidad indicando un menor tamaño de grano. En la tabla 2, se muestra el tamaño promedio de

grano de los polvos con el tiempo de molienda. Para ello se tomó el ancho a media altura del pico de mayor intensidad.

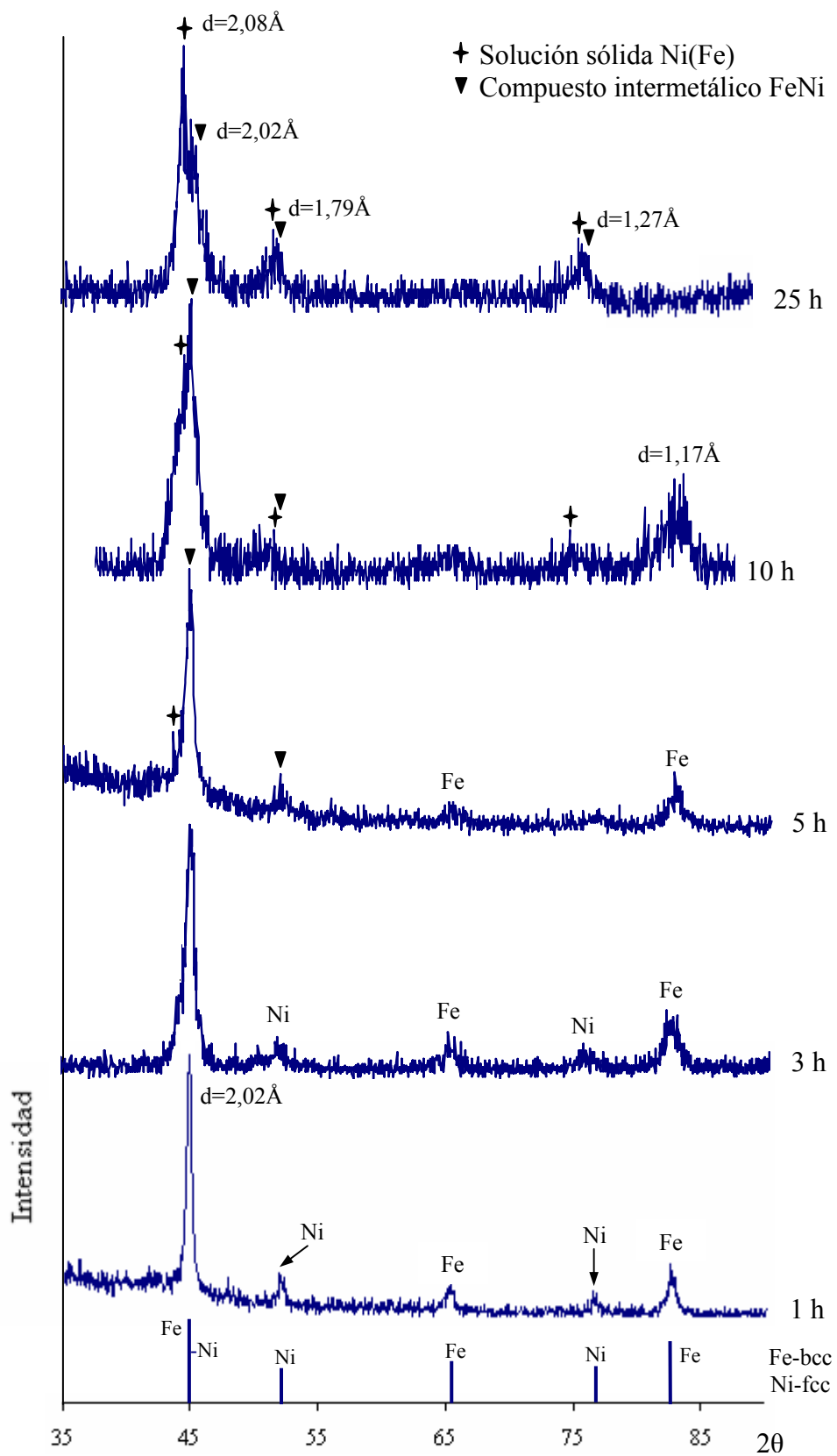
La figura 10, muestra la curva de variación del tamaño de grano en función del tiempo de molienda para las aleaciones correspondientes a las tres composiciones del sistema Fe-Ni. En ella se puede observar una tendencia muy similar para el  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  y  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$ , obteniendo un tamaño de grano de 26 nm después de 10 h de molienda. Mientras que el  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ , cuyo tamaño de grano es inferior a las otras composiciones al transcurrir el tiempo de molienda, logró alcanzar un tamaño de grano de 9 nm a 25 h.

En la figura 11, se presenta una fotomicrografía por MET de imagen de campo claro de una muestra de aleación  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  con un tiempo de molienda de 25 h. En ella se puede observar granos que forman parte del aglomerado sobre la matriz, estos granos tienen tamaños que oscilan de 10 a 30 nm, el cual es consistente con lo reportado por DRX usando la ecuación de Scherrer. Además, se observan defectos debido al método empleado para la preparación de la muestra (ultramicrotomía) y al mismo proceso de molienda mecánica.

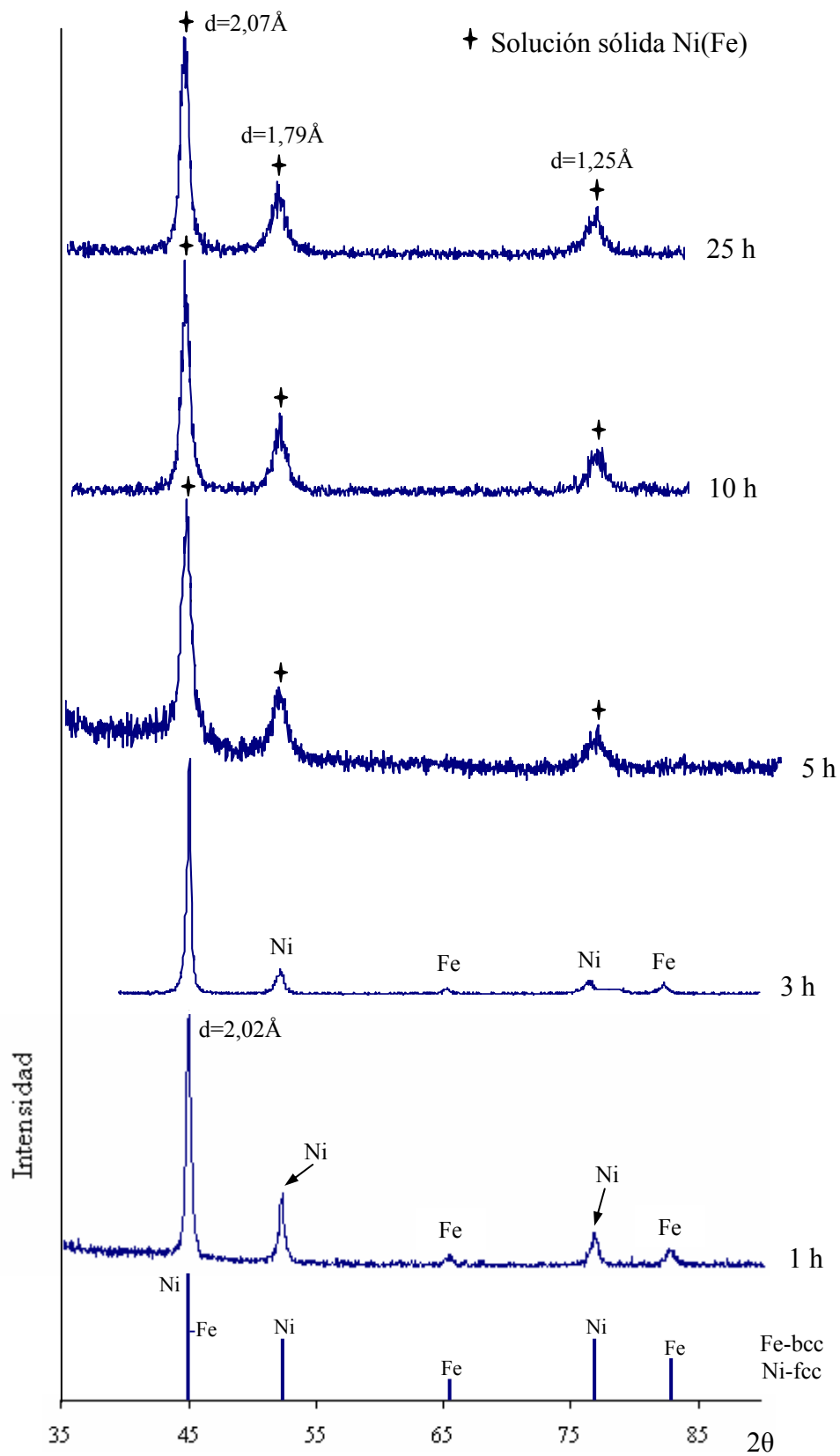




**Fig. 7** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$



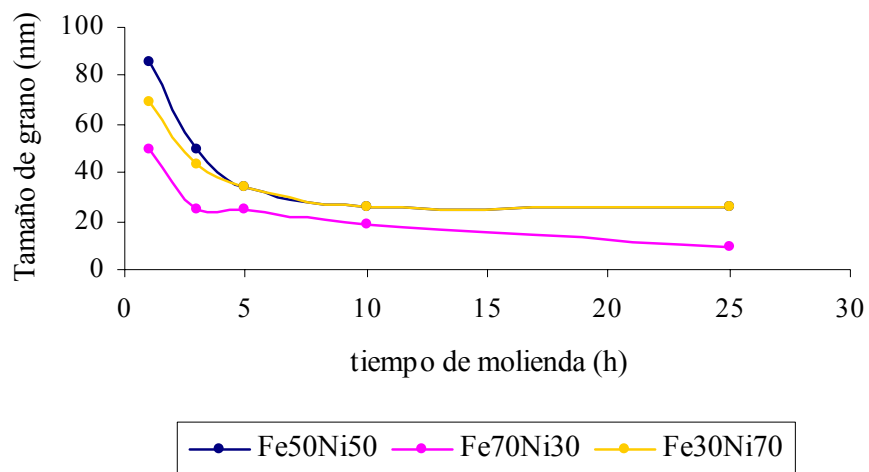
**Fig. 8** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$

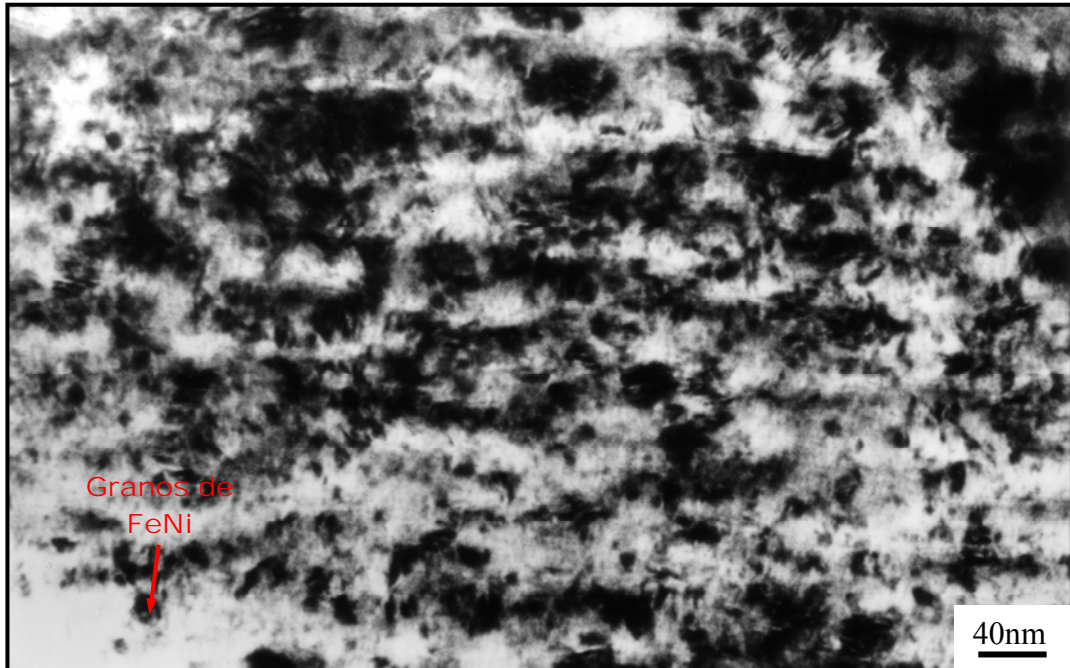


**Fig. 9** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$

**Tabla 2.** Tamaño promedio de grano por DRX para muestras del sistema Fe-Ni

Aleación	Tiempo de molienda (h)	Tamaño de grano (nm)
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	1	86
	3	49
	5	34
	10	26
	25	26
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	1	49
	3	25
	5	25
	10	19
	25	9
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	1	69
	3	43
	5	34
	10	26
	25	26

**Fig. 10** Variación del tamaño de grano con el tiempo de molienda para muestras del sistema Fe-Ni



**Fig. 11** Fotomicrografía por MET de imagen de campo claro de una muestra de aleación  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  a 25 h de molienda

### **Sistema Co-Ni:**

Para este sistema, existe una solución sólida ( $\alpha\text{Co,Ni}$ ) en gran parte del intervalo de composiciones, y un cambio alotrópico para el Co hasta 35% de Ni, tal y como se observa en el diagrama de fases. Las figuras 12-14, muestran los patrones de difracción de rayos X para tiempos de molienda de 1, 3, 5, 10 y 25 h, para las tres composiciones.

Después de 1 h de molienda, para todas las composiciones estudiadas, se observa la presencia de picos del Co-hcp. Sin embargo, ya a las 3 h de molienda estos picos han desaparecido y se observa la formación de la solución sólida ( $\alpha\text{Co,Ni}$ ). Los picos que describen la formación de ésta solución sólida, de acuerdo al tiempo de molienda, corresponden a los tres picos principales del Ni (fcc). En particular, para la aleación  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$  a 3 h, se aprecia la formación con el tiempo de molienda de una segunda solución sólida  $\alpha\text{Co(Ni)}$ , obteniéndose una mezcla de fases, y ya para 10 h de molienda la primera solución sólida ( $\alpha\text{Co,Ni}$ ) ha desaparecido. Los picos que representan la solución sólida  $\alpha\text{Co(Ni)}$  corresponden a los tres picos principales del Co-fcc.

Las tres composiciones tienen un comportamiento similar en cuanto a las transformaciones de fase observadas, excepto el  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$  en el cual se observan los picos de la solución sólida  $\alpha\text{Co(Ni)}$ . Es importante notar el desplazamiento del pico (111) del Ni hacia ángulos menores hasta convertirse en la solución sólida  $\alpha\text{Co(Ni)}$ .

En la tabla 3, se muestra el tamaño promedio de grano de los polvos con el tiempo de molienda. Para ello se tomó el ancho a media altura de la reflexión (111) del Ni, y para el caso del  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ , a 10 y 25 h de molienda, se tomó la reflexión (111) del Co fcc.

La figura 15, muestra la curva de variación del tamaño de grano en función del tiempo de molienda para las aleaciones correspondientes a las tres composiciones del sistema Co-Ni. En ésta curva se puede observar un comportamiento muy similar para todas las composiciones, destacando un tamaño de grano menor para el  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$  con el tiempo de molienda, logrando alcanzar después de 25 h un tamaño de grano de 17 nm.

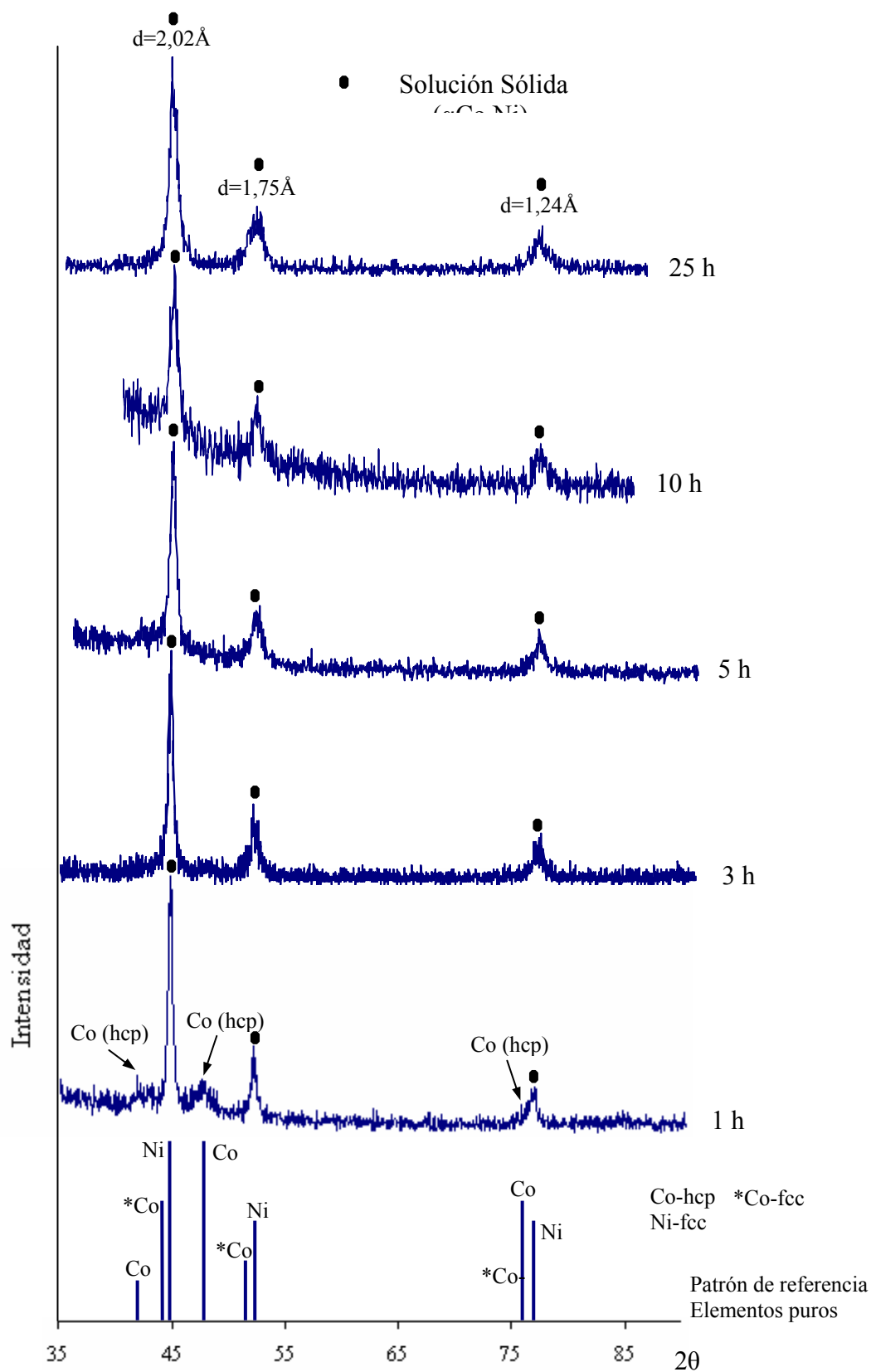
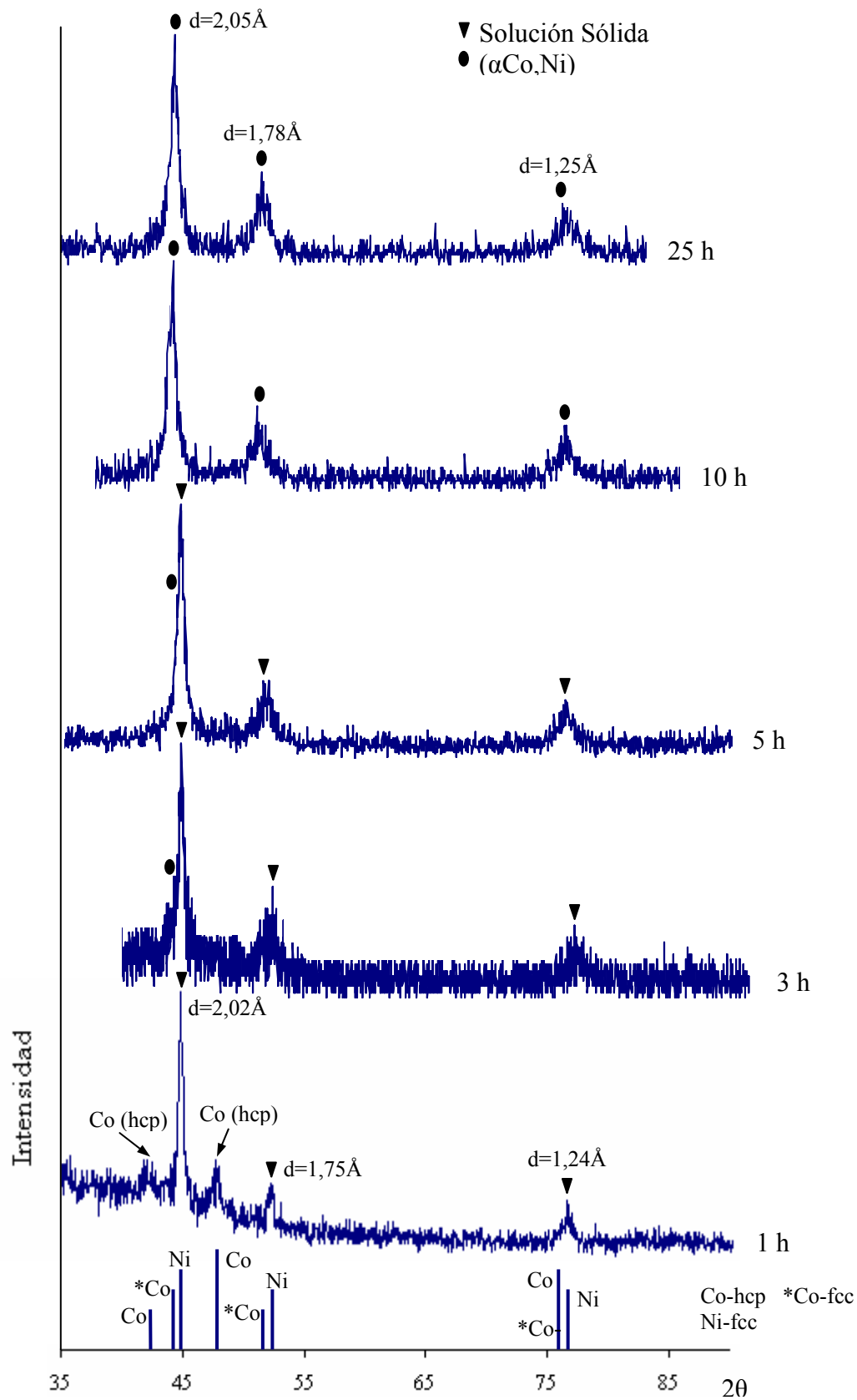
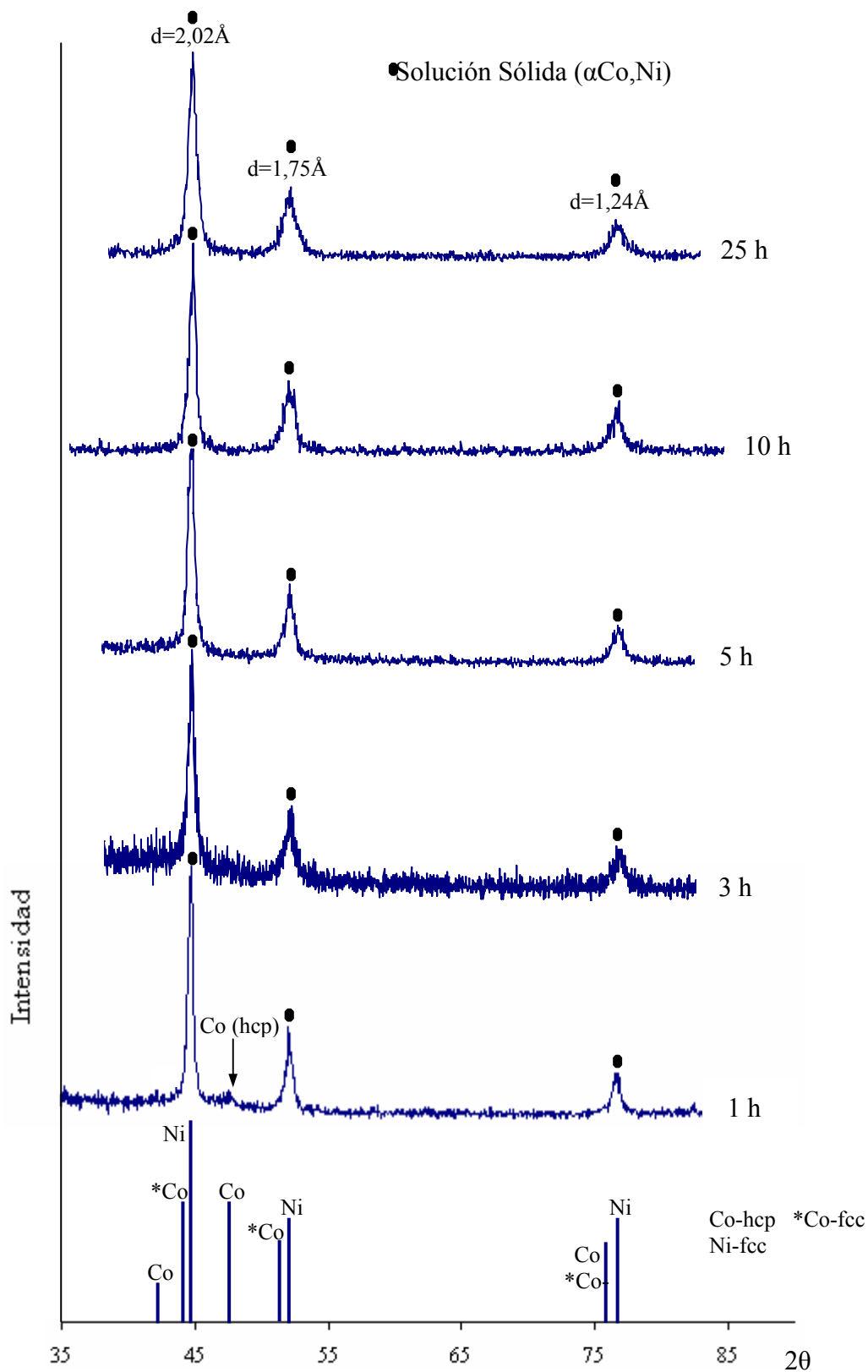


Fig. 12 Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$



**Fig. 13** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$

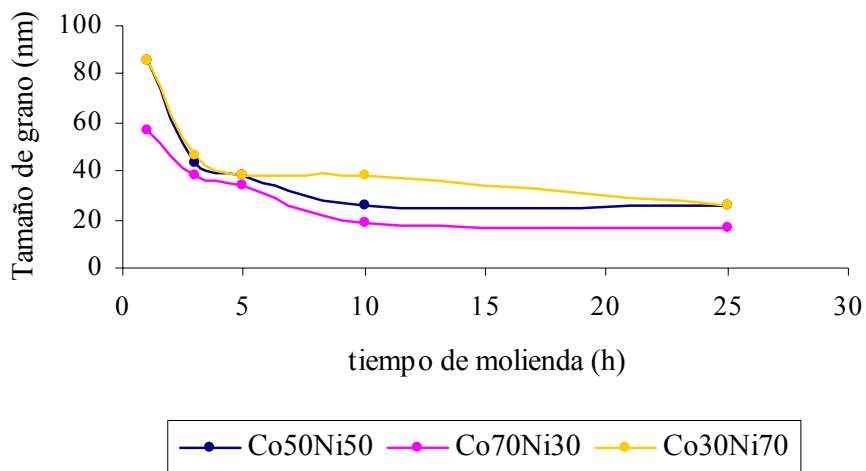




**Fig. 14** Difractogramas por DRX de muestras  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$

**Tabla 3.** Tamaño promedio de grano por DRX para muestras del sistema Co-Ni

Aleación	Tiempo de molienda (h)	Tamaño de grano (nm)
Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	1	86
	3	43
	5	38
	10	26
	25	26
Co <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	1	57
	3	38
	5	34
	10	19
	25	17
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	1	86
	3	46
	5	38
	10	38
	25	26

**Fig. 15** Variación del tamaño de grano con el tiempo de molienda para muestras del sistema Co-Ni

Para todas las aleaciones de los tres sistemas estudiados por DRX, en general se puede decir, que con el tiempo de molienda se observa la formación de la solución sólida o el compuesto intermetálico, y además a 25 h de molienda se asegura la obtención del tamaño de grano nanométrico. Para el sistema Fe-Co, se observa la formación de la solución sólida  $\alpha$ -Fe(Co) con el tiempo de molienda.

Para la composición 70:30 del sistema Fe-Ni, al transcurrir el proceso de aleación mecánica, se obtiene la formación de dos fases, la solución sólida Ni(Fe) y el compuesto intermetálico FeNi, lo cual persiste hasta 25 h, más no así para las otras dos composiciones donde ya se forma la solución sólida Ni(Fe) a 5 h de molienda.

Es importante mencionar, que la aleación Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> tiene un comportamiento diferente a las otras composiciones, ya que se presentó adherencia de material en las paredes del vial y en las bolas de acero en las distintas etapas de molienda, tal vez atribuido al carácter magnético.

Para el sistema Co-Ni, se observa la formación de la solución sólida ( $\alpha$ Co,Ni), para todas las composiciones. Sin embargo, para la aleación Co<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> a 3 h de molienda, se aprecia la formación de una segunda solución sólida  $\alpha$ Co(Ni), la cual se obtiene con el tiempo de molienda.

Con el tiempo de molienda los picos se ensanchan y disminuyen en intensidad indicando la disminución progresiva en el tamaño de grano. Entonces se puede decir, que el proceso de aleación mecánica es una vía interesante para la obtención de polvos metálicos aleados con tamaño de grano nanométrico. En consecuencia, se tomó 25 h como el tiempo óptimo de molienda, de acuerdo a resultados obtenidos por DRX en cuanto al proceso de formación de aleación y al tamaño de grano.

## 2. TRATAMIENTO TÉRMICO DE SINTERIZACIÓN

Se optimizaron los parámetros de prensado y las condiciones de sinterización, con el objetivo de mantener el tamaño nanométrico de grano y que el producto resultante no tenga presencia de óxidos, o en su defecto que estos estén en pequeñas concentraciones. Para ello se realizaron 6 ensayos preliminares diferentes, para así poder determinar las mejores condiciones del compacto en verde y sinterizado. A continuación, se describen estos ensayos con sus respectivos parámetros y condiciones. El material que se usó como prueba corresponde a la composición  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  molido a 25 h.

### **Ensayo I:**

Parámetros de prensado:       $\text{Peso}_{(\text{polvo})} = 0,4\text{g}$   
    $\text{diámetro}_{(\text{compacto})} = 0,71\text{cm}$   
    $\text{Carga} = 3\text{T}$   
    $P = 7000 \text{ kg/cm}^2$

Para la sinterización, se utilizó una mezcla de 80% en peso de polvo de grafito y 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $12\mu\text{m}$ ), la muestra fue introducida en una caja de acero de base cuadrada, el cual fue rellena por dicha mezcla, y posteriormente sellada con su respectiva tapa y una capa de arcilla en los bordes, para evitar la entrada de atmósferas oxidantes que contaminen la muestra. Luego la caja se colocó dentro de un horno de pozo (vertical), marca Lindberg, cuando su temperatura alcanzó  $700^\circ\text{C}$  y se introdujo la muestra una vez que se alcanzaran los  $950^\circ\text{C}$  (temperatura final de ensayo) donde mantuvo durante un tiempo de 15 min. Cabe destacar, que la arcilla empleada para sellar la caja se tamizó previamente, adquiriendo una granulometría de N° de malla 20 ( $0,84\text{mm}$ ).

Este ensayo resultó con presencia de compuestos de óxidos, como se puede observar en el difractograma de la figura 16 (ensayo I).

### **Ensayo II:**

Parámetros de prensado:       $\text{Peso}_{(\text{polvo})} = 0,4\text{g}$   
    $\text{diámetro}_{(\text{compacto})} = 0,71\text{cm}$



Para este caso, se utilizó únicamente  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  ( $14\mu\text{m}$ ), con el propósito de evitar que se contaminara la muestra con la presencia de agentes oxidantes. De igual manera, se colocó la caja directamente al horno cuando éste registraba  $950^\circ\text{C}$ , y luego se mantuvo por 1h.

Este ensayo resultó en presencia de una gran cantidad de compuestos de óxidos, inclusive con una mayor concentración que los obtenidos en ensayos anteriores, como se puede observar en el difractograma de la figura 16 (ensayo IV).

### **Ensayo V:**

Parámetros de prensado:       $\text{Peso}_{(\text{polvo})} = 0,3\text{g}$   
     $\text{diámetro}_{(\text{compacto})} = 0,71\text{cm}$   
     $\text{Carga} = 1,5\text{T}$   
     $\text{P} = 3700 \text{ kg/cm}^2$

La sinterización se llevó a cabo en un horno tubular (marca Lindberg) al vacío, utilizando una bomba de 1/3 hp. Para ello se empleó una caja de grafito, el cual se relleno con la mezcla de 80% en peso de polvo de grafito y 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ . Inicialmente se introduce la caja, con la muestra de prueba, en el horno y se da inicio al tratamiento térmico hasta los  $950^\circ\text{C}$ . El tiempo de tratamiento total a esa condición se extendió hasta completar 1h.

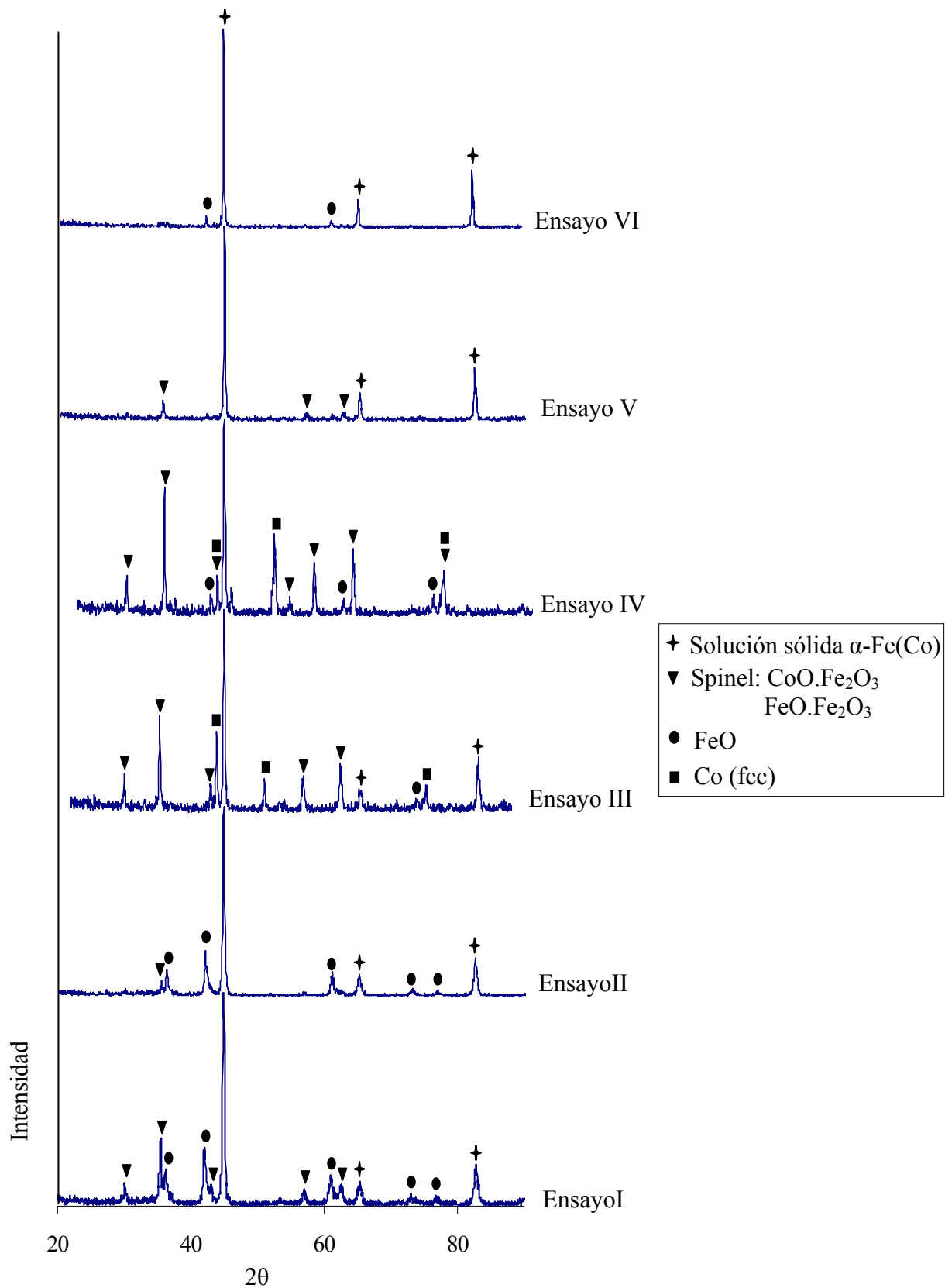
Se observan, según el difractograma de la figura 16, tres picos principales que representan la solución sólida  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$  y picos de menor intensidad que reflejan una pequeña presencia de óxidos, el cual corresponden aproximadamente a un 9% de la muestra.

### **Ensayo VI:**

Parámetros de prensado:       $\text{Peso}_{(\text{polvo})} = 0,3\text{g}$   
     $\text{diámetro}_{(\text{compacto})} = 0,71\text{cm}$   
     $\text{Carga} = 1,4\text{T}$   
     $\text{P} = 3500 \text{ kg/cm}^2$

Esta vez, la sinterización se llevó a cabo en el mismo horno pero a atmósfera controlada de Argón. Utilizando las mismas condiciones que el ensayo anterior, con la diferencia que el tiempo de tratamiento hasta completar los 950°C fue de 40min, donde inmediatamente es retirada la caja del horno tubular.

Se puede observar en el ensayo VI, a través del difractograma (fig. 16), la presencia de la solución sólida  $\alpha$ -Fe(Co) y una pequeña concentración de compuestos no deseados, los cuales sólo ocupan el 5% de la muestra. Esto quiere decir, que la sinterización a atmósfera controlada de argón provee un camino satisfactorio para la obtención de aleaciones de este tipo. Sin embargo, no se logra mantener el tamaño de grano obtenido en las etapas de molienda, desarrollándose en tal sentido un crecimiento de grano durante la sinterización. Además, el compacto en verde y el sinterizado presentaban mejores condiciones superficiales y de consolidación. Por lo tanto, este ensayo determinó las mejores condiciones de sinterización, por lo cual el esquema se aplicó a todas las muestras sinterizadas. El resto de los ensayos realizados se observó la aparición de óxidos y separación de elementos de aleación.



**Fig. 16** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas de ensayos preliminares



## 2.1. Caracterización por DRX y MEB de muestras sinterizadas

A continuación, se presenta la interpretación de los resultados microestructurales obtenidos por DRX y MEB de muestras sinterizadas para todas las composiciones de cada sistema estudiado.

### **Sistema Fe-Co:**

Las figuras 17-21, muestran características microestructurales por DRX y MEB de aleaciones sinterizadas a 950°C con y sin Ag.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  y  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ , respectivamente, con las diferentes concentraciones de Ag, son mostrados en las figuras 17-19.

Para la aleación  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  sin Ag, ya se observa la presencia del spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , en proporciones menor del 17%. A medida que se agrega Ag al sistema, se observa en el difractograma la presencia de los picos de Ag y picos de la solución sólida  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ , lo que indica que no se formó aleación entre ellos, sino que el sistema se mantenía inmiscible.

Con 5% de Ag las reflexiones correspondientes al spinel son de mayor intensidad, indicando mayor concentración de esta fase. Al agregar 20 y 60% de Ag, los difractogramas son muy similares, excepto que el pico de la Ag es mayor para 60%. Sin embargo, es de hacer notar que para estas composiciones se observan, en muy baja proporción, la presencia de compuestos de óxidos. Esto permite inferir sobre el efecto protector a la oxidación de la Ag, la cual protege las partículas de FeCo impidiendo la oxidación.

Para la muestra de aleación  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  sin Ag (fig. 18), los picos del spinel son muy pequeños comparado con la composición  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  (aproximadamente 4% de la muestra). Sin embargo, al agregar 5% de Ag, estos picos desaparecen y se observan los picos

correspondientes al compuesto FeO (wustita), a una proporción del 9% aproximadamente. La presencia de este compuesto indica que la sinterización se realizó en atmósfera reductora (mezcla de polvo de grafito y alúmina), y probablemente la Ag también ejerce un efecto protector.

El difractograma de la muestra  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  sin Ag (fig. 19), indica la formación de  $\alpha\text{-Co}$  y  $\alpha\text{-Fe}$ , aunque la mezcla de fases principalmente se observa la presencia del  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ . Esto es esperado debido a que según el diagrama de fases, para esta composición, se obtiene la mezcla de estas dos soluciones sólidas.

A medida que se le agrega Ag al sistema, con 5% se observa la formación del spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Sin embargo, a medida que se aumenta la concentración de Ag la formación del óxido disminuye, revelando el efecto protector de la Ag.

Por otro lado, el pico principal (110) de la solución sólida  $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$  para todo el sistema, no cambia su posición con la adición de la Ag, indicando que el sistema se mantiene inmiscible.

En cuanto a la Microscopía Electrónica de Barrido, se puede decir, que es una técnica de caracterización muy importante, principalmente para este tipo de aleaciones, donde se busca analizar las fases presentes y los microconstituyentes con su composición atómica o en peso, mediante microanálisis químico elemental por Espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS), además de corroborar la información dada por DRX.

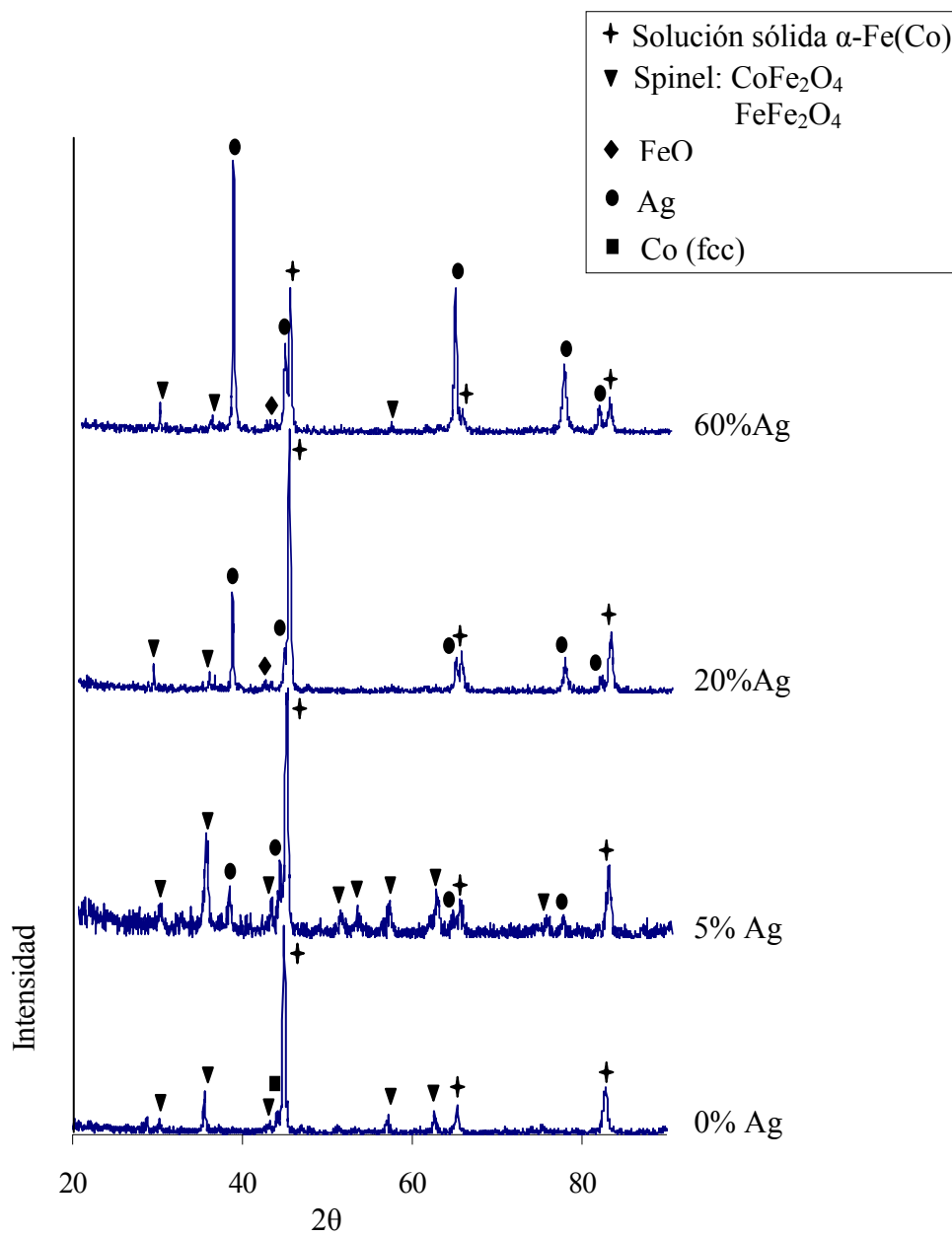
Las figuras 20-21, corresponden a fotomicrografías por MEB de imágenes de electrones retrodispersados de muestras sinterizadas.

En la figura 20, correspondiente a las muestras de aleación  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$ , únicamente se muestran las composiciones extremas de Ag, es decir, las muestras  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{95}\text{Ag}_5$  y  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{40}\text{Ag}_{60}$ , ya que las composiciones intermedias siguen la tendencia establecida por estas dos composiciones. La muestra  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ , se observa un

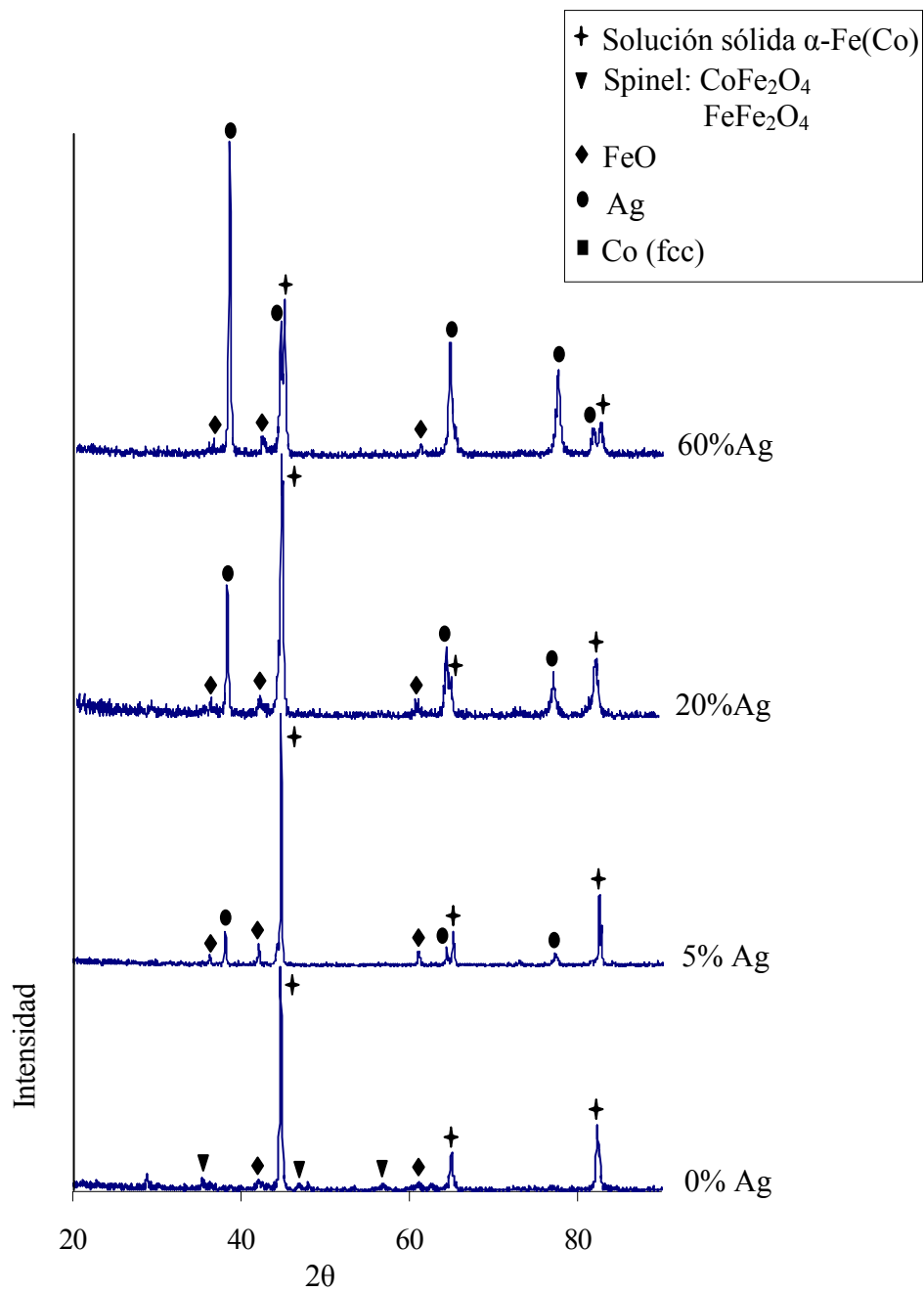
sinter ineficiente debido a la presencia de porosidad y compuestos de óxidos. También se observa una pequeña capa que rodea las partículas la cual fue identificada por EDS como un óxido de FeCo, esto es consistente con lo reportado en DRX. Con 5% de Ag, se aprecia una mejora en la sinterización y la cantidad de poros disminuye, aunque la presencia de óxidos es notada. Para 60% de Ag, todavía se observa la formación de poros, sin embargo, en la micrografía de mayor aumento, se nota como la Ag llena esos espacios vacíos, por lo tanto, mejora la sinterización. Además, se destacan dos fases, zonas grisáceas oscuras que representan una mayor cantidad de FeCo y zonas blancas ricas en Ag, obteniéndose una matriz de Ag rodeando pequeñas regiones de Fe(Co). En general, para estas muestras, se observa una alta concentración de poros, originados durante la sinterización, resultando una morfología heterogénea.

La figura 21, muestra la microestructura de las composiciones  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  y  $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{80}\text{-Ag}_{20}$ . Para el primer caso, la sinterización es ligeramente mejor que para el  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ , sin embargo, todavía se observan poros y una pequeña cantidad de óxidos, el cual es consistente con DRX. La muestra con 20% de Ag, revela una distribución uniforme de la Ag, y todavía se observa la presencia de poros, indicando que las condiciones de la sinterización no fueron las más óptimas.

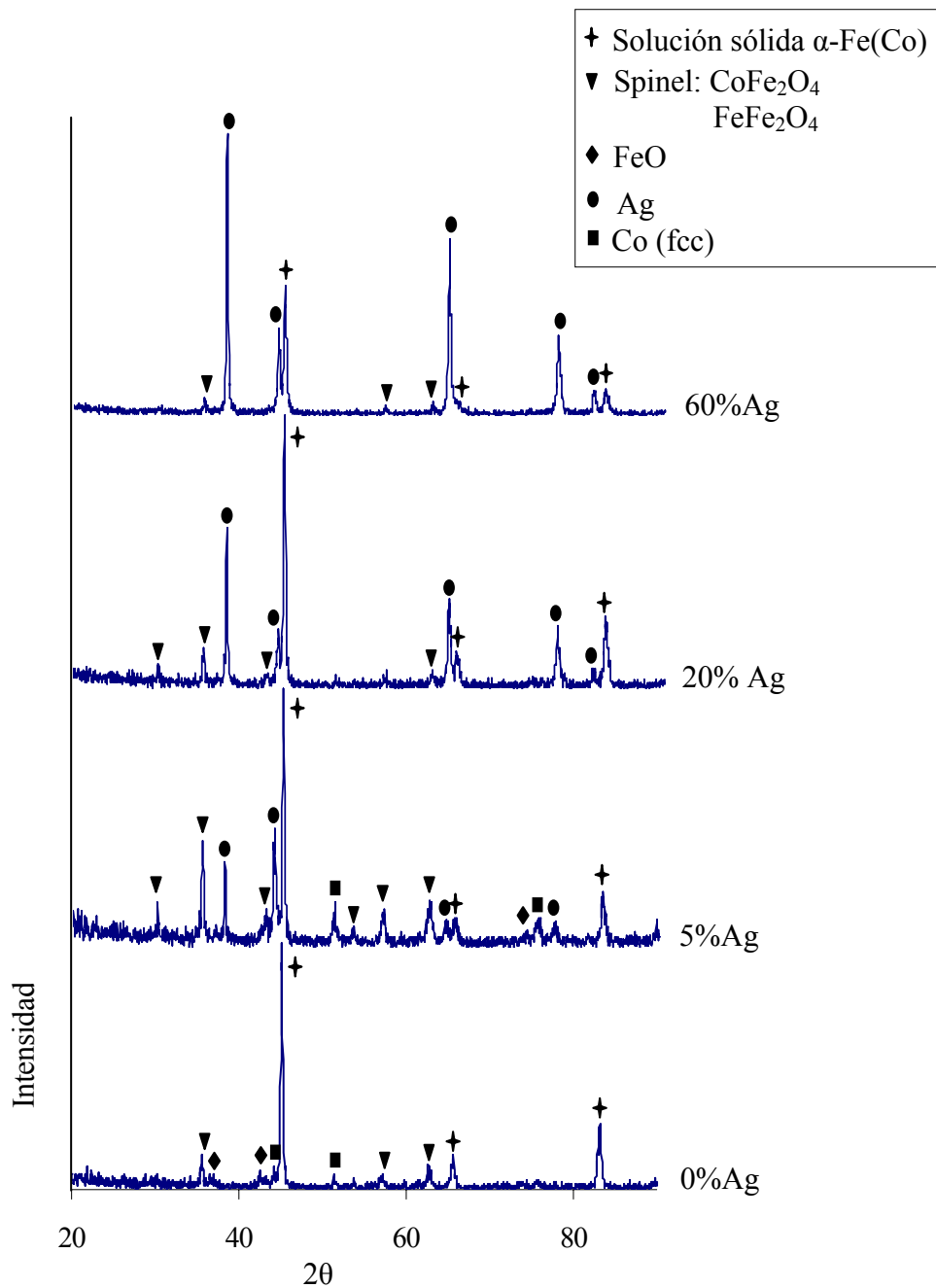
Cabe destacar, que las muestras de aleación  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  con y sin Ag, reportaron comportamientos muy similares a las otras composiciones.



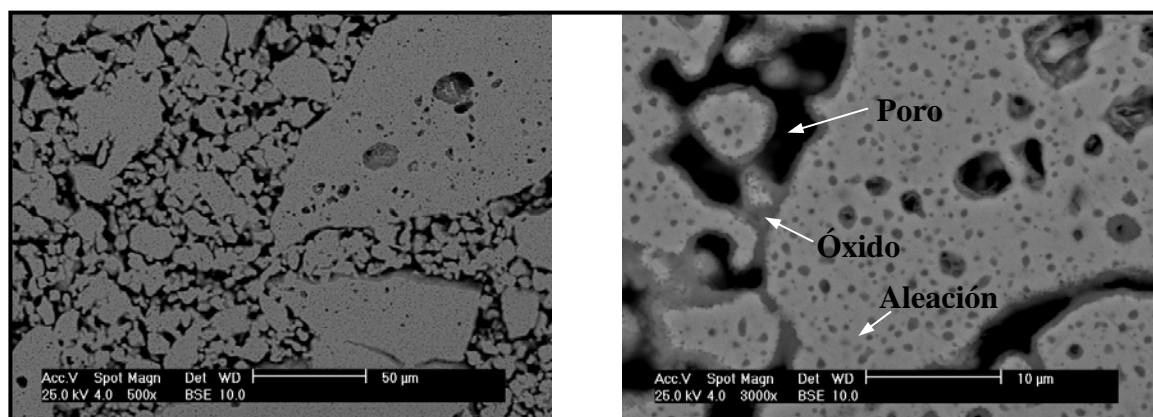
**Fig. 17** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$



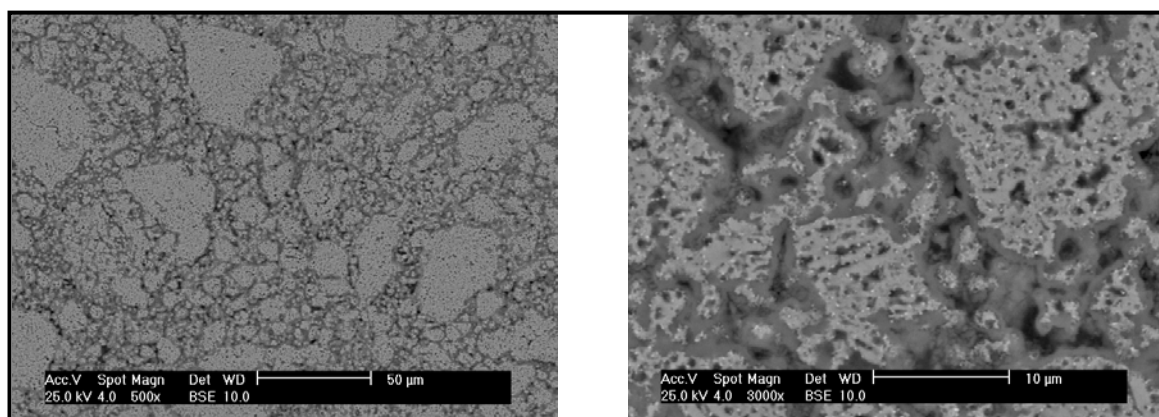
**Fig. 18** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Ag}_x$



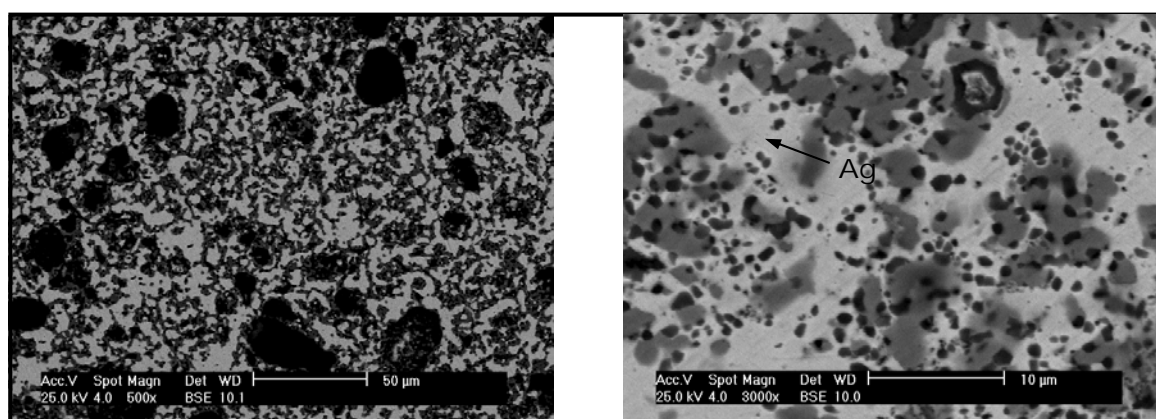
**Fig. 19** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$



(a)

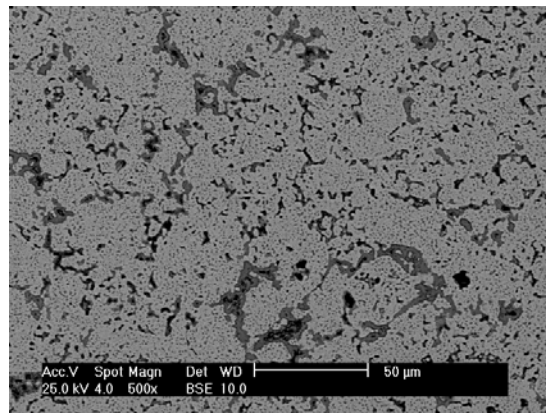


(b)

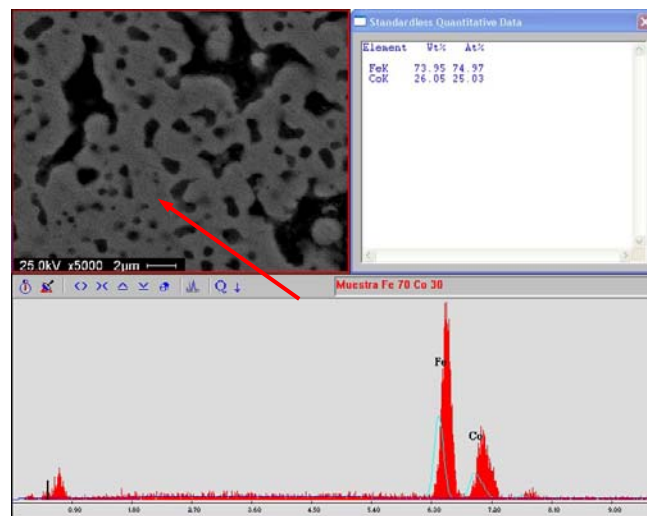


(c)

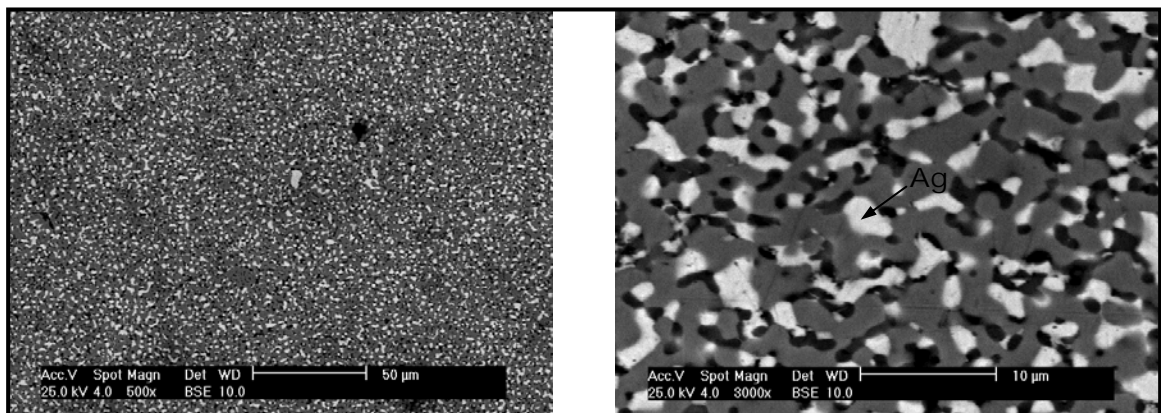
**Fig. 20** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación: (a)  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ , (b)  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{95}\text{-Ag}_5$  y (c)  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{40}\text{-Ag}_{60}$



(a)



(b)



(c)

**Fig. 21** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación: (a)  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ , (b)  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  con microanálisis químico por EDS y (c)  $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{80}\text{-Ag}_{20}$



### **Sistema Fe-Ni:**

Las figuras 22-28, muestran características microestructurales por DRX y MEB de aleaciones sinterizadas a 950°C con y sin Ag.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de aleación  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$  y  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$ , respectivamente, con las diferentes concentraciones de Ag, son mostrados en las figuras 22-24.

A partir del difractograma de la figura 22, correspondiente a la muestra de aleación  $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$ , a 0% de Ag, se observa la formación de la solución sólida ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ), la cual se espera según el diagrama de fases. Además de la presencia de una proporción del spinel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (7% aproximadamente). Para 5% de Ag el spinel crece, pero disminuye para concentraciones más altas de Ag, es decir, que la Ag protege el material impidiendo la oxidación.

A medida que se agrega Ag al sistema, se observa en el difractograma la presencia de los picos de Ag y picos de la solución sólida ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ), lo que indica que no se formó la aleación entre ellos, sino que el sistema se mantenía inmiscible en ciertas regiones.

En la figura 23, se presentan los difractogramas de la muestra  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$  con y sin Ag. Para 0% de Ag aparecen las reflexiones correspondientes a las fases FeNi ( $d=2,08\text{\AA}$ ) y la solución sólida ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) con una distancia interplanar de  $2,02\text{\AA}$ . A medida que se le agrega Ag, el pico principal (111) del FeNi se desplaza muy ligeramente hacia ángulos menores, es decir, distancia interplanares mayores, de  $2,067\text{\AA}$  a 0% de Ag hasta  $2,08\text{\AA}$  a 60% de Ag. Esto podría indicar que cierta cantidad de Ag se introdujo en solución en los límites de granos del FeNi, formando una capa muy fina.

En cuanto a la figura 24, se observan difractogramas de muestras  $(\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$ , para todas las concentraciones de Ag se forma la solución sólida ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ), y claramente se

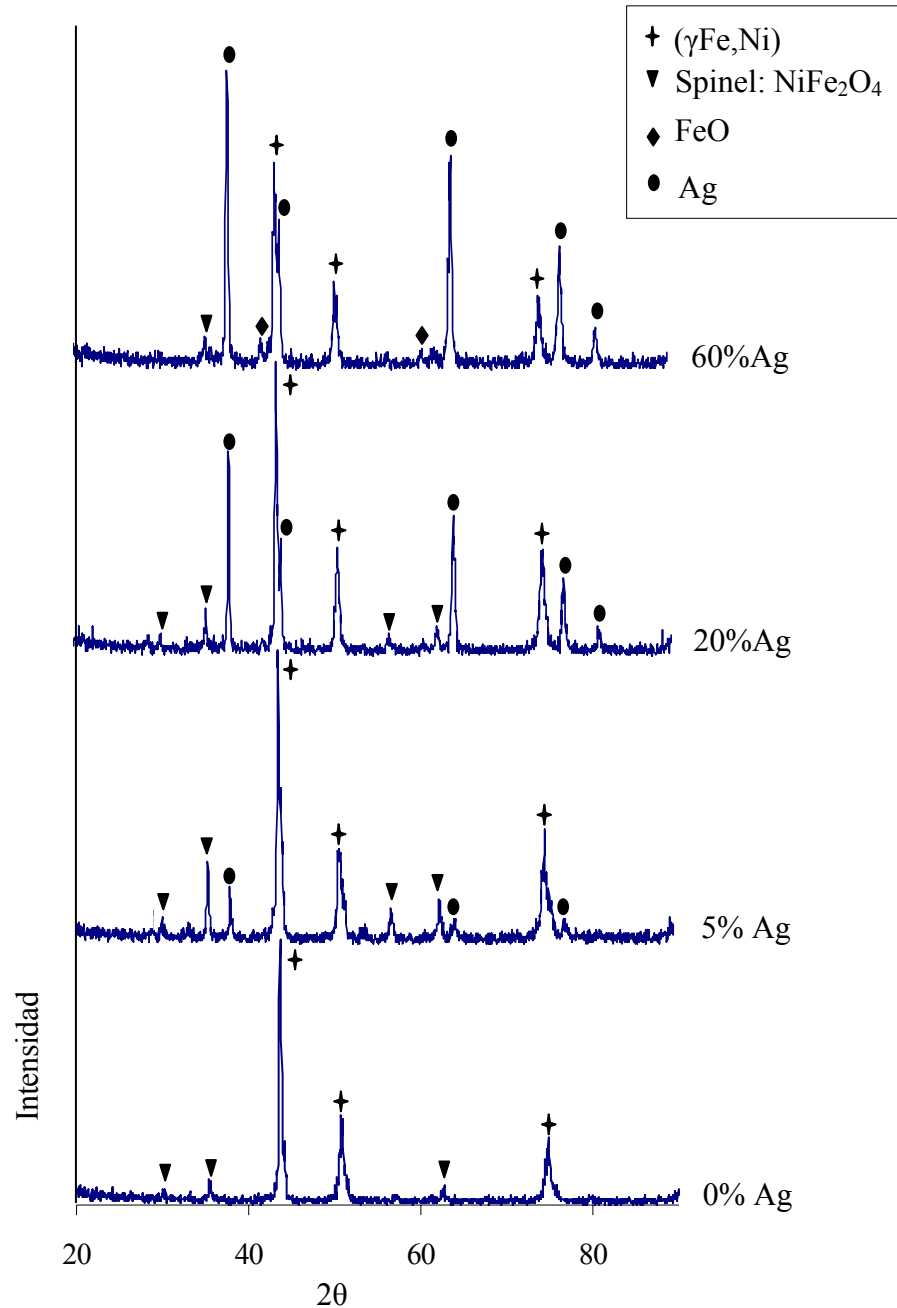
aprecian picos bien definidos de Ag, lo que indica que no hay difusión de Ag en granos de FeNi.

Las figuras 25-28, corresponden a fotomicrografías por MEB de imágenes de electrones retrodispersados de muestras sinterizadas.

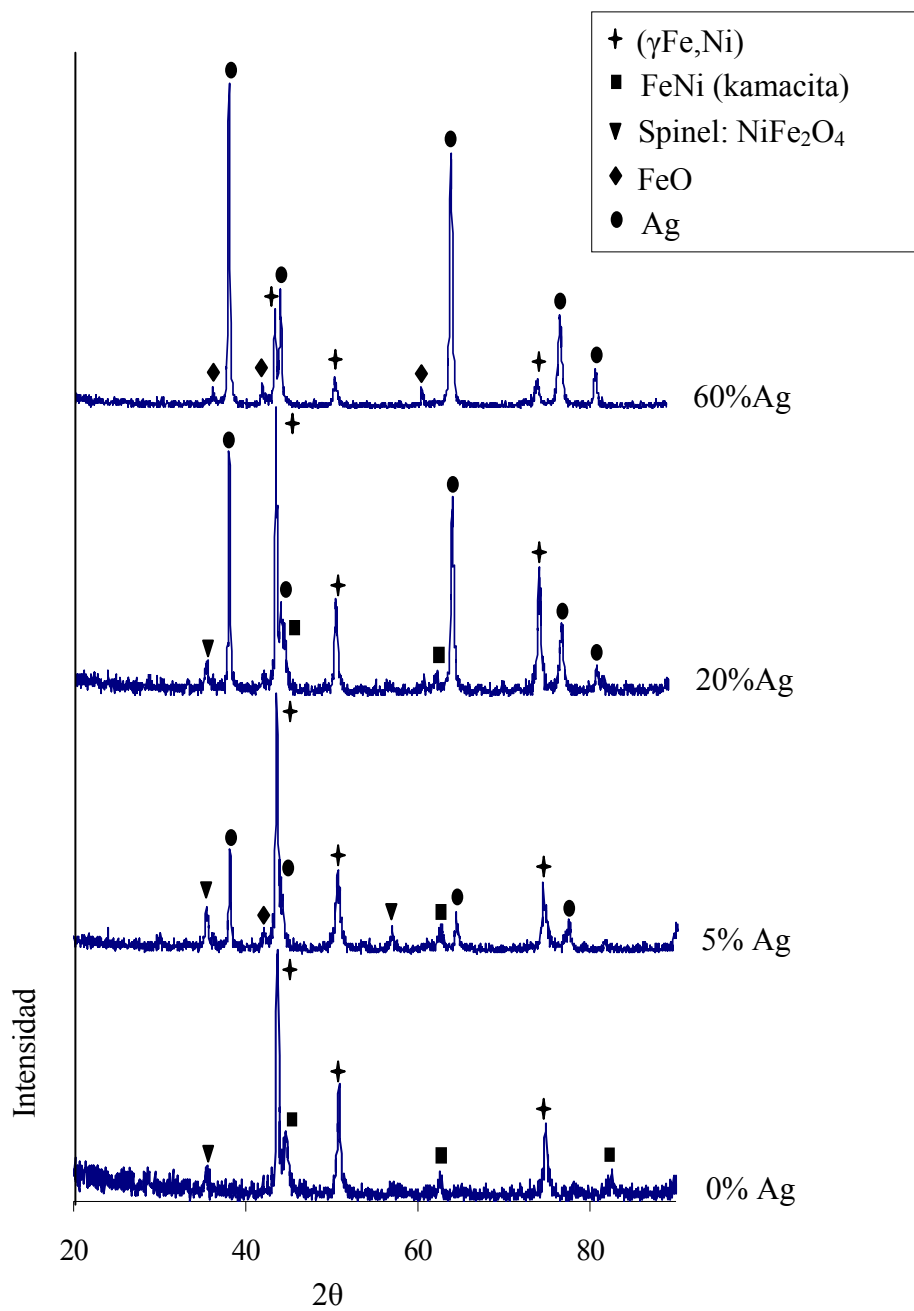
En la figura 25 se presentan muestras de  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  sin Ag, con 5% y 60% de Ag, respectivamente. El compuesto adopta una microestructura con poca heterogeneidad y una baja porosidad (fig. 25a); mientras, que las aleaciones con Ag se ponen de manifiesto una mayor cantidad de poros. Con 5% de Ag, se observan pequeños granos de Ag bien distribuidos y dos fases a destacar, zonas grises oscuras de (FeNi)Ag, el cual se presenta con mayor intensidad en los bordes de grano (fig. 25b), y la otra fase que corresponde al compuesto FeNi.

En la muestra de aleación  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$  (fig. 26a), se observa una microestructura heterogénea con cierta porosidad y aglomerados de material, además, se aprecia una grieta superficial, quizás debido a la preparación metalográfica (etapa de desbaste) que se llevó a cabo. En particular esta muestra presenta una mezcla de fases, la solución sólida ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) y el FeNi (kamacita), según estudios por DRX, sin embargo, esta información no es revelada por MEB, porque básicamente no hay diferencia en la composición entre estas dos fases. La aleación  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{95}\text{-Ag}_5$  (fig. 26b,c) con microanálisis químico por Espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS) revela, en la zona gris clara, una fase de (FeNi)Ag, el cual podría indicar una cierta difusión de Ag en granos de FeNi o que hay partículas de Ag muy pequeñas distribuidas en la matriz. El mismo comportamiento ocurre con 60% de Ag (fig. 27), sólo que en este caso es notoria la presencia de una matriz rica en Ag (zona blanca). El microanálisis químico por EDS, en la zona gris oscura, revela la existencia de los tres microconstituyentes en diferentes proporciones, destacando el Fe con mayor cantidad. La Ag tiende a rodear los aglomerados de FeNi y pareciera que ayuda a la disminución de porosidad mejorando la sinterización.

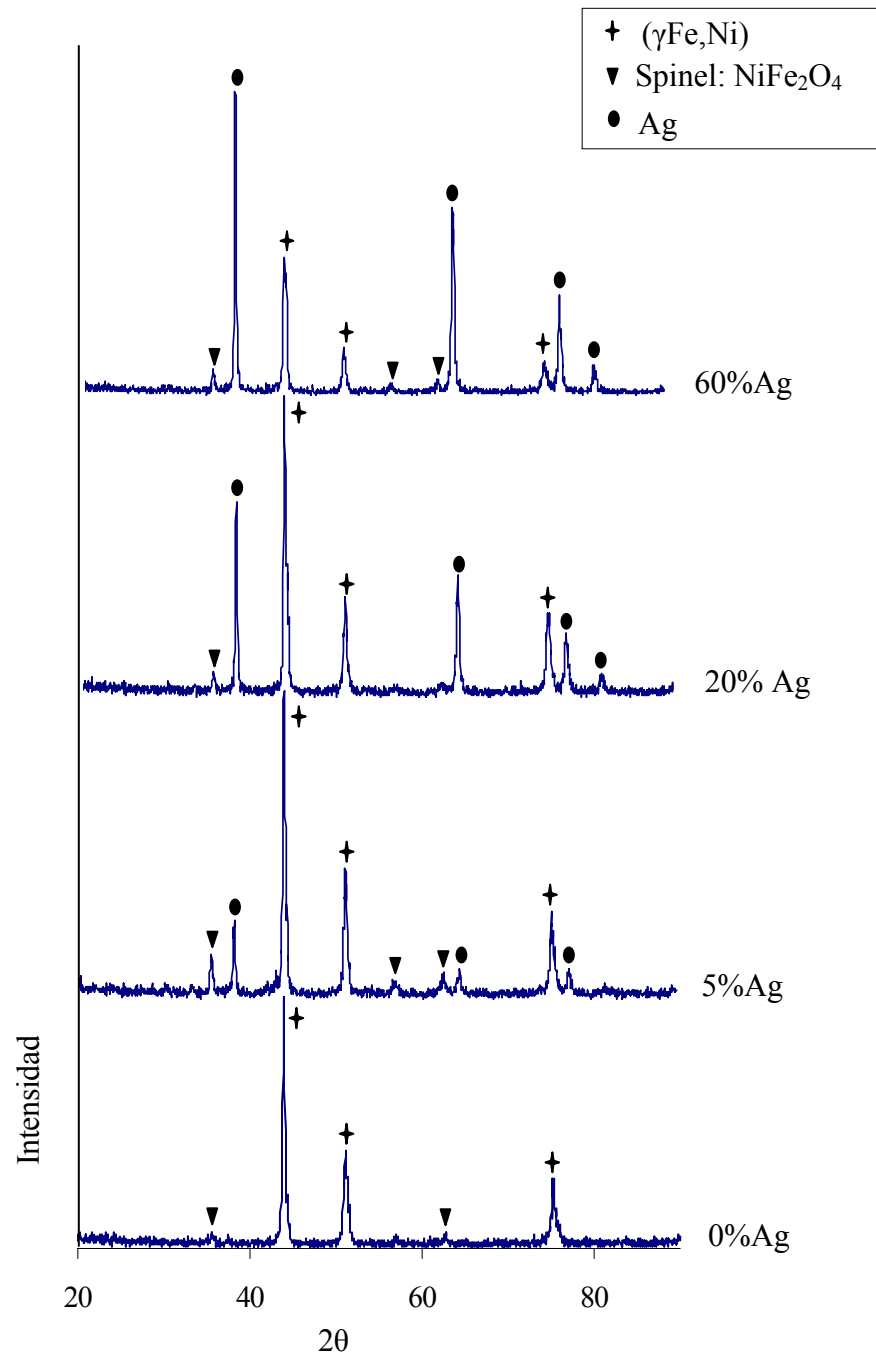
En la figura 28a, se presenta un sinter correspondiente a la muestra  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  con una microestructura relativamente uniforme pero con mucha porosidad. La misma muestra con 5% de Ag, cuyo microanálisis químico por EDS (fig. 28b), revela la presencia del FeNi con poca cantidad de Ag. Para 60% de Ag, según EDS, se corrobora que la zona blanca esta formada totalmente por Ag.



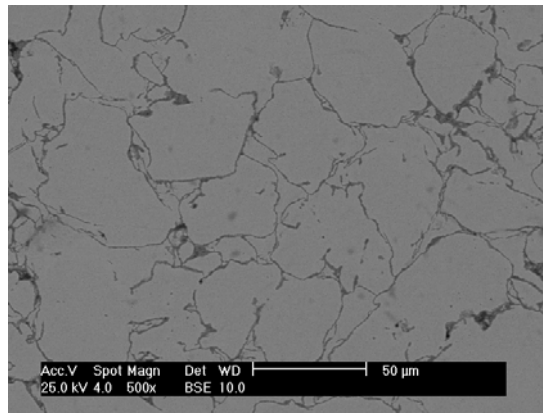
**Fig. 22** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$



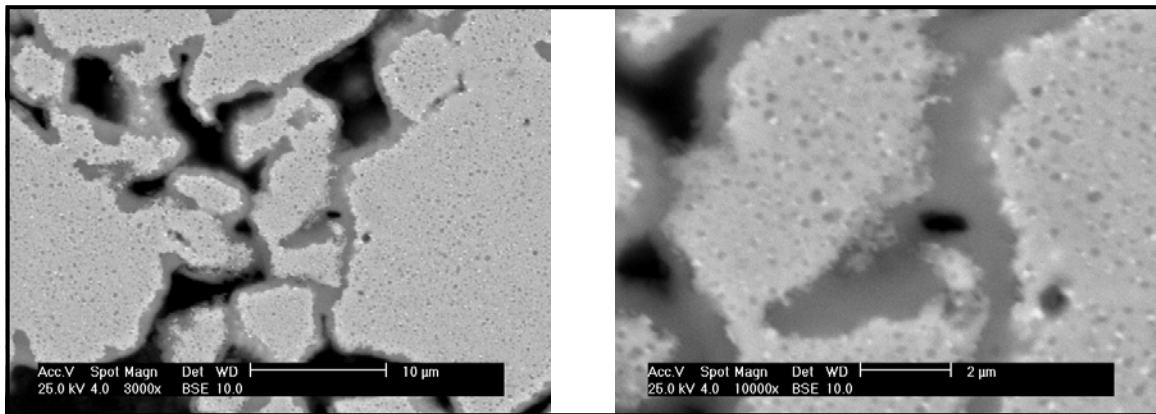
**Fig. 23** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{100-x}\text{Ag}_x$



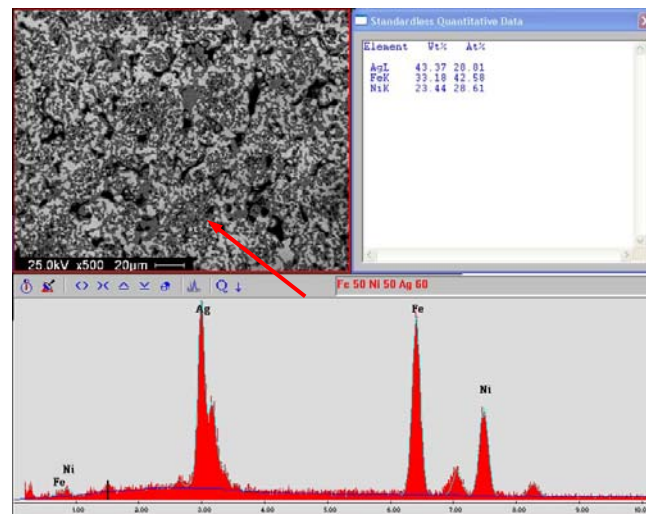
**Fig. 24** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$



(a)

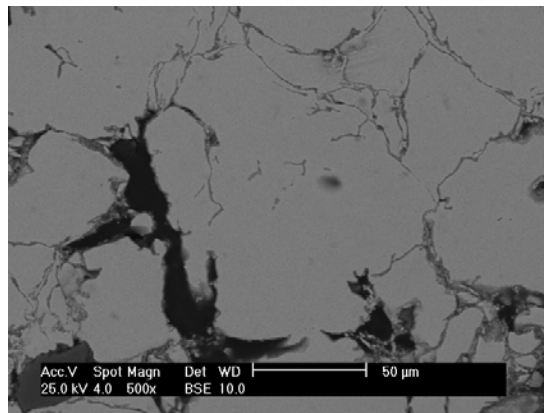


(b)

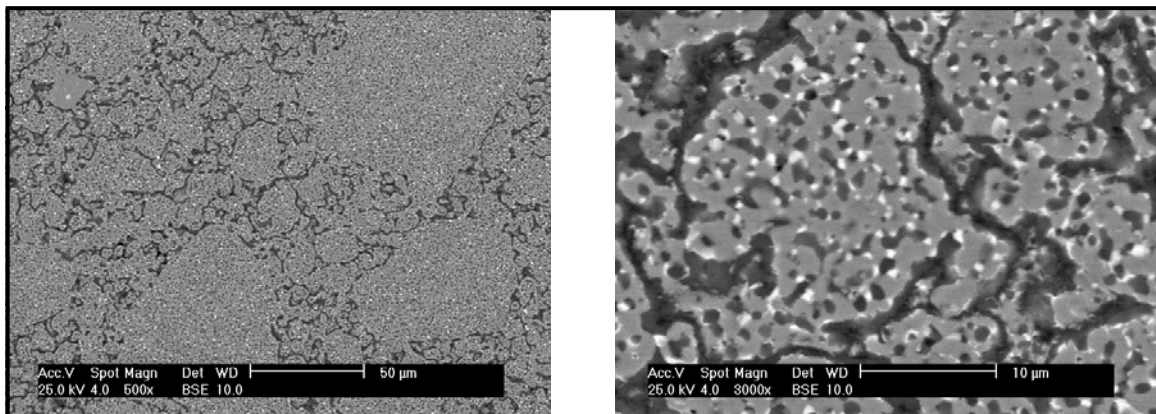


(c)

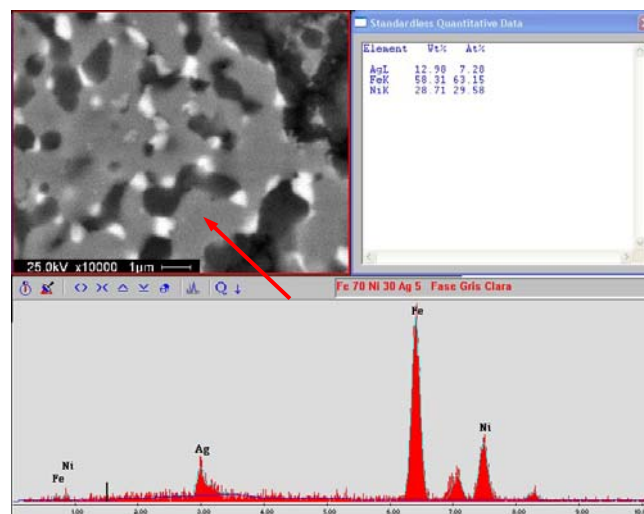
**Fig. 25** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación: (a)  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ , (b)  $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{95}\text{-Ag}_5$  y (c)  $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{40}\text{-Ag}_{60}$  con microanálisis químico por EDS



(a)

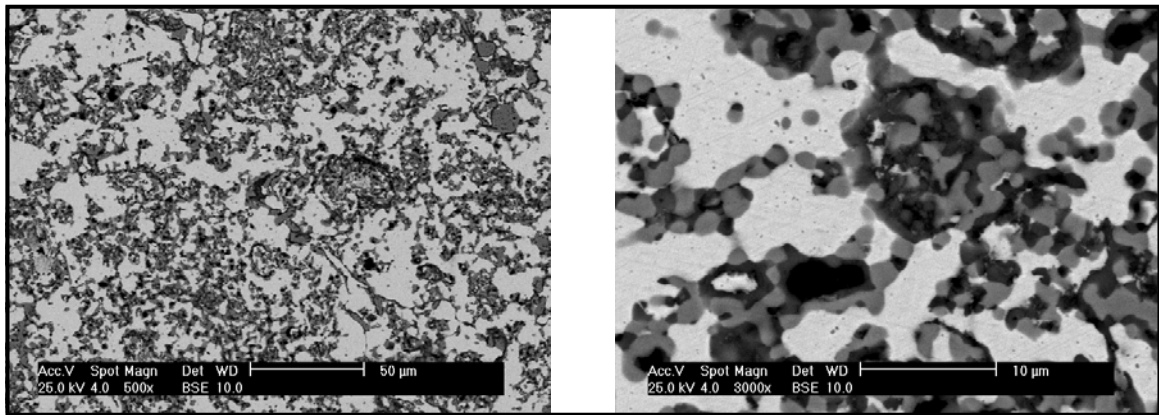


(b)

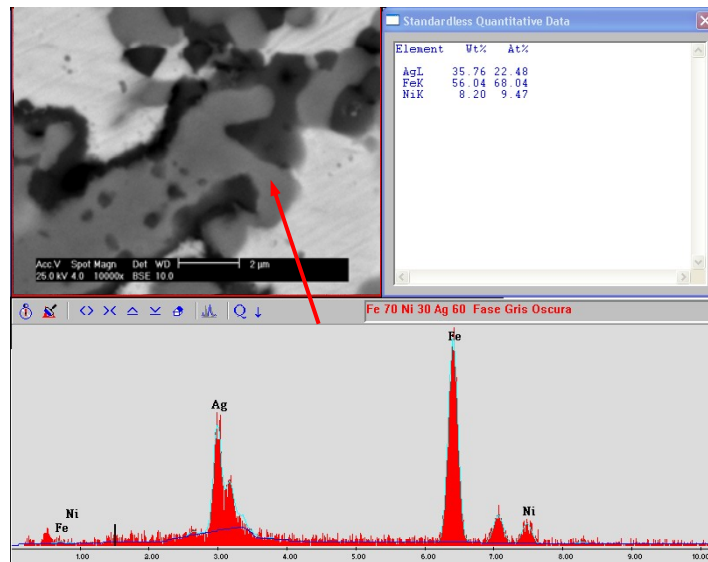


(c)

**Fig. 26** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación: (a)  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ , (b)  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{95}\text{-Ag}_5$  y (c)  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{95}\text{-Ag}_5$  con microanálisis químico por EDS



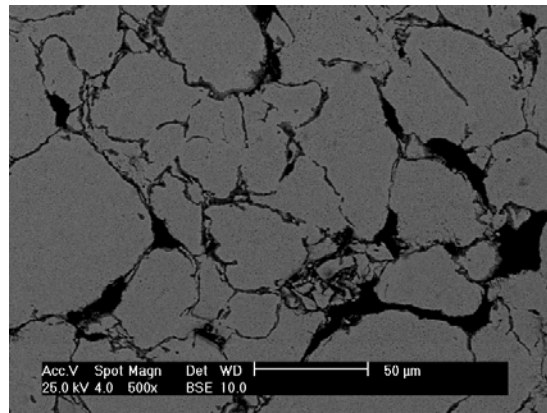
(a)



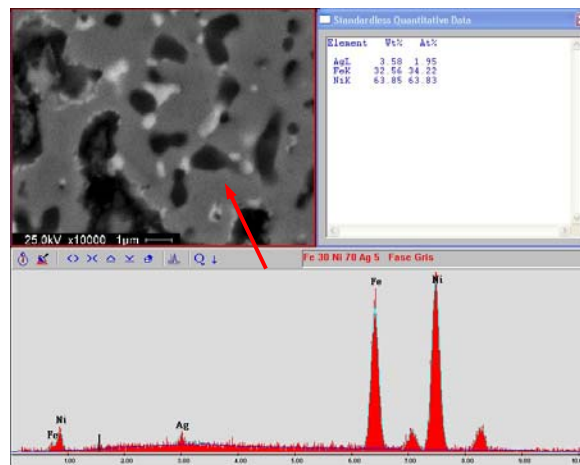
(b)

**Fig. 27** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación: (a)  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{40}\text{-Ag}_{60}$  y (b)  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{40}\text{-Ag}_{60}$  con microanálisis químico por EDS

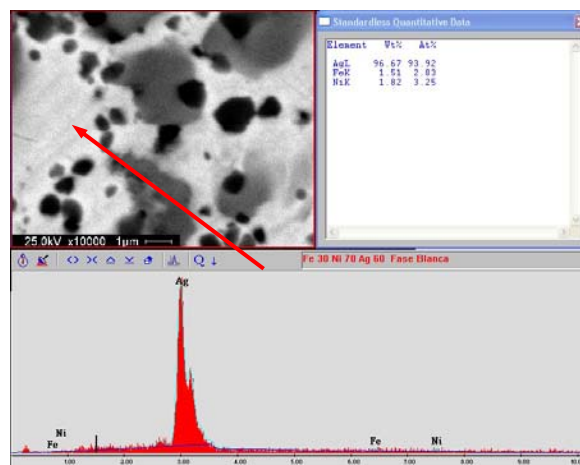




(a)



(b)



(c)

**Fig. 28** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación: (a)  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$ , (b)  $(\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70})_{95}\text{-Ag}_5$  (EDS) y (c)  $(\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70})_{40}\text{-Ag}_{60}$  (EDS)

### **Sistema Co-Ni:**

Las figuras 29-33, muestran características microestructurales por DRX y MEB de aleaciones sinterizadas a 950°C con y sin Ag.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de aleación  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$  y  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ , respectivamente, con las diferentes concentraciones de Ag, son mostrados en las figuras 29-31.

En la figura 29, se observan difractogramas que corresponden a muestras de aleación  $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$ . Para 0% de Ag no hay presencia de óxidos, mientras que para 5% de Ag, se observa una cierta concentración de compuestos de óxidos que representan un 4% de la muestra. A medida que se agrega Ag al sistema, se observa la presencia de los picos de Ag y picos de la solución sólida ( $\alpha\text{Co,Ni}$ ), lo que indica que no se formó aleación entre ellos, sino que el sistema se mantuvo inmiscible, y esta misma tendencia ocurre para las otras composiciones estudiadas.

Los difractogramas correspondientes a las aleaciones  $(\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30})_{100-x}\text{Ag}_x$  (fig. 30), muestran como existe cierta proporción de spinel (óxidos) para 0% de Ag, el cual se incrementa para 5% de Ag hasta alcanzar un 9% de la muestra. Sin embargo, es de hacer notar que para mayores concentraciones de Ag disminuye la proporción de spinel, al punto que para 60% de Ag no hay presencia de estos compuestos de óxidos. Esto permite inferir sobre el efecto protector que posee la Ag ante la oxidación, la cual protege los granos de CoNi impidiendo la formación de estos compuestos no deseados.

En la figura 31, se presentan difractogramas correspondientes a muestras de aleación  $(\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$ . Se observa como no hay formación de óxidos para cualquier concentración de Ag, debido a que hay una mayor proporción de Ni, el cual es muy resistente a la oxidación. Los difractogramas son característicos de la solución sólida ( $\alpha\text{Co,Ni}$ ), indicando la formación de dicha solución sólida con la estructura Terminal del Ni, según el diagrama de fases y la tarjeta de difracción de rayos X 03-1051.

La figura 32, muestra fotomicrografías por MEB de la aleación  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ , observándose una cierta consolidación del material. No se aprecian zonas en donde se concentren óxidos o impurezas, lo cual es esperado según DRX. La presencia de aglomerados de material es reconocida, además de una microestructura heterogénea y una cierta porosidad.

La aleación  $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{95}\text{-Ag}_5$  (fig. 33a), se presentan aglomerados de Ag en regiones específicas de la matriz, esto pudiera interpretarse como que no hay una buena dispersión de Ag en la matriz CoNi. Por otro lado, con 60% de Ag la microestructura resultante es heterogénea con grandes zonas de Ag y otras zonas oscuras de CoNi y Ag. Cabe destacar, que las otras composiciones obtenidas para este sistema, se observaron características microestructurales similares al  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  con y sin Ag

En general, al aumentar el contenido de Ag en las aleaciones obtenidas disminuye la concentración de óxidos presentes, esto quiere decir, que la Ag protege la aleación contra la oxidación rodeando los granos del material. En este sentido, el sistema Co-Ni registró la menor presencia de óxidos, y en especial la composición  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ , donde se tiene una alta concentración de Ni el cual es muy resistente a la oxidación. Al contrario de los otros sistemas donde la participación del Fe produce una mayor tendencia a obtener estos compuestos de óxidos, el cual podría disminuir considerablemente las propiedades mecánicas del material, y además la presencia de óxidos afecta la sinterización.

Por otra parte, para los tres sistemas, aparece la reflexión de Ag con una distancia interplanar de  $2,35\text{\AA}$  como la reflexión principal, lo que indica que esta no difundió en ninguno de los compuestos durante la sinterización.

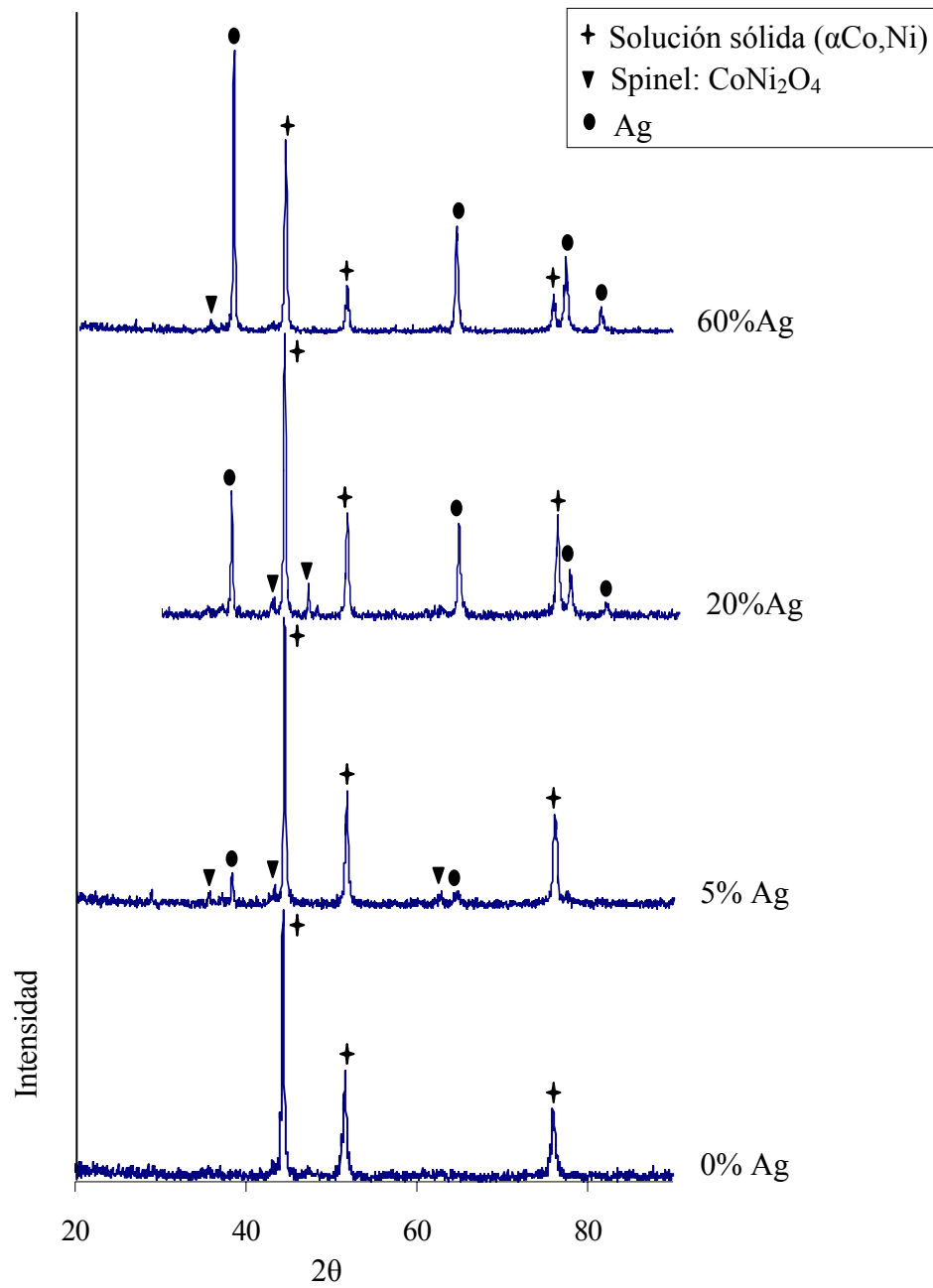
De manera general para todos los sistemas, se puede decir, que la presencia de poros se ve disminuida con el aumento del contenido de Ag, ya que este elemento químico pone de manifiesto sus propiedades, garantizando así la disminución considerable de poros y cavidades en el material. Además, este elemento protege el material ante la oxidación, y

claramente se puede observar como a 60% de Ag las cantidades de óxidos son prácticamente despreciables.

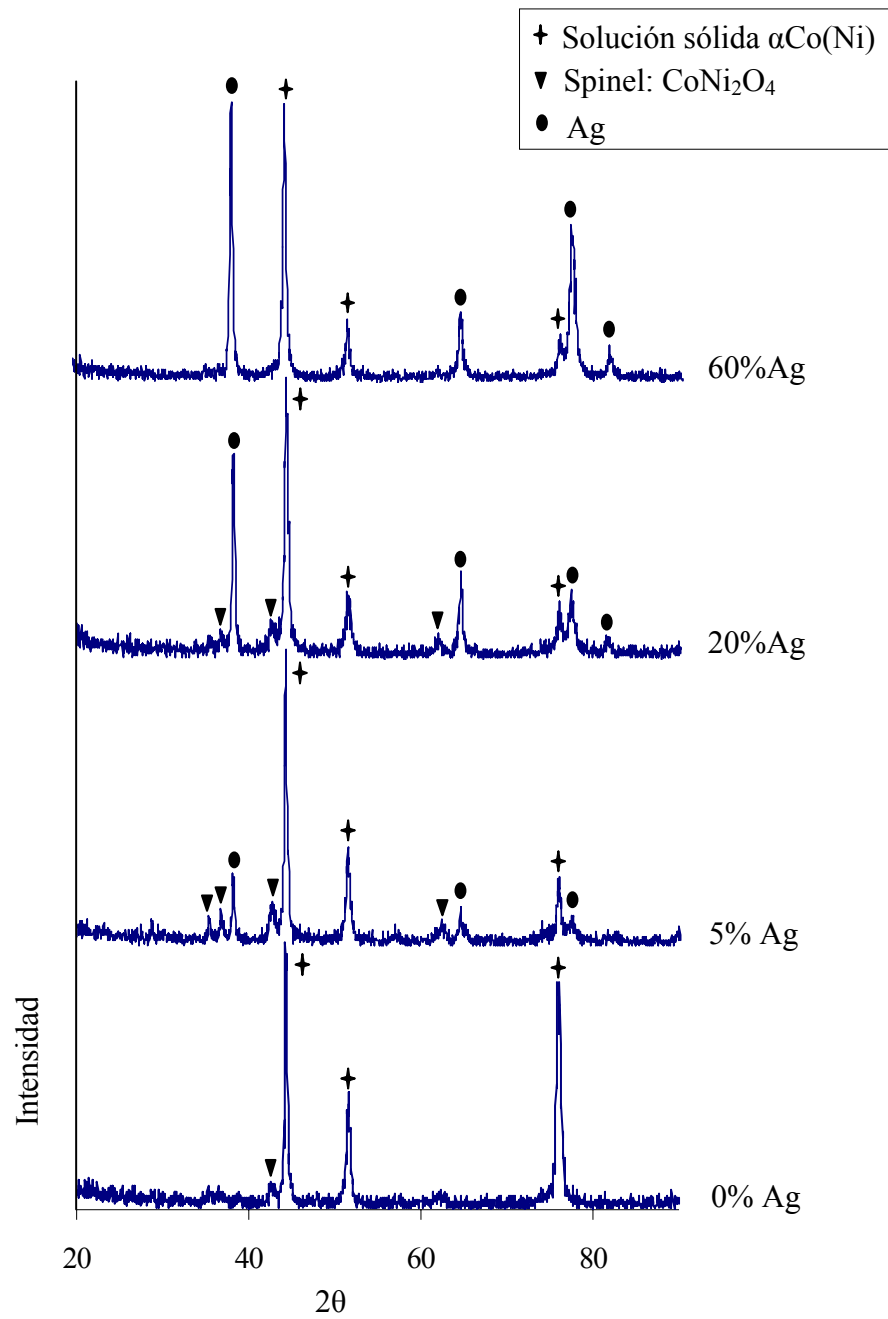
Las aleaciones del sistema Fe-Ni se observó una mejor distribución y quizás cierta difusión de Ag, también se notó la existencia de un mejor sinter, en cuanto a la uniformidad de la microestructura y la baja porosidad.

Entonces se puede decir, que el proceso de aleación mecánica provee un camino para adquirir una cierta distribución y difusión en la fase sólida de los microconstituyentes, a partir de sistemas completamente inmiscibles entre sí, con concentraciones muy pequeñas de óxidos. Además, este proceso a partir de una mezcla de polvos elementales, se pueden obtener polvos aleados formando soluciones sólidas o compuestos intermetálicos con tamaño de grano nanométrico.

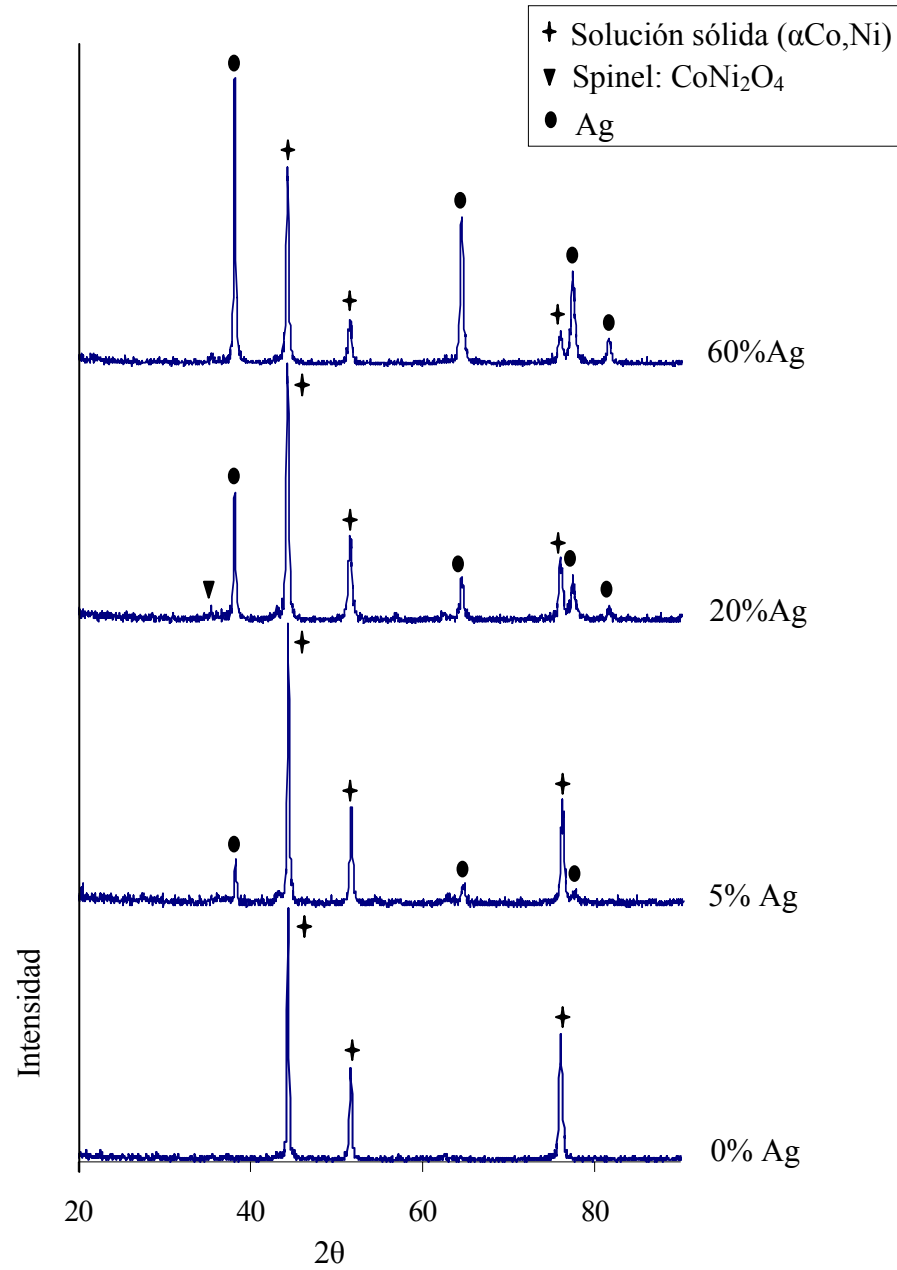
El tratamiento térmico de sinterización llevado a cabo, a pesar de que no permitió la generación de compuestos oxidantes en gran proporción, no fue posible mantener el tamaño de grano nanométrico obtenido en la etapa de molienda, quiere decir, que hubo un crecimiento de grano, lo cual es muy difícil de controlar debido al proceso de difusión a alta temperatura, y además promovido por la cantidad de defectos generados por la molienda en el material.



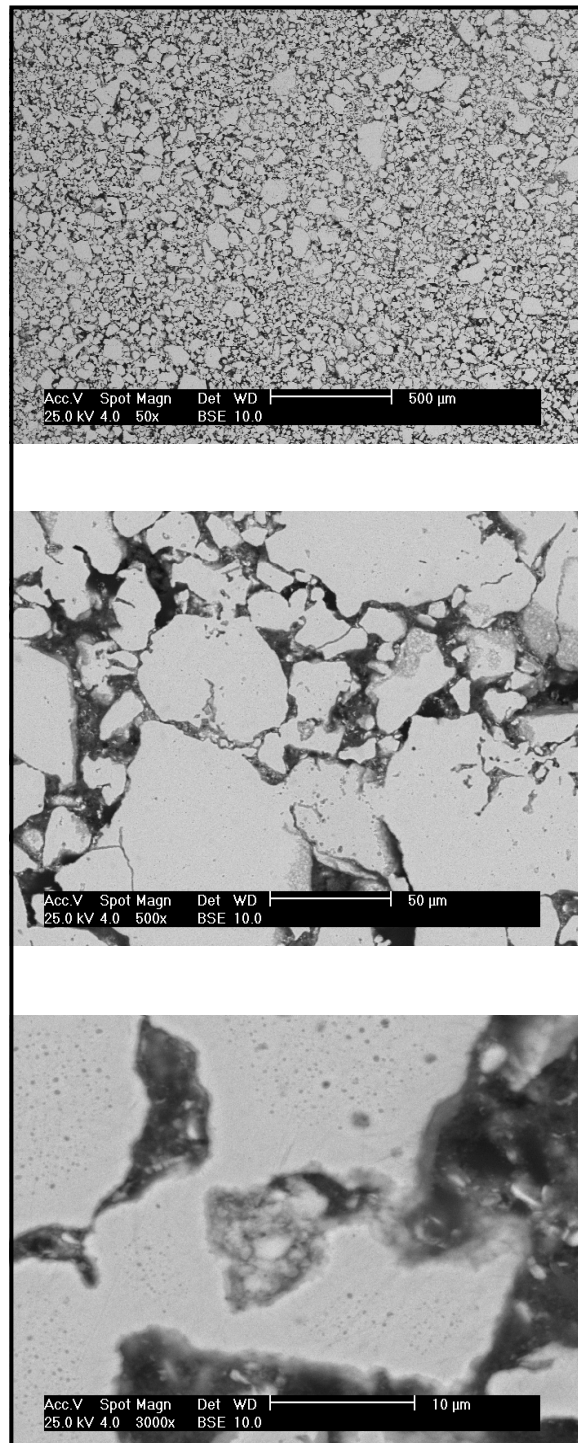
**Fig. 29** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Ag}_x$



**Fig. 30** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30})_{100-x}\text{Ag}_x$

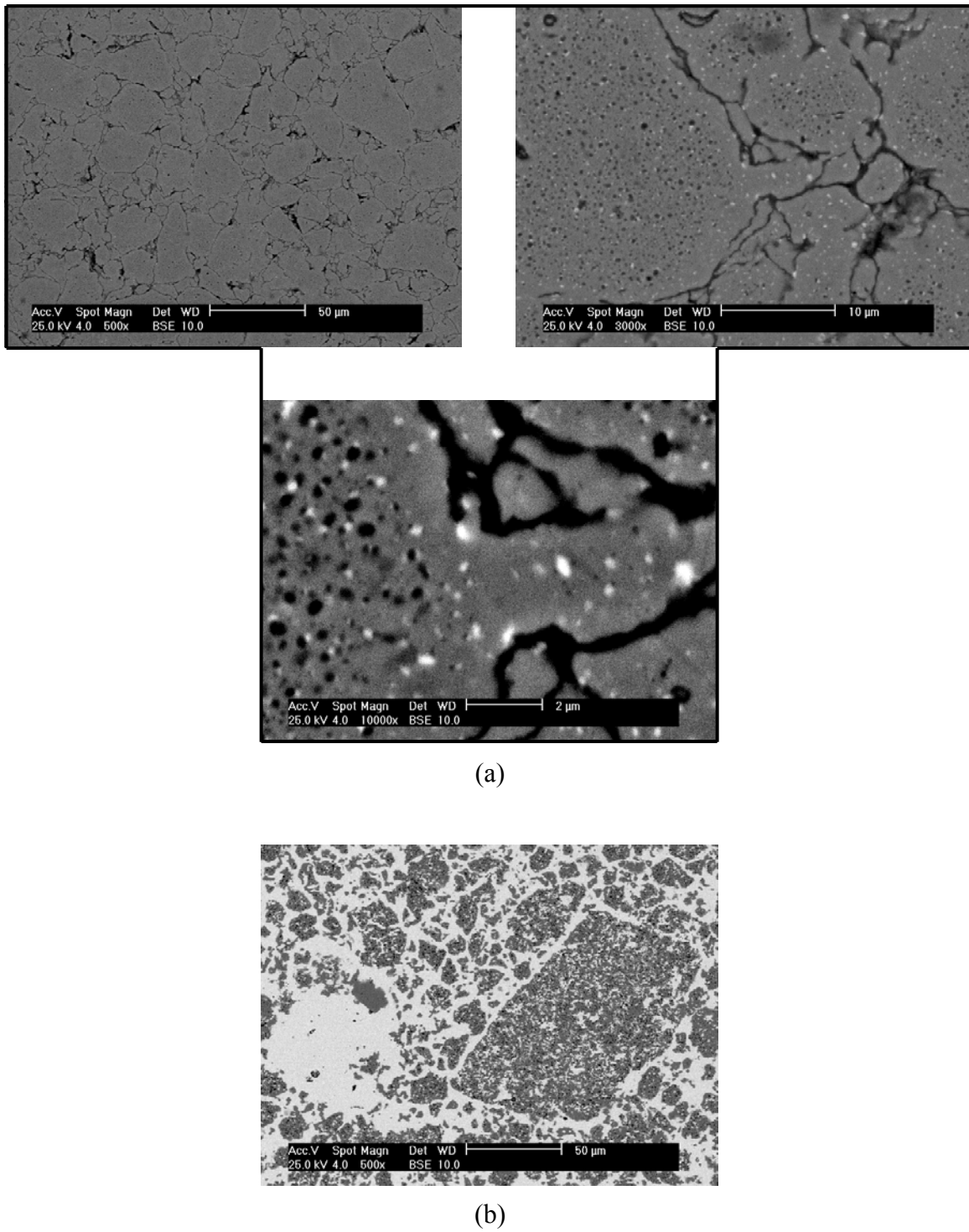


**Fig. 31** Difractogramas por DRX de muestras sinterizadas  $(\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70})_{100-x}\text{Ag}_x$



**Fig. 32** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de una muestras de aleación  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  a diferentes aumentos





**Fig. 33** Fotomicrografías por MEB, imágenes de electrones retrodispersados de muestras de aleación: (a)  $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{95}\text{-Ag}_5$  a diferentes aumentos y (b)  $(\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50})_{40}\text{-Ag}_{60}$

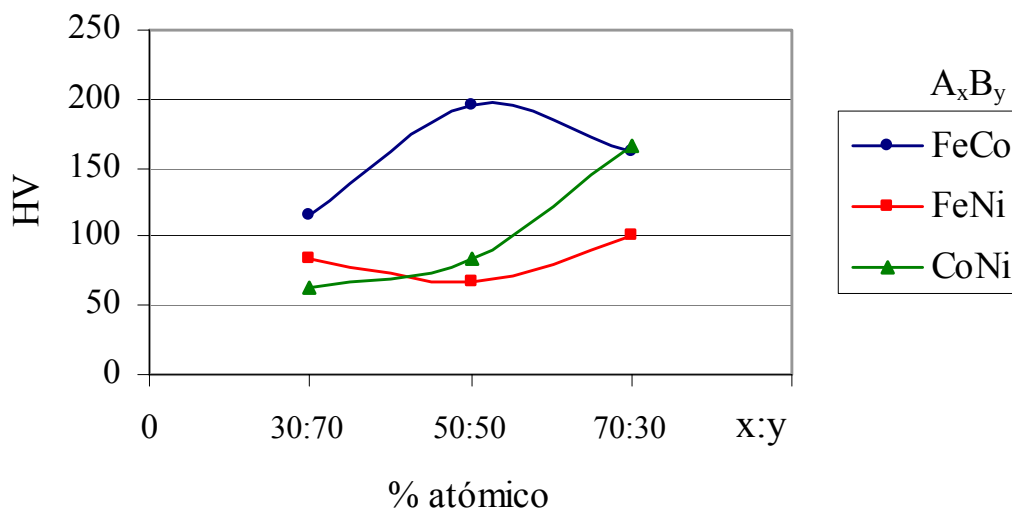
### 3. EVALUACIÓN DE PROPIEDADES: MICRODUREZA VICKERS

Se realizaron ensayos de microdureza Vickers a 18 muestras sinterizadas. La tabla 4 muestra los valores de dureza de las aleaciones sin Ag, y la variación de dicho valor en función de las composiciones atómicas específicas es expresada a través de la figura 34. En ella se puede observar que el FeCo presenta un mayor valor de dureza vickers (HV) para las composiciones 30:70 y 50:50, esta última con un considerable aumento (aproximadamente 200 HV). Para el FeNi el mayor valor se obtuvo para la composición 70:30, quizás debido a la presencia de la mezcla del compuesto FeNi (kamacita) y la solución sólida ( $\gamma$ Fe,Ni). Por otro lado, en el sistema Co-Ni se observa un gran aumento en la dureza al incrementar el contenido de Co, alcanzando un valor de 167 HV para la composición 70:30. Esto quizás se asocia a la presencia de una fase  $\alpha$ Co(Ni) con estructura Co fcc, como lo indican los difractogramas por DRX, a diferencia de las otras composiciones donde persiste la solución sólida ( $\alpha$ Co,Ni), entonces se le podría atribuir el aumento en la dureza a esta estructura, ya que el comportamiento de sinterización para las tres composiciones de este sistema fueron muy similares.

Estos valores de dureza están afectados tanto por la composición de las distintas aleaciones como por el proceso de sinterización llevado a cabo. Se supone que la sinterización tiene un efecto importante en las propiedades debido a la consolidación del material y también la presencia de poros afecta fuertemente la dureza, ya que los valores obtenidos de dureza no son tan altos como lo esperado para estos tipos de aleaciones.

**Tabla 4.** Valores de Microdureza Vickers de las aleaciones sin Ag

Relación porcentual	FeCo	FeNi	CoNi
30:70	115	85	63
50:50	196	67	85
70:30	161	100	167



**Fig. 34** Curva de Microdureza Vickers de las aleaciones sin Ag

La tabla 5 muestra los valores de dureza de las aleaciones con Ag, y la curva que relaciona la variación de la dureza en función de las composiciones atómicas específicas se observa en la figura 35.

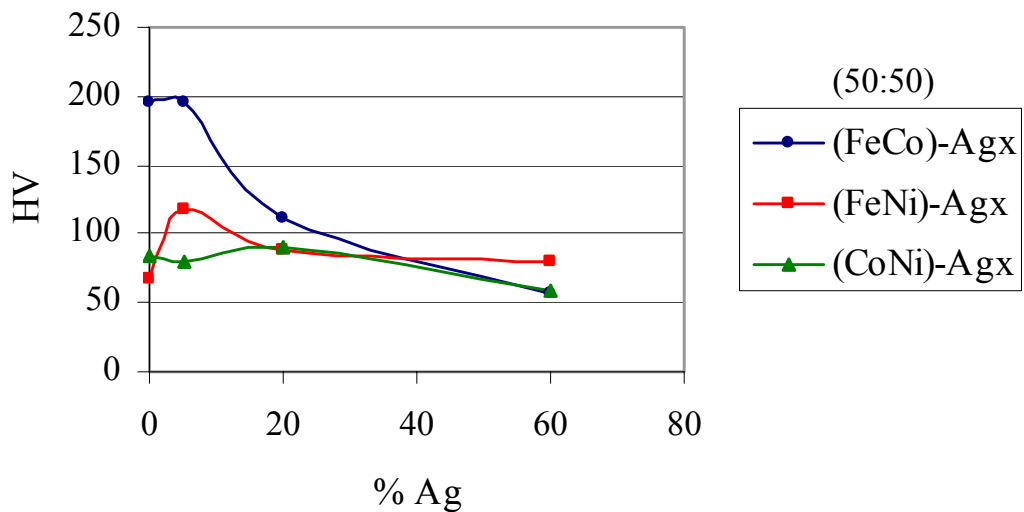
Para las tres curvas, que corresponden a las muestras de los tres sistemas, se observa un ligero aumento en la dureza al agregar Ag, debido al hecho que se obtiene un mejor sinter para estas muestras. Al añadir mayores concentraciones de Ag, claramente se observa una disminución de la dureza, al punto que las aleaciones FeCo disminuye la dureza en un 71% cuando se tiene 60% de Ag. Esto es atribuido a que la Ag es un elemento muy dúctil, y por esa razón se ven influenciados los valores de dureza.

Para la muestra FeNi sin Ag, se supone que se obtendría un valor de dureza mayor que las aleaciones con Ag, esto es debido a que la sinterización no cumplió con las mejores condiciones en cuanto a consolidación y densificación de partículas, el cual es resultado de la alta porosidad observada.

A pesar de que las propiedades mecánicas son bajas, estas aleaciones son principalmente usadas para aplicaciones magnéticas, por lo cual altos valores en las propiedades mecánicas no son requeridos. Sin embargo, una buena distribución de Ag rodeando los granos del compuesto magnético es importante para este fin, y esto fue observado claramente en la microestructura para altas concentraciones de Ag.

**Tabla 5.** Valores de Microdureza Vickers de las aleaciones con Ag

% Ag	FeCo	FeNi	CoNi
0	196	67	85
5	195	117	80
20	111	89	89
60	56	80	58



**Fig. 35** Curva de Microdureza Vickers de las aleaciones con Ag

**CAPÍTULO V:**  
**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

---

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### V.1. CONCLUSIONES

- A través del proceso de aleación mecánica aplicado a los polvos elementales se observó la formación de las distintas aleaciones con el tiempo de molienda y la disminución del tamaño de grano hasta obtener tamaño nanométrico.
- Para las tres composiciones del sistema Fe-Co el tiempo óptimo de molienda fue de 5 h, tiempo en el cual se forma la solución sólida  $\alpha$ -Fe(Co) y se obtiene tamaño de grano nanométrico.
- Para el sistema Fe-Ni, el tiempo óptimo de molienda para la obtención de la solución sólida Ni(Fe) para las composiciones 50:50 y 30:70 fue de 5 h. Sin embargo, el tamaño de grano mínimo se alcanza a las 10 h. Mientras, que para la composición 70:30 solamente a 25 h desaparece el pico del Fe y se obtiene una mezcla de Ni(Fe) y la solución sólida (Fe,Ni), además se alcanza el menor tamaño de grano a este tiempo.
- En el sistema Co-Ni predominó la solución sólida ( $\alpha$ Co,Ni) a partir de 3 h de molienda, para las composiciones 50:50 y 30:70. Para la composición 70:30 se obtiene la solución sólida  $\alpha$ Co(Ni) con estructura Co fcc a 10 h de molienda, tiempo en el cual se obtiene el menor tamaño de grano.
- Se determinó el tamaño promedio de grano empleando la ecuación de Scherrer, el cual fue consistente con el tamaño de grano obtenido por Microscopía Electrónica de Transmisión.
- La sinterización resultó en una cierta consolidación de partículas con un crecimiento importante de grano. Las aleaciones del sistema Fe-Ni alcanzaron las mejores condiciones de sinterización, en cuanto a la microestructura y baja porosidad.

- A medida que aumenta el contenido de Ag se observa una disminución considerable de la porosidad para todas las aleaciones de los tres sistemas estudiados. Además, de la disminución de compuestos de óxidos con la concentración de Ag, la cual protege los granos del material impidiendo la oxidación.
- Las aleaciones sinterizadas del sistema Co-Ni, y en especial la composición 30:70, registraron las menores concentraciones de óxidos, ya que la resistencia a la oxidación se ve reflejada de acuerdo a la presencia de altos contenidos de Ni.
- Se observó que la Ag permanece inmisible con todos los sistemas durante la sinterización.
- Para todas las muestras de los tres sistemas, se obtuvo una microestructura formada por islas de los compuestos rodeados por regiones ricas en Ag, para altas concentraciones de Ag, lo cual es una microestructura tipo corazón-carcasa deseada para propiedades magnéticas.
- Los valores de dureza están afectados tanto por la composición de las distintas aleaciones como por el proceso de sinterización. Las aleaciones FeCo sin Ag, alcanzaron los mayores valores de microdureza vickers.
- La ductilidad de la Ag produce una disminución considerable en los valores de dureza.

## **V.2. RECOMENDACIONES**

- Con la finalidad de mejorar la sinterización y evitar la alta concentración de poros en las distintas muestras es pertinente realizar algunos cambios en las variables, para la obtención de las aleaciones, tales cambios pudieran ser:
  - a) Aumentar la presión, y por ende la carga, en la etapa de compactación.
  - b) Aumentar la temperatura y/o tiempo de sinterización, ya que habrá una mayor difusión entre las partículas y la contracción se incrementará, dando como resultado

un puente o cuello de mayor tamaño logrando el fortalecimiento de los enlaces y la unión completa de partículas.

Cabe mencionar, que al modificar estas variables quizás se alcance un crecimiento de grano mayor que el obtenido en este trabajo. Sin embargo, al mejorar las condiciones microestructurales se pudiera obtener valores de dureza mucho más altos.

- Realizar las medidas de propiedades magnéticas para las diferentes aleaciones, y así establecer relaciones importantes entre microestructura y propiedades.



**CAPÍTULO VI:**  
**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## CAPÍTULO VI

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.S. Benjamin. *Dispersion strengthened superalloys by Mechanical Alloying*. Metallurgical Transaction, Vol. 1 (1970) pp. 2943-2951.
- [2] G. González. *Síntesis y caracterización de aleaciones Fe-Co, Fe-Al obtenidas por aleación mecánica*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 19 (1999) pp. 17-24.
- [3] D.L. Zhang et al. *Applications of high energy mechanical milling in processing advanced materials: An overview of the understanding*. Journal of Metastable and Nanocrystalline materials, Vols. 20-21 (2004) pp. 103-110.
- [4] ASM Handbook. *Milling of brittle and ductile materials*. Ninth edition, Vol. 7 – Powder metallurgy (1992) pp. 56-70.
- [5] S. Avner. *Introducción a la metalurgia física*. Segunda edición, McGraw-Hill. México (1998).
- [6] P. Adeva. *Materiales alternativos de las superaleaciones: compuestos intermetálicos*. Revista de la asociación española de científicos, Madrid-España. N° 1 (1999).
- [7] *Enciclopedia Hispánica*. Primera edición, Encyclopaedia Británica Publishers, Inc. Madrid-España. Vol. 7 (1990) pág. 372.
  - [7.1] ..... Vol. 4, pág. 157
  - [7.2] ..... Vol. 10, pág. 382
  - [7.3] ..... Vol. 11, pág. 401

- [8] W.G. Moffatt. *The handbook of binary phase diagrams*. General Electric Company, Genium Publishing Corporation. New York-USA (1990).
- [9] P. Molera. *Introducción a la Pulvimetalurgia*. Ediciones Bellaterra, Barcelona-España (1977).
- [10] P. Evans and C. Smith. *Powder Metallurgy*, Vol. 3, N° 1 (1959).
- [11] F. Thümler and W. Thomma. *Metals and Materials*, Vol. 115 (1967).
- [12] W. Kingery. *Ceramic Fabrication Processes*. Cambridge, Technology. Press of Massachussets Institute of Technology (1958).
- [13] L.M. Pacheco. *Estudio del Intermetalico NiTi obtenido por sinterización reactiva*. Informe de pasantía, Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacios (1999).
- [14] *Laboratorio de Química Instrumental*. Guía teórica, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Departamento de Metalurgia Química, Universidad Central de Venezuela (2000).
- [15] B.D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. United States of America (1967).
- [16] Laboratorio de Microscopía Electrónica. Centro Tecnológico de Microscopía Electrónica. Escuela de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (1999).
- [17] J.D. Verhoeven. *Fundamentos de Metalurgia Física*. Primera edición, Editorial Limusa. México (1987) pp. 47-67.

- [18] M. Ogura y C. Urbina. *Tecnología y Caracterización de Polímeros mediante DSC y Microscopía Electrónica de Transmisión*. Congreso Nacional, Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas. Cumaná-Venezuela (2003).
- [19] W. Smith. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Tercera edición, McGraw-Hill. Madrid-España (1998).
- [20] ASM Handbook. *Microhardness testing*. Ninth edition, Vol. 8 – Mechanical testing, (1992) pp. 90-96.
- [21] Annual Book of ASTM Standards. *Standards test method for Microhardness of materials*. Designation: E 384-84, Vol. 03.01, section 3 (1989) pp. 469-483.
- [22] *Selected Powder Diffraction data for Minerals*. First edition, published by The Joint Committee on Powder Diffractions Standars. Philadelphia-USA (1974).
- [23] J.S. Benjamin and T.E. Volin. *The mechanism of Mechanical Alloying*. Metallurgical Transaction, Vol. 5 (1974) pp. 1929-1934.
- [24] G. González et al. *Mechanical alloying and thermal treatment of the Fe-Co-Ag system*. Journal of Metastable and Nanocrystalline materials, Vols. 20-21 (2004) pp. 219-224.
- [25] N.S Cohen et al. *Structural and Magnetoresistive properties of mechanically alloyed Fe-Co-Ag*. Journal of Physics, Vol. 11 (1999) pp. 8839-8853.
- [26] G. González et al. *Effect of the milling media on the phases obtained in equiatomic Fe-Co mechanically alloyed*. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, Vol. 10 (2001) pp. 355-360.

- [27] D. Bonyuet and G. González. *Study of the Fe-75% Ag system obtained by mechanical alloying*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 22, N° 1 (2002) pp. 8-11.
- [28] L.H. Bennett et al. Magnetic properties of mechanically alloyed Fe-Ni-Ag. Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33, N° 10-11 (1995) pp. 1717-1724.
- [29] D. Bonyuet et al. *Mechanical Alloying in the Immiscible systems Ag-M (M = Fe, Co, Ni)*. Journal of Metastable and Nanocrystalline materials, Vols. 20-21 (2004) pp. 225-230.
- [30] G. González et al. *Characterization of the Mechanically Alloyed Fe-Co-Ag system by Electrical Resistivity measurements*. Journal of Metastable and Nanocrystalline materials, Vols. 20-21 (2004) pp. 605-610.
- [31] B.S. Murty and S. Ranganathan. *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. International Materials Reviews, Vol. 43, N° 3 (1998) pp. 101-125.
- [32] G. González et al. *The influence of milling intensity on mechanical alloying*. Materials Science Forum, Vols. 386-388 (2002) pp. 159-164.
- [33] G. González. *Consolidation of mechanically alloyed Fe-27at%Al at high pressure*. Materials Science Forum, Vols. 386-388 (2002) pp. 153-158.
- [34] Y. Boiko and H. Worch. *Grain Growth in Nanocrystalline materials*. Science of Sintering, Vol. 31, N° 3 (1999) pp. 151-155.
- [35] ASM Handbook. *Physical Fundamentals of Consolidation*. Ninth edition, Vol. 7 – Powder Metallurgy (1992) pp. 308-321.

- [36] D.P. Weston et al. *Reactive sintering in Fe-Co system*. Powder Metallurgy, Vol. 45, N° 4 (2002) pp. 315-320.
- [37] O. Redon et al. *Magnetoresistance of Ag/Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> layered and granular structures*. Journal of Magnetism and Magnetic materials, Vol. 149 (1995) pp. 398-408.
- [38] R. Herrera. *Fabricación de Materiales de referencia 72a (aleación Cu-Al) utilizando la técnica de Aleación Mecánica*. Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. D.F, México (1999).
- [39] J.L. Morán. *Nanostructured Materials*. Vol. 1 (1992) pp. 397-409.
- [40] J.L. Morán. *Order-Disorder kinetics studied by the path probability method*. Structural and Phase Stability of Alloys. New York-USA (1992) pp. 87-96.

**CAPÍTULO VII:**  
**APÉNDICE**

---

## APÉNDICE I

### Cálculos para la preparación de los intermetálicos

#### Fe-Co:

$$PA_{Fe} = 55,847$$

$$PA_{Co} = 58,933$$

Para 1g de muestra, 50% at de Fe – 50% at de Co:

$$Fe = \frac{0,50 * 55,847}{0,50 * 55,847 + 0,50 * 58,933} = 0,4865g$$

$$Co = \frac{0,50 * 58,933}{0,50 * 58,933 + 0,50 * 55,847} = 0,5134g$$

70% at de Fe – 30% at de Co:

$$Fe = \frac{0,70 * 55,847}{0,70 * 55,847 + 0,30 * 58,933} = 0,68g$$

$$Co = \frac{0,30 * 58,933}{0,70 * 55,847 + 0,30 * 58,933} = 0,32g$$

30% at de Fe – 70% at de Co:

$$Fe = \frac{0,30 * 55,847}{0,30 * 55,847 + 0,70 * 58,933} = 0,288g$$

$$Co = \frac{0,70 * 58,933}{0,30 * 55,847 + 0,70 * 58,933} = 0,711g$$

#### Fe-Ni:

$$PA_{Fe} = 55,847$$

$$PA_{Ni} = 58,70$$

Para 1g de muestra, 50% at de Fe – 50% at de Ni:

$$Fe = \frac{0,50 * 55,847}{0,50 * 55,847 + 0,50 * 58,7} = 0,4875g$$



$$\text{Ni} = \frac{0,50 * 58,7}{0,50 * 58,7 + 0,50 * 55,847} = 0,5124\text{g}$$

70% at de Fe – 30% at de Ni:

$$\text{Fe} = \frac{0,70 * 55,847}{0,70 * 55,847 + 0,30 * 58,7} = 0,6894\text{g}$$

$$\text{Ni} = \frac{0,30 * 58,7}{0,30 * 58,7 + 0,70 * 55,847} = 0,3105\text{g}$$

30% at de Fe – 70% at de Ni:

$$\text{Fe} = \frac{0,30 * 55,847}{0,30 * 55,847 + 0,70 * 58,7} = 0,2896\text{g}$$

$$\text{Ni} = \frac{0,70 * 58,7}{0,70 * 58,7 + 0,30 * 55,847} = 0,7103\text{g}$$

### **Co-Ni:**

$$\text{PA}_{\text{Co}} = 58,933$$

$$\text{PA}_{\text{Ni}} = 58,70$$

Para 1g de muestra, 50% at de Co – 50% at de Ni:

$$\text{Co} = \frac{0,50 * 58,933}{0,50 * 58,933 + 0,50 * 58,7} = 0,5009\text{g}$$

$$\text{Ni} = \frac{0,50 * 58,7}{0,50 * 58,7 + 0,50 * 58,933} = 0,4990\text{g}$$

70% at de Co – 30% at de Ni:

$$\text{Co} = \frac{0,70 * 58,933}{0,70 * 58,933 + 0,30 * 58,7} = 0,7008\text{g}$$

$$\text{Ni} = \frac{0,30 * 58,7}{0,30 * 58,7 + 0,70 * 58,933} = 0,2992\text{g}$$

30% at de Co – 70% at de Ni:

$$\text{Co} = \frac{0,30 * 58,933}{0,30 * 58,933 + 0,70 * 58,7} = 0,3008\text{g}$$

$$\text{Ni} = \frac{0,70 * 58,7}{0,70 * 58,7 + 0,30 * 58,933} = 0,6992\text{g}$$

## APÉNDICE II

### Cálculos para la preparación de los intermetálicos con 5, 20 y 60% de Ag

#### Fe-Co:

##### **Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>:**

$$PM_{\text{FeCo}} = 55,85 + 58,933 = 114,783$$

$$PA_{\text{Ag}} = 107,87$$

$$5\% \text{Ag} = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 114,783} = 0,04713\text{g}$$

$$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50} = 1\text{g} - 0,04713\text{g} = 0,95287\text{g}$$

$$20\% \text{Ag} = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 114,783} = 0,19024\text{g}$$

$$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50} = 1\text{g} - 0,19024\text{g} = 0,80976\text{g}$$

$$60\% \text{Ag} = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 114,783} = 0,58500\text{g}$$

$$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50} = 1\text{g} - 0,58500\text{g} = 0,41500\text{g}$$

##### **Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>:**

$$PM = (\text{Fe}_{70/70}\text{Co}_{30/70}) = (\text{FeCo}_{0,42857}) = 55,85 + 58,933 * 0,42857 = 81,1069$$

$$5\% \text{Ag} = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 81,1069} = 0,0654\text{g}$$

$$\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30} = 1\text{g} - 0,0654\text{g} = 0,9346\text{g}$$

$$20\% \text{Ag} = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 81,1069} = 0,24953\text{g}$$

$$\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30} = 1\text{g} - 0,24953\text{g} = 0,75047\text{g}$$

$$60\% \text{Ag} = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 81,1069} = 0,66611\text{g}$$

$$\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30} = 1\text{g} - 0,66611\text{g} = 0,33389\text{g}$$

**Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> :**

$$\text{PM} = (\text{Fe}_{30/70}\text{Co}_{70/70}) = (\text{Fe}_{0,42857}\text{Co}) = 55,85 * 0,42857 + 58,933 = 82,8686$$

$$5\% \text{Ag} = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 82,8686} = 0,06412\text{g}$$

$$\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70} = 1\text{g} - 0,06412\text{g} = 0,93588\text{g}$$

$$20\% \text{Ag} = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 82,8686} = 0,24552\text{g}$$

$$\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70} = 1\text{g} - 0,24552\text{g} = 0,75448\text{g}$$

$$60\% \text{Ag} = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 82,8686} = 0,66131\text{g}$$

$$\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70} = 1\text{g} - 0,66131\text{g} = 0,33869\text{g}$$

**Fe-Ni:**

**Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>:**

$$\text{PM}_{\text{FeNi}} = 55,85 + 58,70 = 114,55$$

$$\text{PA}_{\text{Ag}} = 107,87$$

$$5\% \text{Ag} = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 114,55} = 0,04722\text{g}$$

$$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50} = 1\text{g} - 0,04722\text{g} = 0,95278\text{g}$$

$$20\% \text{Ag} = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 114,55} = 0,19056\text{g}$$

$$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50} = 1\text{g} - 0,19056\text{g} = 0,80944\text{g}$$

$$60\% \text{Ag} = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 114,55} = 0,58549\text{g}$$

$$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50} = 1\text{g} - 0,58549\text{g} = 0,41451\text{g}$$

**Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>:**

$$PM = (Fe_{70/70}Ni_{30/70}) = (FeNi_{0,42857}) = 55,85 + 58,70 * 0,42857 = 81,00706$$

$$5\%Ag = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 81,00706} = 0,06549g$$

$$Fe_{70}Ni_{30} = 1g - 0,06549g = 0,93451g$$

$$20\%Ag = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 81,00706} = 0,24975g$$

$$Fe_{70}Ni_{30} = 1g - 0,24975g = 0,75025g$$

$$60\%Ag = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 81,00706} = 0,66638g$$

$$Fe_{70}Ni_{30} = 1g - 0,66638g = 0,33362g$$

**Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> :**

$$PM = (Fe_{30/70}Ni_{70/70}) = (Fe_{0,42857}Ni) = 55,85 * 0,42857 + 58,70 = 82,63563$$

$$5\%Ag = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 82,63563} = 0,06428g$$

$$Fe_{30}Ni_{70} = 1g - 0,06428g = 0,93572g$$

$$20\%Ag = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 82,63563} = 0,24605g$$

$$Fe_{30}Ni_{70} = 1g - 0,24605g = 0,75395g$$

$$60\%Ag = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 82,63563} = 0,66194g$$

$$Fe_{30}Ni_{70} = 1g - 0,66194g = 0,33806g$$

**Co-Ni:****Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>:**

$$PM_{\text{CoNi}} = 58,933 + 58,70 = 117,633$$

$$PA_{\text{Ag}} = 107,87$$

$$5\% \text{Ag} = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 117,633} = 0,04604\text{g}$$

$$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50} = 1\text{g} - 0,04604\text{g} = 0,95396\text{g}$$

$$20\% \text{Ag} = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 117,633} = 0,18649\text{g}$$

$$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50} = 1\text{g} - 0,18649\text{g} = 0,81351\text{g}$$

$$60\% \text{Ag} = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 117,633} = 0,57904\text{g}$$

$$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50} = 1\text{g} - 0,57904\text{g} = 0,42096\text{g}$$

**Co<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>:**

$$PM = (\text{Co}_{70/70}\text{Ni}_{30/70}) = (\text{CoNi}_{0,42857}) = 58,933 + 58,70 * 0,42857 = 84,09$$

$$5\% \text{Ag} = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 84,09} = 0,06324\text{g}$$

$$\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30} = 1\text{g} - 0,06324\text{g} = 0,93676\text{g}$$

$$20\% \text{Ag} = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 84,09} = 0,24282\text{g}$$

$$\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30} = 1\text{g} - 0,24282\text{g} = 0,75718\text{g}$$

$$60\% \text{Ag} = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 84,09} = 0,65802\text{g}$$

$$\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30} = 1\text{g} - 0,65802\text{g} = 0,34198\text{g}$$

**Co<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> :**

$$PM = (Co_{30/70}Ni_{70/70}) = (Co_{0,42857}Ni) = 58,933 * 0,42857 + 58,70 = 83,9569$$

$$5\%Ag = \frac{0,05 * 107,87}{0,05 * 107,87 + 0,95 * 83,9569} = 0,06334g$$

$$Co_{30}Ni_{70} = 1g - 0,06334g = 0,93666g$$

$$20\%Ag = \frac{0,20 * 107,87}{0,20 * 107,87 + 0,80 * 83,9569} = 0,24312g$$

$$Co_{30}Ni_{70} = 1g - 0,24312g = 0,75688g$$

$$60\%Ag = \frac{0,60 * 107,87}{0,60 * 107,87 + 0,40 * 83,9569} = 0,65838g$$

$$Co_{30}Ni_{70} = 1g - 0,65838g = 0,34162g$$

**APÉNDICE III****Base de datos de Difracción de Rayos X (JCPDS-ICDD)**



## APÉNDICE IV

### Determinación del tamaño de grano

A continuación, se explicará un ejemplo de cómo determinar el tamaño de grano por Difracción Rayos X, utilizando la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer.

Tomando la reflexión de mayor intensidad del difractograma que corresponde a la muestra de aleación Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> para 25 h de molienda, se obtienen los siguientes datos:

d (distancia interplanar) = 2,02 Å

I (intensidad) = 116 mm, representada por la altura de la reflexión principal, que no presente solapamientos.

β<sub>0</sub> (amplitud a media altura del pico) = 2,9 mm

β<sub>standard</sub> (PbNO<sub>3</sub> – amplitud de referencia según el difractómetro empleado) = 1,1 mm

Se utilizó en el Difractómetro un cátodo de cobre ⇒ λ<sub>Cu</sub> = 1,54178 Å

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ley de Bragg})$$

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \Rightarrow \sin\theta = \frac{1 \cdot 1,54178}{2 \cdot 2,02} = 0,3816 \Rightarrow \theta = \arcsen(0,3814) = 22,4328^\circ$$

$$2\theta = 44,8656^\circ$$

$$\cos\theta = 0,924327$$

$$\beta = \beta_0 - \beta_{\text{standard}} = 2,9 \text{ mm} - 1,1 \text{ mm} = 1,8 \text{ mm}$$

$$4 \text{ mm} = 1^\circ \quad (\text{en el eje de las abscisas del difractograma})$$

$$x = \frac{\beta \cdot 1^\circ}{4 \text{ mm}} = \frac{1,8 \text{ mm} \cdot 1^\circ}{4 \text{ mm}} = 0,45^\circ$$

grados → radianes

$$0,45^\circ \cdot \frac{2\pi}{360^\circ} = 7,854 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

Aplicando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

t = tamaño de grano

$\beta$  = amplitud a media altura del pico en radianes

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

$$t = \frac{0,9 * 1,54178 \text{ \AA}}{7,854 \times 10^{-3} \text{ rad} * 0,924327}$$

$$t = 191,14 \text{ \AA} \cong 19 \text{ nm}$$

En la tabla 1, se presenta un resumen de todos los valores necesarios con la finalidad de obtener el tamaño de grano en nanómetros.

**Tabla 1.** Valores necesarios para determinar el tamaño de grano por DRX

Aleación	t <sub>molienda</sub> (h)	d (Å)	I (mm)	2θ	Cosθ	β (mm)	β (radianes)	t (nm)
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	1	2,01763	124	44,9247°	0,92413	0,65	2,836.10 <sup>-3</sup>	53
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub>	1	2,01459	64	44,9963°	0,92389	0,65	2,836.10 <sup>-3</sup>	53
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub>	1	2,01391	90	45,0123°	0,92384	0,7	3,054.10 <sup>-3</sup>	50
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	1	2,02265	123	44,8072°	0,92452	0,4	1,745.10 <sup>-3</sup>	86
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	1	2,02249	108	44,8109°	0,92451	0,7	3,054.10 <sup>-3</sup>	49
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	1	2,03045	113	44,6246°	0,92512	0,5	2,182.10 <sup>-3</sup>	69
Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	1	2,02646	106	44,7184°	0,92482	0,4	1,745.10 <sup>-3</sup>	86
Co <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	1	2,02387	121	44,7787°	0,92462	0,6	2,618.10 <sup>-3</sup>	57
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	1	2,02646	110	44,7184°	0,92482	0,4	1,745.10 <sup>-3</sup>	86
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	3	2,02249	127	44,8109°	0,92451	0,9	3,927.10 <sup>-3</sup>	38
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub>	3	2,02000	128	44,8656°	0,92432	1,1	4,799.10 <sup>-3</sup>	31
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub>	3	2,02411	120	44,7731°	0,92463	1,15	5,017.10 <sup>-3</sup>	30
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	3	2,03282	125	44,5709°	0,92530	0,7	3,054.10 <sup>-3</sup>	49
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	3	2,03419	128	44,5393°	0,92541	1,4	6,108.10 <sup>-3</sup>	25
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	3	2,02866	123,5	44,6673°	0,92498	0,8	3,491.10 <sup>-3</sup>	43
Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	3	2,03206	124	44,5885°	0,92524	0,8	3,491.10 <sup>-3</sup>	43
Co <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	3	2,02465	80	44,7605°	0,92467	0,9	3,927.10 <sup>-3</sup>	38
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	3	2,03207	125	44,5883°	0,92524	0,75	3,273.10 <sup>-3</sup>	46
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	5	2,01997	123	44,8699°	0,92431	1,9	8,290.10 <sup>-3</sup>	18
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub>	5	2,02048	120	44,8579°	0,92435	1,7	7,417.10 <sup>-3</sup>	20
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub>	5	2,00467	121	45,2312°	0,92131	1,9	8,290.10 <sup>-3</sup>	23

Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	5	2,05880	129	43,9789°	0,92725	1	4,363.10 <sup>-3</sup>	34
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	5	2,02060	126	44,8552	0,92436	1,4	6,108.10 <sup>-3</sup>	25
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	5	2,04221	126	44,3551°	0,92602	1	4,363.10 <sup>-3</sup>	34
Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	5	2,02933	125	44,6517°	0,92504	0,9	3,927.10 <sup>-3</sup>	38
Co <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	5	2,03063	129	44,6203	0,92514	1	4,363.10 <sup>-3</sup>	34
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	5	2,02748	126	44,6947°	0,92469	0,9	3,927.10 <sup>-3</sup>	38
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	10	2,02327	110,5	44,7928°	0,92457	1,9	8,290.10 <sup>-3</sup>	18
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub>	10	2,01153	130	45,0685°	0,92365	1,8	7,854.10 <sup>-3</sup>	19
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub>	10	1,99772	114	45,3970°	0,92257	1,8	7,854.10 <sup>-3</sup>	19
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	10	2,07792	60	43,5530°	0,92864	1,3	5,672.10 <sup>-3</sup>	26
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	10	2,03471	97	44,5274°	0,92545	1,8	7,854.10 <sup>-3</sup>	19
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	10	2,07081	101	43,7100°	0,92813	1,3	5,672.10 <sup>-3</sup>	26
Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	10	2,03650	76	44,4860°	0,92558	1,3	5,672.10 <sup>-3</sup>	26
Co <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	10	2,05131	96	44,1480°	0,92669	1,8	7,854.10 <sup>-3</sup>	19
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	10	2,04499	104	44,2920°	0,92623	0,9	3,927.10 <sup>-3</sup>	38
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	25	2,01853	123,5	44,9480°	0,92405	1,8	7,854.10 <sup>-3</sup>	16
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub>	25	2,02577	110,5	44,7340°	0,92476	1,9	8,290.10 <sup>-3</sup>	18
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub>	25	2,00286	124	45,2740°	0,92296	2,25	9,817.10 <sup>-3</sup>	15
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	25	2,08499	113,5	43,3980°	0,92914	1,3	5,672.10 <sup>-3</sup>	26
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	25	2,05322	124,5	44,1047°	0,92684	3,9	1,702.10 <sup>-2</sup>	9
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	25	2,06834	126	43,9890°	0,92722	1,3	5,672.10 <sup>-3</sup>	26
Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	25	2,04726	122,5	44,2399°	0,92639	1,8	7,854.10 <sup>-3</sup>	26
Co <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	25	2,04993	97	44,1793°	0,92659	2	8,726.10 <sup>-3</sup>	17
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	25	2,04240	109,5	44,3508°	0,92603	1,3	5,672.10 <sup>-3</sup>	26

donde

d = distancia interplanar del pico de mayor intensidad, en Å

I = intensidad representada por la altura del pico, en mm

β = amplitud a media altura del pico (mm → radianes)

t = tamaño promedio de grano, en nm

## APÉNDICE V

### Glosario de Términos

1. **Alotropía:** propiedad que poseen algunos elementos químicos, que les permite presentarse bajo diferentes formas estructurales.
2. **Consolidación:** es el proceso de unión de partículas por energía mecánica o por fuerzas atómicas, con la finalidad de obtener un compacto de material.
3. **Densificación:** es el fenómeno que ocurre cuando las partículas independientes empiezan a perder su identidad aumentando la densidad, observándose cambios dimensionales en el material.
4. **Diamagnetismo:** propiedad de algunas sustancias de tomar una polaridad opuesta a la magnética, o susceptibilidad magnética negativa. Los materiales diamagnéticos, como la plata, no son atraídos por un imán, como lo es el hierro, por ejemplo. Todos los cuerpos son magnéticos o diamagnéticos.
5. **Ductilidad:** propiedad de las sustancias que permite deformarlas en frío por métodos mecánicos entre amplios límites. Se da especialmente en metales.
6. **Dureza:** es una medida de la resistencia de un metal a la deformación permanente en su superficie.
7. **Ferromagnetismo:** propiedad de las sustancias cuya permeabilidad magnética supera ampliamente el valor unidad. Característico del hierro y materiales similares, que conservan parte de la imantación inducida por un campo magnético, aun después de retirarlo.
8. **Isotropía:** propiedad por la que una sustancia propaga magnitudes físicas y químicas con idénticas características de forma independiente del ángulo de incidencia de las mismas.

9. **Magnetorresistencia:** variación de la resistencia eléctrica en función de la magnetización.
10. **Metaestable:** estado estable en el tiempo, aunque no representa un verdadero equilibrio, es decir, se cumple un equilibrio temporal.
11. **Paramagnetismo:** propiedad física de algunos materiales según la cual son capaces de adquirir una imanación inducida en el mismo sentido que el campo inductor. Permeabilidad magnética superior a la unidad.
12. **Pulvimetalurgia:** es un procedimiento de conformación de polvos metálicos. Abarca las etapas comprendidas desde la obtención de los polvos hasta las piezas acabadas, es decir, producción de polvos, mezcla, compactación, sinterización y acabados.
13. **Resistencia Mecánica:** fuerza que contrarresta exactamente a la potencia o fuerza aplicada.
14. **Rotámetro:** instrumento utilizado para medir el flujo de los gases.
15. **Spinel:** estructura tipo  $ABO_4$  con posiciones atómicas definidas y grupo espacial  $Fd3m$ .
16. **Tenacidad:** es la propiedad que tienen ciertos materiales de soportar, sin deformarse ni fracturarse, los esfuerzos bruscos que se les apliquen.