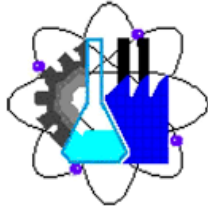


Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

Carrera de Ingeniería Mecánica



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

SÍNTESIS DE ALEACIÓN DE COBRE MEDIANTE ALEADO MECÁNICO COMO ÁNODOS EN BATERÍAS-AIRE

Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Mecánico

Herberth Fernando Pineda Rodríguez

Matricula 10013962

DIRECTOR

Dr. Rene Guardian Tapia

CODIRECTOR

Dr. Heriberto Villanueva Pliego

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
RESUMEN	VI
CAPITULO	I
.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. OBJETIVO GENERAL.....	3
1.3. OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
1.4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.5. HIPÓTESIS	4
1.6. JUSTIFICACIÓN	5
CAPITULO	II
.....	6
2.1. Baterías de aire.....	6
2.1.1. Electrodo positivo y negativo en baterías de aire	7
2.1.2. Batería de zinc-aire	7
2.1.3. Batería de magnesio-aire	8
2.2. Aleado mecánico.....	10
2.3. Ventajas del Aleado Mecánico	11
2.4. Equipo para el aleado mecánico	12
2.5. Control del proceso	13
2.6. Procesamiento del polvo	14
2.7. Colisión de bola-polvos-bola	14
2.8. Parte inicial del proceso	15

2.9.	Parte intermedia del proceso	16
2.10.	Parte final del proceso	16
2.11.	Consolidación (compactación y sinterizado)	17
2.12.	Factores que afectan el aleado mecánico	18
2.12.1.	Energía de impacto	18
2.12.2.	Tamaño de la bola de molienda	19
2.12.3.	Relación en peso de bolas y polvo.....	19
2.12.4.	Velocidad	19
2.12.5.	Atmósfera.....	19
2.12.6.	Tiempo de molienda	20
2.13.	Materiales empleados en el proyecto	20
2.13.1.	Cobre.....	20
2.13.2.	Aluminuro de Níquel Ni ₃ Al.....	22
CAPÍTULO	III	DESARROLLO
		EXPERIMENTAL
.....		24
3.1.	Materiales empleados	24
3.2.	Parámetros utilizados en el proyecto	24
3.3.	Preparación del polvo previo a la molienda.....	25
3.4.	Equipo utilizado en el proceso experimental	25
3.5.	Proceso de preparar los polvos en los viales bajo una atmosfera inerte	26
3.6.	Proceso de compactación.....	29
3.7.	Proceso de Sinterización	30
3.8.	Análisis de Porosidad.....	32
3.9.	Microdureza Vickers.....	33
3.10.	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	36

3.10.1.	Preparación de las muestras para análisis MEB	37
3.11.	Difracción de Rayos X.....	38
3.11.1.	Preparación de las muestras	40
3.11.2.	Ley de Bragg.....	40
CAPÍTULO	IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN
.....	42
4.1.	Materiales iniciales	42
4.2.	Análisis de porosidad.....	44
4.3.	Microdureza de muestras sinterizadas	51
4.4.	Difracción de rayos x de polvos molidos.....	56
4.5.	Difracción de rayos x de piezas sinterizadas	58
4.6.	Microscopia electrónica de barrido.....	60
CAPÍTULO		V
.....	67
5.1.	Conclusiones	67
.....BIBLIOGRAFÍA	
.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de una batería metal-aire	6
Figura 2: Colisión de bolas con las partículas de polvo	15
Figura 3: Fuerzas que ocurren durante la molienda mecánica	18
Figura 4: Representación de un átomo de cobre.....	21
Figura 5: Representación de celda unitaria del Intermetálico FCC.....	23
Figura 6: Mufla Thermolyne marca Thermo.....	26
Figura 7: Viales de acero inoxidable	27
Figura 8: Báscula electrónica de precisión.....	27
Figura 9: Cámara y bomba de vacío.....	28
Figura 10: Molino planetario de baja energía ‘Pulverisette 7’	29
Figura 11: Prensa hidráulica unidireccional	30
Figura 12:Proceso de molienda, compactación y sinterizado.....	31
Figura 13: Molde dados y punzón de acero inoxidable.....	32
Figura 14. Microscopio OLYMPUS GX71.....	33
Figura 15: Micro-durómetro Vickers MATSUZAWA modelo MHT2.....	34
Figura 16:Ensayo de microdureza Vickers.....	35
Figura 17: Partes principales del MEB y consola electrónica.....	37
Figura 18. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Schottky JSM-7600F	38
Figura 19: Difractómetro de Rayos X difractómetro BRUKER modelo D2 PHASER.....	39
Figura 20: DRX por un cristal	41
Figura 21: Polvos de Cu iniciales a) imagen MEB b) Histograma del tamaño de partícula promedio c) DRX	42
Figura 22: Polvos intermetálicos iniciales a) imagen MEB b) histograma del tamaño de partícula promedio c) DRX	43
Figura 23. Muestra de Cu al 0% de intermetálico.....	44
Figura 24. Muestra de Cu al 5% de intermetálico. a) 400 MPa b) 600 MPa c) 1000 MPa..	45
Figura 25. Muestra de Cu al 10% de intermetálico. a) 400 MPa b) 600 MPa c) 1000 MPa	46
Figura 26. Muestra de Cu al 15% de intermetálico. a) 400 MPa b) 600 MPa c) 1000 MPa	47
Figura 27. Gráfica de porosidad con respecto a la concentración (400MPa).....	48

Figura 28: Gráfica de porosidad con respecto a la concentración (600MPa).....	49
Figura 29: Gráfica de porosidad con respecto a la concentración (1000MPa).....	50
Figura 30: Comparación de porosidad de muestras sinterizadas.....	50
Figura 31: Gráfica de resultados microdureza Vickers	55
Figura 32: Huella del indentador (HV).....	56
Figura 33: DRX de polvos con 5% de intermetálico.....	57
Figura 34: DRX de polvos con 10% de intermetálico.....	57
Figura 35: DRX de polvos con 15% de intermetálico.....	58
Figura 36: Espectros de DRX de Cu/Ni ₃ Al. Obsérvese que los picos de (Ni, Cu ₃ Al) se superponen debido a la interfaz coherente de las capas Ni ₃ Al.....	59
Figura 37: Región aumentada del patrón de difracción de rayos x	60
Figura 38: a) Análisis MEB Cu en polvo. b) Análisis MEB intermetálico en polvo.	61
Figura 39: Matriz de Cu reforzada con intermetálico sinterizada	61
Figura 40: Muestra sinterizada Cu+intermetálico. 1) Matriz Cu. 2) Matriz intermetálico ..	62
Figura 41: Análisis MEB muestras de Cu+intermetálico al 5, 10 y 15%.....	63
Figura 42: Análisis MEB muestra Cu+intermetálico al 5%	64
Figura 43: Análisis MEB muestra Cu+intermetálico al 10%	65
Figura 44: Análisis MEB muestra Cu+intermetálico al 15%	66

RESUMEN

En los últimos años se han utilizado partículas intermetálicas para mejorar las propiedades de un material, considerando las necesidades de los componentes tecnológicos que están surgiendo al mercado hoy en día. En el presente proyecto de investigación se realizó un material compuesto con matriz de cobre (Cu) reforzado con partículas intermetálicas $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Al}$ con nomenclatura química *“aluminuros de níquel”*, este material se caracteriza por tener partículas muy duras. El polvo precursor consistió en partículas de $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Al}$ y Cu de grado reactivo analítico, respectivamente. El proceso de aleado se realizó por medio de la técnica Molienda Mecánica (MM) la cual es ideal para la investigación de este tipo de materiales novedosos porque permite la dispersión homogénea de partículas intermetálicas en la matriz metálica. Las concentraciones que se utilizaron para reforzar el Cu fueron 5, 10 y 15 % en peso de los polvos de $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Al}$, los polvos obtenidos se vertieron en el molde y se compactaron en una prensa unidireccional con presiones de 400, 600 y 1000 MPa. Las muestras una vez compactadas se sinterizaron a una temperatura de 700 °C en un horno de atmosfera controlada durante 30 min. Una vez obtenidas nuestras muestras sintetizadas se caracterizaron microestructuralmente esto mediante Análisis de Porosidad, Microdureza Vickers, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).

CAPITULO I

1.1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos intermetálicos son materiales que poseen propiedades atractivas como son alto punto de fusión, estabilidad química y resistencia a la oxidación a alta temperatura y resistencia eléctrica. Esto hace que los intermetálicos sean materiales potenciales para aplicaciones estructurales a altas temperaturas y en medios corrosivos y oxidantes. (Colín et al., 2010). El Dr. Villanueva en su tesis de investigación refuerza el aluminio con partículas intermetálicas $(Ni, Cu)_3Al$ con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas, así mismo, demostró en sus resultados que la resistencia superficial aumentó 5 veces más con el intermetálico. (Villanueva Pliego , 2019)

En el presente proyecto se realizó una aleación base Cu reforzado con partículas intermetálicas $(Ni, Cu)_3Al$, con el fin de que se aplique como electrodo negativo en baterías de aire (BA). La composición de una batería de aire contiene ácido que funciona como medio de transporte de electrones, este ácido es sumamente corrosivo para los metales con los que se compone el electrodo negativo de las BA, cuando el ánodo se corroe la batería pierde sus propiedades químicas y la deja inservible. Se decidió trabajar con el cobre como material base ya que es el segundo material mejor conductor y es económico, sin embargo, también existen sus complicaciones como lo son sus propiedades mecánicas; su dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión son bajas.

En este proyecto se trabajó mediante el método de molienda mecánica, el cual es un avance tecnológico que se ha trabajado desde el siglo pasado. Este proceso consiste en producir polvos de elementos compuestos con microestructuras super finas controladas, tiene como ventajas que los materiales a alear terminen homogéneamente dispersados, es ideal para la investigación ya que podemos ocupar un molino de baja energía. En este método el ambiente, el material en polvo y tiempo de molienda pueden ser controlados dependiendo los parámetros elegidos. Una de sus ventajas más importantes es que podemos alear materiales difíciles o, sino que imposibles de alear por otro método por ejemplo el de fundición.

Se ocuparon distintos parámetros para la composición del material, con el fin de obtener distintas muestras y poder elegir la mejor opción en el ánodo de las BA, para la composición del polvo se agregó 5, 10 y 15% del total en peso de intermetálico, se molió a 400 rpm durante 8 h, el polvo recién molido se prensó a 400, 600 y 1000 MPa, y para finalizar las probetas recién compactadas se sinterizaron a una temperatura de 700°C.

A las muestras obtenidas al final del proceso de molienda mecánica se les aplicó caracterización microestructural, como lo es microdureza Vickers para evaluar su resistencia y dureza superficial, al igual se le aplicó microscopia electrónica de barrido para obtener imágenes microscópicas que van desde 500 hasta 2000 aumentos, se realizó un análisis de porosidad y se les aplicó a las muestras difracción de rayos X con el fin de observar las fases del o los materiales.

1.2. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar aleaciones de cobre mediante molienda mecánica para mejorar propiedades mecánicas y evaluar para posible uso en baterías-aire.

1.3. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar y analizar la microestructura de las aleaciones obtenidas.
- Analizar las composiciones viables para mejorar la eficiencia del ánodo en baterías de aire.
- Determinar la aleación con la composición más adecuada para su posible uso en baterías de aire.

1.4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las baterías de aire cuentan con el acoplamiento electroquímico de un electrodo negativo metálico a un electrodo positivo que respira aire a través de un electrolito adecuado (Li & Dai, 2014) este electrolito es una solución acuosa que es altamente corrosiva para los materiales empleados en el ánodo, el daño de éste provoca dendritas en los metales, haciendo que el metal se oxide, se corroe y llega a desintegrarlo en el caso de electrodos muy delgados.

El material elegido para esta investigación es un compuesto con una matriz de cobre (Cu) reforzado con partículas intermetálicas (Ni, Cu)₃Al (LARA, 2016)

1.5. HIPÓTESIS

Por medio del método de molienda mecánica haremos una aleación de cobre como material base reforzado con partículas intermetálicas con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas y poder implementarlo como posible aplicación como ánodos en BA.

1.6. JUSTIFICACIÓN

Dado al consumo incontrolable de combustibles por las grandes industrias y por la sobrepoblación, ha llevado a los mismos al desabasto, un gran ejemplo es el petróleo gracias a la gran demanda que tienen la industria automotriz, naval y aérea. En consecuencia, la comunidad científica se ha inclinado nuevamente al almacenamiento y transporte de energías, como lo son las baterías-aire.

Las baterías de aire han sido investigadas en la actualidad como dispositivos prometedores de almacenamiento y conversión de energía electroquímica debido a su alta densidad de energía teórica y su costo se considera bajo. Estas baterías han sido probadas por la industria automotriz como lo son las de litio-aire, también se han implementado en audífonos o dispositivos de bolsillo.

En este proyecto se eligió el Cu como material base a trabajar ya que es uno de los materiales mejores conductores de electricidad, la desventaja del cobre es que es un material muy blando y tiene una resistencia superficial baja, lo cual no lo hace óptimo para el ambiente alcalino de las BA. para poder resolver el problema de las propiedades mecánicas, vamos a reforzar el material con partículas intermetálicas ya que dichas partículas se caracterizan por tener excelentes propiedades mecánicas.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

En 1798 el físico italiano Conde Alessandro Volta creó la primera batería y fue una ‘Pila voltaica’. La batería consistía en una pila de discos de zinc de cobre emparejados separados entre sí por discos de cartón humedecidos con sal o solución ácida. La función de una batería es crear energía química en energía eléctrica, estos dispositivos están conformados por dos electrodos, uno positivo (cátodo) y uno negativo (ánodo). Existen dos grupos de baterías, están las baterías primarias que solo pueden descargarse una vez, y las baterías secundarias que pueden cargarse y descargarse varias veces. (Zhang L. H., 2019)

2.1. Baterías de aire

Las baterías de metal-aire cuentan con el acoplamiento electroquímico de un electrodo negativo metálico a un electrodo positivo que respira aire a través de un electrolito adecuado (Zhang L. H., 2019)

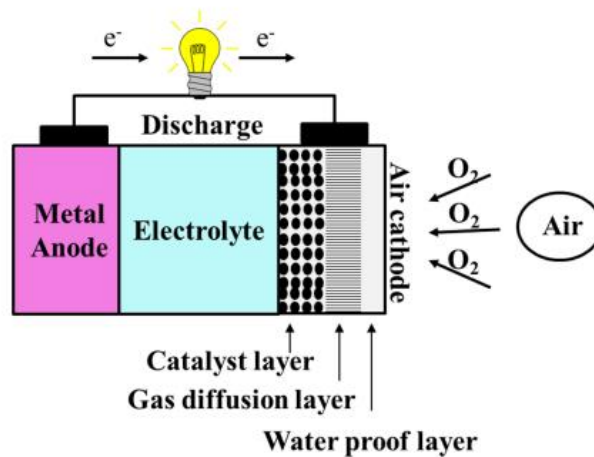
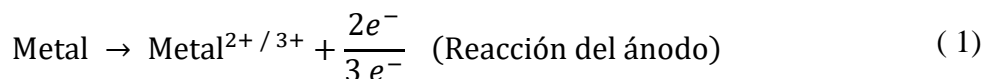
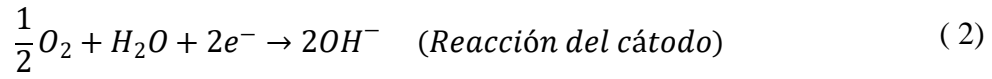


Figura 1 Esquema de una batería metal-aire

Las reacciones de descarga de una batería de aire primaria son las siguientes; si la reducción de O₂ en el cátodo es un proceso de cuatro electrones (Zhang L. H., 2019):





2.1.1. Electrodo positivo y negativo en baterías de aire

Ánodo: es el electrodo donde se produce la oxidación: polo negativo de la pila. Este electrodo debe de ser de algún metal o aleación, estos metales son los más empleados en el ánodo de las baterías de aire: aluminio (Al), zinc (Zn), plomo (Pb), litio (Li) y magnesio (Mg). (Zhang T. T., 2014)

Cátodo: es el electrodo donde se produce la reducción: polo positivo de la pila. Para conformar el cátodo se necesita una capa de difusión de gas que sea impermeable para que el electrolito no se derrame y al mismo tiempo permiten la interacción con el oxígeno, también se ocupa una capa catalizadora para que esta haga la reacción de reducción de oxígeno. Esta capa catalizadora por lo regular está conformada por los siguientes materiales: polvo carbón negro de acetileno, grafito, grafeno, algunos autores ocupan aleaciones con teflón. (Zhang T. T., 2014)

2.1.2. Batería de zinc-aire

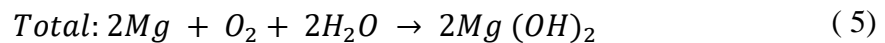
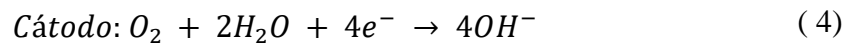
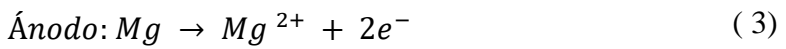
Las primeras baterías de ZINC-AIRE fueron conocidas a finales del siglo XIX y en 1930 empezaron a comercializar sus productos. Estas baterías tienen una alta densidad de energía teórica de 1086 Wh kg^{-1} (incluido el oxígeno), esto es unas cinco veces mayor que la tecnología de iones de litio. Su costo de fabricación es más bajo que las de iones de litio, alrededor de dos órdenes de magnitud (Li & Dai, 2014).

El electrodo negativo de esta batería es el ZINC metálico, las características de este material es que tiene bajo peso equivalente, así como reversibilidad, alta densidad de energía específica, abundancia y baja toxicidad, es uno de los metales más electropositivo y es relativamente estable en medios acuosos y alcalinos sin corrosión significativa. En las baterías de zinc comerciales se ha encontrado que los electrodos de zinc son una mezcla gelificada de polvos de zinc granulados en el rango de malla 50–200 con algunos aditivos. La forma o morfología de los gránulos de zinc ayuda a

lograr un mejor contacto entre partículas y reducir la resistencia eléctrica interna en el paquete de electrodos negativos. Las partículas de zinc de área superficial alta tienen un mejor rendimiento electroquímico. Durkot y colaboradores en su investigación informan que un electrodo de zinc con una gran proporción de polvos finos de zinc (> malla 200) arroja características de descarga de alta velocidad. En las baterías de zinc-aire de gran tamaño los electrodos fibrosos son más eficientes ya que tienen buena conductividad eléctrica, estabilidad mecánica y flexibilidad de diseño para controlar la distribución de masa, la porosidad y el área de superficie efectiva. Una batería de zinc-aire con electrodo de zinc fibroso proporcionó mejoras a comparación con una batería que usaba un electrodo de polvo gelificado (aproximadamente un 40 % más de capacidad, aproximadamente un 50 % más de energía y aproximadamente un 30 % más de utilización de material activo a altas corrientes de descarga). (Li & Dai, 2014)

2.1.3. Batería de magnesio-aire

Esta batería está compuesta por un ánodo de Mg o aleación de Mg, un cátodo de aire y un electrolito salino. Las reacciones involucradas en las baterías de Mg-aire son las siguientes:



En el proceso de descarga, el ánodo Mg se oxida a Mg²⁺, originando 2 electrones, al mismo tiempo en el otro electrodo, el O₂ pasa a través del cátodo de aire y luego se reduce a OH⁻ por reacción con H₂O y electrones. El voltaje teórico de la batería de Mg-aire es de 3,1 V y la densidad de energía específica es de 6,8 kW h kg⁻¹

El ánodo de Mg, el electrodo negativo. La reacción con este metal genera mejor potencia, mientras ocurre la descarga el ánodo se disuelve para producir Mg²⁺,

produciendo dos electrones (ecuación 3). El potencial de electrodo estándar de la reacción es $-2,37$ V y esta reacción electroquímica puede producir $2,2$ A hg⁻¹ de capacidad. El problema en estas baterías es la corrosión del Mg (Jun Chen).

Tabla 1: Diferentes aleaciones en ánodos de baterías metal-aire (Zhang T. T., 2014)

Material		Componentes principales	Morfología	Propiedades
Magnesio simple	magnesio comercial	magnesio		Alta tasa de corrosión, gran efecto de diferencia negativa
	magnesio comercial	magnesio	Nanoesferas	Mejor resistencia a la corrosión y alta densidad de corriente, así como una mayor capacidad de descarga que el Mg comercial.
Mg-aleación	AZ31, AZ61, AZ91	Mg/Al/Zn		Mejor resistencia a la corrosión, mejor resistencia y resistencia al deslustre y mayor voltaje de trabajo que el Mg comercial
	AM50, AM60	Mg/Al/Mn		Mejor resistencia a la corrosión, granos cristalinos más pequeños y mayor voltaje de trabajo que el Mg comercial
	Aleaciones de magnesio-Li	magnesio/litio		Mejor resistencia a la corrosión, mayor densidad de energía y mayor voltaje de trabajo que el Mg comercial
<p>AZ31 (96 % en peso de Mg, 3 % en peso de Al y 1 % en peso de Zn), AZ61 (93 % en peso de Mg, 6 % en peso de Al y 1 % en peso de Zn), AZ91 (90 % en peso de Mg, 9 % en peso de Al y 1 % en peso de Zn). b AM50 (~94 % en peso de Mg, 5 % en peso de Al, 0,6 % en peso de Mn), AM60 (~93 % en peso de Mg, 6 % en peso de Al, 0,6 % en peso de Mn), MA8M06 (~97 % en peso de Mg, 1,3 % en peso de Mn, 0,12 % en peso de Zn, 0,12 % en peso de Al, 0,2 % en peso de Fe).</p>				

En la Tabla 1 se observa que las aleaciones de Mg con otros metales como lo son Al, Mn o Zn que evitan la reacción de evolución del hidrógeno. Las aleaciones de Mg-Al han sido las de mejores resultados. El Al introducido en el Mg no solo mejorará la fuerza física, sino que también evitará la reacción de hidrogeno. Por lo tanto, las aleaciones de Mg-Al suprimen la auto corrosión del ánodo.

En la aleación AZ31 (Mg-Al-Zn) la prueba de descarga en una solución neutra de NaCl al 3,5% en peso con una densidad de corriente de 5 mA cm², muestra que el voltaje de funcionamiento es de $1,125$ V y la capacidad de descarga específica es de 1125 mA hg- 1.

En la Tabla 2 se tienen las características eléctricas como también los costos de los distintos metales utilizados en las baterías de aire. Por lo cual se concluye que los metales como el aluminio, el magnesio y el litio son los que aportan las mejores características como lo es en la tensión y densidad de energía.

Tabla 2: Comparación de diferentes tipos de baterías metal-aire (Li & Dai, 2014)

Sistemas de batería	Fe-aire	Zn-aire	Al-aire	Mg-aire	Na-aire	K-aire	Li-aire
Año inventado	1968	1878	1962	1966	2012	2013	1996
Costo de los metales (\$ kg ⁻¹)	0.40	1.85	1.75	2.75	1.7	20	68
Tensión teórica (V)	1.28	1,65	2.71	3.09	2.27	2.48	2.96
Densidad de energía teórica (Wh kg ⁻¹)	763	1086	2796	2840	1106	935	3458
Electrolito para baterías prácticas	Alcalino	Alcalino	Alcalino o salino	Salina	aprótico	aprótico	aprótico
Tensión práctica (V)	1.0	1.0–1.2	1.1–1.4	1.2–1.4	2.2	2.4	2.6
Densidad de energía práctica (Wh kg ⁻¹)	60–80	350–500	300–500	400–700	Poco claro	Poco claro	Poco claro
Primaria (P) o eléctricamente recargable (R)	R	R	PAGS	PAGS	R	R	R

2.2. Aleado mecánico

En el método de molienda mecánica se pueden obtener aleaciones difíciles o imposibles de producir por otros métodos el cual, consiste en producir polvos de elementos compuestos con microestructuras super finas controladas.

El proceso elemental de aleado mecánico para obtener polvos de materiales con microestructuras controladas consiste en someter repetitivamente el polvo a soldadura, fractura y re-soldadura en una carga seca con balines altamente energéticos.

Una vez realizada la aleación de los polvos, con el transcurso del tiempo al llegar a condiciones en que la tasa de soldadura y fractura se encuentren en completo balance

(Gilman P. S. & Benjamin J. S., 1983) de esta manera se genera una distribución estrecha de partículas, en donde las partículas con mayor tamaño se fracturan y las partículas de menor tamaño sufren soldadura en frío (Soni, 2001), por tal motivo las partículas que se encuentran en balance de soldadura y fractura son las que forman la mayor parte de los polvos finales.

Como resultado, la molienda mecánica de bolas en un régimen de baja energía reduce constantemente el tamaño de las partículas de polvo metálico. En este caso los efectos de la soldadura en frío son reducidos hasta que el polvo alcanza tamaños muy pequeños (a una escala micrométrica), donde debido al trabajo en frío, se empieza a crear un balance entre la soldadura y la fractura de los granos del material.

2.3. Ventajas del Aleado Mecánico

Este proceso tiene como ventajas únicas que hacen que sea óptimo para la investigación y obtención de materiales avanzados (Soni, 2001) como los que se mencionan en seguida:

- La homogeneidad del polvo final no depende del tamaño de los polvos iniciales.
- Las dispersiones homogéneamente finitas se pueden generar en un tamaño de partícula de una micra o menor a eso, con una concentración alta de aleación sin la oclusión de aire.
- Los aleados de metal-líquido son más fáciles de trabajar y económicos en la obtención de una aleación. Pero en el caso de querer desarrollar aleaciones homogéneas por medio de estos métodos, el valor de la aleación mecánica se vuelve evidente.
- Gracias a que este proceso es de aleación en frío, se pueden manejar distintos materiales inflamables de una manera segura, esto con precauciones o bajo atmosferas en vacío.

2.4. Equipo para el aleado mecánico

El proceso consiste en cargar polvos a contenedores de aceros de dureza alta, los contenedores deben crear un medio apropiado para la molienda que es una atmosfera inerte de oxígeno o controlada. Los medios típicos de aleado mecánico usados incluyen bolas de acero de alta dureza, acero inoxidable o materiales cerámicos. El contenedor en el que se introdujo el polvo y las bolas de molienda se coloca en un molino de bolas para que así comience el proceso de aleado mecánico.

En los últimos años se han desarrollado distintos molinos convencionales, en los cuales las bolas colisionan con las partículas de una manera altamente energética.

Para obtener esta forma de molienda se requiere operar el molino a velocidades menores a la velocidad crítica la cual causaría que las bolas se fijen a las paredes internas del molino y tener el polvo en relación con el peso de las bolas.

Las bolas en este proceso de aleación consisten en bolas de acero, las bolas que son del mismo material o similares al material en polvo que se va a trabajar pueden evitar la contaminación a través del desgaste de las bolas. (Gilman P. S. & Benjamin J. S., 1983).

A continuación tenemos los molinos que se usan en la actualidad:

- Atricinador Szegvari
- Molino vibratorio Spex
- Molino planetario

El molino que se utilizó para el desarrollo experimental de este proyecto fue una de tipo planetario, el cual se ocupa para trabajar la molienda mecánica a baja energía. El molino planetario es de gran ayuda para los laboratorios de investigación para producir cantidades pequeñas de polvos, alrededor de (2 gramos). El trabajo de este molino involucra rotación del tazón sobre dos ejes verticales paralelos separados, análogo a la rotación de la tierra cerca del eje central y los contenedores giran en dirección opuesta sobre su propio eje. Este proceso tiene como ventaja que, al ser un molino de baja energía, este proceso es de gran utilidad para estudiar la evolución del

polvo de manera controlada y con esto obtenemos las fases metaestables con un procedimiento controlado y favorable para su repetición, este método es el ideal para la investigación científica.

2.5. Control del proceso

Es difícil establecer un equilibrio entre fractura y soldadura en frío para fusionar mecánicamente de manera satisfactoria. Al crear este equilibrio se generan diferentes modificaciones del proceso esto dependiendo de la técnica de aleado mecánico. El metanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) es un agente controlador del proceso (PCA), este compuesto químico se adiciona para prevenir la soldadura excesiva de las partículas entre, o también en los balines de molienda, al igual establece un equilibrio dinámico entre la soldadura y fractura de las partículas (Benjamin & Bomford, 1977).

Otro método es cambiar la forma de las partículas de polvo deformadas para que se rompan antes de deformarse. Esto se puede lograr mediante la molienda criogénica.

La distribución granulométrica de los polvos aleados mecánicamente osciló entre 50 y 200 micras de tamaño medio, en función del tamaño inicial del polvo y de su distribución y composición. El tamaño de los polvos que son fáciles de soldar en frío, como el aluminio, aumenta rápidamente, y la longitud del tamaño de las partículas con una distribución estable del tamaño del polvo depende del tipo y la cantidad del PCA. En muchos casos, después de un procesamiento prolongado, el PCA ahora está aleado con las partículas de polvo y ya no causará una soldadura en frío excesiva. La flexibilidad de la aleación mecánica permite alterar la distribución del tamaño del polvo mediante el procesamiento más allá de su punto de homogeneidad con o sin la adición de agentes de control de proceso adicionales. (Suryanarayana., 2007)

2.6. Procesamiento del polvo

La aleación mecánica comienza con la difusión individual de los componentes del polvo que varían en tamaño de 50 a 200 micrómetros. En el aleado mecánico dependiendo del tipo de aleación a obtener contiene uno o más componentes metálicos dúctiles.

El polvo de partida puede tener prácticamente cualquier morfología, en este caso la forma de las partículas de polvo depende en gran medida de la tecnología utilizada en la producción, entre algunos de los métodos podemos mencionar: polvo electrodepositado, polvos de gas o agua nebulizada, o incluso producir polvos previamente aleados.

Las colisiones iniciales bola-polvo-bola hacen que el polvo de metal dúctil se aplane y se endurezca por deformación. La deformación plástica severa aumenta la relación superficie-volumen de las partículas y destruye la capa superficial que adsorbe los contaminantes. Para polvos intermetálicos, se fracturan y refinan el tamaño de partícula (Gilman P. S. & Benjamin J. S., 1983)

2.7. Colisión de bola-polvos-bola

Una sola colisión bola-polvo-bola (Suryanarayana., 2007) que ocurre temprano en el proceso de aleación mecánica afecta a miles de partículas que pesan aproximadamente 2×10^{-4} g, provocando una modificación en las partículas de polvo de tal manera que adquiere las dos morfologías. En la Figura 2 se muestra cómo es que sucede la colisión de los balines con las partículas de polvo, podemos ver como se fracturan las partículas y como se reduce su tamaño.

Cuando las partículas de metal previamente aplanadas se añaden unas a otras, la interfaz de metal limpia entra en estrecho contacto automáticamente, formando una unión soldada en frío y acumulando una capa de partículas de polvo compuesta por varios componentes originales. Los componentes más frágiles tienden a ser ocluidos por los componentes dúctiles y quedan atrapados en el material compuesto.

Las partículas del compuesto pueden fracturarse, y estos eventos de soldadura en frío y fractura continúan durante todo el proceso, lo que lleva al refinamiento y la homogeneización del tamaño de las partículas. Debido a que los polvos se sueldan en frío, también pueden recubrir las paredes internas de los recipientes de molienda y las bolas de molienda, según el sistema de aleación específico y el agente de control del proceso que se utilice. Si no se controla la cantidad de polvo que se adhiere a las paredes, esto conducirá a la falta de homogeneidad en el polvo de aleación (Gilman P. S. & Benjamin J. S., 1983).

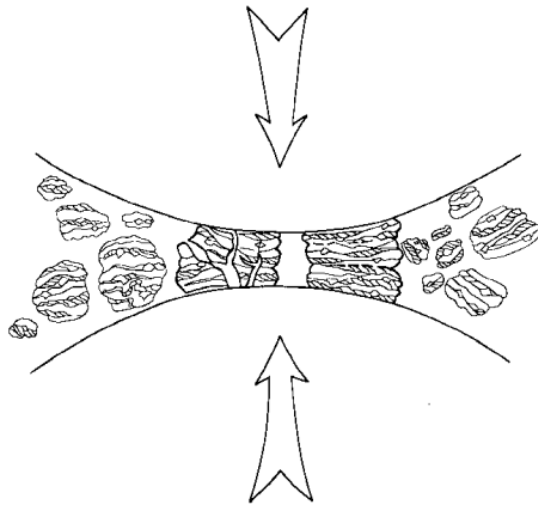


Figura 2: Colisión de bolas con las partículas de polvo

2.8. Parte inicial del proceso

En las etapas iniciales del procesamiento, las partículas consisten en una capa compuesta de "sándwich" de componentes iniciales, y el tamaño de las partículas compuestas puede variar desde unos pocos micrómetros hasta cientos de micrómetros. En esta etapa, también puede haber restos del polvo inicial que no se suelda en frío, y la composición del polvo inicial es identificable en el material compuesto. El sistema coloidal en el que las sustancias se dispersan en forma de partículas en un medio que puede ser dispersoide (sólido, líquido o gaseoso) lo podemos encontrar estrechamente espaciado en las uniones soldadas mientras que el espesor laminar y el espacio entre las soldaduras es muy grande. En el caso de la

composición química de las partículas del polvo varían significativamente en cada una de las partículas.

2.9. Parte intermedia del proceso

A medida que continua la fractura en frío y la soldadura, las partículas de polvo compuesto se refinan aún más. En el estado intermedio, las partículas consisten en láminas de morfología compleja, al comienzo de este proceso la disolución elemental es facilitada por un ligero calentamiento, enrejado o cristalización y formación de soluciones sólidas por defectos áreas de partículas de matriz en polvo y distancias de difusión cortas. El calor generado por la energía cinética es absorbido por el polvo después del procesamiento, y el duro trabajo en frío producido por el proceso de fabricación aditiva también ayuda a la difusión al proporcionar muchos puntos de difusión de baja energía y también conduce a la reducción de la distancia de difusión a la distancia en micras (Domalavage et al. , 1983).

2.10. Parte final del proceso

Durante esta etapa del procesamiento, la hoja se vuelve más delgada y compleja a medida que el procesamiento se acerca a su finalización. Al concluir con la aleación mecánica, los granos de polvo tienen una estructura metaestable extremadamente deformada que contiene dispersoides. En esta etapa del proceso, la microscopía óptica ya no muestra laminillas. El espacio máximo entre soldaduras es de 0,7 micrómetros, mientras que el promedio se considera más fino. Continuar el proceso AM más allá de este punto no mejora físicamente la distribución de los dispersoides.

2.11. Consolidación (compactación y sinterizado)

En el proceso de aleación mecánica, la consolidación de la mayoría de los polvos se da principalmente a través de dos procesos: la compactación uniaxial de polvos y la sinterización de la pieza recién compactada, que pueden realizarse secuencial o simultáneamente. Luego, las varillas extruidas pueden procesarse termomecánicamente en varias estructuras de grano (Gilman P. S. & Benjamin J. S., 1983).

Una vez que se produce el polvo metálico, el proceso tradicional de pulvimetalurgia consta de tres pasos.

1. Combinación y mezcla los polvos.
2. Compactación uniaxial, en la que el polvo se comprime para obtener la forma deseada
3. La sinterización, donde las partículas se unan en un estado sólido y fortalecen la pieza.

Estos tres pasos se denominan operaciones primarias de la pulvimetalurgia. A veces se realiza una operación secundaria esto con el fin de mejorar la precisión dimensional, el incremento de la densidad y demás propósitos. En seguida se revisan los puntos mencionados.

La mezcla de aleación debe estar bajo suficiente presión para resistir las fuerzas de expulsión del molde y moverse antes de la sinterización. El prensado es una etapa muy importante porque la forma final y las propiedades mecánicas de la pieza están íntimamente relacionadas con la densidad en el momento del prensado.

Como era de esperar, la microestructura del compactado depende de la preparación del proceso. Por tanto, el material a elaborar en estado verde consiste en una matriz metálica compuesta. También asociados con la matriz están los poros o espacios intergranulares, que resultan del alojamiento de partículas idénticas bajo presión (Domalavage et al. , 1983)

La sinterización consiste en la solidificación de polvos pre-compactados a temperaturas por debajo del punto de fusión de los constituyentes principales, en la

que sus partículas se unen entre sí por el fenómeno de la soldadura en estado sólido. También se observa que la sinterización se aplica para producir formas cerámicas de alúmina, berilia, ferrita y titanatos.

Como resultado del proceso de molienda mecánica se generan polvos metálicos compuestos. El polvo que se generó en la molienda con un tamaño de grano nanocrystalino, le atribuye una alta dureza al compuesto final.

2.12. Factores que afectan el aleado mecánico

Se ha reportado (Suryanarayana., 2007) que los parámetros que repercuten durante la molienda son:

2.12.1. Energía de impacto

Esto depende del molinillo específico, la densidad y el tamaño de las bolas. Se ha observado que la microdureza desarrollada en la microestructura de las aleaciones mecánicas depende de la energía de impacto. También se observó que la cristalinidad aumentó en el molino de alta energía, mientras que la amorfización dominó en el molino de baja energía. En la Figura 3 podemos apreciar las distintas formas de impacto que ocurren dentro de los viales a la hora de la molienda mecánica.

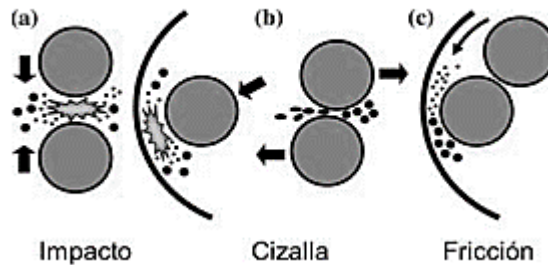


Figura 3: Fuerzas que ocurren durante la molienda mecánica

2.12.2. Tamaño de la bola de molienda

El tamaño de las esferas de molienda afecta el tamaño, morfología, temperatura de recristalización y entalpía del polvo resultante. El uso de bolas de diferentes tamaños en lugar de bolas del mismo tamaño puede aumentar los incidentes de soldadura/fractura.

2.12.3. Relación en peso de bolas y polvo

El aumento de la relación entre el peso de la bola y el peso del polvo reduce el movimiento libre y, por lo tanto, reduce la frecuencia de las colisiones. En general, se ha encontrado que la proporción óptima de peso de gránulo a peso de polvo está en el rango de 5-30:1, y se usan valores alrededor de 100:1 si se desea producir materiales amorfos. (Domalavage et al. , 1983)

2.12.4. Velocidad

La velocidad del molino es una de las variables más importantes a considerar. Las velocidades de rotación muy bajas (menores a 300 rpm) conducen a tiempos de molienda muy largos y una baja homogeneidad de la aleación debido al suministro insuficiente de energía cinética. Sin embargo, cuando el molino funciona a velocidades muy altas (mayores a 500 rpm), se puede producir un sobrecalentamiento y un desgaste severo de las bolas, lo que da como resultado la contaminación de los viales y los medios de molienda. Las velocidades óptimas para reforzar materiales blandos como lo es el cobre van desde 400 y 450 rpm ya que con las mismas evitamos cambios de fase y sobrecalentamiento en los materiales. (Villanueva Pliego , 2019)

2.12.5. Atmósfera

Es necesario controlar la atmósfera de molienda en la que se realiza la aleación mecánica, ya que se ha demostrado que solo pequeñas cantidades de O₂ o H₂O pueden presentar niveles de contaminación significativos (Soni, 2001), lo que puede afectar el producto final. Es por ello por lo que el proceso de aleación mecánica se suele realizar en atmósfera inerte. Debido a que los polvos producidos por aleación mecánica son tan finos, tienen un área superficial muy grande y, como resultado, los polvos son muy reactivos y pueden reaccionar con gases distintos al oxígeno, como

el hidrógeno y el nitrógeno. Sus efectos se reflejan en la contaminación, la formación de aleaciones e incluso en la composición de la fase final. Esto lleva a considerar la atmósfera como uno de los factores más importantes en el proceso.

El nitrógeno es un gas inerte muy estable cuando se calienta a altas temperaturas. Pero en lo que respecta a las aleaciones mecánicas, es inestable porque reacciona con la mayoría de los elementos, lo que lleva a la formación de nitruros. Es por esto que el argón es uno de los gases más utilizados durante la aleación mecánica para evitar la oxidación y contaminación del polvo (Suryanarayana., 2007).

2.12.6. Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes en la molienda de polvo. El tiempo requerido variará con el tipo de molino, la velocidad, la relación peso de la bola/peso del polvo y la temperatura. Por lo tanto, se debe determinar el tiempo necesario para la combinación de los parámetros anteriores y el sistema de polvo específico. Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que, si el polvo se muele durante más tiempo del necesario, el grado de contaminación aumentará y se formarán algunas fases no deseadas.

2.13. Materiales empleados en el proyecto

2.13.1. Cobre

El cobre de símbolo químico Cu, es un elemento químico de número atómico 29 que forma parte de los llamados metales de transición. Si se consulta la tabla periódica de elementos químicos, el cobre es el primer elemento del grupo IB, que también incluye plata y oro. Para comprender sus propiedades, es necesario saber que los electrones de un átomo se distribuyen en orbitales atómicos (*s*, *p*, *d* y *f*) los cuales son la región y espacio energético que se encuentra alrededor del átomo, y en el cual hay mayor probabilidad de encontrar un electrón.

Los metales de transición se caracterizan por un orbital *d* incompleto, que puede tener hasta 14 electrones, mientras que el cobre tiene solo 10. Pero además de eso, el cobre

tiene otro orbital incompleto, el *s*, donde caben 2 electrones, pero solo lo ocupa 1. Esta distribución de electrones determina las propiedades del elemento, ya que los dos electrones exteriores pueden separarse fácilmente y formar cationes (+1 y +2). Pero por lo demás, estos elementos tienen orbitales vacíos, son muy estables, tienen baja reactividad y tienen la propiedad de poder combinarse con otros elementos de transición de la tabla periódica o elementos cercanos para formar aleaciones. En la Figura 4 se puede ver la representación atómica de un átomo de cobre, la cual explica la distribución de los electrones, protones y neutrones con los que cuenta el átomo de cobre.

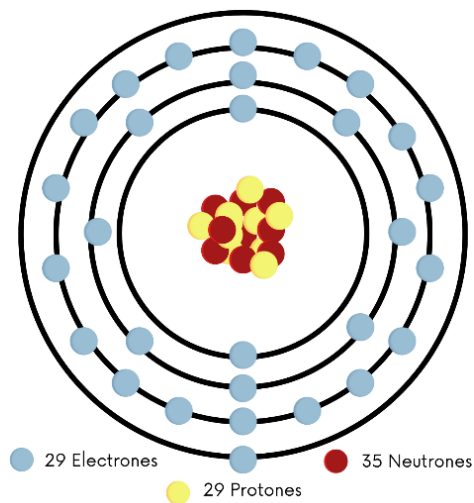


Figura 4: Representación de un átomo de cobre

Este material tiene como propiedades:

- Resistencia a la Corrosión: Por sus propiedades químicas, el cobre es un elemento muy estable. Sin embargo, cuando se expone a condiciones oxidantes, el cobre puede formar una capa protectora de material oxidante, deteniendo el proceso. Esta propiedad se conoce como autopasivación del cobre, lo que lo hace altamente resistente a la corrosión.
- Alta conductividad: el cobre tiene una conductividad muy alta, solo superada por la plata. La explicación tiene que ver con la movilidad de los electrones, pero hay que acudir a la mecánica cuántica para entender la base de esta. Esta

propiedad determina algunos de los principales usos del cobre en componentes conductores.

- Alta conductividad térmica: debido a su naturaleza metálica, el cobre tiene una alta conductividad térmica, lo que también dictará algunas de sus aplicaciones.

2.13.2. Aluminuro de Níquel Ni₃Al

Los aluminuros de níquel como ‘Ni₃Al’, también llamados intermetálicos son conocidos por sus excelentes propiedades a altas temperaturas, como buena resistencia mecánica, coeficiente de temperatura positivo del límite elástico, oxidación atractiva, resistencia a la fluencia y flexibilidad en el diseño de la aleación. La propiedad más atractiva del Ni₃Al es que su límite elástico aumenta con el aumento de la temperatura, hasta unos 800 °C. El Ni₃Al policristalino es quebradizo a temperatura ambiente y tiene malas propiedades de fluencia y resistencia a altas temperaturas.

Las aleaciones a base de Ni₃Al, especialmente la conocida aleación IC-221M, se producen mediante procesos de fusión y fundición. Los principales problemas en la producción de estas aleaciones por el proceso de fusión son la fuerte tendencia del aluminio a oxidarse a altas temperaturas y la interacción del metal con la cerámica durante el proceso de fusión. La celda unitaria del aluminuro de níquel consiste en un sólido centrado en la cara (FCC) Figura 5. (Samani et al., 2010)

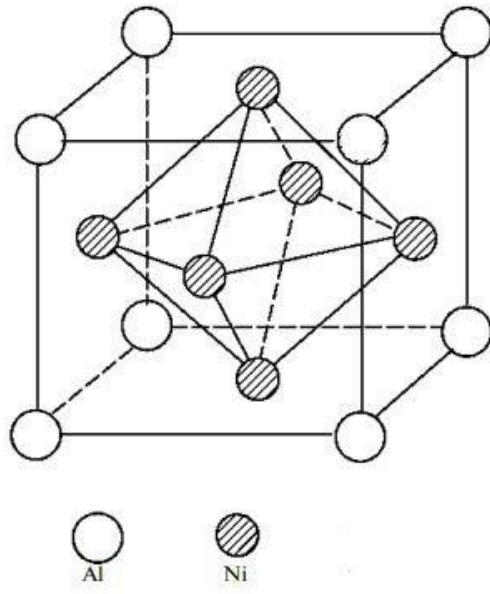


Figura 5: Representación de celda unitaria del Intermetálico FCC

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente el proceso experimental que se llevó a cabo para la síntesis de los materiales compuestos de matriz base Cu reforzado con partículas intermetálicas de aluminuro de níquel, al igual se describe el equipo empleado en dicho proceso. Así mismo mencionaremos las técnicas de caracterización microestructural de distintos parámetros que se utilizaron en el proceso de aleado mecánico.

3.1. Materiales empleados

Los elementos y compuestos metálicos que se ocuparon para obtener los materiales de matriz base Cu reforzados con intermetálico consistieron en: cobre en polvo con una pureza comercial del 99.9%, con tamaño promedio de partícula de 13.08 μm y una aleación intermetálica con partículas de polvo $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Al}$ con tamaño promedio de partícula de 24.92 μm .

Se utilizaron reactivos como el argón para crear una atmósfera inerte de oxígeno en la cámara de vacío y etanol para limpiar las impurezas en los viales, balines y molde para compactación, y demás herramientas para manipular los polvos.

3.2. Parámetros utilizados en el proyecto

Los parámetros utilizados en el presente proyecto se eligieron en base a proyectos de investigación donde refuerzan materiales con partículas intermetálicas. (Villanueva Pliego , 2019)

- Velocidad de molienda: 400 rpm
- Tiempo de molienda: 8 h
- Temperatura de sinterizado: 700 °C

VARIABLES con respecto a la síntesis y composición de las muestras:

- El porcentaje en peso del refuerzo 5%, 10% y 15% como se muestra en la Tabla 3.
- En la parte del compactado se ocuparon 3 presiones en cada una de las muestras con sus respectivos porcentajes, de 400, 600 y 1000 MPa

3.3. Preparación del polvo previo a la molienda

Para el presente proyecto se prepararon muestras de Cu con refuerzo de intermetálico con 4g en total de peso, en la Tabla 3 se describe los distintos porcentajes y parámetros utilizados para la elaboración de las muestras.

Tabla 3: Composición del polvo

Compuesto (4 g en total)	% peso Cu	% peso (Ni, Cu) ₃ Al	Peso total del polvo a trabajar
Cu95% ((Ni, Cu) ₃ Al)5%	3.8 g	0.2 g	4g
Cu90% ((Ni, Cu) ₃ Al)10%	3.6 g	0.4 g	4g
Cu85% ((Ni, Cu) ₃ Al)15%	3.4 g	0.6 g	4g

3.4. Equipo utilizado en el proceso experimental

El desarrollo del compuesto se llevó a cabo en viales de acero inoxidable, con una relación polvo-balines de 10 a 1, estos viales se llevaron a una cámara de vacío bajo una atmósfera inerte de argón (Ar), una vez que el vial se selló en la cámara de vacío se llevó a un molino planetario de baja energía FRITSCH modelo Pulverisette7 donde se realizó la molienda mecánica. Los polvos recién molidos se compactaron en una prensa hidráulica unidireccional de 50 T del grupo FIICSA controlada con controlador CR-2K. Finalmente las muestras recién compactadas se sinterizaron en una mufla marca Thermo modelo F47915 (Figura 6).



Figura 6: Mufla Thermolyne marca Thermo

3.5. Proceso de preparar los polvos en los viales bajo una atmosfera inerte

- a) Preparación de los viales previo al encapsulado de los polvos

Tanto los viales (Figura 7) como las bolas de molienda deben de estar libres de contaminación antes de empezar el proceso del aleado mecánico ya que esto puede causar una contaminación en las muestras con otras partículas de materiales distintos a los que se van a trabajar, para limpiar los viales y las bolas se les vierte alcohol metílico, posteriormente se colocan en el molino durante 5 min, esto es de ayuda para desprender las partículas residuales que se ocuparon anteriormente. Una vez terminados los 5 min se limpian y se secan con la ayuda de franelas para quitar todo tipo de impurezas o partículas que alteren las muestras a obtener.



Figura 7: Viales de acero inoxidable

b) Pesado de los polvos

Debido a que el material a ocupar se trabaja en cantidades muy pequeñas (<4g) se ocupó una báscula electrónica de alta precisión como la que se muestra en la Figura 8, como base para poner los polvos se ocupó papel aluminio ya que este es ideal porque evita que el polvo a ocupar no se quede pegado al papel. Una vez que se obtuvo la cantidad deseada de material se procede a verter los polvos a los viales para la molienda.



Figura 8: Báscula electrónica de precisión

c) Sellado de los viales para la molienda mecánica

Una vez listo el polvo se vierte en los viales, para que se puedan sellar los viales debemos de llevarlos a una cámara de vacío como la que se muestra en la Figura 9, esto con el fin de que se cree una atmosfera inerte dentro de los mismos. En la cámara de vacío primero con la ayuda de una bomba se extrae el oxígeno y en seguida se le suministra gas argón para que se

crea la atmósfera inerte, una vez hecho esto se procede a sellar los viales con la ayuda de una prensa manual tipo C (todo esto dentro de la cámara de vacío). Ya que el vial se haya cerrado con la mezcla precursora de polvos elementales, se procede a colocar los viales en el molino planetario para seguir con el proceso de molienda.

El encapsulado con la atmósfera inerte se hace para evitar que durante la molienda mecánica se oxide el material, ya que durante la molienda los polvos suelen ser muy reactivos al oxígeno.



Figura 9: Cámara y bomba de vacío

d) Molienda mecánica

Una vez sellados los viales bajo una atmósfera inerte se colocan en el molino (Figura 10), para que se sometan a molienda mecánica, para que se pueda trabajar los viales se deben sujetar con mucha rigidez con ayuda de los brazos de sujeción. El molino se trabajó a 400 rpm durante 8 h seguidas hasta obtener una serie de muestras. Al terminar el tiempo de molienda se sacaron los polvos de los viales, para poder sacar el polvo de los viales se debe de hacer de igual manera dentro de la cámara de vacío con una atmósfera inerte con el fin de evitar la oxidación del polvo, la reacción exotérmica sucede porque el tamaño de partícula es demasiado pequeño.



Figura 10: Molino planetario de baja energía "Pulverisette 7"

3.6. Proceso de compactación

En la compactación obtuvimos una pieza rígida con la forma del molde utilizado, esto nos ayudó a poder transportar la pieza sin que se deforme. Para este proceso se utilizó una prensa hidráulica unidireccional de 50 T del grupo FIICSA (Figura 11) con un controlador "CR-2K" y moldes de acero de alta dureza (4140) ya que estos deben de resistir fuerzas de presión mayores a 1000 MPa. El polvo recién molido se vertió al molde de acero y en seguida se colocó en la prensa para su compactación, se ocuparon presiones de 400, 600 y 1000 MPa para cada compuesto.



Figura 11: Prensa hidráulica unidireccional

3.7. Proceso de Sinterización

La sinterización consiste en la solidificación de polvos pre-compactados a temperaturas por debajo del punto de fusión de los constituyentes principales, en la que sus partículas se unen entre sí por el fenómeno de la soldadura en estado sólido.

Como resultado de la aleación mecánica se obtienen polvos metálicos compuestos. En este trabajo se desarrolló un proceso de consolidación que utiliza un solo ciclo de prensado y sinterizado. El objetivo es estudiar la respuesta mecánica de los compactos de $\text{Cu}-(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Al}$ sinterizados.

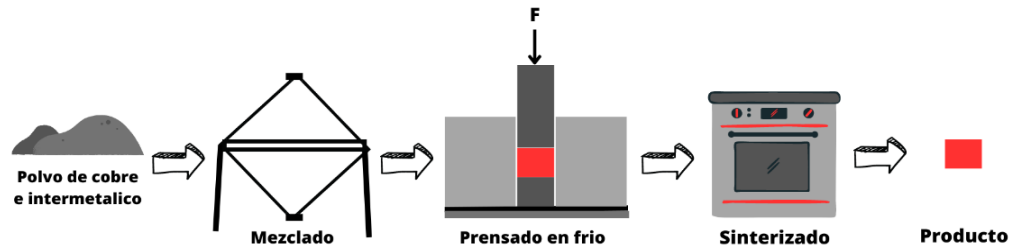


Figura 12: Proceso de molienda, compactación y sinterizado

En la Figura 12 se muestra la metodología para la obtención del producto deseado, las etapas son:

a) Mezcla de polvos

En esta etapa los polvos a trabajar deben someter a molienda mecánica para alcanzar una mezcla homogénea. En el proyecto los polvos se molieron durante 8 h a una velocidad de 400 rpm con una pausa de 5min cada hora para evitar el aumento de la temperatura en los polvos. La composición de esta fue Cu con partículas intermetálicas en volumen de 5, 10 y 15% de $(\text{Ni, Cu})_3\text{Al}$.

b) Compactado

El polvo previamente mezclado se introdujo en el molde de acero de alta dureza (Figura 13), se colocó el molde en la prensa y se compactó para obtener la forma deseada. Las presiones que se utilizaron para el presente proyecto fueron de 400, 600 y 1000 MPa. La mezcla debe de tener la suficiente presión de compactación para soportar la fuerza de eyección del molde y para que pueda ser transportada antes del sinterizado. La compactación de las piezas es muy importante para obtener mejores propiedades mecánicas.



Figura 13: Molde dados y punzón de acero inoxidable

Como era de esperar, la microestructura de la pieza compactada depende del desarrollo de su proceso. Por lo tanto, el material Cu con intermetálico en estado verde consiste en una matriz compuesta. También asociada a la matriz está la porosidad creada por las mismas partículas debido a la presión de compactación (Domalavage et al. , 1983).

c) Sinterizado

La sinterización es una parte muy importante en pulvimetría ya que aquí es donde la pieza adquiere la resistencia y fuerza requerida para realizar su función. Para que se comprenda mejor, en este proceso ocurre una difusión atómica y las partículas unidas durante el proceso de compactado se fortalecen y crecen hasta obtener una pieza uniforme. El proceso de sinterizado puede crear recristalización y un aumento en el tamaño de los granos. El sinterizado, en el mayor de los casos, debe de ser bajo un ambiente de atmósfera controlada y a una temperatura entre el 60 y 90% de la temperatura de fusión del mayor constituyente en este caso del Cu, el cual se utilizó 700°C como temperatura de sinterizado.

3.8. Análisis de Porosidad

Las muestras previamente sinterizadas y lijadas se les aplicó un análisis de porosidad con el fin de poder ver cuales tienen las mejores propiedades hablando de resistencia y dureza superficial. El equipo utilizado para obtener las imágenes porosas fue un microscopio *OLYMPUS GX71* como el mostrado en la Figura 14. Las imágenes se editaron en *GIMP* versión 2.10.32. El análisis de porosidad se llevó a cabo en el software *IMAGEJ* el cual realiza un conteo de la porosidad de la imagen de acuerdo con el contraste de esta, una vez obtenidos los datos de *IMAGEJ* se pasaron a un software de análisis de datos y generación de gráficos (*OriginPro 8*), en este software se graficaron los datos de porosidad de las muestras con base a su concentración y la compresión.



Figura 14. Microscopio OLYMPUS GX71

3.9. Microdureza Vickers

Durante las mediciones de dureza Vickers estandarizadas, se insertó un indentador de diamante en forma de pirámide cuadrada con un ángulo determinado en el vértice. El equipo utilizado para esta prueba es un probador de microdureza de la marca *MATSUZAWA* modelo *MHT2* (Figura 15), el tiempo de cada indentación fue de 25 segundos, la carga aplicada fue de 200 gramos y cada muestra obtuvo 5 marcas de indentación. La molienda mecánica (MM) permite obtener aleaciones con microestructuras muy finas (Domalavage et al. , 1983). Esta técnica permite emplear cualquier tipo de refuerzo (a bajos y altos porcentajes) y matriz, al evitar o minimizar la relación entre ambos. Optimizar la calidad de la MM significa emplear técnicas de caracterización metalográfica para identificar las principales características microestructurales: fases, límites de grano, precipitados, etc. Los métodos metalográficos establecen pautas precisas para la preparación de muestras. Además, muchos métodos funcionan muy bien para determinar ciertas fases en aleaciones comerciales, pero no funcionan o dan resultados diferentes cuando se modifican (San Martín , Rivera Díaz del Castillo , Peekstok , & van der Zwaag , 2007).



Figura 15: Micro-durómetro Vickers MATSUZAWA modelo MHT2

La observación metalográfica de los compactos requiere un cuidadoso trabajo preparatorio, comenzando por la compactación de los polvos previamente obtenidos. Dado que el material ya ha sido sometido a altas temperaturas de 700°C durante el proceso de sinterización, la temperatura de sinterización no afecta en absoluto a su estructura.

La preparación metalográfica consistió en un lijado húmedo muy ligero sobre diferentes lijas de carburo de silicio (600, 1000 y 2000) y un pulido espejo sobre un paño con alúmina de 1 μm de tamaño.

La microdureza es la propiedad de la capa superficial de un material para resistir la deformación plástica, elástica y la falla sin deformación residual de otro objeto más duro (indentador) en presencia de tensión de contacto local. Durante las mediciones de dureza Vickers estandarizadas, se insertó un indentador de diamante en forma de pirámide cuadrada en el vértice en ángulo. El uso del indentador piramidal de diamante tiene las siguientes ventajas:

- a) Las improntas están bien perfiladas y cómodas para su medición.
- b) Dado que las improntas son geoméricamente similares, la dureza para un mismo material es constante.

- c) Este método se puede aplicar en materiales blandos y duros, sobre todo para ensayos de probetas delgadas y capas superficiales.

La norma ASTM E 92-82 define la dureza Vickers como un método de prueba de indentación mediante el cual, utilizando una máquina calibrada, se presiona un indentador cónico cuadrado con un ángulo de cara a cara especificado contra la superficie de un material bajo una carga predeterminada y se mide la diagonal, producido por la indentación después de retirar la carga.

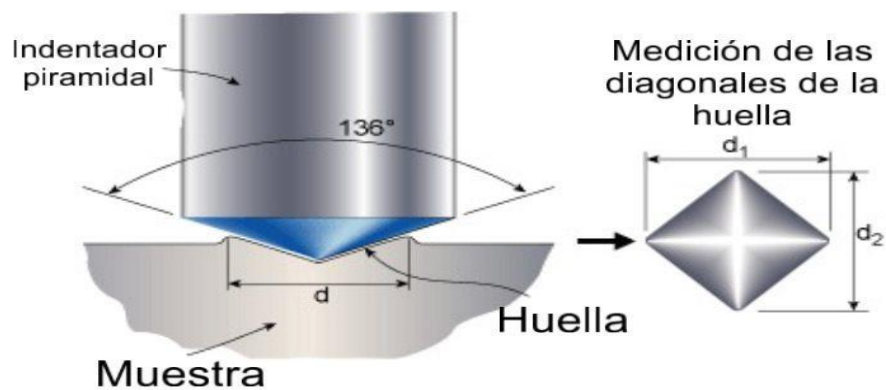


Figura 16: Ensayo de microdureza Vickers

La magnitud de la dureza Vickers (HV), que es también el esfuerzo normal promedio en la zona de contacto del penetrador, indica y suele caracterizar la resistencia de un material a una deformación plástica considerable, con base en:

$$HV = \frac{P}{A} \quad (6)$$

$$HV = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \operatorname{sen} \alpha/2}} \quad (7)$$

$$HV = \frac{2p \operatorname{sen} \alpha/2}{d^2} \quad (8)$$

Donde d es la media aritmética de las diagonales d1 y d2

$$d = \frac{d1 + d2}{2} \quad (9)$$

Debido a que el valor del ángulo es constante e igual a 136°, en la práctica se usa la siguiente ecuación:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (10)$$

Las condiciones que se ocuparon para la dureza Vickers son las siguientes:

- Indentador piramidal de diamante 136°.
- Carga (P) = 200 g.
- Tiempo de carga (t) = 25s.
- El número de dureza Vickers se denota como HV

Se ensayarán las siguientes muestras:

1. Muestras de Cu de 400, 600 y 1000 MPa
2. Muestras de Cu con 5% de (Ni, Cu)3Al de 400, 600 y 1000 MPa
3. Muestras de Cu con 10% de (Ni, Cu)3Al de 400, 600 y 1000 MPa
4. Muestras de Cu con 15% de (Ni, Cu)3Al de 600 y 1000 MPa

3.10. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis MEB consiste en transformar señales que emana un haz de electrones que recorre las superficies de un material, en corriente eléctrica la cual, a través de un monitor las traduce en imágenes (Samani et al., 2010)

Los dos componentes principales de la MEB son la columna electrónica y la consola Figura 17. Una columna de electrones consta de un cañón de electrones y dos o más lentes de electrones que influyen en su trayectoria. Los cañones de electrones generan electrones y los aceleran a través de tubos de vacío a energías en el rango de 0.1 a 30 keV (100 a 30,000 electronvoltios). El fondo de la columna generalmente se bombea al vacío con un vacío de alrededor de 10^{-4} Pa. La consola consta de una pantalla de tubo de rayos catódicos (CRT) con perillas para controlar el haz de electrones y un teclado de computadora. (Villanueva Pliego , 2019)

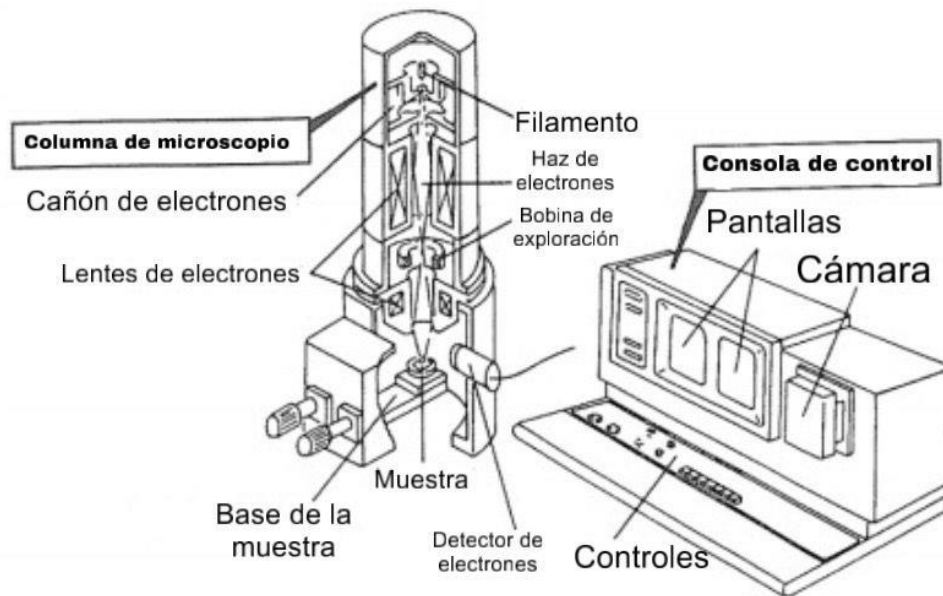


Figura 17: Partes principales del MEB y consola electrónica

Se aplicó la técnica de MEB para las muestras con mejores resultados en HV, las cuales fueron con las concentraciones de 5, 10 y 15% a 1000 MPa sinterizadas con la finalidad de observar la morfología y superficie de dichas muestras, así como hacer un análisis químico cualitativo y cuantitativo de elementos presentes en materiales compuestos. El equipo utilizado para el análisis fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Schottky JSM-7600F como el que se muestra en la Figura 18.

3.10.1. Preparación de las muestras para análisis MEB

- Se debe tener cuidado de que el proceso de preparación no elimine elementos de interés ni agregue elementos extraños a la muestra. Las muestras para análisis cuantitativo deben ser conductoras con metales no pesados (oro-paladio), de lo contrario la muestra absorberá los rayos X, esto se hace con un evaporador.
- Las preparaciones de muestras como metales, polímeros, cerámicas y minerales se pueden utilizar para el análisis cualitativo de rayos X utilizando los mismos procedimientos que SEM.
- Para la caracterización MEB las muestras deben de cumplir con las siguientes características: libre de agua, solventes u otros materiales que se puedan vaporizar a vacío y contaminen la columna o causar problemas en el vacío, ser eléctricamente conductora.

- Las muestras biológicas no cumplen con los requisitos anteriores y, por lo tanto, requieren preparación. Cuando una muestra no es conductora, tiende a cargarse, lo que puede afectar la imagen final, ya que algunas partes serán más oscuras que otras o aparecerán líneas anormales.



Figura 18. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Schottky JSM-7600F

3.11. Difracción de Rayos X

Los componentes principales del equipo DRX son el tubo de rayos X de ánodo de cobre, el sistema de refrigeración cerrado (agua), la rejilla, el monocromador y el detector. El detector contiene gas xenón; este gas es adecuado para detectar Cu o radiación de onda larga.

Los rayos X se producen en un tubo, que es una bombilla de vacío equipada con electrodos positivo (ánodo) y negativo (cátodo). El cátodo consiste en un filamento de tungsteno por el que se propagan los electrones, creando una diferencia de potencial de 45.000 voltios, chocando con un blanco de cobre (que puede ser Mo, Fe, Co, etc.). Los electrones que chocan con el objetivo generan rayos X de fondo que pasan a través de la ventana de berilio que, debido a su bajo número atómico, permite el paso de los rayos X.

La información obtenida del difractograma permite determinar el sistema cristalino al que pertenece el compuesto, así como los parámetros de la celda unitaria, la unidad más pequeña para organizar los cristales. A partir de la intensidad de reflexión, se puede determinar la distribución de átomos dentro de la celda (análisis estructural). La geometría de la sección transversal en los "picos" o máximos de difracción puede determinar el tamaño de los cristales.

Para la presente investigación se utilizó un difractómetro BRUKER modelo D2 PHASER el cual trabaja con radiación de cobre y una longitud de onda de 1.541 \AA ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) (Figura 19)



Figura 19: Difractómetro de Rayos X difractómetro BRUKER modelo D2 PHASER

3.11.1. Preparación de las muestras

Las muestras solidas que se caracterizaron por medio de DRX son las compactadas a 1000 MPa, estas deben tener como máximo un milímetro de espesor y debe estar paralela de ambos lados con un diámetro de 5 cm como máximo.

3.11.2. Ley de Bragg

Considere las ondas difractadas en la Figura 20. Suponga que se forma el mismo ángulo θ con el plano atómico de la onda incidente. Ahora bien, el criterio para la existencia de ondas difractadas es que los rayos X dispersados estén en fase a lo largo de un frente de onda como BB'. Para ello, la longitud del camino entre los frentes de onda AA' y BB', ya que los rayos mostrados deben diferir exactamente en un número entero (n) de longitud de onda λ . Por lo tanto, la diferencia de trayectoria δ debe ser:

$$\delta = n \lambda \quad (11)$$

La diferencia del recorrido de las dos ondas debe ser un múltiplo de la onda en donde la diferencia es

$$\delta = DE + EC' \quad (12)$$

Aplicando leyes trigonométricas obtenemos:

$$\delta = 2CE \text{ sen}\theta \quad (13)$$

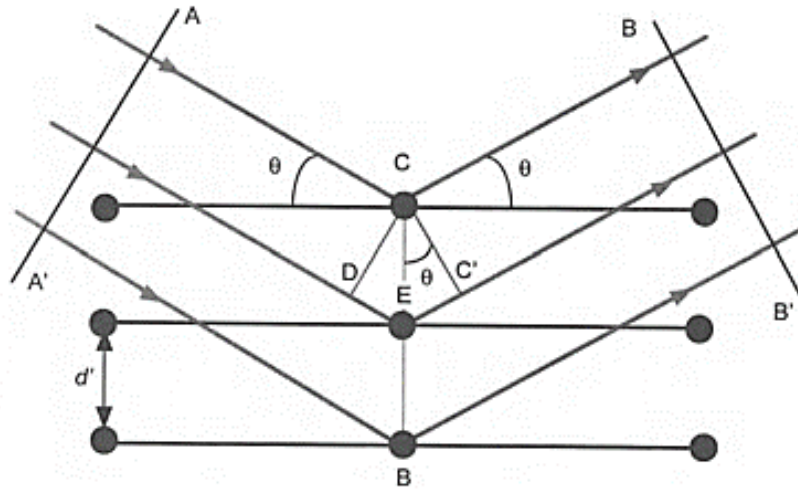


Figura 20: DRX por un cristal

Como CE es la distancia interplanar sustituimos y obtenemos

$$\delta = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (14)$$

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (15)$$

Donde:

- n es un número entero.
- λ es la longitud de onda de los rayos X.
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Conocida como la ley de Bragg, esta ecuación es de suma importancia en el análisis de patrones de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de los materiales, entre otras cosas. El parámetro n se denomina orden de reflexión y es la diferencia de trayectoria entre ondas dispersadas por planos atómicos adyacentes, expresada en número de longitudes de onda. Una reflexión de primer orden se manifiesta cuando $n = 1$ y las ondas dispersas tienen una diferencia de trayectoria de una longitud de onda. En el caso de que $n > 1$ tenemos reflexiones de orden superior (Villanueva Pliego, 2019).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Materiales iniciales

4.1.1. Cobre

Los polvos iniciales con los que se trabajó en el presente proyecto fue Cu como material base con un diámetro promedio de partícula de 13.08 μm . En la Figura 21a se muestra la micrografía electrónica de barrido a 1000 aumentos la cual exhibe las partículas de Cu en forma de esferas amorfas, al igual en la Figura 21b se encuentra el histograma del tamaño de partícula y en la Figura 21c la difracción de rayos x del material.

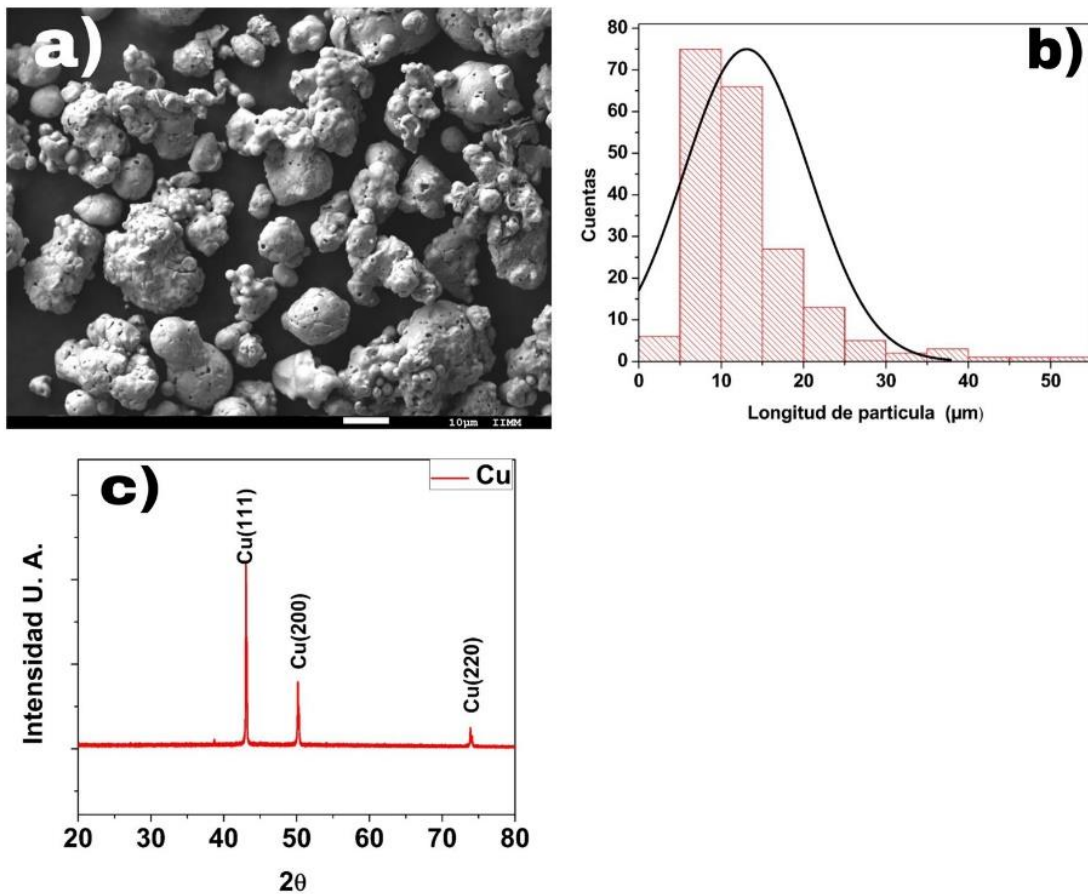


Figura 21: Polvos de Cu iniciales a) imagen MEB
b) Histograma del tamaño de partícula promedio c) DRX

4.1.2. Aluminuro de níquel

Se utilizaron partículas intermetálicas (Ni, Cu)₃Al como material de refuerzo con un diámetro promedio de partículas de 24.92 μm. En la Figura 22a se muestra la micrografía electrónica de barrido a 500 aumentos en la cual se muestran las partículas intermetálicas con forma de hojuelas, por igual en la Figura 22b se encuentra el histograma del tamaño de partícula del material y en la Figura 22c la difracción de rayos x del intermetálico.

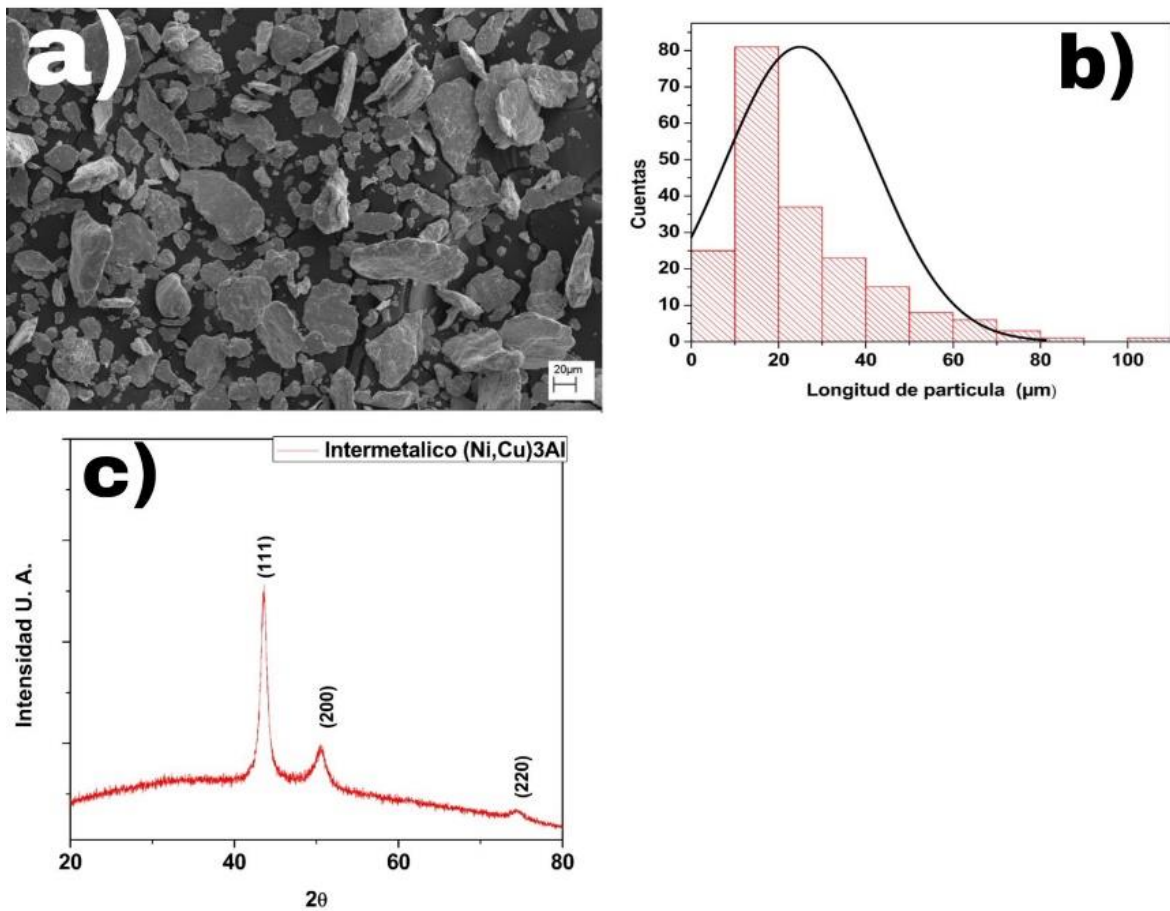


Figura 22: Polvos intermetálicos iniciales a) imagen MEB b) histograma del tamaño de partícula promedio c) DRX

4.2. Análisis de porosidad

En la Figura 23 se observan las fotos tomadas desde el microscopio de las muestras de Cu al 0% de intermetálico compactadas a 400, 600 y 1000 MPa, se logra ver a simple vista el impacto que ocasiona la fuerza de compactación en las muestras, esto debido a que a mayor presión hay mayor deformación plástica y por ende las partículas del material tienen mayor contacto entre ellas y así se obtiene una superficie menos porosa.

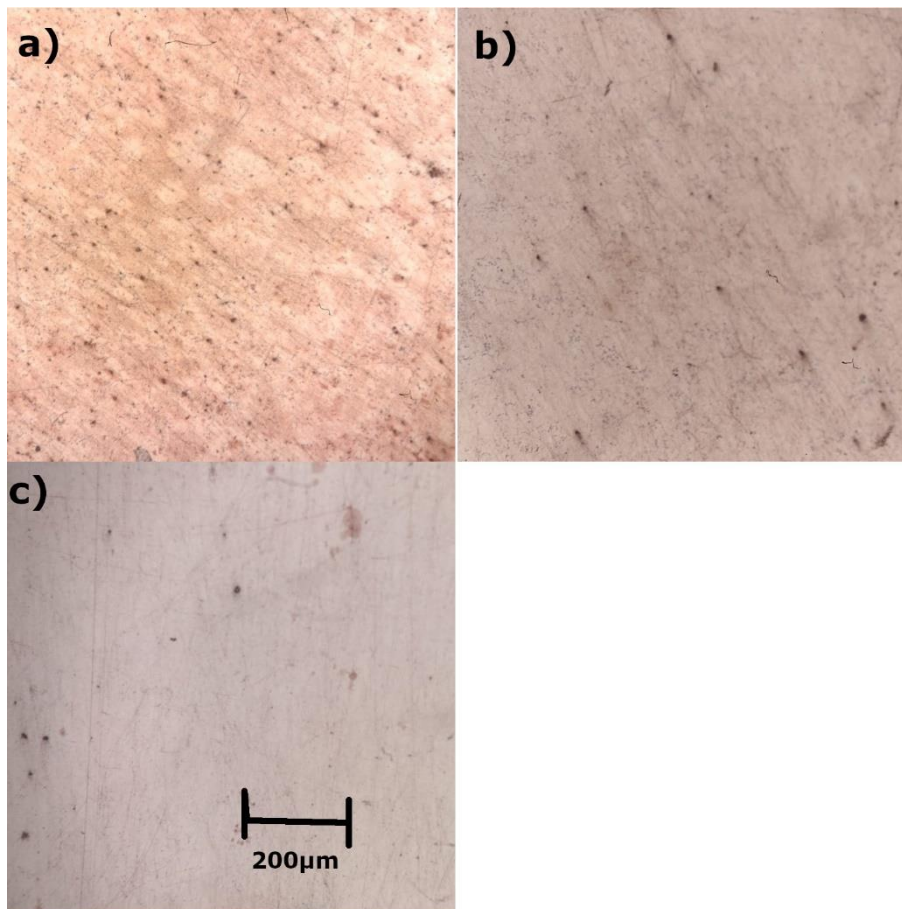
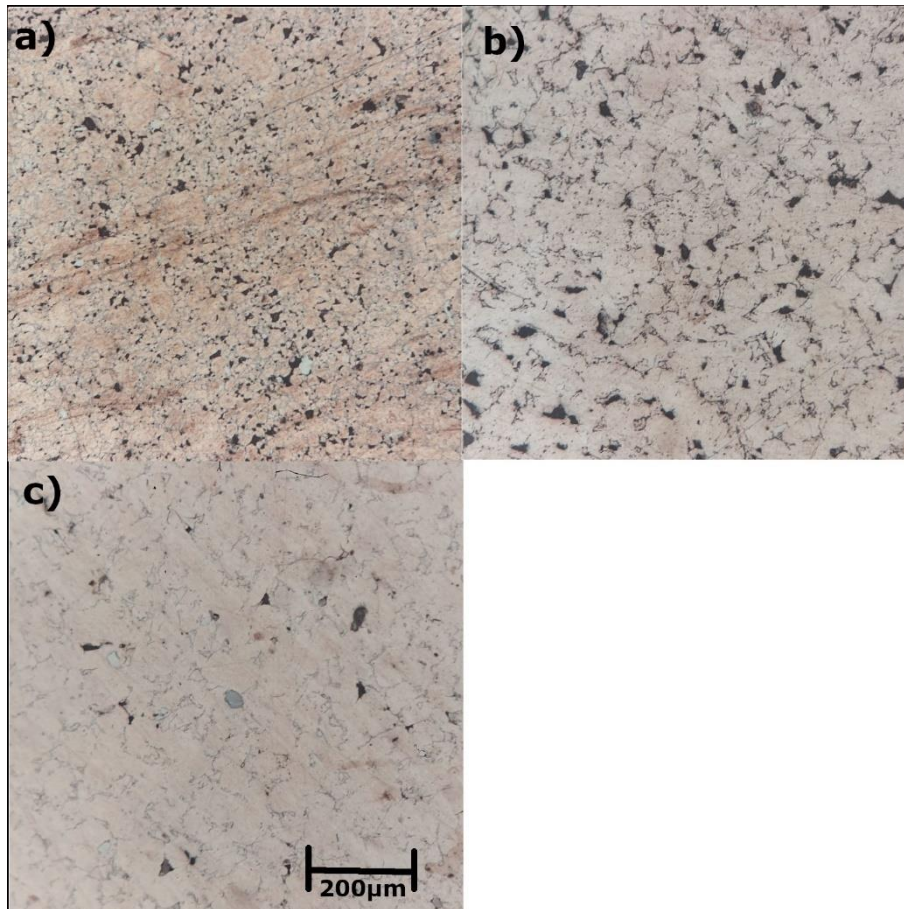


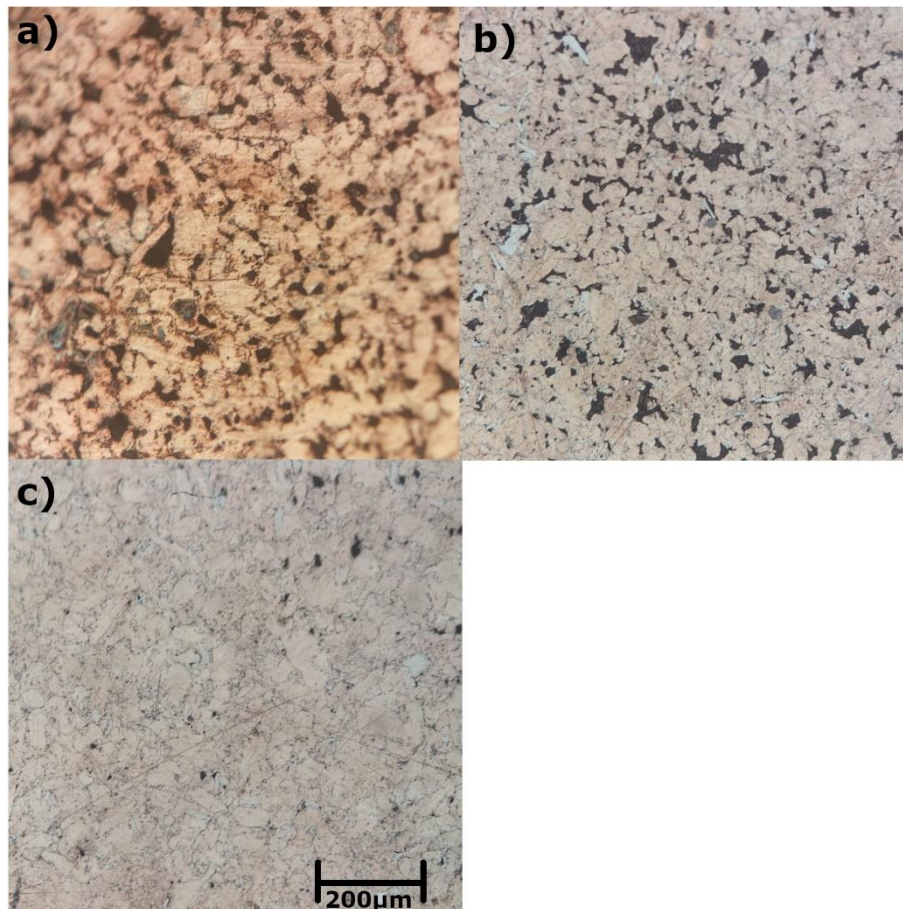
Figura 23. Muestra de Cu al 0% de intermetálico.

En la Figura 24 tenemos las muestras correspondientes a la concentración del 5% de intermetálico compactadas a 400, 600 y 1000 MPa, aquí logramos observar que hubo un aumento de porosidad de acuerdo con las muestras de puro Cu, pero es el mismo caso que la anterior ya que conforme aumenta la presión disminuye la porosidad en la muestra.



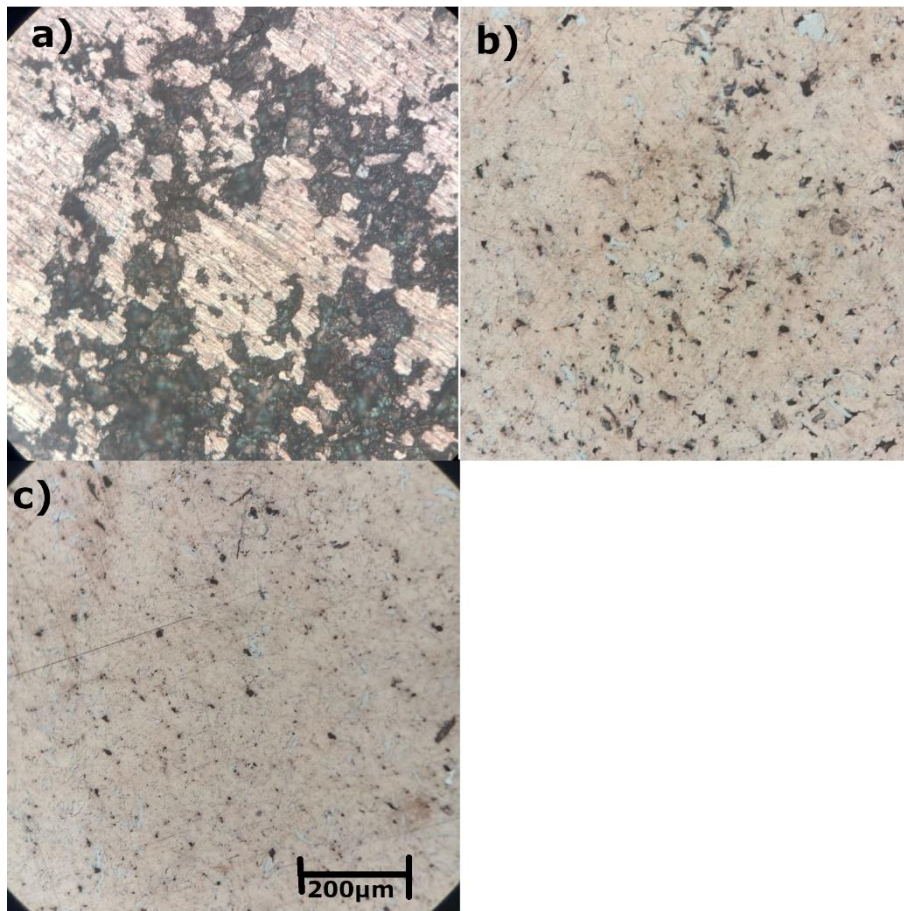
*Figura 24. Muestra de Cu al 5% de intermetálico.
a) 400 MPa b) 600 MPa c) 1000 MPa*

En la Figura 25 se observan las fotos que corresponden a las muestras de Cu con intermetálico al 10% compactadas a 400, 600 y 1000 MPa, en las cuales existe mayor porosidad comparadas con las muestras al 5%, esto nos explica que a mayor concentración más porosidad, pero ocurre lo mismo con la presión ya que se logra ver que la muestra a 1000 MPa es menos porosa que las compactadas a 400 y 600 MPa.



*Figura 25. Muestra de Cu al 10% de intermetálico.
a) 400 MPa b) 600 MPa c) 1000 MPa*

En la Figura 26 se tienen las fotos de las muestras de Cu con el 15% de intermetálico compactadas a 400, 600 y 1000 MPa en las cuales se logra ver que es la concentración con mayor porosidad esto sucede porque hay una saturación de partículas intermetálicas en la matriz de Cu. La temperatura del sinterizado es elegida de acuerdo al material con el punto de fusión menor en este caso el Cu, cuando se sinterizan las muestras las partículas de cobre se fusionan entre sí, y las partículas intermetálicas sólo se incrustan en la matriz del Cu, al tener saturación de partículas intermetálicas no se logra obtener un buen sinterizado dejando las muestras bastante porosas como se muestran en la figura.



*Figura 26. Muestra de Cu al 15% de intermetálico.
a) 400 MPa b) 600 MPa c) 1000 MPa*

En la Figura 27 se muestra la gráfica de porosidad de la compactación correspondiente a 400 MPa, se logra apreciar que la porosidad con respecto a las concentraciones se comporta de manera exponencial.

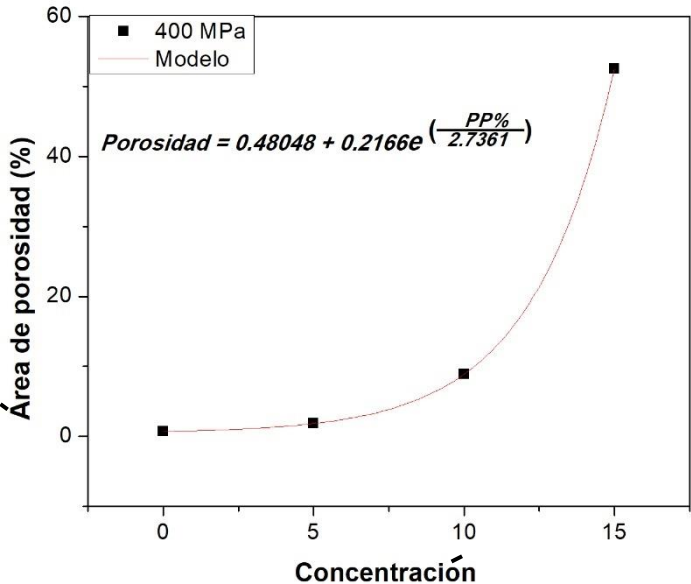


Figura 27. Gráfica de porosidad con respecto a la concentración (400MPa)

En la Figura 28 se muestra la gráfica de porosidad de la compactación correspondiente a 600 MPa, se observa que la porosidad con respecto a las concentraciones se comporta de manera lineal.

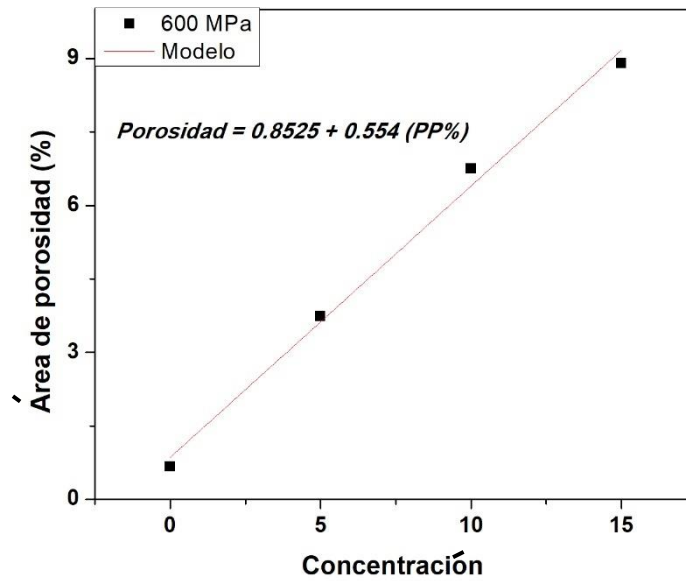


Figura 28: Gráfica de porosidad con respecto a la concentración (600MPa)

En la Figura 29 se muestra la gráfica de porosidad de la compactación correspondiente a 1000 MPa, se observa que la porosidad con respecto a las concentraciones se comporta de manera exponencial decadente.

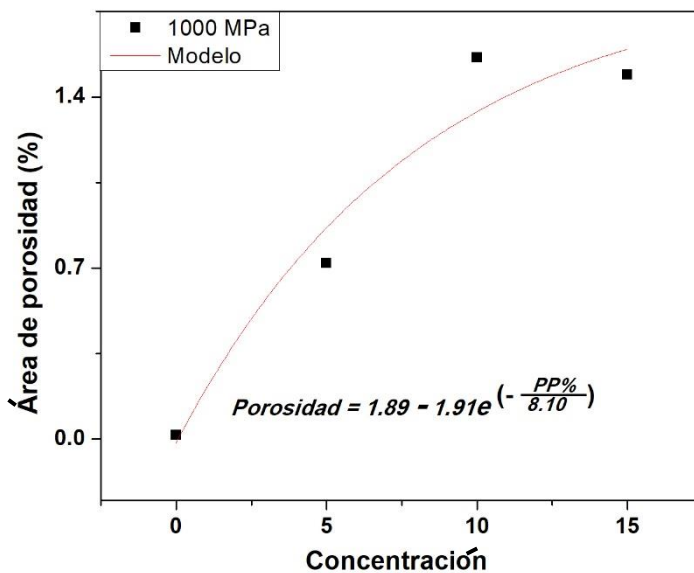


Figura 29: Gráfica de porosidad con respecto a la concentración (1000MPa)

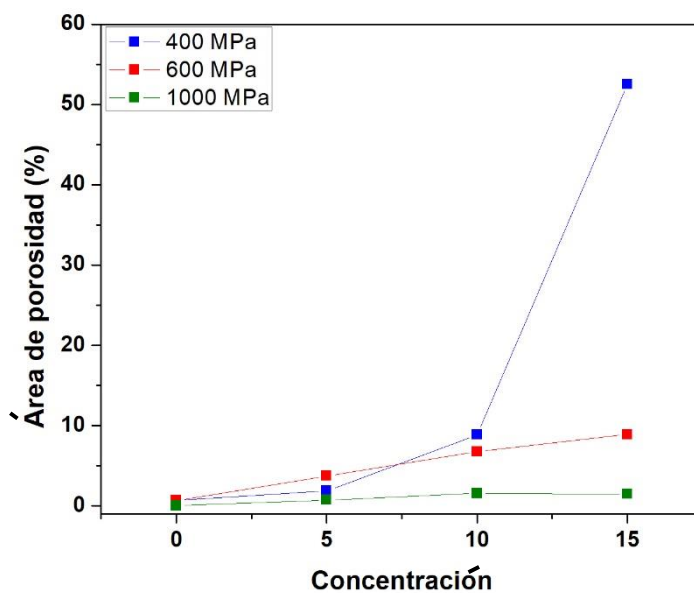


Figura 30: Comparación de porosidad de muestras sinterizadas

4.3. Microdureza de muestras sinterizadas

En las siguientes tablas se muestran los resultados de la microdureza Vickers, a cada una de las muestras se les aplico una fuerza de carga de 200 g durante 25 s.

Tabla 4: Microdureza Vickers del material base (Cu)

Presión (MPa)	Microdureza Vickers HV
400 MPa	36.44
600 MPa	40.93
1000 MPa	34.59

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 5% sinterizada y compactada a 400MPa, la microdureza dio un promedio de 75.28 con desviación estándar de más menos 4.9.

Tabla 5: HV muestra al 5% a 400 MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
76	73	66.81
70	71	74.60
67	69	80.19
65	71	80.19
66	75	74.60
	HV promedio	75.28
	Desviación estándar	± 4.9

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 5% sinterizada y compactada a 600MPa, la microdureza dio un promedio de 83.26 con desviación estándar de más menos 5.2.

Tabla 6: HV muestra al 5% a 600 MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
75	67	73.56

67	67	82.60
65.5	64	88.44
78	71	76.77
60	65	94.92
	HV promedio	83.26
	Desviación estándar	± 5.2

En la Tabla 7 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 5% sinterizada y compactada a 1000MPa, la microdureza dio un promedio de 113.39 con desviación estándar de más menos 2.9.

Tabla 7: Muestra al 5% a 1000MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
56	57	116.16
59	58	108.35
59	55	114.13
60	53	116.16
58	57	112.15
	HV promedio	113.39
	Desviación estándar	± 2.9

En la Tabla 8 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 10% sinterizada y compactada a 400 MPa, la microdureza dio un promedio de 48.81 con desviación estándar de más menos 2.2.

Tabla 8: HV muestra al 10% a 400 MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
90	75	54.48
83	99	44.78
85	83	52.55
90	85	48.83

95	89	43.81
	HV promedio	48.81
	Desviación estándar	± 2.2

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 10% sinterizada y compactada a 600 MPa, la microdureza dio un promedio de 98.83 con desviación estándar de más menos 3.7.

Tabla 9: HV muestra al 10% a 600 MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
62	64	93.42
62	61	98.04
68	68	80.19
58	56	114.13
57	60	108.35
	HV promedio	98.83
	Desviación estándar	± 3.7

En la Tabla 10 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 10% sinterizada y compactada a 1000 MPa, la microdureza dio un promedio de 108.95 con desviación estándar de más menos 4.1.

Tabla 10: Muestra al 10% a 1000 MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
57.5	57	113.13
62	63	94.92
62	67	89.13
55	53	127.16
53	58	120.38
	HV promedio	108.95
	Desviación estándar	± 4.1

En la Tabla 11 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 15% sinterizada y compactada a 600 MPa, la microdureza dio un promedio de 97.33 con desviación estándar de más menos 3.4.

Tabla 11: Muestra al 15% a 600 MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
57	59	110.23
61	67	90.53
62	72	82.60
61	64	94.92
58	59	108.35
	HV promedio	97.33
	Desviación estándar	± 3.4

En la Tabla 12 se muestran los resultados de la microdureza Vickers de la muestra Cu con intermetalico al 15% sinterizada y compactada a 1000 MPa, la microdureza dio un promedio de 99.49 con desviación estándar de más menos 1.1.

Tabla 12: Muestra al 15% a 1000 MPa

L1 μm	L2 μm	HV0.2
62	60	99.65
61	61	99.65
60.5	61	100.47
61	62	98.04
59	63	99.65
	HV promedio	99.49
	Desviación estándar	± 1.1

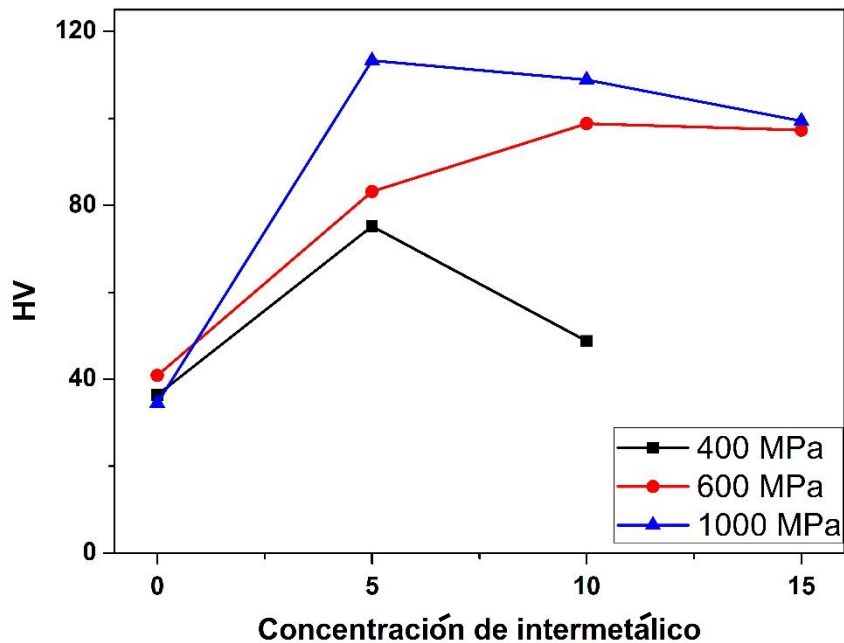


Figura 31: Gráfica de resultados microdureza Vickers

En la Figura 31 se encuentran los resultados de la microdureza Vickers de las muestras sinterizadas, en ella se puede observar que el intermetálico reforzó la dureza superficial del Cu, de acuerdo con las concentraciones podemos deducir que el 5% y 10 % fueron las que obtuvieron resultados más altos, de acuerdo con la presión se observa en la gráfica que 600 y 1000 MPa dieron mejores resultados. La muestra de 5% a 1000 MPa fue la que obtuvo la microdureza Vickers más alta (113.3HV).

Podemos concluir que el aumento del valor de la microdureza se atribuye a presiones altas en las cuales ocurre una deformación plástica severa lo cual ocasiona un mayor contacto del área entre partículas. En las concentraciones ocurre lo contrario ya que a concentraciones altas como el 15 % las partículas intermetálicas no logran soldarse con las de cobre y al momento de sinterizar las muestras salen muy porosas y por ende su dureza y resistencia superficial son bajas.

En la Figura 32 tenemos un ejemplo de la huella que hace el micro-indentador a la hora de realizar el análisis de microdureza Vickers.

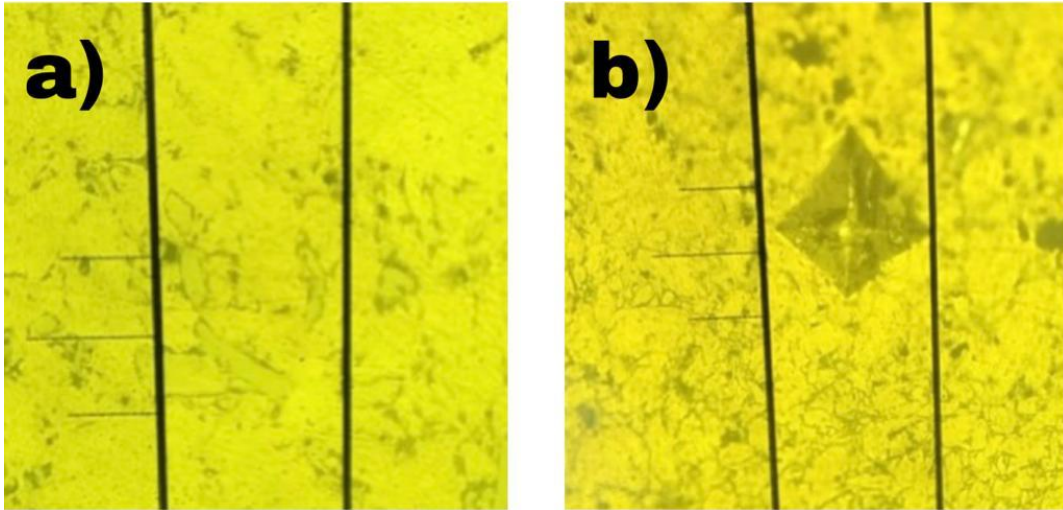


Figura 32: Huella del indentador (HV)

a) Superficie del material previo a HV b) Superficie del material después de HV

4.4. Difracción de rayos x de polvos molidos

En las Figura 33, Figura 34, Figura 35 se muestran los resultados de la difracción de rayos x en las concentraciones de 5, 10 y 15%, en los 3 casos se logra ver que los picos se hicieron más anchos y su intensidad disminuyó con el aumento en la concentración de los polvos intermetálicos. Estas características se deben a la reducción del tamaño de los cristalitos y al aumento de la deformación interna del cobre durante la molienda. También se logra ver que los picos de Cu se desplazaron a ángulos más bajos y los picos del intermetálico desaparecieron después de 6 horas de molienda, esto explica la disolución del intermetálico en la red de cobre. (Bagheri , 2016)

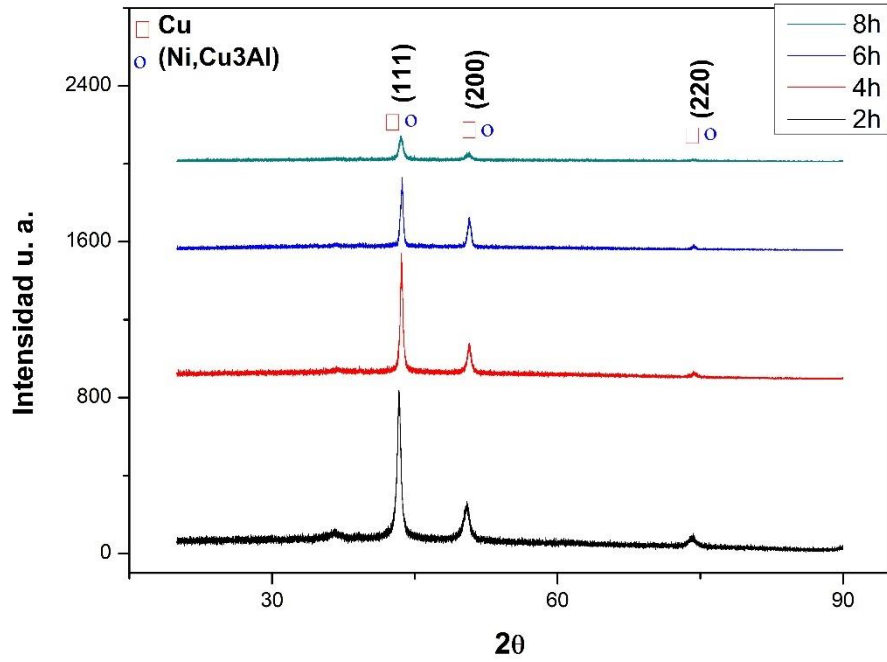


Figura 33: DRX de polvos con 5% de intermetalico

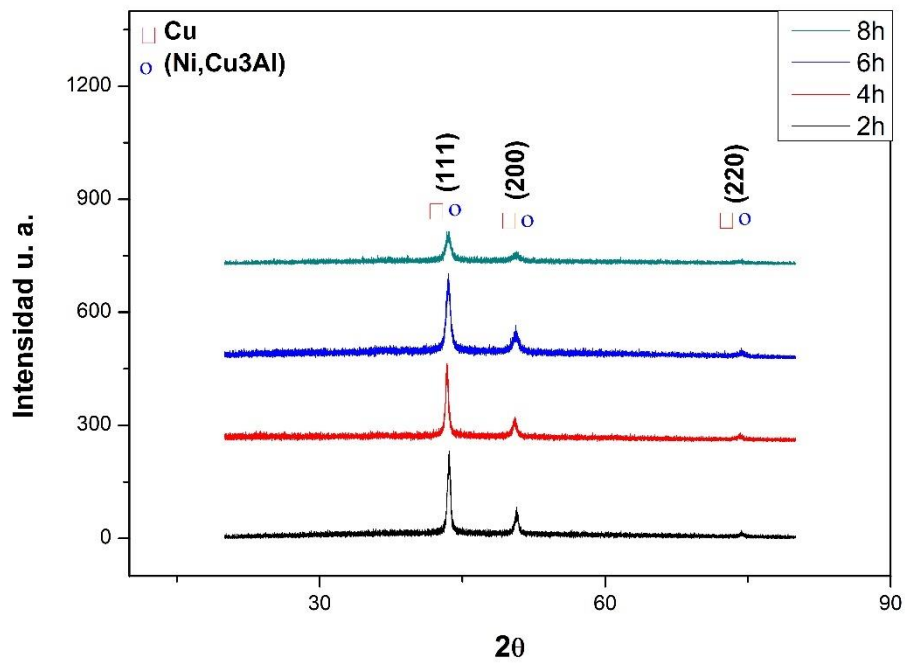


Figura 34: DRX de polvos con 10% de intermetalico

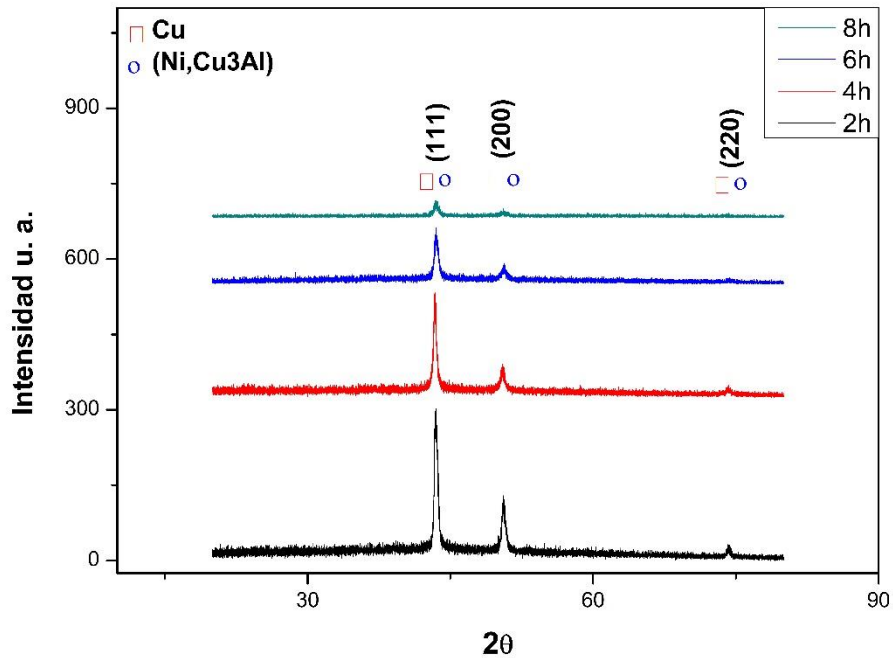


Figura 35: DRX de polvos con 15% de intermetálico

4.5. Difracción de rayos x de piezas sinterizadas

La constitución de la aleación de Cu/Ni₃Al con picos superpuestos en (111), (200) y (220) pueden identificarse como solución FCC Cu y FCC Ni₃Al. En la Figura 36 se puede observar que el pico (111) es mucho mayor que en (200) y (220), esto quiere decir que la multicapa de Cu/Ni₃Al muestra una orientación preferente al plano (111). (Zhang , y otros, 2016) explican que a mayor anchura de los picos la dimensión de los granos es menor. Distorsiones de las líneas de difracción se deben a la interacción (disolución) de los componentes que se produce en la interfase, mientras que la escasez del segundo componente se detecta en la profundidad del material. Esto es evidente en los patrones de difracción como una superposición de picos de soluciones sólidas de diferentes concentraciones (Portnoi, Leonov, Logachev, Streletskii, & Popov, 2012)

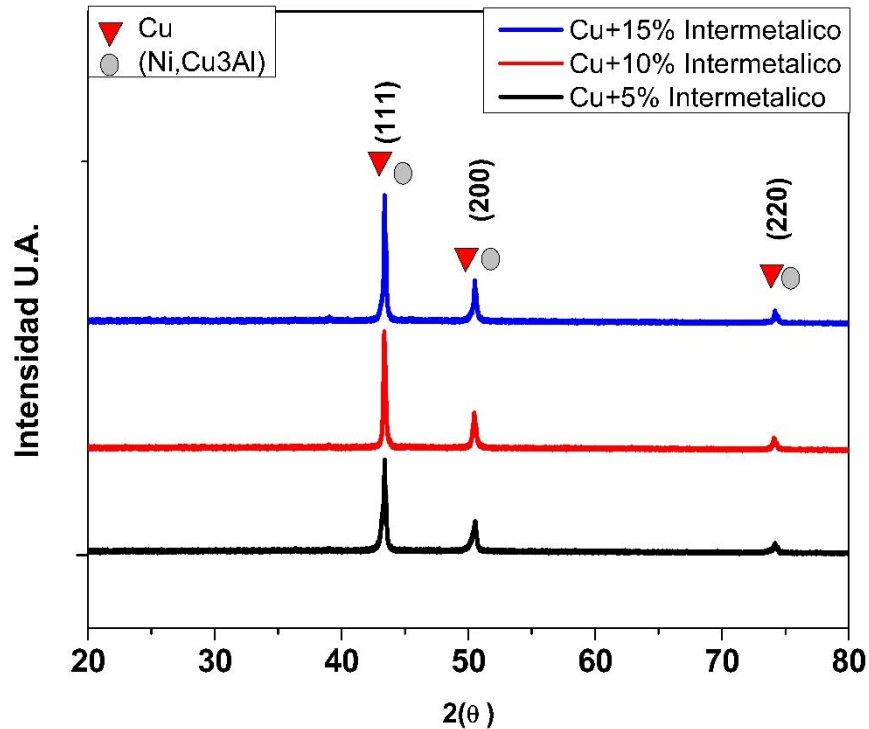


Figura 36: Espectros de DRX de Cu/Ni₃Al. Obsérvese que los picos de (Ni, Cu₃Al) se superponen debido a la interfaz coherente de las capas Ni₃Al.

Las muestras sinterizadas difractadas por rayos x se muestran en la Figura 37 y muestran la presencia de reflexiones de cobre al igual se observan picos superpuestos de menor intensidad de intermetalico, se puede analizar que en el difractograma no hay cambios notables en el ángulo difractado lo que indica que no hay variación en el tamaño de red cristalina de la estructura del cobre (Villanueva Pliego , 2019). En la Figura 37 se incluyó una región aumentada del patrón de difracción de 2θ entre 43° y 44° para poder ver el pico de la fase intermetálica en comparación con el pico de la fase de cobre a medida que aumenta el porcentaje suministrado de intermetalico, se puede observar cómo aumenta la intensidad del pico a mayor concentración de intermetalico. En dicha región se puede apreciar que tenemos la presencia de la fase intermetálica junto con la del cobre, esto quiere decir que hay una buena distribución de las partículas intermetálicas en la red de cobre.

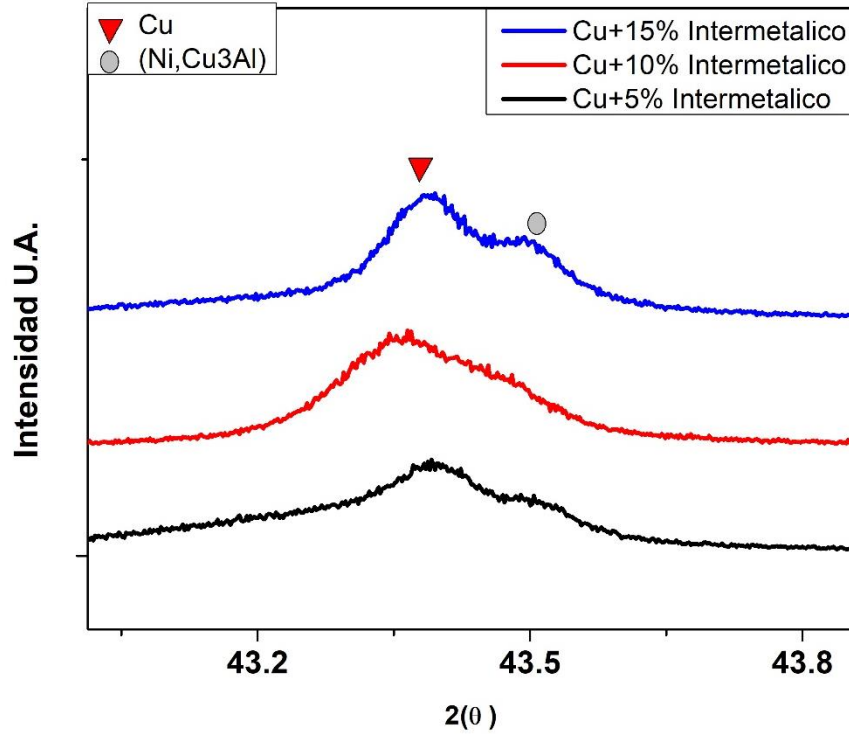


Figura 37: Región aumentada del patrón de difracción de rayos x

4.6. Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las partículas y del proceso de compactación alteran la microestructura del material compactado (Villanueva Pliego , 2019), El conjunto de polvos iniciales consistió en una matriz metálica con partículas de Cu que presentan una morfología de esferas amorfas Figura 38a. El refuerzo en el presente proyecto consistió en polvos intermetálicos (Cu, Ni)3Al con una forma de hojuelas Figura 38b.

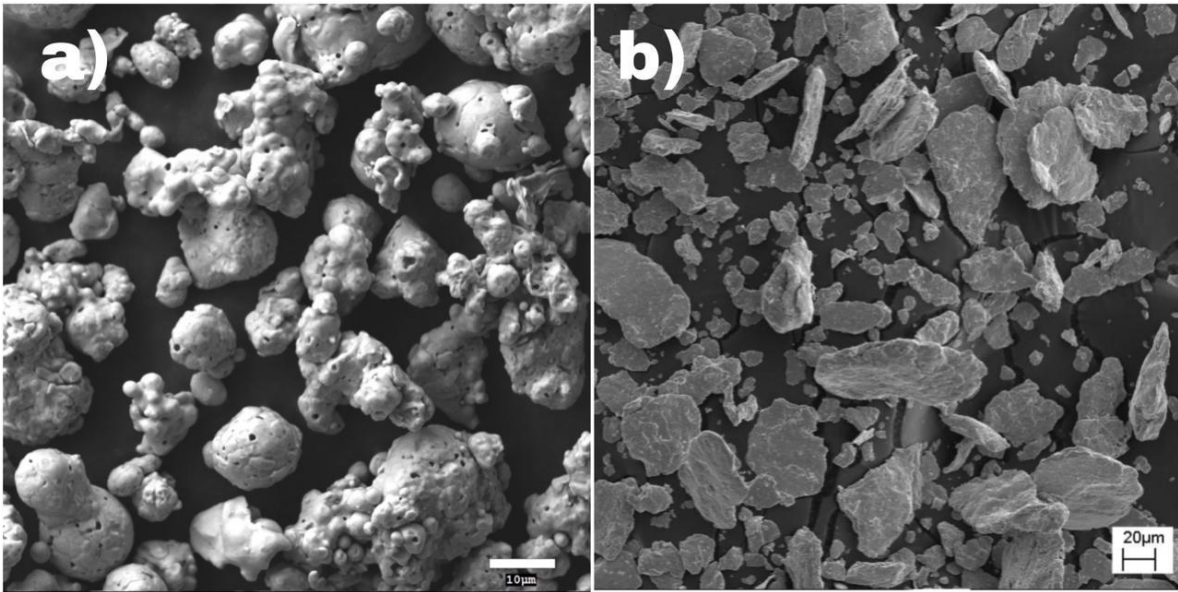


Figura 38: a) Análisis MEB Cu en polvo. b) Análisis MEB intermetálico en polvo.

Al momento de sinterizar las muestras previamente compactadas las partículas que están en contacto se sueldan y las partículas de refuerzo en este caso las partículas intermetálicas se fijan en la matriz metálica de Cu. En la Figura 39 se puede ver la matriz de cobre sinterizada con partículas intermetálicas en su composición al igual se observa que por motivo del compactado la morfología de las partículas se altera y el acomodo de las partículas cambia.

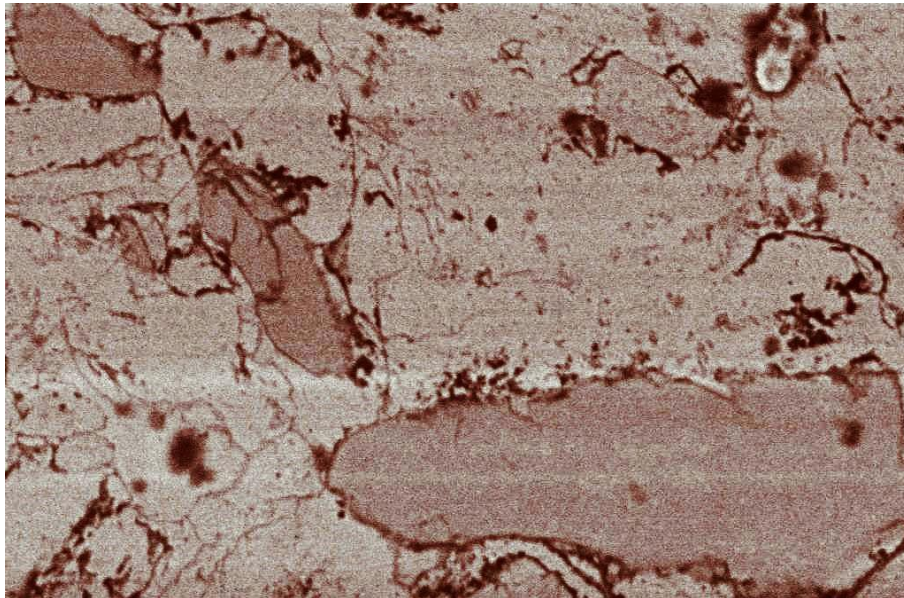


Figura 39: Matriz de Cu reforzada con intermetálico sinterizada

En la Figura 40 podemos ver que las partículas intermetálicas $(\text{Ni, Cu})_3\text{Al}$ están dentro de la matriz de Cu, en el análisis MEB podemos apreciar que se encuentran partículas intermetálicas, pero en la matriz base solo está la presencia de partículas de Cu esto nos explica que no se generó una reacción entre la fase de refuerzo y la matriz.

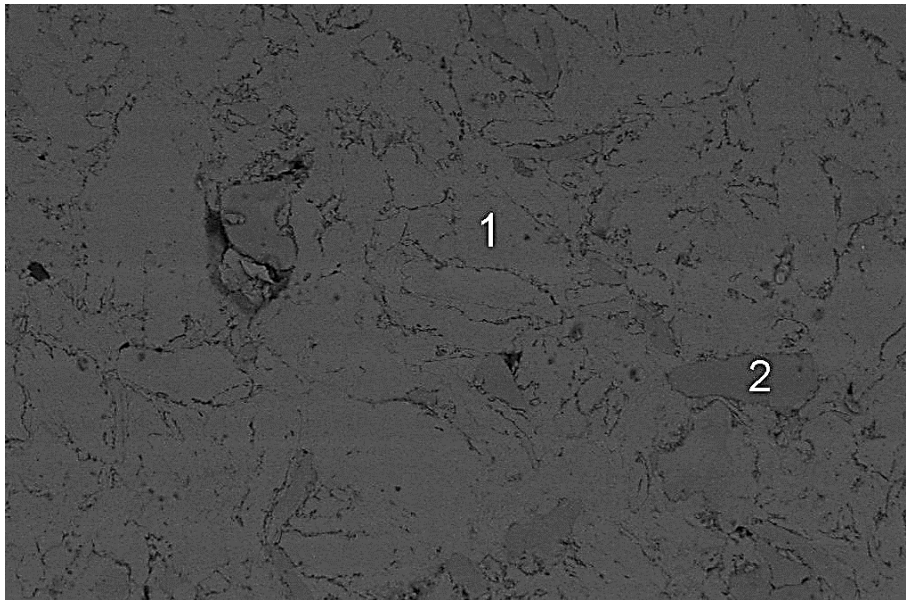


Figura 40: Muestra sinterizada Cu+intermetálico. 1) Matriz Cu. 2) Matriz intermetálico

En la Figura 41a, b y c se observan que las partículas intermetálicas están dispersas homogéneamente en la matriz de Cu, en los sistemas dúctil/frágil como lo es el Cu las partículas duras como las intermetálicas se fracturan y se fijan en la matriz dúctil y esto genera que se dispersen eficazmente en la matriz (Koch , 1989)

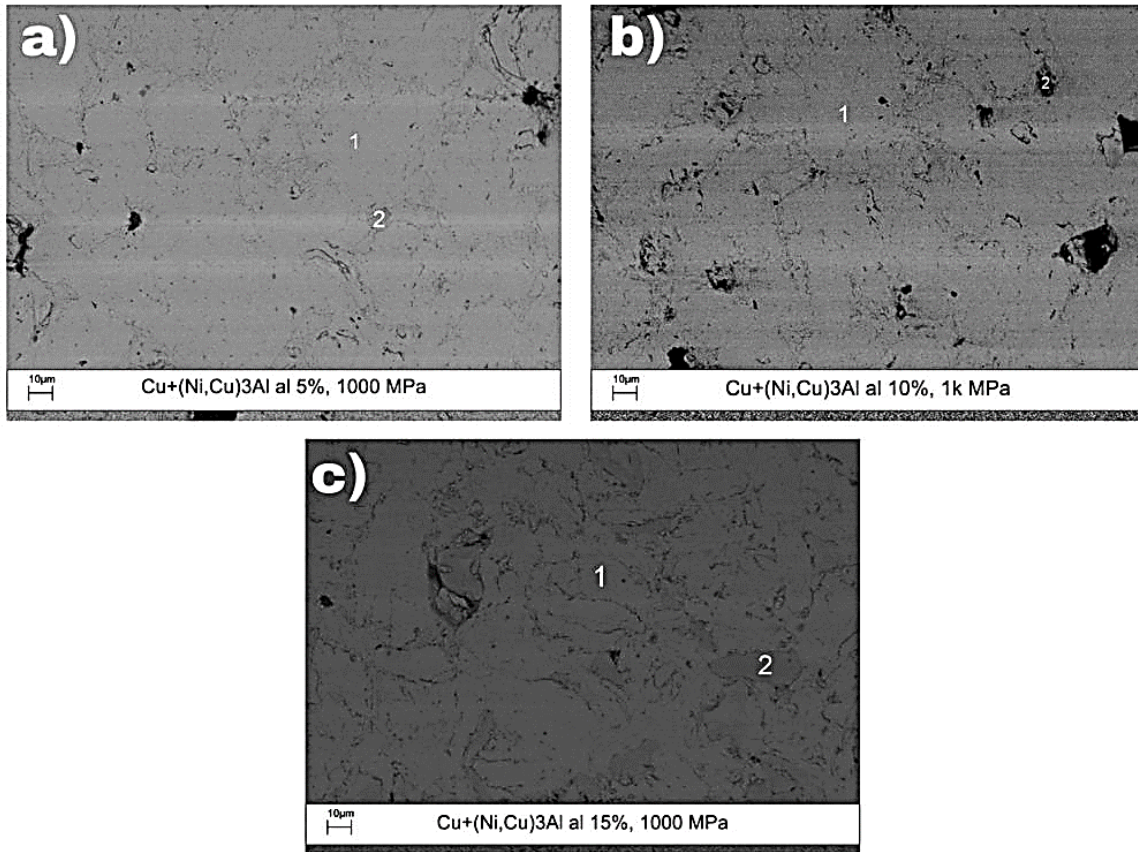


Figura 41: Análisis MEB muestras de Cu+intermetálico al 5, 10 y 15%

En la Figura 42 se muestran los resultados del análisis MEB a diferentes aumentos de la muestra de Cu+intermetálico al 5% y 1000 MPa, se logra ver que las partículas de la matriz están bien soldadas y tienen una deformación plástica esto por motivo de la compactación, al igual se observan partículas de intermetalico dentro de la matriz base, esto nos indica que con la concentración de 5% hay una buena distribución del refuerzo en la matriz metálica.

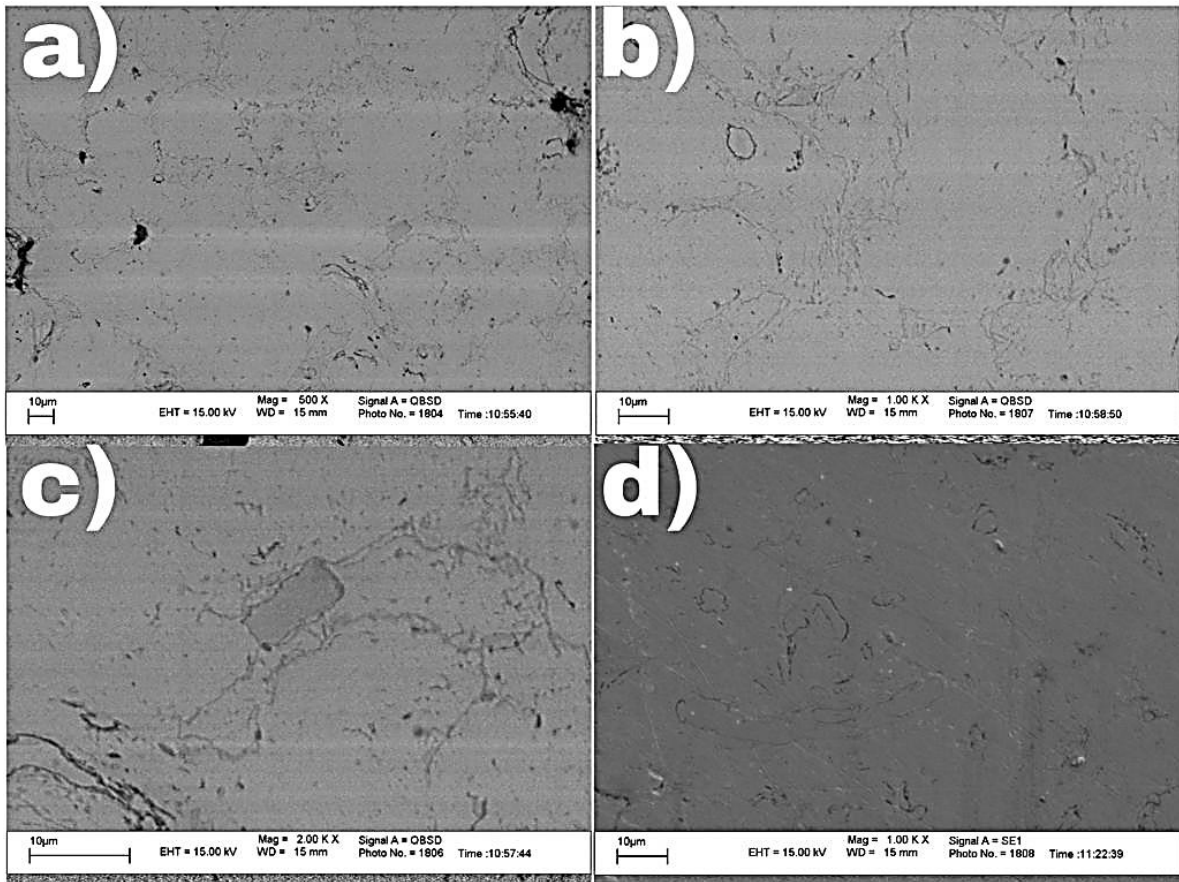


Figura 42: Análisis MEB muestra Cu+intermetálico al 5%

En la Figura 43 se muestran los resultados del análisis MEB de la muestra de Cu+intermetálico al 10% en la cual se logra ver partículas intermetálicas en la matriz de Cu, al igual logramos apreciar la formación de poros, esto por motivo del desprendimiento de las partículas intermetálicas al ahora del pulido superficial. Al igual logramos ver que hubo una buena consolidación de la matriz metálica de Cu.

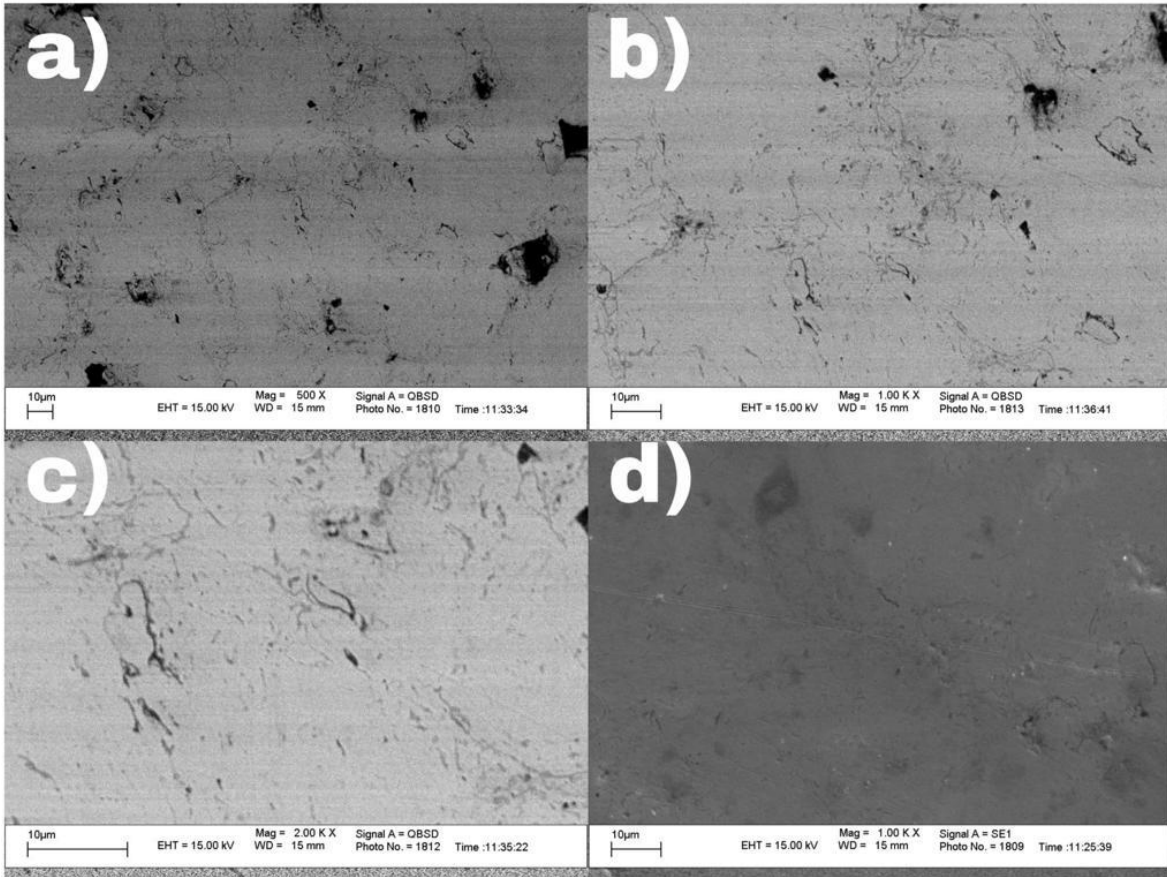


Figura 43:Análisis MEB muestra Cu+intermetálico al 10%

En la Figura 44 se muestra el análisis MEB de la muestra de Cu+intermetálico al 15% en la cual se observan más partículas intermetálicas en comparación con la muestra al 5%, en esta muestra se logra apreciar que tenemos más porosidad que las anteriores por motivos del pulido superficial y por el exceso de partículas intermetálicas, ya que estas no se logran soldar con las de cobre porque su punto de fusión es mayor al del Cu.

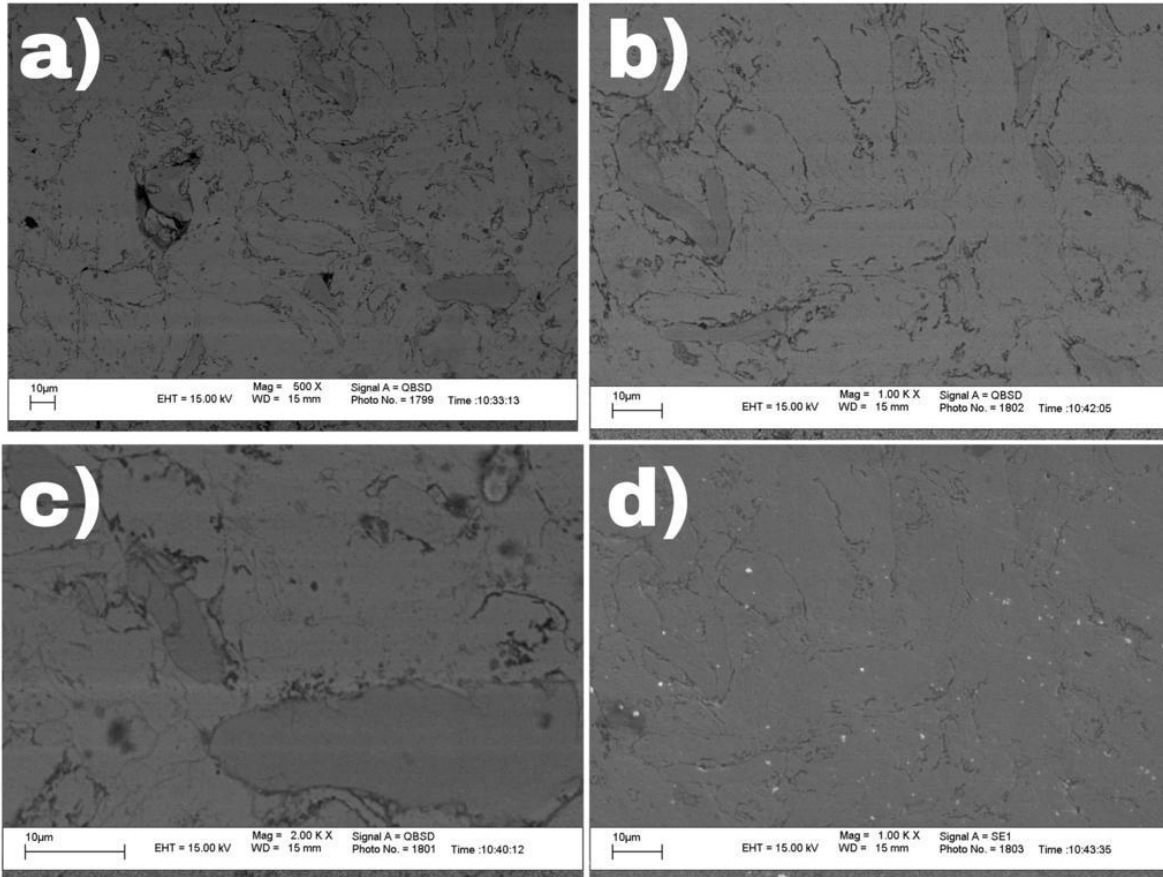


Figura 44: Análisis MEB muestra Cu+intermetálico al 15%

CAPÍTULO V

5.1. Conclusiones

1. Se realizó la síntesis de aleación de Cu reforzado con intermetálico (Ni, Cu)₃Al mediante el método de metalurgia de polvos en lo cual se observó que a mayor concentración de partículas intermetálicas mayor porosidad en las muestras finales, con lo anterior se concluye que las muestras con 5% de concentración arrojan mejores propiedades mecánicas.
2. Al realizar la molienda de cobre se pudo observar que con el método de metalurgia de polvos las partículas intermetálicas se dispersan homogéneamente en la matriz de Cu, dando por concluido que el método de aleado mecánico es eficiente en comparación con métodos tradicionales.
3. Se analizó el efecto en el cambio de presiones a la hora de la compactación en el cual apreciamos por medio de microdureza Vickers que presiones de 400 MPa arrojan resultados con mucha porosidad, en cambio en presiones de 1000 MPa se logra ver que ocurre una deformación plástica en el material.
4. Se estudió el impacto de las partículas intermetálicas en la matriz de Cu las cuales aumentaron las propiedades mecánicas del material como es en el caso de la microdureza que tuvo un aumento aproximado del 300%.
5. En los resultados del presente proyecto se logró ver que la resistencia superficial aumento al igual que la porosidad, en el ambiente alcalino de las baterías de aire no es conveniente tener una pieza metálica con porosidad ya que esto ocasiona que el material se corroa con mayor facilidad.

BIBLIOGRAFÍA

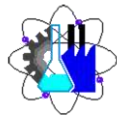
- Aravind, M., Yu, P., Yau, M., & Ng, D. (2004). Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al (Cu) alloy matrix composites by reaction sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 380(1-2), 384-393.
- Bagheri , G. (2016). . The effect of reinforcement percentages on properties of copper matrix composites reinforced with TiC particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 120-126.
- Benjamin , J., & Bomford, M. (1977). Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions A*.
- Colín, J., Serna, S., Campillo, B., Flores, O., & Juárez-Islas, J. (2008). Microstructural and lattice parameter study of as-cast and rapidly solidified NiAl intermetallic alloys with Cu additions. *Intermetallics*, 847-853.
- Colín, J., Serna, S., Campillo, B., Rodríguez, R., & Juárez-Islas, J. (2010). Effect of Cu additions over the lattice parameter and hardness of the NiAl intermetallic compound. *Journal of alloys and compounds*, 26-29.
- Cullity, B. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- Davis , J. (2001). *Copper and copper alloys*. ASM international.
- Díaz, R., Segura, S., Barragán, J., Vázquez, V., Ocampo, A., Calderón, J., & Fierro, J. (2021). The synthesis of aluminum matrix composites reinforced with Fe-Al intermetallic compounds by ball milling and consolidation. . *Applied Sciences*, 11(19).
- Domalavage, P., Grant, N., & Gefen, Y. (1983). Structure and properties of rapidly solidified 7075 P/M aluminum alloy modified with nickel and zirconium. *Metallurgical Transactions A*.
- Fogagnolo, J., Amador, D., Ruiz-Navas, E., & Torralba, J. (2006). Solid solution in Al–4.5 wt% Cu produced by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, VOL 433, PP, 45-49.

- Gilman P. S., & Benjamin J. S. (1983). Mechanical alloying. *Annual review of materials science*.
- Hernández, P., Dorantes, H., Hernández, F., Esquivel, R., Rivas, D., & López, V. (2014). Synthesis and microstructural characterization of Al–Ni₃Al composites fabricated by press-sintering and shock-compaction. *advanced powder technology*, 25(1), 255-260.
- Koch, C. (1989). Materials synthesis by mechanical alloying. *Annual review of materials science*, 19(1), 121-143.
- Koenig, S. (2021). *Todo sobre el cobre*. Obtenido de <http://cobre.es/caracteristicas-quimicas/>
- LARA, M. (2016). Síntesis de un nanocompósito Al7075-grafito mediante aleado mecánico y extrusión en caliente. (*Doctoral dissertation, CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS*).
- Li, Y., & Dai, H. (2014). Recent advances in zinc–air batteries. *Chemical Society Reviews*, 5257-5275.
- Liu, H. Z. (2022). The Discharge Performance of Mg-3In-xCa Alloy Anodes for Mg–Air Batteries. *Coatings*.
- Noebe, R., Bowman, P., & Nathal, M. (1993). Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. *International Materials Reviews*, 193-232.
- Noebe, R., Bowman, R., & Nathal, M. (1993). Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. *International Materials Reviews*, 193-232.
- Portnoi, V., Leonov, A., Logachev, A., Streletskii, A., & Popov, V. (2012). Mechanical alloying as method for introducing carbon in Ni₃Al intermetallide. *The Physics of Metals and Metallography*, 1169-1181.
- Ramakrishnan, P. (1983). Department of Metallurgical Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay 400 076. *Indian journal of history of science*, 109-114.
- Samani, M., Shokuhfar, A., Kamali, A., & Hadi, M. (2010). Production of a nanocrystalline Ni₃Al-based alloy using mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, 30-33.

- San Martin , D., Rivera Diaz del Castillo , P., Peekstok , E., & van der Zwaag , S. (2007). A new etching route for revealing the austenite grain boundaries in an 11.4% Cr precipitation hardening semi-austenitic stainless steel. . *Materials Characterization* , 455-460.
- Sauthoff, G. (2008). *Intermetallics*. John Wiley & Sons.
- Sidhu, B., & Prakash, S. (2003). Evaluation of the corrosion behaviour of plasma-sprayed Ni₃Al coatings on steel in oxidation and molten salt environments at 900 C. *Surface and Coatings Technology* , 89-100.
- Soni, P. R. (2001). Mechanical alloying gaining ground in high-tech material development. *Metal Powder Report*.
- Suryanarayana., C. (2007). *Mechanical alloying and milling*.. Suryanarayana: Intrater, J.
- Villanueva Pliego , H. (2019). *Síntesis y caracterización de aluminio reforzado con partículas intermetálicas (Ni, Cu) 3Al por aleado mecánico*. Cuernavaca, Mor.
- Westbrook, J. (1993). Structural intermetallics: their origins, status and future. *MINERALS, METALS & MATERIALS SOC(TMS), WARRENDALE, PA(USA)*, 1-15.
- Whang, S., Liu, C., Pope, D., & Stiegler, J. (1990). *High temperature aluminides and intermetallics*. Warrendale.
- Zhang , C., Feng, k., Li, Z., Lu, F., Huang, J., & Wu, Y. (2016). Microstructure and mechanical properties of sputter deposited Ni/Ni₃Al multilayer films at elevated temperature. *Applied Surface Science*, 378, 408-417.
- Zhang, L. H. (2019). Design and fabrication of non-noble metal catalyst-based air-cathodes for metal-air battery. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1-3.
- Zhang, T. T. (2014). Magnesium–air batteries: from principle to application. *Materials Horizons*, 196-204.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEI y CONACYT
SGC Certificada en la norma ISO 9001:2015

FORMA T-4A
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR

Cuernavaca, Mor., a 16 de octubre del 2023

DR. ROY LOPEZ SESENES
MTRA. DANIELA CORDOVA OCAMPO
DR. RENE GUARDIAN TAPIA
DR. HERIBERTO VILLANUEVA PLIEGO
ING. SERGIO RENE PEDRAL MONSALVO

P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de:
TESIS
Titulado:

SÍNTESIS DE ALEACIÓN DE COBRE MEDIANTE ALEADO MECÁNICO COMO ÁNODOS EN BATERÍAS-AIRE

Que presenta (el) o (la) **C. Pineda Rodríguez Herberth Fernando**

Director de trabajo: **DR. RENE GUARDIAN TAPIA**

Co-director de trabajo: **DR. HERIBERTO VILLANUEVA PLIEGO**

Para obtener el grado académico de: **INGENIERO MECÁNICO**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ DIRECTORA DE LA FCQeI

P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBR E	FIRMA
APROBATORIO	DR. ROY LOPEZ SESENES	
APROBATORIO	MTRA. DANIELA CORDOVA OCAMPO	
APROBATORIO	DR. RENE GUARDIAN TAPIA	
APROBATORIO	DR. HERIBERTO VILLANUEVA PLIEGO	
APROBATORIO	ING. SERGIO RENE PEDRAL MONSALVO	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/ATI/srpm

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209,
Tel. (777) 329 70,00, Ext. 7039/ fcqeI@uaem.mx





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ANGELICA GALINDO FLORES | Fecha:2024-03-20 16:39:28 | Firmante

uo9wDrzeg0yy0hOKL2HKZT2tVVUYR+K3ggAIEfdheelOu5xqz5sWIN28hgGtO7gZTJJYzUjPo052h56kWytSbyltq0+gUGESWq/erqI27dFEai97SxEehvfWAOjYYsZ/uzkXGLAnSU
v+U+foo/zTnH4mLnqCK/bmGhkFhmiWgYqd7EEIjwv1GDIDfyOm7vU5iDsaaiRNyYJqm3QvDIC+nMaTYdzGMPflib5HMQdKFx+awbeSyqmpAAyW3fzjRGkxoxIYh4fTrrya+ANqYL
A4i6wF45XTiTiRLnqtttdXta+T4lp2z8b+u3+YBsBrTugj4jxK/GYZTIEy/DLLC9KImw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[G2aBiP8Q](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/lvXYu5OC4my8ZDvsc5mpR854NMwhGzBI>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

DANIELA CORDOVA OCAMPO | Fecha:2024-03-21 10:43:35 | Firmante

JLKNHDSkRokPYVX3qXIC0DaRvS7C3wmigMqloZmBUPk1jzQBY3yaYUu3oRsbJH5BBGvbFqS8yl4FvVxOCE/wb8DI01SasgOb7ivJW5LNF5QKNYEK3mSa9e1ayv8n6Q2SgQ0ButJPhmcwgPXT1LaayT/eclK0PqG69dxFbITmjGoH8Nk1bbThHKs+vcexa3D9sDlcWHkfsBEk1anQx2MNcyNquW5PB4UPVlqFcvDHFvEVYcKLIqlyc0EDwN3522bkZYZh+XyEmKrVVAaxGDWRKW1o5aO+ZOrH9/G2CJFwBmowc8ZY0NHdofH52yZmpfpUX44KVJi5yDrjALDJI+ycg==

SERGIO RENE PEDRAL MONSALVO | Fecha:2024-03-21 12:34:22 | Firmante

DP7JXNS5pV36oqrrgZvymAKkifsUyqlqeAY2YFnMj2yx9ImNKWJB+1gi+5QtsP5nab+hwoOwMtmGmBmW0gRCboXq9dj0QKWvBnaeJUEhoc1LnKO6TKDbnK53Hfk/o7CalTQslic6xI6zmCKKcdKImVZT2B4vTlc1bjYs9Wng5KhWn2eilxDUp3nZmaUXPwUSDEtssSLAxulKtbb60oI4c3aURd8XYaPfeLZAJSE0Zv9pQPR84Yahgrl6uPn3N8QB1FYKkqoxttULjEaDfkFRAA8K9MhX0A5dJG6cn1zOL493uq4V4THw7xe+x7CDBg0p+DwQQRpXq9uihhOIGdwlglw==

RENE GUARDIAN TAPIA | Fecha:2024-03-21 15:53:37 | Firmante

aZ9D5BoM5Aw+mjsL4/1zDP71n55fVygFvN1zjZwJ96ILM+iMbU01C8Ao+SS9+YyZioRe90zoR43Fwr5DVH/ihDu8xiBtLY5zTmy7tIFX3KO76JgQIDVwq84B+VAi21MVcLjTBjBYHBRHrxzbHso452CBm/gxGnqfDAVYhZ9BE3GktX5e6UPybusb2S2aO/QniJNWgSf08m0Hg/Eln+XmzhZVDI2A8699aNnaKptKyXR9AYbaJ6RCog58O12EuJ9SKhSIR7YHQzgjz uTQsmHYxrhUYE2qZ0TpoYrRxEsX8AQaemGhiYdzLwqwgHGUxQkcglldu+cSoSNAqholk8uA==

HERIBERTO VILLANUEVA PLIEGO | Fecha:2024-03-21 16:06:32 | Firmante

IFCK2Dp/Ox/F/8jz9FXB1smPBQ1RU+3VslZ9HNFk1PhplUgT1elyfxAuAEfV2+XqVVNPIHNAMP8wuCxfVU6368WjnNPe+LTAT/mEBOiuOpzm6A/XAsAdtFmRYPXfh+qN2tRrQcLnCRV7mui3HOlbZfH6RsbR0SnZUaxmCl6v6MO56OOaGbzJXhas22dGOBpJY51VXFuY35IbdWjA4HYhFIPCOZxrByLA1gj3nrRy1kFFSjVXzST1rvi+FqC0diqblT0ldzt3DUpyqKahoCfYWzxYJP2cnMr32uRF0/qiGL++1+JfChb5y5jc7VN6clSnFVaFq+qRQHfRjId+A==

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2024-04-08 11:50:34 | Firmante

Bax7r3jobkYU3Js6r11dmqh+I5Hu+vmLlcSKlaB0qq2otnXjCNqyGydgueob5ZyKvsF36U/Q3twjVKBu+h9X3xTdKrWYR97TuXp2Ad8TeU3+Tp9rxXq04V+xrTPrHY0riIYfvrqgw2ASV alZpfl4fje2uZF7x6qfH1P6IGHINBQVgeN7H0e5iz275ifHodPamO1k8HYfG6dMXluTrX7YSF220k58A6mQykpXgvAtKycw23VsOAXeT97i+sdVoFPFO1ILvO64dqXB0bFXXvCPGZI qO26YrulfBNnyeuJtq9+Mf0eZ2oQaUGSurBuwQMUYUGoJryb76MFYKX/cY50Qw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



KE0xaotGz

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/2Mp6co2iw3iQPfFo1InVQCZzsTBvtoA1>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029