



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS (IIM)

“Caracterización estructural de la transición de fase del intermetálico Al_2Cu durante la molienda mecánica de alta energía“

Tesis

**Para obtener el grado en; Maestría en Metalurgia y Ciencia
de los Materiales**

Presenta
Felipe De La Rosa García

Asesor:
Gerardo A. Rosas Trejo

Morelia, Michoacán, a Febrero del 2012

DEDICATORIAS

Le dedico este éxito a Dios y la virgen de Guadalupe ya que sin ellos no encontraría la fuerza, la inteligencia, el entusiasmo y la suerte necesaria para poder lograr esta superación profesional. Además que con su compañía espiritual, me han cuidado y brindado las herramientas necesarias para poder seguir saliendo adelante y formarme como un buen ser humano.

Se lo dedico a mi mamá María García Muñoz por dar me el apoyo y cariño incondicionalmente, por dedicarme siempre su amor, tiempo y ayuda. Y además porque todo lo que soy se lo debo a ella.

A mi novia Araceli que me ha apoyado y brindado todo su amor para que termine con éxito este objetivo.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a dios Jesús Cristo por bendecirme en mi vida con todas las cosas que me ha dado, porque me ha dado una excelente familia, una buena salud, una magnifica novia, grandiosos amigos y unos estupendos maestros.

A mi mama le agradezco aquel esfuerzo inmenso, que ha realizado, desde que yo nací, para que yo tenga una buena salud y educación. Asimismo atribuye en todos mis éxitos en esta vida, en la enseñanza moral, intelectual y física.

Le agradezco a mis hermanos por su ayuda, apoyo que me brindan cuando lo necesito y por todo su cariño incondicional que me dan, al igual que mi mamá han sido uno de los motivos por el cual me hacen esforzarme todos los días.

A mi novia Araceli, por su apoyo y comprensión, además ha llenado a mi vida con su compañía, haciéndola aun más dichosa.

A mi Asesor el Dr. Gerardo Rosas Trejo que ha sido el soporte fundamental de este trabajo, sin sus indicaciones, recomendaciones y sugerencias no hubiera sido posible obtener este grado, además le agradezco su amistad que me brindo, ya que hace más grato el compromiso de cumplir con nuestro trabajo académico.

A mis Maestros Doctores del IIM y a mis compañeros del IIM que con su compañía, el compartir de su conocimiento y apoyo me facilitaban el trabajo y estancia en el instituto.

A todos mis amigos que sin su amistad no tendría con quien compartir mis alegrías y mis tristezas.

A todos mis compañeros que han estado en alguna etapa de mi vida académica, porque sin su compañía y sin ese trabajo en equipo que se realiza para poder trabajar juntos e ir formándonos profesionalmente uno no podría lograr la obtención del grado académico.

INDICE

INDICE	1
ÍNDICE DE FIGURAS	2
INDICE DE TABLAS	4
INTRODUCCION	5
JUSTIFICACION	6
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS PARTICULARES	6
CAPITULO I.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
1.1.- Molienda Mecánica	7
1.1.1 - Componentes frágiles.....	9
1.1.2 Tipos de molino.....	11
1.1.2.1 Molinos vibratorios SPEX 8000.....	11
1.1.3 Parámetros de la MM.....	12
1.2.- Aleaciones de Aluminio	15
1.2.1.- Aleaciones Al-Cu	17
1.2.2.- Fases intermetálicas Al-Cu.....	20
1.3.- Intermetálicos	22
1.3.1.- Intermetálico Al ₂ Cu.....	24
1.4.- Defectos inducidos en fases ordenadas durante la molienda mecánica.....	26
1.5.- Transiciones de fase inducidas durante la molienda mecánica en fases ordenadas.....	29
1.6.- Determinación de la estructura (indexado).....	31
CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
2.1 Metodología	36
2.2. Materiales y Equipo.....	37
2.2.1. Proceso de Colada Convencional.....	37
2.2.2.- Proceso de Molienda Mecánica.....	37
2.2.3. Caracterización.....	38
2.2.4. Análisis termogravimétrico (ATG).....	42
CAPITULO III.- RESULTADOS	44
3.1 Resultados de la Colada.....	44

3.2 Resultados obtenidos de la molienda mecánica de Al_2Cu intermetálico 49

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES..... 69

CAPITULO V.- BIBLIOGRAFÍA..... 70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Técnica usada por los pueblos para obtener materiales con propiedades mejoradas usando herramientas que impactan sobre el material acompañado de energía mecánica.....7

Figura 1.2 Coaliciones de bola-polvo-bola de la mezcla de polvos durante la molienda mecánica..... 8

Figura 1.3 Molino vibratorio SPEX 8000 y un conjunto del vial de carburo de Tungsteno, contenedor, tapa, empaque y bolas.....12

Figura 1.4 Diagrama binario del sistema Al-Cu.....18

Figura 1.5 Celda unitaria de la fase intermetálica Al_2Cu (izquierda, Cu: rojo oscuro, Al: gris) y vistas desde los planos reticulares (001) centro y en el plano (010) derecha.....21

Figura 1.6 a) Celda unitaria de la fase intermetálica monoclinica $Cu_{0.51}Al_{0.49}$. b) celda unitaria de la fase $\gamma-Cu_9Al_4$21

Figura 1.7 Configuración de defectos en la 1ra columna de componentes B2. El cuadro indica las vacancias del metal (T) y el círculo de tamaño medio los átomos antisitios (B).....27

Figura 1.8 Defecto frontera antifase, celdas unitarias ortorrómbicas con dos formas Ordenadas.....28

Figura 2.1 Esquema de la metodología experimental.....36

Figura 2.2 Proceso de fundición del material Al y Cu a) horno inducción INDUTOTHERM, b) Crisol de SiC, c) Molde metálico.....37

Figura 2.3 Molino de alta energía SPEX 8000D a) exterior, b) interior, c) contenedor, y

	polvos producidos después de la molienda.....	38
Figura 2.4	Difractómetro Siemens D5000 utilizado para la caracterización estructural de todas las muestras (intermetálico y polvos).....	39
Figura 2.5	Preparación de las muestras para DRX.....	40
Figura 2.6	Microscopio de emisión termoiónica JEOL JMS-6400 utilizado.....	40
Figura 2.7	Preparación de las muestras para MEB.....	41
Figura 2.8	Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS TECNAI F20.....	41
Figura 2.9.	Preparación de las muestras para MEB.....	42
Figura 2.10	SDT Q600 TA Instruments utilizado.....	43
Figura 2.12	Preparación de la muestra en el equipo DTA.....	43
Figura 3.1	a) Difractograma experimental y simulado del intermetálico Al_2Cu correspondiente a la 1ra colada y b) difractograma correspondientes a la 2da.	46
Figura 3.2	Imagen de Alta resolución de la fase Al_2Cu , la cual presenta la transformada rápida de Fourier (FFT), que denota el eje de zona [001], cuyos planos interplanares corresponden a los (200) y (110).....	47
Figura 3.3	a) Análisis químico por EDS y b) micrografía 100x del material de colada...48	48
Figura 3.4.	Curva de análisis termogravimétrico del material de colada.....	48
Figura 3.5.	Micrografías de los polvos Al_2Cu a 100x después de diferentes tiempos de molienda (3, 6, 12, 18, 30 y 80 hrs.).....	50
Figura 3.6	Análisis químicos efectuados por EDS para cada tiempo de molienda 3, 6, 12, 18, 30 y 80hrs.).....	51
Figura 3.7	DRX del intermetálico Al_2Cu de colada y de las muestras de diferente tiempo por molienda mecánica.....	52
Figura 3.8	Gráfica de la a) medición del tamaño y b) deformación de la red cristalina del intermetálico Al_2Cu	54
Figura 3.9	Imágenes obtenidas por la técnica de alta resolución (HREM) para la fase tetragonal después de 30 horas de molienda.....	56
Figura 3.10	Imágenes de nanopartículas obtenidas por HREM de la fase tetragonal de la muestra de 30 hrs de molienda, marcando las distancias interplanares y el plano que corresponden.....	56
Figura 3. 11	Nanopartículas b) cristalinas y a) y c) deformadas por la molienda.....	57
Figura 3.12	Imagen directa HREM y la imagen filtrada, observado en las zonas	

	señaladas, dislocaciones en el plano (101) de la estructura tetragonal.....	57
Figura 3.13	Secciones de imágenes de alta resolución de diferentes muestras (a) muestra de colada, (b), muestra molida por 0.5 hrs, (c) 6 hrs, (d) 12 hrs y e) 32 hrs, estas imágenes van acompañadas de su FFT correspondientes.....	58
Figura 3.14	Imagen de HREM acompañada de una imagen tratada indicando una cadena de dislocaciones generadas durante la deformación de la estructura tetragonal a 30 hrs. de proceso.....	59
Figura 3.15	Imágenes por MET, obtenidos para la muestra de 30 horas de molienda. b) muestra la FFT de los puntos más intensos que pasan por el origen de la red, en la FFT del inciso a), c) y f) imagen inversa o integrada, e) FFT de los puntos más intensos del a).....	60
Figura 3.16	Imágenes obtenidas por HREM para la muestra molida por 30 horas. a) indica una zona nanocristalina, b) y c) muestra la porción cristalina superior de la fase tetragonal, d) porción extraída de la parte inferior de la fase nueva, con sus FFT correspondientes de cada imagen.....	62
Figura 3.17	Patrón de difracción de electrones correspondiente al espécimen molido por 82 hrs.....	63
Figura 3.18	Imagen de campo oscuro obtenida por MET.....	64
Figura 3.19	Análisis químicos efectuados por TEM.....	64
Figura 3.20	Patrón de difracción de rayos X de una muestra de 82 hrs. aplicándosele un tratamiento térmico a 700 °C.....	66
Figura 3.21	Resultados realizados por CDB/AGT para cada uno de los tiempos de molienda empleados y la muestra de colada.....	67

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1-	Secuencias de precipitación de las aleaciones de aluminio seleccionadas...	25
------------	--	----

INTRODUCCION

La presente investigación está relacionada con el proceso de molienda mecánica (MM) de alta energía del intermetálico Al_2Cu a diferentes tiempos. Este proceso se caracteriza por ser un procesamiento fuera de equilibrio, que consiste en el suministro de energía a un material en un proceso dinámico de conminación externo, lo que resulta en un “impulso” hacia un estado metaestable. Estas condiciones favorecen el proceso de sinterización de fases fuera del equilibrio tales como soluciones solidas, fases cristalinas y fases cuasicristalinas, transformaciones de fase, aleaciones amorfas y nanoestructuras. Por otro lado, el proceso de MM mejora las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los materiales, dándoles mayores aplicaciones.

En este trabajo, se presenta una transición de fase del intermetálico Al_2Cu durante el proceso de MM. Los resultados experimentales muestran la obtención de una progresiva transformación de la fase tetragonal Al_2Cu a una fase de tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Han sido reportadas una gran variedad de transiciones de fases durante la MM en otros componentes intermetálicos como por ejemplo; en sistemas del tipo Ti_3X_2 ($X= Ge, Sn$), en sistemas Al-Nb, Zr-Cu, entre otros; estas transformaciones ocurren con diferente mecanismo; incluyendo; orden-desorden, la amortización en los materiales cristalinos; desorden-orden (por ejemplo, cristalización inducida mecánicamente en cristales metálicos). Sin embargo, hay algunos casos interesantes y no entendibles que se pueden presentar, durante la prolongada molienda en una misma aleación, por ejemplo, suceden cambios de fase cíclicos en un mismo material tales como: cristalino-amorfo y amorfo-cristalino. Al mismo tiempo estas transiciones de fases, cambian las propiedades mecánicas de nuestro material, logrando tener una mejora de sus propiedades mecánicas, químicas y físicas o un efecto detrimento de estas. A esta incertidumbre se debe principalmente lo difícil de predecir en los aspectos termodinámicos y cinéticos de las transiciones de fase que ocurren durante la molienda.

Conjuntamente se realizó la evaluación de partícula y tamaño de cristal; análisis químico de los polvos, y se estudió la estabilidad de la estructura del intermetálico usando varias técnicas tales como; espectrometría de absorción atómica, difracción de Rayos X,

análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Para cada una de las distintas muestra a diferentes tiempos de molienda.

JUSTIFICACION

Durante el proceso de molienda mecánica de componentes intermetálicos se producen defectos puntuales que conllevan a la difusión atómica y como consecuencia a un desordenamiento en la red. Durante un prolongado tiempo de molienda el material quizá permita un desorden total o la formación de una nueva fase, por lo cual, entender el fenómeno, desde el punto de vista fundamental, tiene un carácter de ciencia básica para poder entender el mecanismo que se produce durante este proceso. Por otro lado, sería útil poder controlar los tipos de defectos puntuales formados y en que concentración se desarrollan durante la molienda.

OBJETIVO GENERAL

Caracterizar la transición estructural de la fase tetragonal del compuesto intermetálico Al_2Cu generada mediante molienda de alta energía.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Determinar el compuesto por colada convencional y su caracterización mediante DRX, DSC, MEB y MET.
2. Estudiar la molienda mecánica de alta energía para la activación de la transición de la fase Al_2Cu a diferentes tiempos y su respectiva caracterización estructural por DRX, DSC, MEB y MET.
3. Estudiar el Mecanismo de transición de la fase Al_2Cu e Indexación de la nueva fase.

CAPITULO I.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1.- Molienda Mecánica

Durante los últimos años, la mecano síntesis se ha utilizado como una técnica para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, partículas compuestas metálicas (compósitos), transformaciones de fase, materiales nanoestructurados y materiales amorfos.



Este proceso ha mostrado ser una técnica capaz de sintetizar materiales de una variedad de fases fuera del equilibrio termodinámico. Esta técnica era usada en la antigüedad para obtener materiales con propiedades mejoradas usando herramientas

que impactan sobre el material acompañado de energía mecánica. (Figura 1.1, Tesis de Lic. De C. A. Davila, Física 2007 UMSNH).

En la metalurgia desarrollada, los instrumentos han cambiado en donde el manejo de metales inducen transformaciones como deformaciones plásticas sucesivas, soldadura y otros. Actualmente en la molienda mecánica hay molinos de bolas u otros mecanismos rotatorios y se puede partir de una mezcla de polvos elementales, prealeaciones en forma de polvo o aleaciones frágiles para convertirlas en polvos.

En este proceso las fases sintetizadas fuera del equilibrio termodinámico se encuentran:

- Soluciones sólidas supersaturadas
- Fases metaestables cristalinas y cuasicristalinas.
- Fases nanoestructuradas
- Aleaciones amorfas.

El mecanismo del proceso de la molienda mecánica ocurre debido al respectivo aplanamiento, fraccionamiento y soldadura “en frío” de las partículas presentes en una mezcla inicial en forma de polvo, como consecuencia de la acción de las bolas de alta

energía sobre el material. El fundamento de esta técnica consiste en promover energía cinética mecánica proveniente de una o varias bolas, estando en conjunto contenidas en un recipiente, cuyo movimiento depende del tipo de molino.

Los fenómenos más importantes que tienen lugar durante la molienda son las colisiones bola-polvo-bola (Figura 1.2) y bola-polvo-pared. Durante este proceso las bolas chocan repetidamente y las partículas de polvo quedan atrapadas entre ellas. De esta forma la estructura interna del material se ve condicionada por los procesos sucesivos de deformación y fractura que se producen.

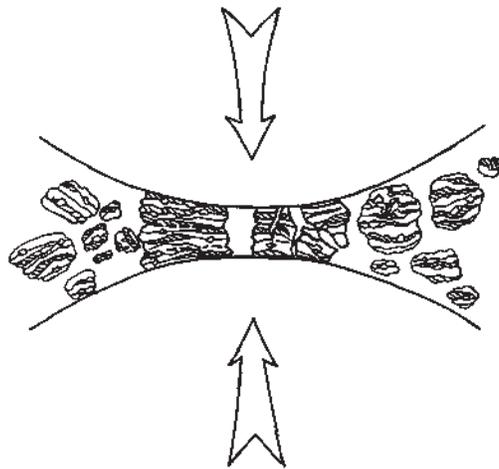


Figura 1.2.- Coaliciones de bola-polvo-bola de la mezcla de polvos durante la molienda mecánica.

Dependiendo de los componentes iniciales, ya sean elementos puros o, compuestos sintetizados mediante otras técnicas, distinguiremos entre Aleado mecánico (AM) o Molienda mecánica [1]. La aleación mecánica (mechanical alloying, traducido al inglés) describe el proceso en el cual las mezclas de polvo (diferentes metales o aleaciones metálicas) son molidas a la vez originándose la transferencia o difusión del material para la obtención de solución sólida o fases metaestables.

Por otro lado, el proceso denominado molienda mecánica (mechanical milling, traducido al inglés) en cual se procesa la molienda de una mezcla de polvos, tales como metales, cerámicos, compuestos intermetálicos o polvos prealeados no se da la transferencia de

átomos en el material para la homogenización [2]. La diferencia entre ambos es si está, o no, involucrada la transferencia o la difusión de material durante el proceso. La ventaja de la molienda mecánica sobre la aleación mecánica es el empleo de tiempos más cortos para disminuir el tamaño de partícula o para llevar a cabo transformaciones inducidas mecánicamente, aunque en mayor medida todo depende de las condiciones de molienda.

Durante la molienda mecánica pueden existir tres diferentes combinaciones de metales y aleaciones; a).- dúctil - dúctil, b).- frágil - dúctil, c) frágil – frágil. En este caso tenemos una aleación frágil, por lo cual, es conveniente describir el mecanismo de molienda mecánica para esta categoría.

1.1.1 - Componentes frágiles.

Durante la molienda mecánica de componentes frágiles se provoca, una reducción de tamaño de partícula, un refinamiento en los cristales, aumento de esfuerzo en la red y deformación mecánica en los polvos.

En las primeras etapas de molienda, se recubre la superficie del medio de molienda y se suelda en frío, esto es una ventaja ya que evita el excesivo desgaste de los medios y también evita la contaminación debido al recubrimiento de la superficie interior del medio de molienda. Sin embargo, el espesor de esta capa se debe mantener al mínimo para evitar la formación de una fase heterogénea como producto final. La desventaja de la formación de esta capa en el interior del contenedor radica en la difícil separación de estos polvos (que forman la capa) y por lo cual causa una baja productividad de los polvos.

Se ha reportado que la combinación de bolas de tamaños pequeños y grandes durante la molienda minimiza la cantidad de soldadura en frío de los polvos y de la cantidad de los polvos que cubren la superficie de las bolas [3]. Aunque no hay explicación específica para mejorar la productividad de los polvos bajo estas condiciones, es posible que los diferentes tamaños de bolas produzcan fuerzas de corte, que quizás ayuden a separar los polvos de la superficie de las bolas. Usando bolas de molienda del mismo tamaño ya

sea con un vial de fondo plano o redondo se ha mostrado que se producen fracturas en los polvos. Consecuentemente, las bolas ruedan sobre trayectorias bien definidas en lugar de golpear las superficies extremas al azar. Por lo tanto, es necesario el uso de varias bolas, generalmente una combinación de bolas pequeñas y bolas grandes para el movimiento aleatorio de las bolas [4].

Desde un punto de vista intuitivo es poco probable que una aleación se produzca en un sistema compuesto por dos sistemas frágiles. Esto es porque la ausencia de un componente dúctil evita la producción de cualquier soldadura en frío. Sin embargo se han reportado aleaciones en sistemas frágiles tales como Si-Ge y Mn-Bi [5,6], esto es debido, porque en componentes frágiles se obtiene la fragmentación de los polvos durante la molienda y su tamaño de partícula se reduce continuamente, sin embargo con un tamaño de partícula muy pequeño, las partículas de polvos se comportan de una manera dúctil, y así el tamaño de partícula no se reduce, lo que se denomina el límite de conminutación [7]. Así durante la molienda mecánica en sistemas frágiles, se ha observado que el componente más duro (más frágil) se incrusta en el componente menos frágil. De esta forma las partículas de Si son embebidas en partículas de Ge.

Los posibles mecanismos que pueden contribuir a la transferencia de material durante la molienda de componentes frágiles quizás incluyen deformaciones plásticas, las cuales son posibles por; 1.- el aumento de temperatura local, 2.- la microdeformación en volúmenes libres de defectos, 3.- deformación superficial y 4.- estados de esfuerzos hidrostáticos en los polvos durante la molienda mecánica.

Este proceso tiene ventajas importantes sobre otros procesos como los son:

- 1.- La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.
- 2.- Produce aleaciones de materiales normalmente inmiscibles lo que no es posible por otros procesos.
- 3.- Obtiene aleaciones con una baja contaminación de oxígeno y de hierro.
- 4.- Se lleva a cabo a temperatura ambiente: no requiere equipo costoso para reacciones a altas temperaturas (resultando un considerable ahorro económico); así puede inducir

reacciones químicas a temperatura ambiente en mezclas de polvos, o aun a muchas más bajas temperaturas que las temperaturas requeridas para la sinterización.

5.- Se obtiene un producto final con tamaños de partículas nanométricos que beneficia al proceso de sinterizado.

6.- Se forma por energía mecánica, por lo tanto su mezcla no tiene problemas de densidad o temperatura de fusión, tal como sucede en la fusión.

1.1.2 Tipos de molino

Existen diferentes tipos de equipos que son usados para la molienda mecánica de polvos. La diferencia en ellos es; su capacidad en la cantidad de material, eficiencia de molienda y arreglos para enfriar, calentar, etc. Una descripción detallada de los diferentes equipos de molienda mecánica se encuentra en la referencia [8]. A continuación se describe brevemente el equipo que se utilizó para la elaboración de esta investigación.

1.1.2.1 Molinos vibratorios SPEX 8000

Los molinos vibratorios como los molinos SPEX (Figura 1.3), los cuales muelen alrededor de 10-20 gramos de polvos a la vez, son mayormente usados para laboratorios de investigación y para propósitos de aleado mecánico. Estos molinos son fabricados por Spex Certpre, Metuchen NJ. La mayoría de los molinos contiene un vial, que contiene la muestra y las bolas de molienda, se asegura en la abrazadera y gira energéticamente de ida y vuelta a varias miles de veces por minuto. El movimiento vibratorio de atrás-adelante es combinado con los movimientos laterales de modo que el vial parece estar describiendo una figura de ocho o el signo infinito como se mueve. Con cada giro del vial las bolas impactan contra la muestra y los extremos del vial, de tal forma que muelen y mezclan la muestra. Debido a la amplitud (alrededor de 5 cm) y una velocidad de (1200 rpm) del movimiento del brazo, la velocidad de las bolas es alta (alrededor de 5 m/s) y consecuentemente la fuerza de impacto de las bolas es extraordinariamente grande. Por lo tanto, estos molinos pueden ser considerados como de alta energía.

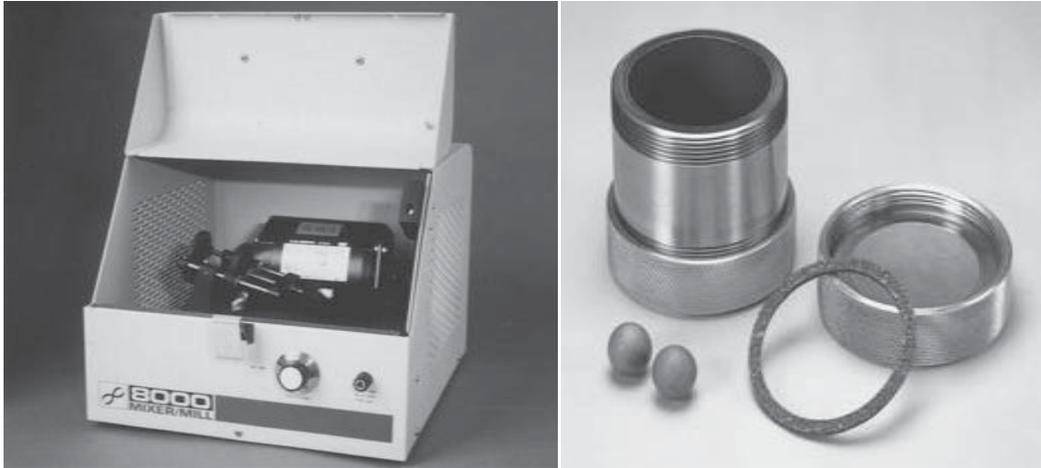


Figura 1.3.- Molino vibratorio SPEX 8000 y un conjunto del vial de carburo de tungsteno, contenedor, tapa, empaque y bolas. Cortesía de SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ.

1.1.3 Parámetros de la MM.

La molienda mecánica es un proceso complejo y por lo tanto implica una optimización de una serie de variables para alcanzar la fase deseada y/o microestructura. Algunos de los parámetros importantes que tienen efecto para la obtención del producto deseado de los polvos son:

- tipo de molino
- contenedor de molienda
- velocidad de molienda
- tiempo de molienda
- tipo, tamaño y distribución de tamaño del material a moler
- relación de peso de bolas-peso de polvos
- nivel de llenado del vial
- atmósfera de molienda
- temperatura de molienda

Todas estas variables no son completamente independientes. Por ejemplo, la optimización del tiempo de molienda depende del tipo de molino, tamaño y medio de molienda, temperatura de molienda, relación polvos-bolas, etc.

Tipo de molino.- Los molinos son diferentes en su capacidad, velocidad de operación y su disponibilidad para controlar la operación en la variación como en la temperatura de molienda y el grado de minimización de contaminación de los polvos. Un molino apropiado puede ser elegido dependiendo del tipo de polvos, la cantidad de polvos y de la fase final requerida,

Contenedor de molienda.- los materiales usados para el contenedor de molienda (vaso de molienda, vial, frasco, o tazón son algunos términos usados) son importantes debido al impacto del medio de molienda sobre las paredes internas del contenedor, algunos materiales son desgastados e incorporados dentro de los polvos y así puede contaminar los polvos o alterar la composición química de estos. De otra manera, si los dos materiales son iguales (contenedor, material de molienda), la composición química de los polvos será menos alterada. Aceros endurecidos, grado herramienta, con cromo endurecidos, templados, inoxidable, carburo de titanio entre otros; son los tipos de materiales usados para la elaboración del contenedor. La forma del contenedor también parece ser importante, especialmente en el diseño interno del contenedor. Generalmente la mayoría de los investigadores solamente usan un solo tamaño de contenedor, en algunas investigaciones son usados diferentes tamaños de bolas.

Relación peso de bolas/polvo.- la relación peso de bolas a polvo (BPR), algunas veces se refiere a la relación de carga (CR), que es una variable importante en la molienda, este ha sido variado por diferentes investigadores desde una relación 1:1 [9] hasta 220:1[10]. En términos generales, una relación de 10:1 es mayormente usada, mientras la molienda de polvo sea en un molino de pequeña capacidad tal como los molinos SPEX, pero cuando la molienda es en un molino de mayor capacidad, como un atritor, tiene una alta relación BPR arriba de 50:1 o sobre 100:1. El BPR tiene un efecto significativo sobre el tiempo requerido para lograr una fase en particular en los polvos que serán molidos, con un alto BPR se requiere un tiempo corto debido al aumento en la proporción en el peso de las bolas, ya que el número de colisiones por segundo aumentan, consecuentemente más energía es transferida a los polvos y así la molienda se da más rápido. Esto es posible debido a la alta energía, más calor es generado y así el cambio de los polvos iniciales.

Nivel de llenado del vial.- La aleación entre las partículas de polvo se produce debido a las fuerza de impacto ejercidas, es necesario que haya el suficiente espacio para las bolas y las partículas de polvo para moverse libremente en el contenedor de molienda. De esta manera, el nivel de llenado del vial es un aspecto importante. Si la cantidad de los polvos y las bolas es muy pequeña, la velocidad de producción es muy pequeña. Por el otro lado, si tenemos una cantidad de bolas y polvos muy grande, no hay el suficiente espacio para el movimiento de las bolas y así la energía de impacto es menor. Por lo tanto, se debe cuidar en no llenar excesivamente el vial, por lo general el 50% de espacio del vial se deja vacío.

La atmósfera de molienda.- el mayor efecto de la atmósfera de molienda es en la contaminación de los polvos. De esta manera, los polvos son molidos en los contenedores que han sido vaciados o llenados con un gas inerte como el argón y el helio. (El nitrógeno se ha encontrado que reacciona con los polvos metálicos y consecuentemente, no puede ser usado para evitar la contaminación de los polvos [11, 12]). El argón altamente puro es comúnmente más usado para prevenir la oxidación y/o la contaminación de los polvos. También se ha notado que la oxidación puede ser prevenida o minimizada en la presencia de una atmosfera de nitrógeno. Diferentes atmósferas han sido utilizadas para diferentes propósitos, por lo tanto, se debe tener un cuidado en la atmósfera inerte a utilizar durante la molienda debido a que el tipo de atmósfera también afecta el entorno de la fase final obtenida.

Temperatura de molienda.- la temperatura de molienda es otro importante parámetro en la decisión del polvo principal. A partir de que el proceso de difusión es involucrado en la formación de la fase aleada, independientemente de la fase o producto final, si es una solución sólida, intermetálico, nanoestructura, o fase amorfa, se espera que la temperatura de molienda tenga un significativo impacto en cualquier sistema de aleación. Se ha reportado que pocos investigadores varíen la temperatura de molienda intencionalmente [13,14]. Esto se ha hecho por medio de nitrógeno líquido (molienda criogénica) sobre el contenedor de molienda para bajar la temperatura o calor eléctrico sobre el vial de molienda para aumentar la temperatura.

Estas investigaciones se llevaron a cabo para investigar el efecto de la temperatura de molienda sobre la variación en los niveles de solubilidad sólida o para determinar la formación de una fase amorfa o la formación de una estructura cristalina a diferente temperatura. Durante la formación de nanoestructuras se informó el promedio a la tensión en el material fue menor y el tamaño de grano mayor para materiales (molidos a temperaturas altas. A medida que la solubilidad sólida fue reportado que disminuye la solubilidad con temperaturas altas [15]. Se ha reportado que la formación de fases amorfas en intermetálicos ocurre por diferentes mecanismos [16]. El aumento en la energía libre de la fase cristalina es por la inducción de defectos tales como anti-sitios, desorden atómico o incremento en el área de los límites de grano debido a la formación de una nanoestructura, que es considerado para la formación de una fase amorfa durante la molienda mecánica. Así, a temperaturas bajas de molienda se espera que se de la amorfización a favor. Sin embargo, se ha reportado un aumento o disminución de la cinética en la amorfización debido a la temperatura de la molienda mecánica [17,18].

1.2.- Aleaciones de Aluminio

El aluminio y sus aleaciones se caracterizan por la baja densidad (2.7 gr/cm^3 comparada con 7.9 gr/cm^3 del acero), alta conductividad eléctrica y térmica, y buena resistencia a la corrosión de determinados medios como el atmosférico [19]. El aluminio tiene baja temperatura de fusión $660 \text{ }^\circ\text{C}$ lo que limita mucho su aplicabilidad a temperaturas moderadas. La resistencia mecánica se consigue por trabajo mecánico y por aleación. Sin embargo, estos procesos generalmente disminuyen la resistencia a la corrosión. Las aleaciones de aluminio suelen contener Cu, Mn, Mg, Si, Zn y Li en proporciones variables entre el 0.1 y el 5 %. Estas aleaciones son muy utilizadas en componentes de medios de transporte debido al ahorro de combustible que conlleva la disminución de peso con similares ventajas en la seguridad.

A continuación se mencionan algunas propiedades y aplicaciones de las aleaciones de aluminio; para mayor información consultar la referencia [20]:

- 1) Las aleaciones (Al-Cu) tienen alta resistencia a la fractura por lo que se utiliza en partes estructurales de aviones, tanques de combustibles, carrocerías de automóviles y autobuses. El *duraluminio* (96%Al 4 % Cu) es una aleación muy utilizada en casas (puertas y ventanas), transporte, etc.
- 2) Las aleaciones (Al-Mn) tienen buena capacidad para ser trabajadas, son fáciles de soldar e inertes químicamente y se utilizan en tanques de almacenaje, latas para bebidas refrescantes, utensilios de cocina, cañerías, etc.
- 3) Las aleaciones (Al-Si) tienen bajos coeficientes de expansión térmica y bajos puntos de fusión por lo que se utilizan en alambres de soldadura y para piezas fundidas.
- 4) Las aleaciones (Al-Mg) tienen alta resistencia a la corrosión, buena capacidad para ser soldadas y trabajadas y se utilizan en aplicaciones marítimas, blindaje de vehículos militares, extremos de botes de bebida y para maletines.
- 5) Las aleaciones (Al-Mg-Si) tienen buena resistencia al calor y buena capacidad de ser moldeados por lo que se utilizan en partes estructurales de transportes, mobiliario y componentes en arquitectura.
- 6) Las aleaciones (Al-Zn) tienen alta resistencia a las tensiones y al calor y encuentran aplicaciones en componentes de aeronaves.
- 7) Las aleaciones (Al-Li) tienen muy baja densidad y son moderadamente resistentes al calor con aplicaciones aeroespaciales.
- 8) Las aleaciones (Al-Si-Cu) tienen alta resistencia a la tensión y se pueden moldear, se utilizan en componentes de motores de automóviles [21].

Por otro lado también los metales de transición pueden saturarse de aluminio durante la solidificación, por lo tanto, todos los metales de transición forman compuestos intermetálicos, tales como: $Al_{20}Cu_2Mn_3$, $Al_2Mg_2Cr_3$, Al_6Mn , Al_3Zr , etc. Estos compuestos intermetálicos controlan efectivamente la estructura del cristal durante la fabricación y posterior en el tratamiento térmico al impedir la recristalización y el crecimiento de grano. Para esto la temperatura de homogenización debe mantenerse por debajo del punto de fusión del componente o constituyente con el punto de fusión más bajo.

1.2.1.- Aleaciones Al-Cu

Generalmente, el aluminio y sus aleaciones presentan una excelente resistencia a la corrosión en atmósferas agresivas debido a la generación de una delgada capa de óxido que es formada en presencia de oxígeno, la que presenta un espesor entre 5-10 nm y puede ser producida a temperatura ambiente [22]. Por lo tanto estos materiales se utilizan principalmente para la producción de accesorios de válvulas de vapor de agua. Sin embargo, las aleaciones de aluminio que contienen cobre como aleante principal, son susceptibles a la corrosión localizada debido a la formación de fases secundarias. Las propiedades mecánicas de las aleaciones Al-Cu dependen del contenido de cobre. El cobre se usa porque es uno de los elementos que tienen alta solubilidad en aluminio. Así el resultado es una matriz de solución sólida de Al(Cu) que es mecánicamente más dura que una matriz de aluminio puro [23].

Las aleaciones de Al-Cu forman un eutéctico a 547 °C (ver Figura 1.4), que contiene 33% de cobre, y está integrado por la fase α -aluminio y una fase tetragonal centrada en el cuerpo con 52.5 %wt de Cu, formando el compuesto Al_2Cu . La fase α -aluminio retiene 4.1% de cobre en solución sólida, a 500 °C, y solamente 0.8 %wt a 300 °C. Ahora bien, debido al gran intervalo entre líquidos y sólidos y a que a temperaturas exactamente inferiores al punto de solidificación, la difusión es lenta, el equilibrio se alcanza muy difícilmente. La aleación con 8% de cobre solidifica en una zona de alrededor de unos 100 °C, ésta presenta la mejor asociación de resistencia a la tracción, tenacidad y propiedades de moldeo. Una aleación con 12% de cobre, si bien tiene menor deformación, es más dura, se trabaja bien y mantiene su resistencia a la tracción a temperaturas elevadas, mejor que las aleaciones pobres en cobre. Las aleaciones de mejor moldeo nunca contienen más de 14% de cobre, por ser muy frágiles.

Las aleaciones que contienen 4%-5% de Cu son sensibles a la fractura por solidificación y contracción interdendrítica, (diferentes técnicas de fundición pueden evitar estas condiciones). Las aleaciones de aluminio que contienen cobre son menos resistentes a la corrosión, por lo contrario, las bajas concentraciones de cobre en las aleaciones de aluminio-zinc inhibe la corrosión.

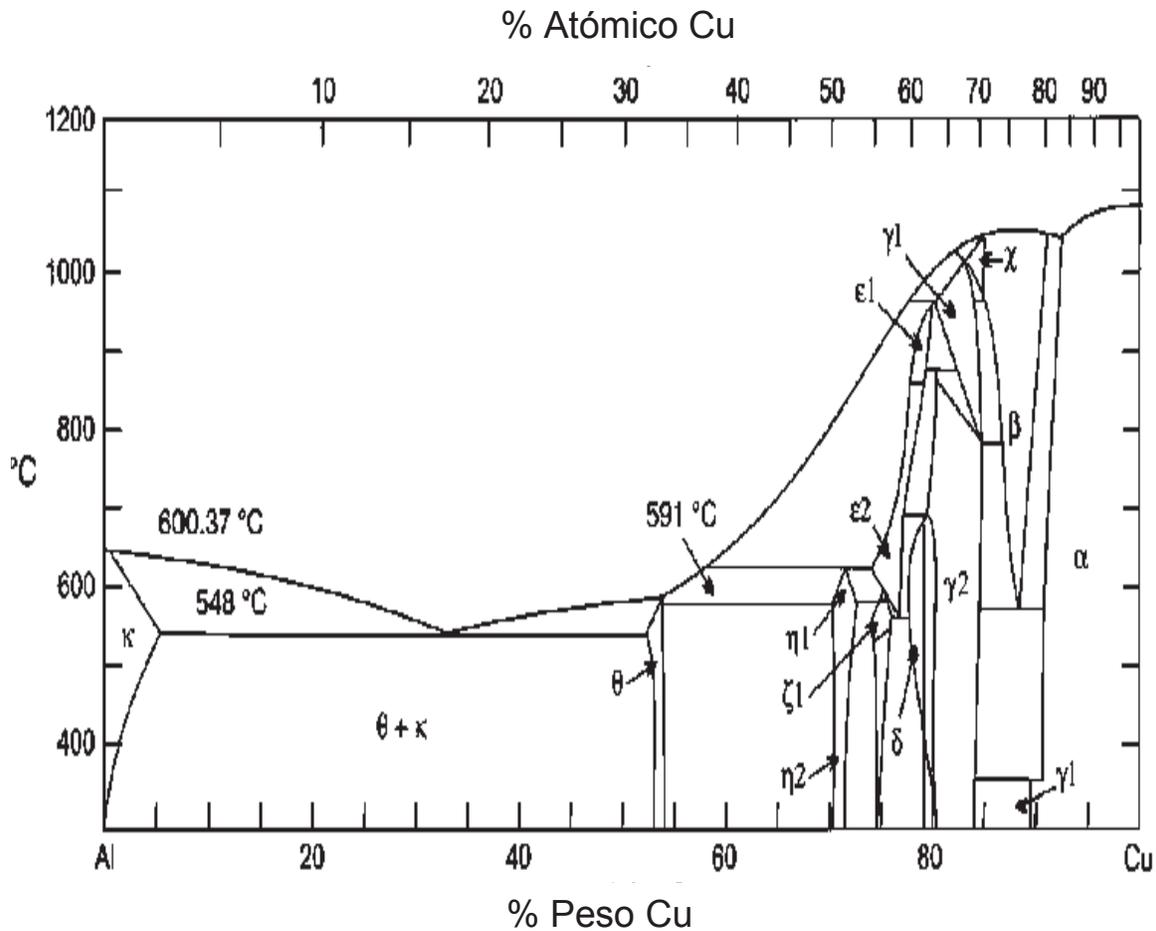


Figura 1.4.- Diagrama binario del sistema Al-Cu

El cobre es normalmente la base de la aleación para mejorar las propiedades mecánicas a altas temperaturas, acompañadas con adiciones de níquel. Además, aumenta la resistencia a la fractura en caliente y aumenta el potencial de la concentración interdetrítica. Sin embargo la resistencia a la corrosión tiende a disminuir con el incremento de cobre [24]. Este efecto se atribuye a la presencia de celdas galvánicas creadas por la formación de regiones ricas en cobre o películas en la superficie, que con el incremento del tiempo, entra en solución y se reacomoda en las aleaciones metálicas para formar cátodos de cobre. La reducción de los iones de cobre y el incremento de la reacción de O^{2-} y H^+ aumenta la velocidad de corrosión [25].

Todos los metales aleantes se someten a la corrosión, la cual es definida como el ataque destructivo del metal por el medio ambiente, por químicos o procesos electroquímicos. La

fuerza que maneja este fenómeno es la energía libre de reacción del metal para formar un óxido metálico. Debido a que las reacciones de corrosión ocurren en la superficie del metal son llamados procesos interfaciales. El proceso de corrosión se lleva a cabo en la frontera de fase del metal por lo tanto es una reacción heterogénea en la cual la estructura y las condiciones de la superficie tienen un papel muy significativo. Los factores metalúrgicos que pueden afectar la corrosión en una aleación incluyen: La cristalografía, el tamaño y forma de grano, granos heterogéneos, inclusiones, impurezas y esfuerzos residuales debido a la deformación en frío.

Por otro lado, Mathiesen y Arnberg [26] reportaron resultados sobre la evolución de la estructura en aleaciones Al-Cu durante el crecimiento columnar; sus resultados en verdad mostraron significativo engrosamiento de los brazos dendríticos acompañados por la disolución y fragmentación durante la solidificación primaria. El exponente de engrosamiento depende de la velocidad de enfriamiento, pero la dependencia exacta y clara aún no ha sido publicada [27]. El comportamiento electroquímico de aleaciones 4.5 % wt Cu [28-31] solidificadas en condiciones de flujo de calor en estado no estacionario, han sido estudiadas.

El patrón microestructural y la redistribución de soluto juegan un papel muy importante sobre el comportamiento de la corrosión. El Al₂Cu solidificó bajo condiciones de enfriamiento rápido, produjo una velocidad de corrosión 10 veces mayor que el aluminio puro, en una solución 0.5M de NaCl a 25 °C. Aunque las partículas Al₂Cu tienen un mayor potencial para la corrosión comparado con la fase rica en aluminio su velocidad de corrosión también es mayor. El efecto detrimental del cobre en la solución sólida es atribuido al fenómeno de disolución selectiva durante el proceso de corrosión. Por lo que el cobre fue localmente enriquecido sobre la superficie como partículas ricas en cobre proporcionando sitios catódicos eficientes. La relación entre los parámetros de solidificación y los parámetros microestructurales fueron investigados en cuatro diferentes aleaciones Al- (3,6,5,24 % W) wt%.[32]. La mayoría de los estudios experimentales han mostrado que los parámetros microestructurales disminuyeron cuando los parámetros de solidificación aumentan, por la constante de composición inicial de soluto. Sin embargo, la solución sólida binaria Al-(0.2-1%) [33]. mostró una severa corrosión filiforme

1.2.2.- Fases intermetálicas Al-Cu.

El diagrama binario de fases Al-Cu de la figura 1.4 contiene las regiones de las fases α , β y γ del lado rico en Cu, pero presenta varias fases intermetálicas con distintas estructuras cristalinas y distintas propiedades mecánicas de acuerdo a sus composiciones químicas específicas de su región. Prestando atención principalmente en la formación de la fase intermetálica tetragonal centrada en el cuerpo $\text{Al}_2\text{Cu} - \theta$ (figura 1.5), que no compite con la formación de fases vecinas de Cu-Al. Como se menciona entre el 20% y 50% at. Cu numerosas fases se presentan con estructuras cristalinas diferentes, por ejemplo; $\eta_{1,2} - \text{Cu}_1\text{Al}_1$, $\delta - \text{Cu}_3\text{Al}_2$, Cu_2Al_1 , $\gamma - \text{Cu}_9\text{Al}_4$ y la fase ortorrómbica $\beta' - \text{Cu}_3\text{Al}$ [34]. La estructura α -Cu aparece debajo de 20% Al.

Por lo tanto, la cinética de la formación de una sola fase desempeña un papel importante y es intrínsecamente difícil de controlar, una ligera variación del contenido de metal puede tener un enorme efecto para la producción del intermetálico, así con respecto a la parte rica en Cu del diagrama de fase entre la fase α que tiene una estructura FCC y $\text{Al}_2\text{Cu} - \theta$, es obvio que es difícil preparar una fase pura de compuestos de aluminuros de cobre $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ con $0.25 \leq x \leq 0.50$ por procesos de colada convencional fusión/solidificación.

Hasta la fecha hay varios procesos para obtener aleaciones $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ incluyendo la fusión por arco eléctrico. Havinga y colaboradores [35] han publicado por vez primera la síntesis de la fase $\theta - \text{CuAl}_2$ por fusión de arco eléctrico, que se caracteriza por difracción de rayos X, así como toda otra clase de fases intermetálicas. Recientemente Grent [36] presenta una caracterización estructural completa del intermetálico $\theta - \text{CuAl}_2$. El-Boragy [37] sinterizó la fase hexagonal $\text{Cu}_{0.58}\text{Al}_{0.42}$ como también la fase monoclinica $\text{Cu}_{0.51}\text{Al}_{0.49}$ por tratamiento térmico (figura 1.6a). Hartbrech [38] investigó los cambios de fase cristalino en una fase de estructura pura de $\alpha - \text{AlCu}$. En el mismo grupo [39], las fases ortorrómbicas ζ_1 y $\zeta_2 - \text{Cu}_4\text{Al}_3$ fueron sinterizadas. Ya se ha demostrado [40] que a temperaturas bajas tiene un efecto el arreglo atómico y el grupo espacio del cristal, por ejemplo las transformaciones de fase en la fase $\zeta_2 - \text{Cu}_4\text{Al}_3$ que se descompone por encima de los 400°C a la fase $\eta_2 - \text{CuAl}$ y $\zeta_1 - \text{Cu}_4\text{Al}_3$.

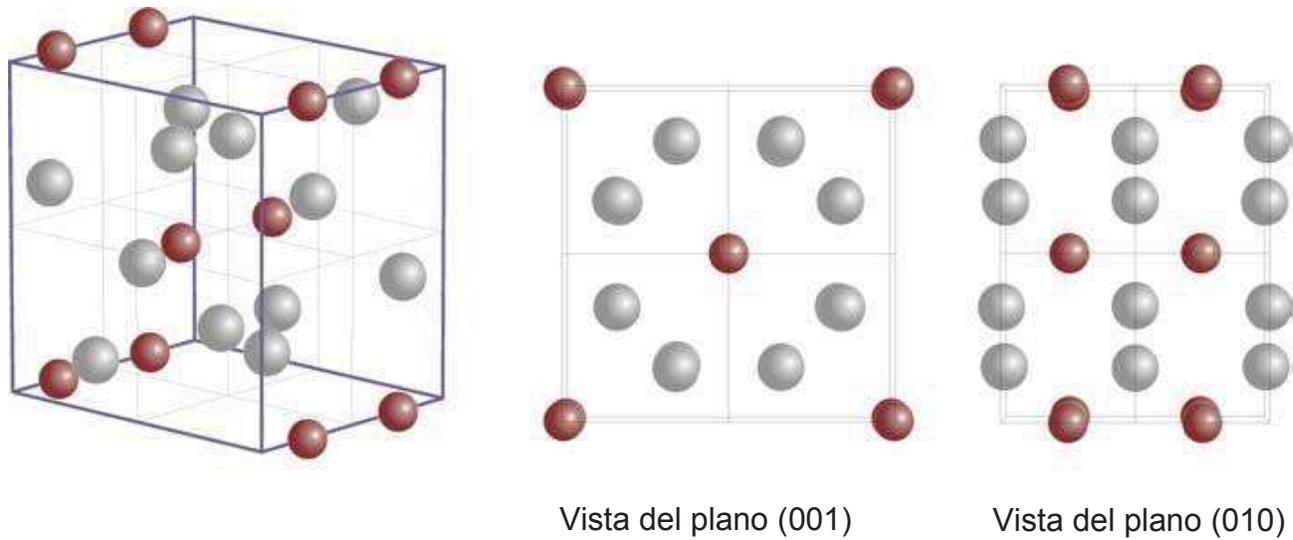


Figura 1.5.- Celda unitaria de la fase intermetálica Al_2Cu (izquierda, Cu: rojo obscuro, Al: gris) y vistas desde los planos reticulares (001) centro y en el plano (010) derecha los datos estructurales se han tomado de la referencia [35].

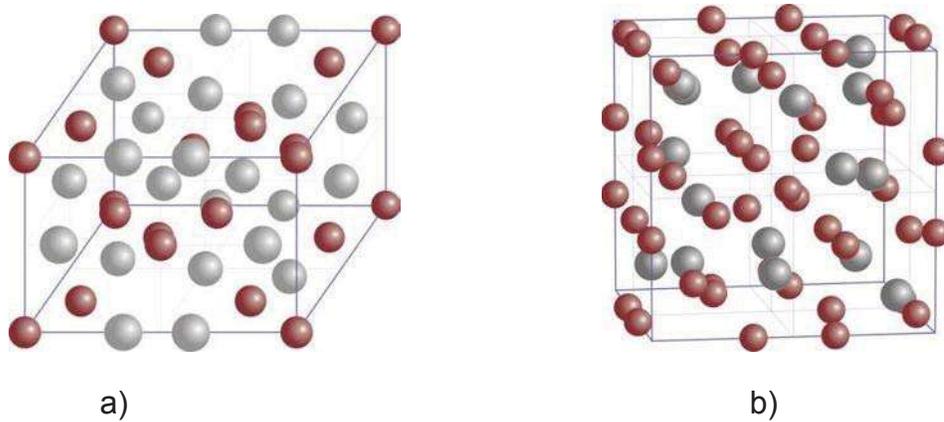


Figura 1.6.- a) Celda unitaria de la fase intermetálica monoclinica $Cu_{0.51}Al_{0.49}$. b) celda unitaria de la fase $\gamma-Cu_9Al_4$. Las estructuras del cristal tomadas de la ref. [40].

Westman y colaboradores [41] sintetizó solo cristales de la fase cúbica $\gamma-Cu_9Al_4$ (figura 3.6). La formación de la fase $\gamma-Cu_9Al_4$ y $Al_2Cu-\theta$ [42] se dio en el proceso de aleación mecánica; tales como molino de bolas y las reacciones interfase dependiendo de las condiciones, otro compuesto intermetálico Al-Cu $\beta'-Cu_3Al$, Cu_4Al_2 y $AlCu$ mencionadas

anteriormente también han sido detectados. La síntesis entre polvos de Al y Cu durante la molienda mecánica de alta energía mostraron la formación solamente el componente γ -Cu₉Al₄ para aleaciones de de Cu_{1-x}Al_x ($0.3 \leq x \leq 0.7$) debido a que este compuesto tiene la mayor fuerza de formación bajo estas condiciones como señalo Xi y colaboradores [43]. Jiang [44] estudio la reacción de películas delgadas Al/Cu multicapas que ha sido investigado usando calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de transmisión. La energía de activación para la formación de γ -Cu₉Al₄ y Al₂Cu- θ fueron determinadas a 0.78 (± 0.11) y 0.83 (± 0.2) eV respectivamente. La fase Al₂Cu- θ se formo antes de la fase γ -Cu₉Al₄ incluso en presencia de exceso de cobre. Sin embargo Lima [45] obtuvo la fase intermedia γ -Cu₉Al₄ por molino de bolas para un largo tiempo de molienda suficientes para una mezcla de polvos de Al y Cu con una composición de 33 % at Al.

1.3.- Intermetálicos

Los primeros estudios sobre materiales intermetálicos se deben a Kurnakov y col. (1916) [46] se refieren al estudio de compuestos intermetálicos del sistema Au-Cu Pero realmente la actividad científica en este campo se inició a principios de los años 50, aunque se produjo un importante declive a finales de los 60 por el problema de la gran fragilidad que presentaban estos materiales a temperatura ambiente. Aunque los estudios que se habían realizado hasta ese momento habían sido fundamentalmente de carácter básico, quedaba implícita la idea de sus posibles aplicaciones estructurales. A principios de los 80, tras el descubrimiento por parte de Aoki e Izumi [47], en donde pequeñas adiciones de B ductilizaban el Ni₃Al, se produce un resurgimiento del interés por estos materiales y de sus posibles aplicaciones. En los últimos años la investigación y el desarrollo de los materiales intermetálicos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas se han visto favorecidas por las demandas de la industria aeroespacial, de materiales alternativos a las superaleaciones con el objetivo de desarrollar materiales más ligeros, más resistentes y con una temperatura de trabajo superior. Estados Unidos y Japón son los países que más activamente han trabajado en la investigación y desarrollo de este tipo de materiales siendo la actividad en Europa comparativamente muy baja. La actividad desarrollada es tal que están identificados en la literatura una enorme cantidad

de intermetálicos monofásicos (en algunos casos polifásicos) aunque sólo unos pocos se han considerado potencialmente candidatos para aplicaciones estructurales, intermedias y a elevadas temperaturas.

Los materiales intermetálicos son fases o compuestos con relaciones atómicas enteras y bien definidas con un intervalo muy limitado de composiciones posibles. Poseen una estructura cristalográfica con orden de largo alcance que en unos compuestos puede mantenerse hasta la temperatura de fusión y en otros puede desordenarse a una temperatura característica más baja (temperatura de transición orden-desorden). Esta estructura ordenada hace que los coeficientes de autodifusión sean menores que en una aleación desordenada, proporcionándoles una mayor estabilidad estructural a altas temperaturas y buena resistencia a la fluencia. Combinan, además, propiedades como baja densidad, elevada resistencia mecánica a altas temperaturas y buena resistencia a la oxidación. Los principales inconvenientes son la escasa ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente.

Las propiedades mecánicas se explican por estructuras de superdislocaciones complejas que impiden el deslizamiento mediante diferentes procesos. En unos casos se forman configuraciones de núcleos de dislocaciones extendidas que producen elevadas fuerzas de fricción. También las superdislocaciones se disocian produciendo configuraciones de dislocaciones inmóviles o deslizamiento plano, lo que en definitiva provoca aumentos del límite elástico, mayor endurecimiento y la fragilidad. Otra causa de la escasa ductilidad de policristales de estos materiales es la debilidad de las fronteras de grano.

El control de los elementos de aleación y la observación de las relaciones estequiométricas requeridas, se obtiene como resultado la formación de una fase intermetálica. La velocidad de enfriamiento y la velocidad de post solidificación promueven el tamaño uniforme y la distribución del intermetálico, además de su morfología. Bajas velocidades de solidificación dan como resultados intermetálicos secundarios y concentraciones de segundas fases en los límites de grano. La formación de la fase es la difusión controlada de modo que entre más rápida la solidificación y más

rápido el enfriamiento de la temperatura de solidificación resulta un mayor grado de solución sólida retenida y dispersión fina de partículas de constituyente pequeños.

Hay evidencia experimental [46] que demuestra que las propiedades mecánicas de los intermetálicos multifásicos son mejores que las de los intermetálicos monolíticos. Esto es especialmente claro en el caso de los aluminuros de níquel y de titanio. Asimismo, se está realizando una gran tarea en el estudio de intermetálicos exóticos, con temperatura de trabajo potencialmente muy alta.

La mayor actividad científica, sobre todo de carácter fundamental, se ha desarrollado en aluminuros de estructura tipo L12 que deriva de la fcc. A continuación le siguen los que presentan estructura B2 que deriva de la bcc. La razón es sencilla y se debe a que la mayoría de las aleaciones empleadas en aplicaciones estructurales a alta temperatura poseen estructuras fcc o bcc y sólo unas pocas hcp (los metales con estructura fcc y bcc son más dúctiles que los que poseen estructuras más complejas). Por analogía se supuso que algo similar ocurriría con los intermetálicos y éste ha sido el criterio seguido en la elección de intermetálicos a investigar.

Los aluminuros de níquel, hierro y titanio son los intermetálicos considerados como más prometedores para ser utilizados, a escala industrial, en aplicaciones estructurales en las que se requieran buena relación resistencia mecánica/masa y resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas [47,48]. La actividad investigadora desarrollada en estos materiales es grande pero a pesar de ello quedan aún algunos vacíos en el conocimiento, especialmente en el comportamiento en fluencia y fatiga.

1.3.1.- Intermetálico Al₂Cu

La descomposición de una solución sobresaturada de una aleación aluminio-cobre comienza con la formación a temperatura ambiente de las llamadas zonas de primer orden Guinier-Preston (GP-1). Estas zonas son básicamente precipitaciones localizadas de átomos de cobre con forma de disco de unos 30-50 Å de diámetro y aparecen orientados según los planos (1, 0, 0,) de la red del aluminio.

Si la gestación se realiza a temperaturas superiores a los 80°C, tras la formación de las zonas GP-1, y a expensas de ellas, aparecen las zonas de Guinier-Preston de 2º orden (GP-2), denominadas igualmente θ'' . Estos precipitados, que son metaestables, presentan estructura tetragonal en forma de discos de unos 10 Å de espesor y 100-200 Å de diámetro, paralelos a los planos (1, 0, 0,) y formados tal vez por capas alternadas de átomos de aluminio y cobre. Estos precipitados son coherentes con la matriz, lo que provoca a su alrededor una zona de tensiones elásticas de adaptación [49].

Si continuamos el proceso de precipitación a temperaturas por encima de 200°C, se forma la fase θ' , no existiendo en la actualidad un acuerdo completo sobre si los GP-2 actúan como núcleos para los θ' o por el contrario estos precipitados se nuclean de forma independiente. Esta fase tiene estructura tetragonal con un tamaño de 1000-6000 Å de diámetro y un espesor de 100-150 Å, siendo muy escasamente coherente con la matriz. Alrededor de estos precipitados parece formarse anillos de dislocaciones.

El máximo endurecimiento estructural alcanzable en aleaciones Al-Cu se obtiene para una distribución máxima y homogénea de GP-2 junto con la aparición de θ' . Si continuamos la maduración a temperaturas por encima de 280°C va desapareciendo la fase θ' y formándose la fase θ , estable y completamente incoherente con la matriz, que responde en su composición a la fórmula Al_2Cu . Esta nueva fase tiene estructura tetragonal y forma fundamentalmente esférica. Su aparición produce una pérdida de dureza y resistencia en el material. $SS = GP = \theta'' = \theta' = \theta Al_2Cu$.

Tabla 1.1- Secuencias de precipitación de algunas Aleaciones de aluminio.(Roberto Rioja J y David E. Laughlin, ciencia 32, pag 107-116, 1981.)

Aleación	Secuencia de Precipitación
Al-Cu	GP (disco) → θ'' (disco), → θ' (lámina) → θ (Al_2Cu)
Al-Mg	GP(esfera) → β' (lamina) → β (Mg_5Al_8)
Al-Cu-Mg	GP(barra) → S'(cinta) → S(Al_2CuMg)
Al-Mg.Si	GP(barra) → β'' (aguja) → β' (barra) → β (Mg_2Si)(placa)
Al-Zn-Mg	GP(esfera) → η' (esfera o placa) → η ($MgZn_2$)

Al-Li-Mg	GP → T' → T
Al-Li-Cu	δ' → Al ₂ LiMg(barra)
	δ' → δ
	T ₁ (placa)
	θ'' → θ'

1.4.- Defectos inducidos en fases ordenadas durante la molienda mecánica.

Durante la molienda mecánica es un mecanismo interesante y fundamental debido a que frecuentemente permite una extensión de los límites de solubilidad de fase y/o transformaciones de fase metaestables. Tales transformaciones generalmente son atribuidas a la producción de defectos en la red cristalina que aumentan la entalpía en la fase de equilibrio hasta el punto que exceda la energía libre de algunas fases metaestables. Algunas investigaciones de compuestos intermetálicos molidos por molienda mecánica han realizado estas mediciones de entalpía y generalmente han atribuido este incremento de entalpía debido a los límites de grano [50,51].

Además se han hecho diferentes estudios [52,53] para investigar si son defectos puntuales o no los que contribuyen significativamente al exceso del almacenamiento de entalpía en materiales molidos, tales como vacancias y átomos antisitios en la red cristalina. El procesamiento de intermetálicos en molinos de alta energía (Spex 8000) permite alcanzar tamaños de grano cerca de 10 nanómetros y una deformación en la red de diferente porcentaje. Este tamaño de partículas es muy pequeño y generalmente no es posible aplicar técnicas estándares de medición de concentraciones de defectos puntuales (como la medición de vacancias en la red). Por ejemplo mediciones de masa-densidad llegan a ser inciertos debido al tamaño de partícula y la porosidad de la muestra.

En estructuras simples B₂ normalmente tiene un alto orden atómico que limita el potencial del número de defectos puntuales. Un ejemplo de estas estructuras es la aleación de AlNi que es un material estructural de alta temperatura, formado por un metal de transición (T) y un metal trivalente (B), debido al acomodamiento de vacancias sobre la subred T (VT), desviaciones de su estequiometría es reportada para composiciones bajas

de T, y átomos antisitios sobre la subred B (TB) para composiciones ricas de T. para tales defectos, la concentración es determinada por la desviación estequiometrica.

Se identifican diferentes defectos en investigaciones de AlNi [54] CoAl [53] y PdIn [55,56] tales como: vacancia-T del átomo vecino de la 1ra. columna ($VT,1$), vacancias-T para dos átomos vecinos de la 1ra. Columna ($2VT,1a,b$), átomos antisitios-T en átomos vecinos de la 2da. columna ($TB,2$) y una combinación de estos ($VT,1+ TB,2$). Además también se han identificado vacancias-B en la 2da y 3ra Columna ($VB,2$ or $VB,3$) [57] y antisitios-B en la 1ra. Columna ($BT,1$) considerados como resultado del desorden entre las dos subredes (defectos ilustrados en la figura 1.7). Más recientemente también se ha encontrado vacancias-B en la 2da. y 3ra. columna. [58]. Lo que lleva a la conclusión que la molienda mecánica produce aproximadamente el numero de vacancias iguales entre las dos subredes, es decir, pares de vacancias Schottky ($VT + VB$). El aumento de la concentración de átomos antisitio es atribuido al progresivo desorden entre las dos redes, esta concentración parece aumentar gradualmente. Mientras que la concentración de vacancias se observó que aumenta rápidamente durante la molienda.

También existe la combinación de defectos como; de vacancias y átomos antisitios; uno de ellos como se menciona anteriormente es el par vacancias o defecto Schottky, defecto triple ($2VT + BT$) o la combinación de Antisitios ($TB + BT$).

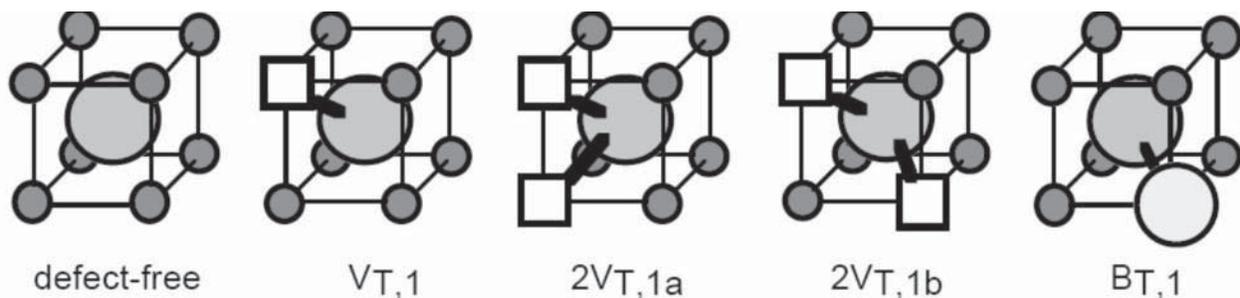


Figura 1.7.- Configuración de defectos en la 1ra columna de componentes B2. El cuadro indica Las vacancias del metal (T) y el círculo de tamaño medio los átomos antisitios (B).
(Disordering of FeAl by mechanic milling Luke S.Peng y Gary S. Collins, Department of Physics, Washington State University, Pullman, WA, USA).

Otro defecto que se produce durante la molienda mecánica de intermetálicos es la frontera antifase. La interfase entre regiones de diferente ordenamiento atómico es llamada frontera antifase. En este tipo de defecto la red cristalina del compuesto ordenado es continua a lo largo de la frontera antifase pero los sitios preferenciales de los átomos en la subred pueden ser cambiados, es decir, en un pequeño rango de celdas unitarias se encuentran los átomos de T y B en su posiciones conocidas, sufriendo un reacomodo en las posiciones los átomos en otra pequeña región de celdas unitarias, cambiando la posición los átomos B en lugar de las posiciones de los átomos T, como se muestra en la figura 1.8

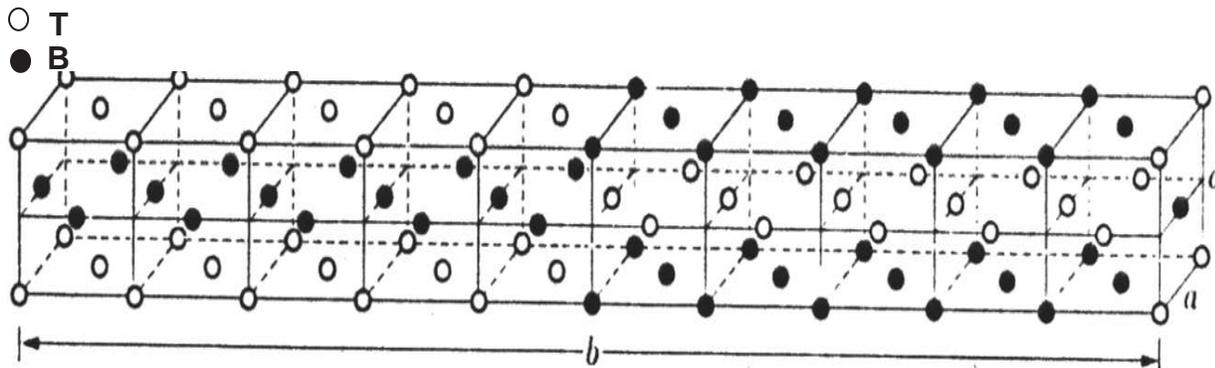


Figura 1.8.- Defecto frontera antifase en celdas unitarias ortorrómbicas con dos formas ordenadas

Una frontera antifase α' puede transformarse dentro de una capa fina de desorden atómico con propiedades similares a la fase α . La frontera antifase se divide en dos interfases α'/α en una región de α , si la energía libre de la frontera antifase es más del doble de la energía libre interfacial α'/α ; tal transformación de una región α rodeada por α' afectaría la coalescencia α y así podría afectar la estabilidad estructural de la aleación.

Las fronteras antifase así como los otros defectos que producen desordenamiento atómico en el material producen un efecto en las propiedades estructurales y en la estabilidad termodinámica y por lo tanto en la evolución de las propiedades mecánicas de la aleación.

1.5.- Transiciones de fase inducidas durante la molienda mecánica en fases ordenadas.

Como se ha mencionado con anterioridad, se ha investigado ampliamente que durante el proceso de molienda mecánica existe la formación de fases metaestables, fases amorfas o soluciones sólidas sobresaturadas. Obviamente estas transformaciones no pueden ser explicadas por las condiciones de nucleación y crecimiento de fases estables o fases en equilibrio. Entonces en lugar de, debemos de tomar en cuenta la coexistencia de una desestabilización energética de las fases (en este caso de las fase intermetálica) por la molienda. De esta manera, para que se presente la transformación de fases metaestables, se debe considerar una cantidad de energía almacenada en el intermetálico necesaria para el cambio de fase en equilibrio a una fase en no equilibrio. Considerando que la energía almacenada requerida, es en cuanto a los tipos de defectos inducidos y/o al desordenamiento atómico.

De esta forma, el desorden atómico juega un papel muy importante en la desestabilización de las fases intermetálicas ordenadas no solo en la molienda mecánica [59,60] sino también en la irradiación electrónica [61]. De hecho en un número grande de estudios de desorden atómico se han encontrado en molienda mecánica por ejemplo; de NiTi [62], AlRu [63], NbAl [64], NiAl [65] y NbAu [66] pero en mucho de los casos los defectos responsables del desorden atómico no puede ser identificados.

Durante el proceso de molienda mecánica se puede lograr diferentes transformaciones de un compuesto intermetálico ordenado, es decir, se puede lograr una transformación de una estructura cristalina (FCC, BCC, HCP, Tetragonal, ortorrómbica, etc.) a una fase amorfa, una solución sólida o en algunos casos en otra fase de equilibrio. Es importante señalar que las investigaciones se han enfocado principalmente en los cambios de fase del intermetálico a fases amorfas, en donde la energía almacenada se debe a la contribución del desorden atómico y a los límites de grano. Asimismo los mecanismos que aumentan la energía almacenada (energía libre) durante el desorden atómico del material son los defectos atómicos producidos durante la molienda mecánica, a la intuición que dependiendo de los tipos de defectos que ocurra durante la transformación (y al tipo de estructura cristalina del intermetálico) habrá un aumento de energía

almacenada en el material. La mayoría de los casos especulan que el desorden atómico es la fuente principal de la energía almacenada. Esta cantidad de energía almacenada también va incrementando gradualmente conforme aumenta el tiempo de molienda, de este modo, la concentración de defectos aumenta con tiempos de molienda prolongados. En el cual, la transformación de un intermetálico a una solución sólida sobresaturada tiene mayor estabilidad termodinámica que una fase amorfa.

Se ha citado que existen transformaciones de fase por desorden atómico [67] debido a la existencia de los diferentes defectos atómicos que se producen durante la molienda mecánica. En donde puede, existir una variación de defectos dependiendo del tipo de estructura del intermetálico y su estabilidad termodinámica, obteniendo una combinación de defectos vacancias, antisitios y fronteras antifases en intermetálicos como los causantes de la transformación.

Los defectos producidos durante la molienda, además de provocar un desordenamiento, vinculado con este desorden existen otros cambios en el material, tales como; cambio en los valores de los parámetros de red de la celda unitaria y un incremento del volumen de la celda unitaria debido a la sobresaturación en las soluciones sólidas. Conjuntamente con estos cambios existe una afectación en sus propiedades mecánicas, como por ejemplo en la dureza, magnetización, en las cuales se ha reportado un cambio preferencial de estas.

A continuación se da a conocer algunas investigaciones que preexiste una transformación de fase debido al desorden atómico producido en la molienda mecánica de intermetálicos y su mecanismo por el cual sufrió su transformación:

En el estudio de un intermetálico $TiAl$ y $TiAl_3$ con una fase hexagonal y tetragonal correspondientemente existe una transformación de fase FCC [67] en ambos intermetálicos (solución sólida sobresaturada) debido al desorden atómico que se provoca durante la molienda mecánica. El mecanismo por el cual se llevo esta transformación fue a la existencia de defectos atómicos en la red cristalina como; fronteras antifases y dislocaciones parciales Shockley.

En la investigación del intermetálico T_3X_2 ($T=Ni, Fe, Mn, X=Ge,Sn$) [68] se obtiene una transformación de una fase ortorrómbica a una fase hexagonal. El mecanismo de este cambio es debido a un reacomodo de los átomos de los sitios I en los sitios II, (sitio I = intersticios octaédricos, sitios II = intersticios tetraédricos), es decir, hay una transición de los átomos sobre los sitios octaédricos y tetraédricos. Debido a este defecto hay un aumento en el volumen de la celda ya que el volumen de los sitios I es mayor que los sitios II, los átomos de los sitios I se mueven hacia los sitios II durante la molienda, y así cuando el átomo del sitio I se mueve deja un lugar vacío mientras que el sitio II es ocupado. Además este cambio de fase lleva consigo un cambio en las propiedades magnéticas permitiendo un aumento en el ferromagnetismo de estos materiales.

En el estudio del compuesto intermetálico $NdFe_{11}Ti$ [69] que tiene una estructura tetragonal hubo una transformación a una fase amorfa durante su molienda. En esta exploración se encontró que antes de llegar a la fase amorfa pasa por una solución sólida de $Fe(Ti)$. Además también se confirma un cambio en las propiedades magnéticas del material las cual aumenta la magnetización del material conforme aumenta el tiempo de molienda.

En una aleación $AlFe$ [70] por el proceso molienda mecánica se encontró que en el material hay un cambio de dureza debido a la reducción del tamaño de grano, introducción de vacancias y desorden parcial. Estos defectos tienen un papel importante en la dureza del material debido a una alto desorden cambiando la estructura BCC a FCC, subsecuentemente se realizó un tratamiento térmico donde hay un reacomodo y regreso a la estructura normal, reacomodándose los átomos del material y formándose nuevamente su estructura original.

1.6.- Determinación de la estructura (indexado).

Han logrado en muchos sistemas de aleación extensiones de solubilidad sólida por métodos de procesamiento de desequilibrio como la molienda mecánica. En aleado mecánico la interdifusión entre los componentes se produce y si las condiciones lo permiten formarán soluciones sólidas. El límite de solubilidad sólida se espera que aumente con el aumento de tiempo de molienda por el proceso de difusión y que alcance

el nivel de supersaturación. Los niveles de solubilidad sólida se han determinado generalmente por cambios en los valores de los parámetros de red calculados a partir de los cambios de posiciones de los picos en los patrones de difracción de rayos X, muy frecuentemente, hay la ausencia de reflexiones de la segunda fase en los patrones de difracción de rayos por lo tanto indica la formación de una solución sólida. Por lo tanto se debe tener cuidado en los reportes del valor del parámetros de red.

Las dificultades para determinar los límites solubilidad solida en los polvos por molienda mecánica se describen a continuación:

1.- La ausencia de los picos en los patrones difracción de rayos X del soluto se deben de toma como prueba de la disolución completa. Se ha demostrado recientemente que los límites de solubilidad solida no pueden determinarse con precisión por solo señalar la ausencia de los picos de soluto en los patrones de difracción de rayos x, ya que pueden existir tamaños de partículas nanométricas del soluto, que se pueden detectar en TEM. Por lo tanto es conveniente utilizar más de una técnica para determinar sin ambigüedades los verdaderos límites de solubilidad solida. Ellos han concluido que el elemento con mayor número atómico persiste en el patrón de difracción de rayos x, mientras que un elemento con un número atómico menor no.

2.- Debido a la introducción de deformación mecánica dentro de los polvos, partículas y refinamiento de cristalita ocurrido y el aumento del esfuerzo en la red. Se puede medir la deformación y el tamaño de cristal mediante el ancho de los picos del difractograma de rayos X, y la disminución de las intensidades de los picos. Así la formación de soluciones solida de nano-cristales pueden ampliar significativamente los picos de los difractogramas Incluso si una reflexión está presente en el patrón de difracción, y tiene una ampliación de sus picos, esto dificulta en localizar la posición de los picos y consecuentemente la calculación errónea de los parámetros de red.

3.- Otra dificultad asociada con el tamaño de partícula pequeño es su detectabilidad por la técnica de difracción de rayos X, de esta manera, se necesita tener una gran cantidad de polvos con tamaños de partícula nanométricos, así, si hay la existencia de pequeñas cantidades de segundas fases con tamaños de partícula pequeña no serán detectados por la técnica de difracción de rayos X. Estos defectos permite la ampliación de los

picos de los patrones de difracción de rayos x y por lo tanto una consecuente disminución en la intensidad de los picos.

4.- Muy a menudo, los niveles de solubilidad sólida se determinan por extrapolación de los datos de parámetros de red vs contenido de solutos obtenidos ya sea por el equilibrio de las solución sólida o soluciones sólidas sobresaturada metaestables obtenidos por otros técnicas de procesamiento de no equilibrio. En ausencia de estos datos, la ley de Vegard (variación lineal de parámetro de red (o diámetro atómico o volumen atómico) con contenido de soluto) se supone que es válido. La extrapolación puede ser errónea, especialmente si la solubilidad solida es pequeña bajo condiciones de equilibrio o no equilibrio. Además por otro lado, la supuesta aplicación de la ley de Vegard puede no ser válida. El grado de linealidad del parámetro de red (s) con el contenido de soluto (desviación positiva debido a la señal positiva de calor de la mezcla y desviación negativa debido a la señal negativa del calor de la mezcla) puede ser importante cuando se trata con dos metales que tienen diferentes estructura cristalina.

5.- Deformaciones pesadas (deformación en frio) presentan fallas de apilamiento en los planos (111) en metales y aleaciones FCC. Esas fallas de apilamiento pueden causar anomalías (h k l) dependiente de la ampliación de los picos de los patrones de difracción de los rayos x. la presencia de defectos de apilamiento conduce a un tamaño de refinamiento de cristalita efectivo como determinación de ambas por el verdadero tamaño de cristalita y al densidad de los defectos de apilamiento. En otras palabras, el tamaño de cristales calculados, suponiendo que el ensanchamiento de los picos es solo por el tamaño de cristales pequeños, subestima el verdadero tamaño de cristal. La intensidad máxima causada por la presencia de defectos de apilamiento puede así complicar la situación en que los efectos de solubilidad solida y defectos de apilamiento pueden causar los cambios de los picos que ocurre de manera opuesta.

6.- La técnica de aleado mecánico a menudo introduce impurezas (impurezas sustitucionales como el hierro, cromo, y el níquel de los contenedores de molienda y el medio de molienda e impurezas intersticiales como el nitrógeno, oxígeno y carbono (de su atmosfera o del agente reductor) y sus cantidades aumentan con el tiempo de molienda. Las purezas intersticiales dilatan la red y las impurezas sustitucionales puedes ya sea

contratar o dilatar la red dependiendo del tamaño relativo atómico de estos elementos con respecto al átomo solvente. Estos efectos deben ser tomados en cuenta al determinar mientras determinan el valor de la solubilidad sólida. Un preciso análisis químico para el contenido de impurezas y el efecto de esas impurezas sobre la magnitud del cambio de los picos debe ser evaluados antes de las extensiones de solubilidad sólida puede ser exactamente reportada.

7.- Se ha notado que en varias instancias que los niveles de solubilidad sólida aumenta con el aumento de contenido inicial en la mezcla de los polvos. La temperatura de la molienda también parece alterar los niveles de solubilidad sólida. Por lo tanto, es difícil listar un valor de solubilidad sólida específico para un sistema de aleación dada, al menos en algunos casos.

La distribución del tamaño de partícula puede ser obtenido convenientemente por la técnica de tamizado. La mezcla de los polvos es tamizada continuamente a través de tamices finos las cuales tienen una sección transversal cuadrada; los tamices a menudo se nombran por su tamaño de malla; determinada por el número de alambres por unidad de longitud. El tamaño de la abertura varía inversamente con el tamaño de la malla; tamaños de mallas grandes implica tamaños de abertura pequeños y viceversa. Así para mediciones del tamaño de partícula y el cálculo del porcentaje peso de cada tamaño de partícula se relaciona con un histograma que se construye por el tamaño de partícula y el porcentaje peso.

Es de interés notar que la distribución del tamaño de partícula en los polvos molidos mecánicamente es generalmente Gausiana (log-normal) es decir, una curva de campana es obtenida cuando la frecuencia es trazada sobre una escala lineal contra el logaritmo del tamaño de partícula. Es importante recordar que las partículas de polvo generalmente se aglomeran y de esta forma se debe tener un cuidado en estas aglomeraciones para determinar el tamaño de partícula preciso. Normalmente la examinación microscópica da el tamaño de partícula (o aún el tamaño de grano, si se tiene la suficiente resolución) mientras las técnicas de difracción dan el tamaño de cristalita.

El tamaño de cristalita y la deformación en la red de las partículas de los polvos pueden ser determinadas usando las técnicas de ampliación de los picos de rayos X. Los picos de

difracción de rayos X son ampliados debido a: a) efectos instrumentales, b) tamaño de partícula pequeños y c) deformación en la red en el material. La contribución individual de esos efectos dan la ampliación total que puede ser separados usando técnicas estándares y éstas quizás puedan ser encontradas en algunos libros de texto [71] y/o artículos publicados [72, 73]; ahí se puede consultar los detalles y las limitaciones de las técnicas. Comúnmente el tamaño de cristalita es determinado por las mediciones con lo ancho de los picos de Bragg a la mitad de la intensidad máxima y usando la fórmula de Scherrer:

$$d = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{ecuación 1.1}$$

Donde d es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación usada, B es el ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima, y θ es el ángulo de Bragg. Este método puede dar valores correctos solo si se hicieron las correcciones apropiadas para el instrumento y la ampliación de la deformación se hicieron; sin embargo, si uno está interesado solamente en seguir la tendencia del cambio del tamaño de cristal con las condiciones de molienda esta simple técnica es aceptable.

Mientras la ampliación de los picos en rayos X debido al tamaño de cristalita pequeño es inversamente proporcional al $\cos \theta$, la deformación de la red es proporcional a la $\tan \theta$. Así, por la combinación de esas dos ecuaciones se obtiene una ecuación para el total del ensanchamiento la cual es:

$$B = \frac{0.9\lambda}{d \cos \theta} + \eta \tan \theta \quad \text{ecuación 1.2}$$

Donde η es la deformación. Y reorganizando la ecuación anterior se reescribe como:

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \sin \theta \quad \text{ecuación 1.3}$$

Así donde $B \cos \theta$ es el trazo en contra del $\sin \theta$, una línea recta es obtenida con la pendiente como η y la intersección como $0.9 \lambda/d$. De esta forma, uno puede calcular el tamaño de cristalita d y la deformación de la red η .

CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Metodología

En este capítulo se describen los procesos que fueron necesarios para alcanzar los objetivos planeados. El equipo y laboratorios utilizados en el desarrollo del presente trabajo de investigación fueron con la infraestructura del propio instituto (IIM).

La metodología experimental realizada se muestra en el siguiente esquema (figura 2.1). En la primera parte; se obtuvo el intermetálico Al_2Cu por Colada convencional, posteriormente se hizo la caracterización del intermetálico Al_2Cu mediante diferentes técnicas como: difracción de rayos x (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET). A continuación se llevó a cabo la activación de los polvos mediante molienda mecánica a diferentes tiempos de molienda (De $\frac{1}{2}$, 1, 3, 6, 12, 30, 50 y 82 hrs). Posteriormente se caracterizó cada uno de los polvos molidos a diferentes tiempos de molienda mediante las mismas técnicas mencionadas anteriormente (DRX, DSC, MEB y TEM). Finalmente se hizo una medición estructural del intermetálico Al_2Cu .

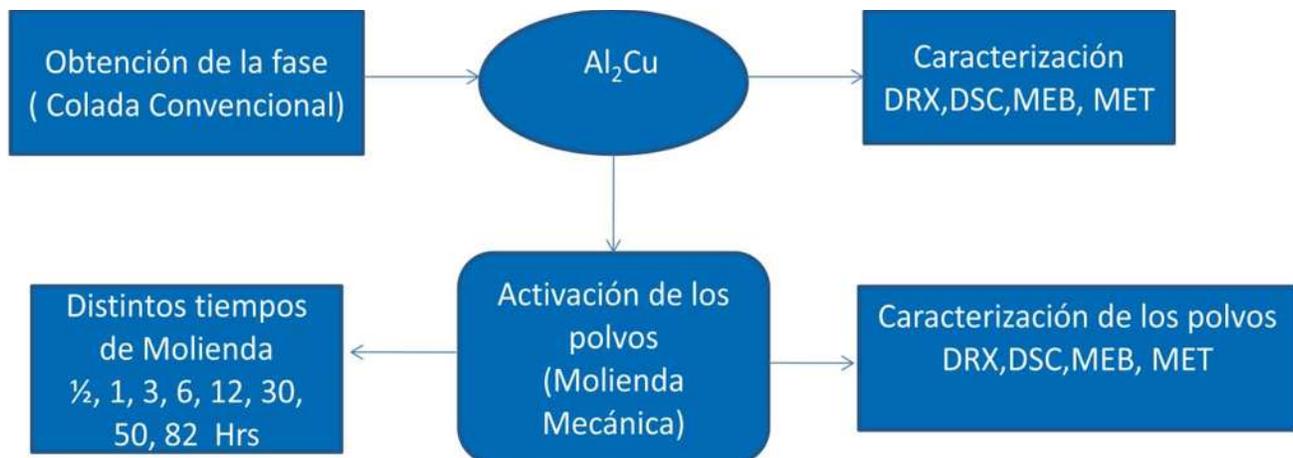


Figura 2.1.- Esquema de la metodología experimental.

2.2. Materiales y Equipo.

2.2.1. Proceso de Colada Convencional.

Se realizaron los cálculos de los materiales (Al y Cu) para obtener la composición química (46 y 54 % peso respectivamente) de cada uno de los elementos y obtener el intermetálico Al_2Cu de acuerdo a al diagrama binario del sistema Al-Cu. Los materiales se obtuvieron de barras de Al y Cu sin conocer la pureza de estos. Posteriormente se realizó la fundición de los materiales en un horno de inducción INDUCTOTHERM (Figura 2.2a) en el cual se introdujo un crisol de SiC donde se colocaron los materiales (anteriormente calculados), con una capacidad de 1 Kgr dentro del horno; primero se introdujo el Cu y se calentó el crisol hasta alcanzar su temperatura de fusión (ya que tiene una temperatura de fusión mayor que el aluminio), cuando el Cu se volvió líquido entonces se colocó el aluminio en el crisol para que también se fundiera y se produzca el intermetálico Al_2Cu , (el calor se produce por un sistema electromagnético aumentando la temperatura del crisol y por lo tanto produciendo la fundición del material). Enseguida se llevó a cabo la colada del material, en moldes metálicos de tipo cuña, en donde se dio la solidificación del material fundido. Y finalmente se desmoldó para obtener un lingote de del material (Al_2Cu).



Figura 2.2.- Imágenes del proceso de fundición del material Al y Cu a) horno inducción INDUTOTHERM, b) Crisol de SiC, c) Molde metálico.

2.2.2.- Proceso de Molienda Mecánica

En el proceso de molienda se colocó una pequeña cantidad del lingote obtenido (3 grs.) de nuestro intermetálico Al_2Cu dentro de un contenedor (vial) de acero endurecido (figura 2.3) junto con 2 bolas de acero, a temperatura y atmosfera ambiente, en un molino vibratorio de alta energía para laboratorio SPEX 8000D. Sus dimensiones son 48 cm X 46 cm, sus especificaciones eléctricas son 115V, motor de 1/3 hp, 1725 rpm y tiene un rango de tiempo de 0- 99 minutos. La relación de peso de bolas/peso de muestra es de 8:1. Se realizaron las moliendas con diferente tiempo de molienda para obtener mayor activación del material; las moliendas fueron de $\frac{1}{2}$, 1, 3, 6, 12, 30 y 82 hrs.



Figura 2.3.- Molino de alta energía SPEX 8000D a) exterior, b) interior, c) contenedor, y polvos producidos después de la molienda.

2.2.3. Caracterización.

Los polvos obtenidos después de la molienda mecánica necesitan ser caracterizados por su tamaño, morfología, área superficial, fases constituyentes, y fallas microestructurales. Además uno puede caracterizar el comportamiento de la transformación de los polvos molidos mecánicamente en un recocido o en algún otro tratamiento. Las mediciones de tamaño de cristalita y deformación en la red de los polvos molidos mecánicamente son muy importantes ya que la fase constituyente y las características de transformación presentes son muy críticas y dependientes de ellas.

En principio, las técnicas usadas normalmente para caracterizar son las mismas técnicas para caracterizar polvos molidos mecánicamente. Esas técnicas han sido descritas detalladamente en libros de metalurgia de polvos [74] y no serán detalladas aquí.

El tamaño y morfología de las partículas de polvos quizás se determinen exactamente usando métodos directos como microscopía electrónica de barrido (MEB) para polvos relativamente grandes o microscopía electrónica de transmisión (MET) para polvos finos. También se han desarrollado métodos especiales para preparar muestras de películas delgadas de polvos de molienda mecánica para observar las fallas microestructurales en el TEM [75].

La etapa de caracterización del intermetálico y de los polvos se realizó con las técnicas, descritas a continuación.

Difracción de rayo x. – En esta etapa de caracterización estructural, se montaron los polvos en un porta muestras para polvos hechos de aluminio. Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos x, en un difractómetro SIEMENS D-5000 como se muestra en la figura 2.4. Empleando una geometría de Bragg-Brentano (θ - 2θ) y una radiación de Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.541874 \text{ \AA}$). Con un rango angular de 20° a 85° , a una velocidad de muestreo de 15 pasos por segundo, con una aceleración de voltaje de 30kv y una emisión de corriente de 20 mA. La preparación de las muestras para esta técnica se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.4.- Difractómetro Siemens D5000 utilizado para la caracterización estructural de todas las muestras (intermetálico y polvos).

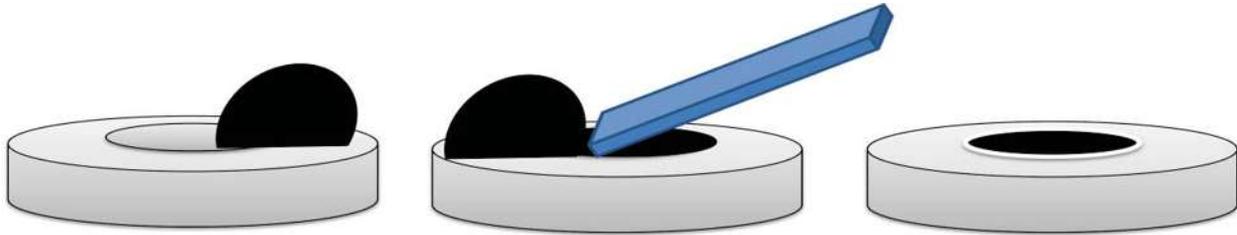


Figura 2.5.- Preparación de las muestras para DRX.

Microscopía Electrónica de Barrido.- Se realizó en el microscopio electrónico de barrido JEOL JMS 6400 el cual se muestra en la figura 2.6. Se prepararon diferentes sesiones: tomando pequeñas cantidades de cada una de las diferentes moliendas y del intermetálico (en polvo) realizando micrografías a distintas ampliaciones: 100x, 500x, 1000x y 1500x, en áreas al azar abarcando los tamaños representativos de las muestras. Además se hicieron análisis químicos a 500x y 1500x. La preparación de las muestras para MEB consistió en colocar una pequeña cantidad de polvo en los portamuestras de Cu como se aprecia en la figura 2.7.



Figura 2.6.- Microscopio de emisión termiónica JEOL JMS-6400 utilizado.

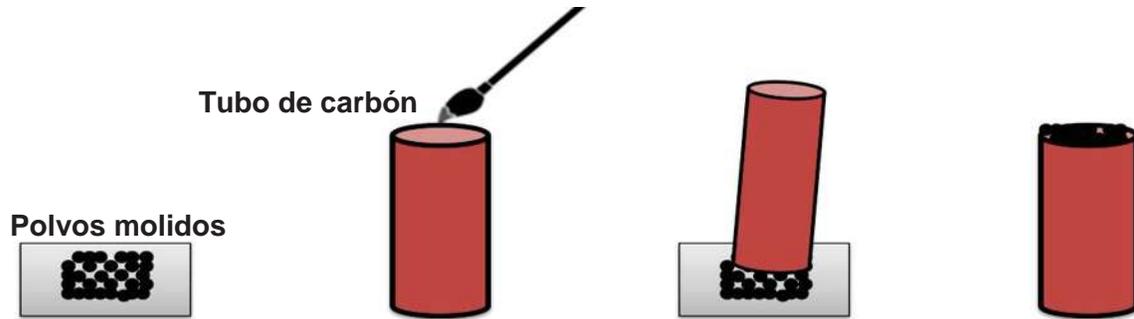


Figura 2.7.- Preparación de las muestras para MEB.

Microscopía Electrónica de Transmisión.- El quipo utilizado para la caracterización estructural y la observación de nanopartículas fue el microscopio electrónico de transmisión PHILIPS TECNAI F20 como se muestra en la figura 2.8. Este opera a 200Kv, el cual se caracteriza por tener un filamento de emisión de campo, cuya resolución es de 0.23 nm.

La preparación de las muestras (figura 2.8) se siguió el siguiente procedimiento; I.- los polvos se introdujeron en un contenedor con alcohol isopropil II.- Se dispersaron usando agitación ultrasónica III.- Se introdujo un tubo capilar dentro del contenedor. IV.- Se deposita una gota del tubo capilar en la rejilla de cobre, para montarla en el microscopio electrónico de barrido.



Figura 2.8.- Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS TECNAI F20.

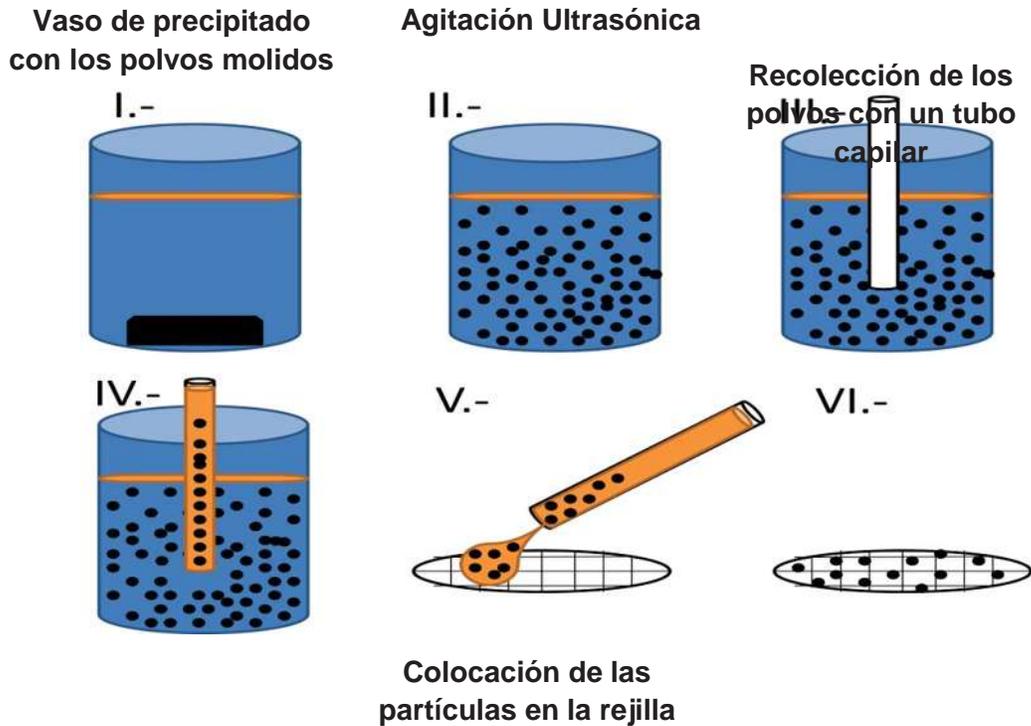


Figura 2.9.- Bosquejo de la preparación de las muestras para MEB.

2.2.4. Análisis termogravimétrico (ATG).

En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (CDB). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el ATD y el CDB nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

Los equipos ATG suelen dividirse en dos grupos generales: de balanza horizontal y vertical. Para este trabajo se usó el SDT Q600 TA Instruments (figura 2.10), con un análisis desarrollado en una atmósfera de nitrógeno a 100 ml/min y una rampa lineal de temperatura de 10.00 °C/min a 850.00 °C. La cantidad de las muestras eran de 10 mlgr. dentro de un crisol de alúmina.



Figura 2.10.- SDT Q600 TA Instruments utilizado.

Preparación de la muestra.- La Figura 10.5 muestra un esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula (crisoles) de alúmina o de otro tipo de materiales (platino, magnesio, aluminio) y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra. En este caso las muestras se cargaron en cápsulas de alúmina con una capacidad entre 10–50 μl . La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde varios miligramos hasta 30 mg, así como el estado y forma de la misma. No obstante, la cantidad y forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de la medida.

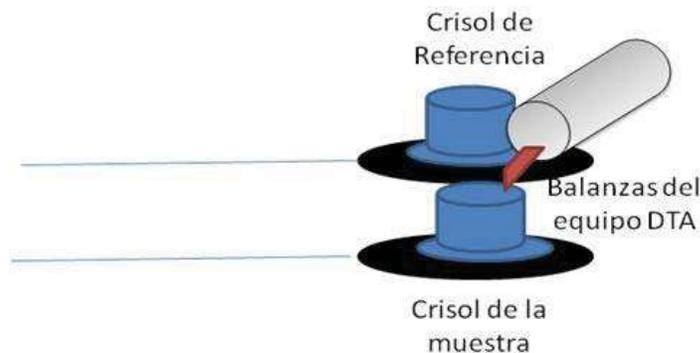


Figura 2.11.- Bosquejo de la preparación de la muestra en el equipo DTA.

CAPITULO III.- RESULTADOS

En este capítulo se analizan y discuten los resultados de cada etapa del procedimiento experimental donde se presenta primero la caracterización del intermetálico Al_2Cu deseado por la diferentes técnicas utilizadas, posteriormente los resultados de las diferentes moliendas, enseguida del análisis estructural de la transformación de fase, y finalmente, las nanopartículas obtenidas como resultados de la molienda mecánica obtenidas por MET y el análisis termogravimétrico.

3.1 Resultados de la Colada

En la figura 3.1 a) se presenta el patrón simulado para la estructura tetragonal del Al_2Cu , cuyo grupo espacial es $I4/mcm$ (140) y parámetros de red son; $a = 6.067\text{\AA}$ y $c = 4.877\text{\AA}$. En las figuras 3.1 b)-c), se presentan los patrones de difracción de DRX para dos distintas composiciones (% peso) alrededor del compuesto intermetálico Al_2Cu obtenidas por colada convencional. Además, se indica el % en peso de los elementos utilizados para lograr la relación atómica del intermetálico (fase θ). La celda unitaria centrada (I) contiene cuatro unidades fórmula denotadas por el símbolo AB_2 . Los átomos de A (metales de transición) están colocados en los sitios de Wyckoff 4a (0, 0, 1 / 4) y los átomos de B (elementos del grupo principal, Al) se encuentra situados en una posición 8h ($x, x + 1 / 2, 0$) donde $x = 0.1583$. Hay por lo menos tres diferentes posibilidades para describir la estructura del cristal. (Fig. 3.1). Haciendo hincapié en la interacción $A-B$, las columnas de la base condensada, antiprismas tetragonales de los átomos de B pueden ser reconocidos a lo largo de la dirección [001]. Estas columnas están compartiendo la mitad de los bordes laterales formando una red tridimensional, los átomos de A se encuentran centrados en los antiprismas (Fig.3.1a). Ahora concentrándonos en las distancias más cercanas existentes entre los átomos de $B-B$, las distancias d_1 y d_2 resultan en una estructura donde se forman redes similares a las del grafito hexagonal que se encuentran interpenetradas y se extienden en los planos (110) y (110) (fig. 3.1b). Finalmente, mediante la conexión de todos los átomos vecinos de B (prefiriendo las distancias d_1-d_4), la estructura puede ser construida a partir de la unión tridimensional de los tetraedros de Stern (Fig. 3.1c).

En estos difractogramas se aprecia la fase θ del intermetálico Al_2Cu , en donde se observan sus picos característicos a los ángulos donde difractan con mayor intensidad, los cuales son: 20.71° del plano (110), 29.45° del plano (200), 37.96° del plano (211), 42.69° del plano (112), 47.42° del plano (310). En la misma figura, para cada inciso, se aprecia en los patrones de difracción experimentales en comparación con el simulado una variación en la intensidad de los picos, es decir, la intensidad del plano (110) de los difractogramas experimental es menos intensa que del plano (110) del difractograma simulado, lo mismo sucede con algunos otros planos, esto sería una consecuencia de una orientación preferencial del material debido a una orientación durante el proceso de solidificación. Otro aspecto importante que podemos observar en esta figura, es la obtención del intermetálico de interés en una región monofase dentro del diagrama de fase Al-Cu, sin encontrar la presencia de alguna contaminación en ninguna de las dos coladas. Cabe señalar que una gran mayoría de materiales intermetálicos, presentan una gran dificultad para sintetizarse, dadas sus estrechas regiones de composición presentes en los diagrama de fase correspondientes. Particularmente el intermetálico Al_2Cu está indicado en una región bastante estrecha de composición (entre 32 – 33% at de Cu) lo que sugeriría su dificultad para obtenerse, por lo cual fueron preparadas dos distintas aleaciones de colada, sin embargo, como ya fue descrito se logró obtener una sola fase de este material.

De igual forma la figura 3.2, ilustra los resultados de microscopía de alta resolución. La cual presenta en el recuadro la transformada rápida de Fourier (FFT), que denota el eje de zona [001], cuyos planos corresponden a los (200) y (110), reflexiones que son las primeras que difractan de acuerdo a la tarjeta de rayos X # 03-065-2695 obtenida del Powder Diffraction File (PDF). Es importante notar el carácter ordenado que se presenta en este intermetálico, como consecuencia de las diferentes eficiencias de dispersión de la onda electrónica por cada átomo ocupando preferentemente diversos planos de la estructura. Además no muestra ninguna deformación en la red recíproca debido a que la muestra corresponde al material sin molienda.

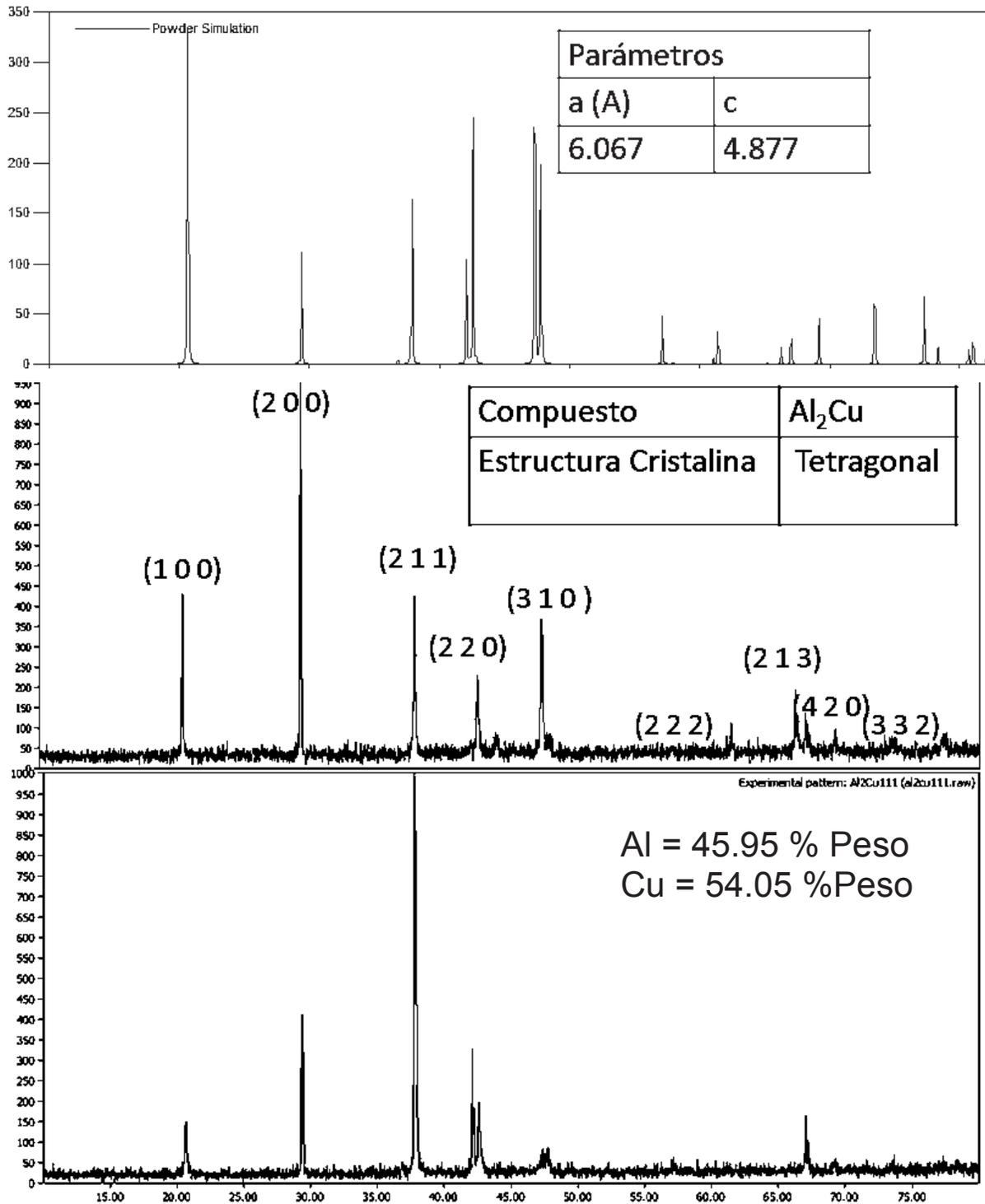


Figura 3.1.- a) Patrón simulado del intermetálico Al₂Cu b) y c) difractogramas experimentales para dos distintas composiciones cercanas a la composición del intermetálico.

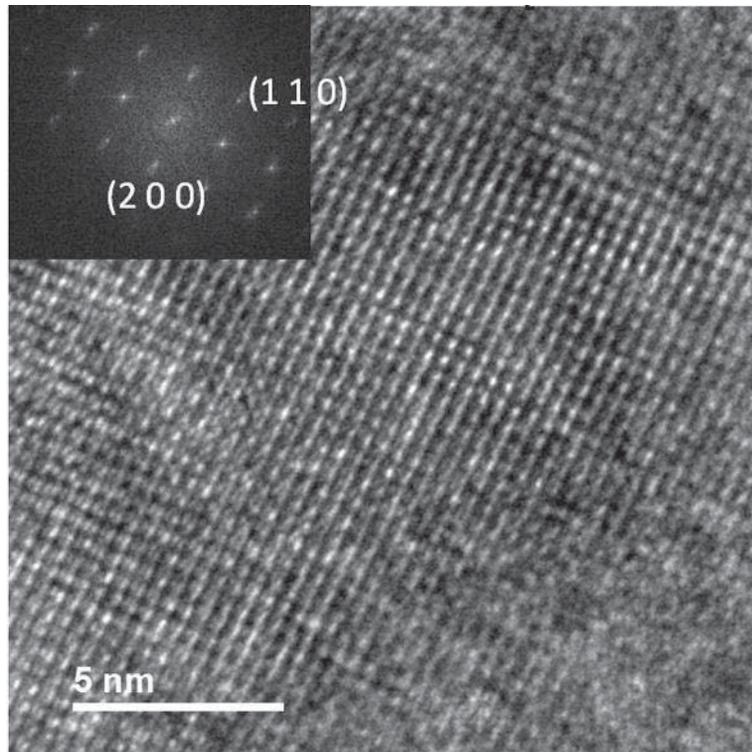


Figura 3.2.- Imagen de Alta resolución de la fase Al_2Cu , la cual presenta la transformada rápida de Fourier (FFT), que denota el eje de zona $[001]$, cuyos planos interplanares corresponden a los (200) y (110) .

La figura 3.3a ilustra los resultados obtenidos por MEB, en donde se puede notar que la composición química se encuentra principalmente basada en Al y Cu, sin apreciable contaminación de otro tipo de elementos incluyendo el oxígeno del medio de vaciado. La Figura 3.3b, muestra una imagen de electrones secundarios en donde se aprecia los polvos sometidos a este análisis, donde se observa la morfología de las partículas con tamaños muy grandes y la forma de las partículas están en formas como de laminillas.

Como referencia para las moliendas mecánicas cuyos resultados serán descritos a continuación, fueron realizados estudios de CDB y ATG (figura 3.4). Mediante estos estudios se pueden conocer cambios de calor en el intermetálico como consecuencia de una descomposición, fusión o transformación de fase. Por ejemplo, la gráfica de calor indica una inflexión que corresponde a un cambio endotérmico, atribuido a la fusión del

intermetálico, de acuerdo al diagrama de fase, cuya temperatura corresponde a 595.4 °C. Puede notarse de la gráfica de TGA, que después de esta transformación existen una ganancia progresiva de la muestra en peso, esto se debe atribuir a que, siendo la atmósfera de trabajo el gas nitrógeno, este queda absorbido o disuelto en el metal líquido, posteriormente formando nitruros, esta situación ya ha sido documentada en investigaciones pasadas [12, 13].

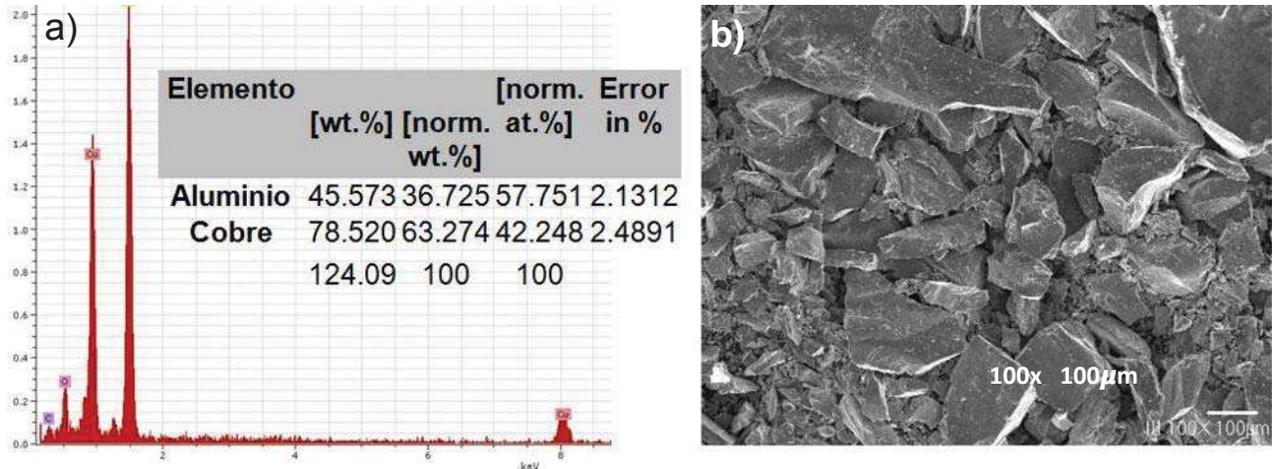


Figura 3.3.- a) Análisis químico por EDS y b) micrografía 100x del material de colada.

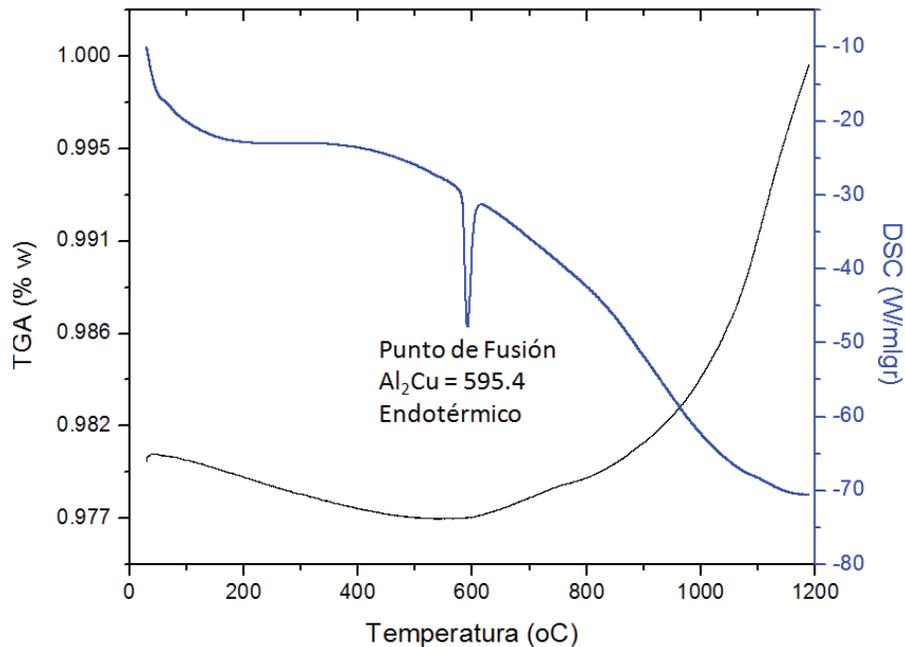


Figura 3.4.- Curva de análisis termogravimétrico del material de colada.

3.2 Resultados obtenidos de la molienda mecánica de Al_2Cu intermetálico

La figura 3.5 corresponde a las imágenes generadas por MEB del intermetálico CuAl_2 , para distintos tiempos de molienda empleados en este trabajo (3, 6, 12, 18, 30 y 82 hrs.). Como puede observarse el tamaño y la forma de las partículas varían como función del tiempo, por ejemplo, a 3 hrs. se encuentra que las partículas están aglomeradas con tamaños muy grandes de aproximadamente 230 micrones y guardan una forma aplanada lo que indica una cierta unión y deformación en las mismas.

De acuerdo a los modelos usados en MM cuando las partículas se unen y se deforman su comportamiento tiende a ser dúctil. Esta ductilidad en las mismas puede ser explicada, a partir de que para este pequeño tiempo de molienda, un cierto desordenamiento del intermetálico pudo haber ocurrido, estado en el cual, justamente los intermetálicos mejoran sus propiedades mecánicas ya que se comportan como si hubiese una solución sólida dejando su particular orden atómico. Para 6 horas de molienda los polvos tienden a tener menos aglomeración y presentan menores tamaños de partícula, su morfología es más esférica lo que sugiere que el sistema tiende a un equilibrio entre la soldadura y la fractura de las mismas. Esta tendencia sigue para 12, 18 y 30 horas, donde cada vez más hay una reducción en el tamaño del aglomerado, que conlleva a una reducción en el tamaño de partícula alcanzando un tamaño promedio de unas 5 veces menor ($50\ \mu\text{m}$) que el tamaño para 3 hrs. De esta forma, existe una combinación de las dos fases las cuales se puede apreciar en la imágenes y evidenciar con los difractómetros de rayos X.

Dado que la reducción de tamaños es progresiva, este comportamiento indica que a partir de 6 horas de molienda las partículas sufren un endurecimiento continuado por el trabajado en frío y una unión entre las mismas aunque predominando la reducción en el tamaño o sea la fractura en el material. Para 80 horas de molienda las partículas nuevamente se comportan en forma dúctil dado que predomina la unión entre ellas y por lo tanto el tamaño de partícula tiende a ser mayor. Esto último indica que las partículas se comportan en forma dúctil nuevamente.

Para conocer la composición y posible contaminación del material molido, fueron realizados estudios por MEB, técnica que tiene anexo un detector para rayos X (EDS). La

figura 3.6 muestra los resultados de los análisis químicos efectuados para cada una de las muestras cuyas imágenes fueron obtenidas y mostradas en la figura 3.5. A las primeras horas de molienda (3 y 6) los espectrogramas muestran solo la presencia de Al y Cu, pero para tiempos mayores se presenta una ligera contaminación debido a las bolas de molienda las cuales sufren desgaste e introducen hierro al material. La contaminación aquí es homogénea y predominante dada la poca diferencia en radios atómicos entre estos elementos.

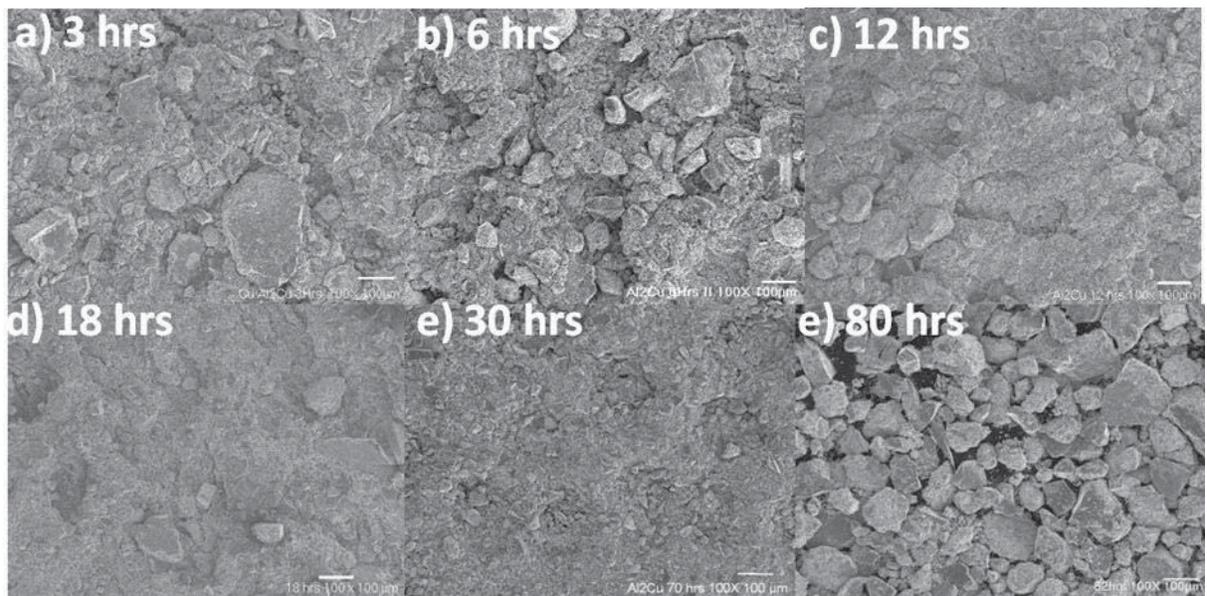


Figura 3.5.- Micrográficas de los polvos Al₂Cu a 100x después de diferentes tiempos de molienda (3, 6, 12, 18, 30 y 80 hrs.)

La figura 3.7, corresponde a los resultados generados mediante DRX, de las diversas moliendas efectuadas al material. Se presentan los patrones partiendo de la colada convencional, el lingote de CuAl₂ (patrón inferior) y para cada una de las moliendas correspondientes a; 0.5, 1, 3, 6, 12, 30 y 82 horas de molienda mecánica de alta energía. Cabe mencionar que fueron realizadas algunas moliendas intermedias correspondientes a 42, 50 y 70 horas, cuyos difractogramas no se presentan aquí, debido a problemas de tipo técnico, sin embargo, estos experimentos fueron efectivamente realizados para complementar el seguimiento del comportamiento estructural intermetálico entre el intervalo de tiempo de 30 a 82 hrs.

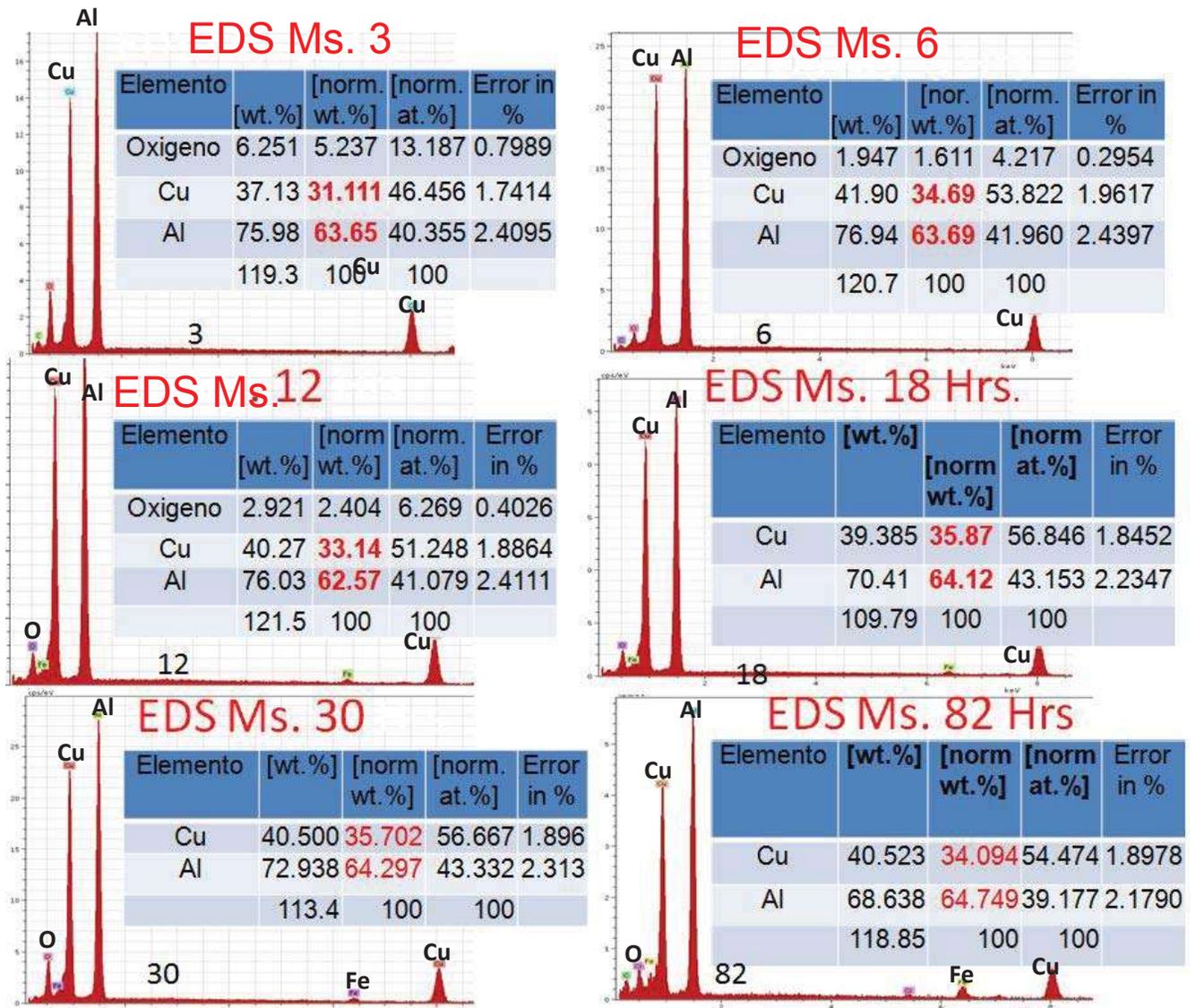


Figura 3.6.- Análisis químicos efectuados por EDS para cada tiempo de molienda (3, 6, 12, 18, 30 y 80 hrs.)

comienza desde las 0.5 horas, sin embargo, la transición completa se extiende hasta que se alcanzan aproximadamente 82 hrs de proceso. También es posible observar claramente dicha transformación a partir de la progresiva desaparición de los picos principales cuyos índices de Miller corresponden a los planos (110), (211) y (310) de la fase tetragonal CuAl_2 .

Un rasgo de dicha transición es que el fenómeno pasa de una estructura que tiene muchos picos de difracción, hacia una que contiene pocos picos, este fenómeno está entonces caracterizado por la transición de un sistema de menor simetría, en este caso tetragonal, a uno cuya simetría es mayor. De esta forma, se puede deducir que la fase obtenida es una, cuya simetría deba ser de tipo cúbica, además, la indexación de dicha fase coincide con éxito con este sistema cristalino, obteniéndose un parámetro de red igual a $a = 2.9108 \text{ \AA}$.

Es importante mencionar que la presencia de una reflexión del tipo (100), (la primera en el difractograma del patrón de 82 hrs.), solo puede ser debida a una red cúbica cristalina de tipo simple o bien dos redes de tipo BCC intercaladas. Cabe señalar que este tipo de estructura es común en materiales ordenados del tipo BCC, lo que sugiere que la fase obtenida tiene un carácter intermetálico y se obtiene después de ese tiempo de molienda como una fase ordenada.

Mediante el uso del programa Fullprof fueron calculados los tamaños de cristal y el % de deformación para los polvos de la fase tetragonal, resultados que se presentan en la figura 3.8. Como se observa la gráfica sigue una tendencia de reducción del tamaño conforme el tiempo de molienda se incrementa la cual es típica en los materiales procesados por esta técnica. Como se puede notar el tamaño de cristal nanométrico disminuye con la transformación de la fase tetragonal. En las primeras etapas de proceso, por ejemplo para 0.5 hrs el tamaño de cristal alcanza los 15 nm, y sigue disminuyendo hasta que a 12 hrs alcanza 10 nm, por tal, los tamaños de cristal pronto en el proceso alcanzan el nivel nanoescala ($<100 \text{ nm}$). Ha sido reportado en otros materiales que el tamaño de cristal disminuye abruptamente con el tiempo de molienda y en una hora alcanza el nivel nanoescala, por ejemplo, en el intermetálico FeAl [61]. En este caso, la

medición realizada indica que antes de este tiempo los cristales ya tienen ese rango de tamaño. En el caso de 30 hrs el tamaño de cristal fue de ~ 7.5 nm y una medición estimada para las 82 hrs, muestra que es ya inferior a los 5 nm.

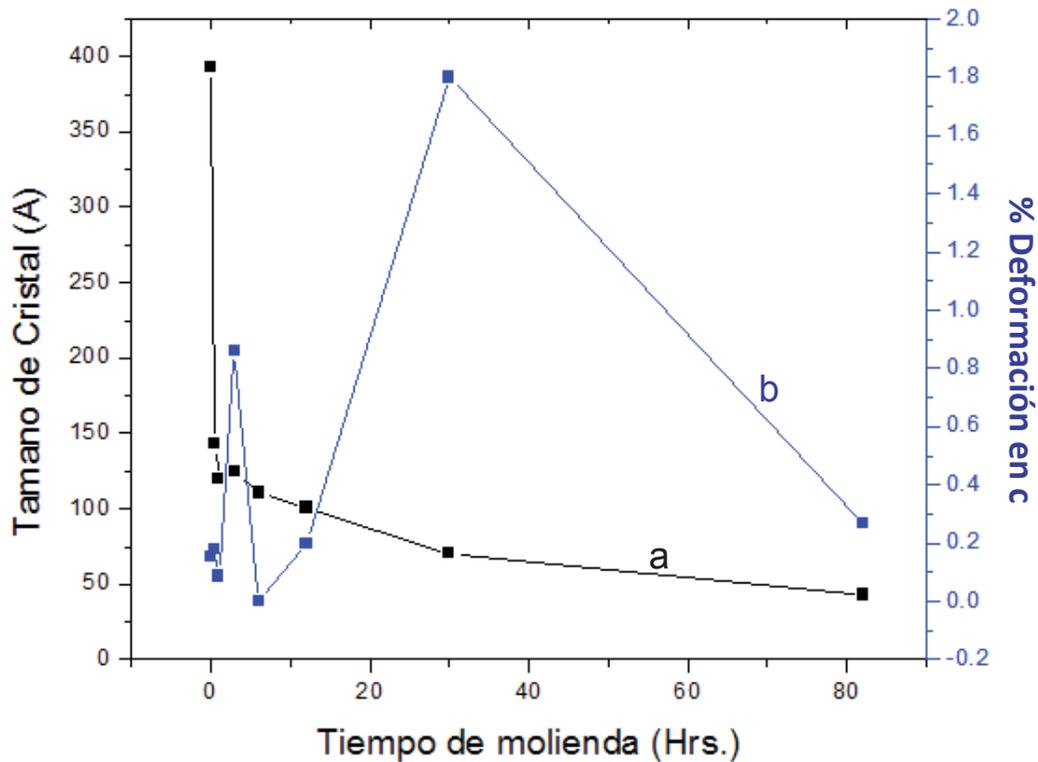


Figura 3.8.- Gráfica de la a) medición del tamaño y b) deformación de la red cristalina del intermetálico Al_2Cu .

En cuanto al % de deformación (curva b en la figura 3.8) se puede notar que la gráfica se comporta con la tendencia a contar con picos máximos y mínimos de deformación, por ejemplo, entre el rango de tiempo de 0 a 3 horas la deformación se incrementa alcanzando un máximo de 0.8 %. Este incremento en la deformación es progresivo con el tiempo de molienda, lo que sugiere que el material se deforma tal y como se había observado en las primeras horas del proceso en los resultados obtenidos por MEB, esto quiere decir, como también previamente ya se había mencionado que, el material ordenado presenta cierto desordenamiento con el proceso en estas primeras etapas de molienda. A partir de 3 horas el intermetálico experimenta trabajado en frío y una cantidad de defectos cristalinos como vacancias y dislocaciones saturan al material, este se

endurece y favorece el comienzo de la fractura de las partículas. A las 6 horas se observa que la deformación alcanza los valores mínimos y el proceso de fractura debe prevalecer. Con el incremento en el tiempo de molienda desde 6, 12 y hasta 30 horas nuevamente las partículas se deforman sobre todo en el último de estos tiempos, alcanzando hasta un 1.8 % de deformación, aunque es importante mencionar que a este tiempo, el tamaño de partícula ya es muy pequeño, el tamaño de cristal es nanométrico (~ 7.5 nm) y la nueva fase predomina en proporción con respecto a la tetragonal, como se observa de la figura 3.7. De esta forma, la deformación en el material se puede atribuir a la influencia de la nueva fase formada.

Estos resultados indican que la transición de fase viene dada por causa del desordenamiento en el material durante los primeros tiempos de molienda, el cual es acompañado por la reducción del tamaño de cristal dado que este último disminuye abruptamente en los primeros tiempos del proceso. El desorden en el material por causa de la energía aplicada puede proceder gracias a la formación de defectos cristalinos en orden de importancia; defectos puntuales (vacancias antistios y defectos triples), lineales (dislocaciones) y paulatinamente defectos planares (incremento en las fronteras de grano y fallas de apilamiento) [54-58].

Para comprobar los resultados anteriores acerca de los defectos cristalinos y tamaño de cristal, fueron obtenidas por la técnica de alta resolución (HREM) imágenes directas para algunos tiempos de molienda. La figura 3.9 ilustra un par de estas imágenes registradas para la fase tetragonal después de 30 horas de proceso, en donde se realizó la medición de los tamaños directamente para obtener la distribución que se presenta (figura 3.10). Como puede ser observado la observación directa del tamaño de cristal corresponde muy bien con respecto a los resultados anteriormente mostrados por DRX, los que fueron a partir de la medición del ancho del pico de difracción. De estas imágenes también se pueden extraer pequeñas regiones cristalinas que presentan cierta deformación en los planos (figura 3.11) lo que coincide con lo estimado a través de DRX (resultados previamente mostrados).

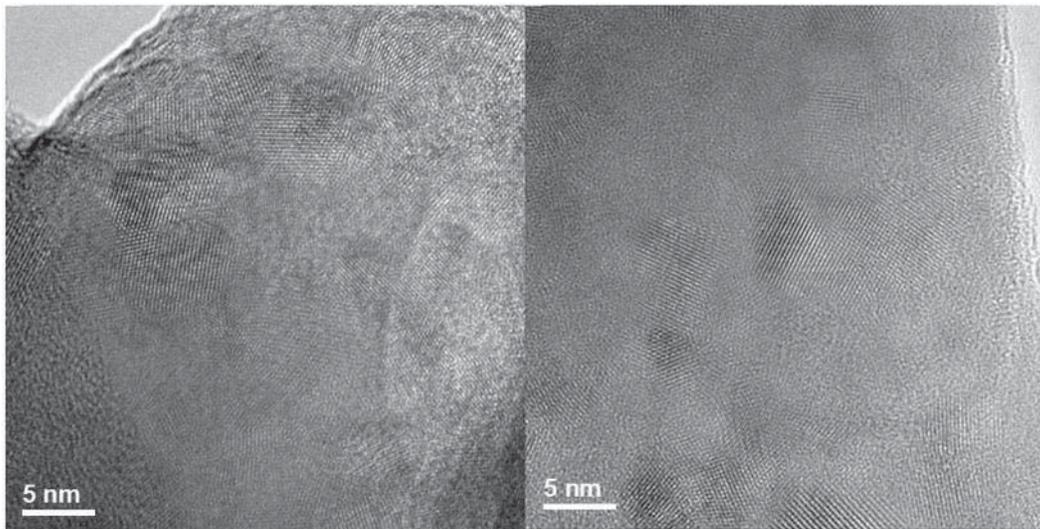


Figura 3.9.- Imágenes obtenidas por la técnica de alta resolución (HREM) para la fase tetragonal después de 30 horas de molienda.

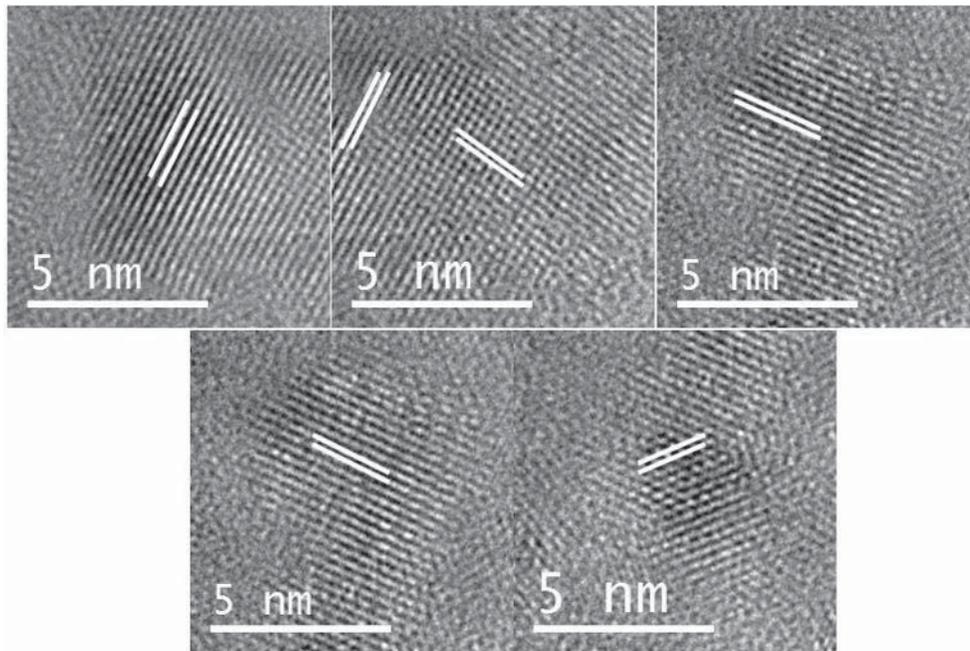


Figura 3.10.- Imágenes de nanopartículas obtenidas por HREM de la fase tetragonal a 30 hrs de molienda, indicando las distancias interplanares y el plano que corresponden.

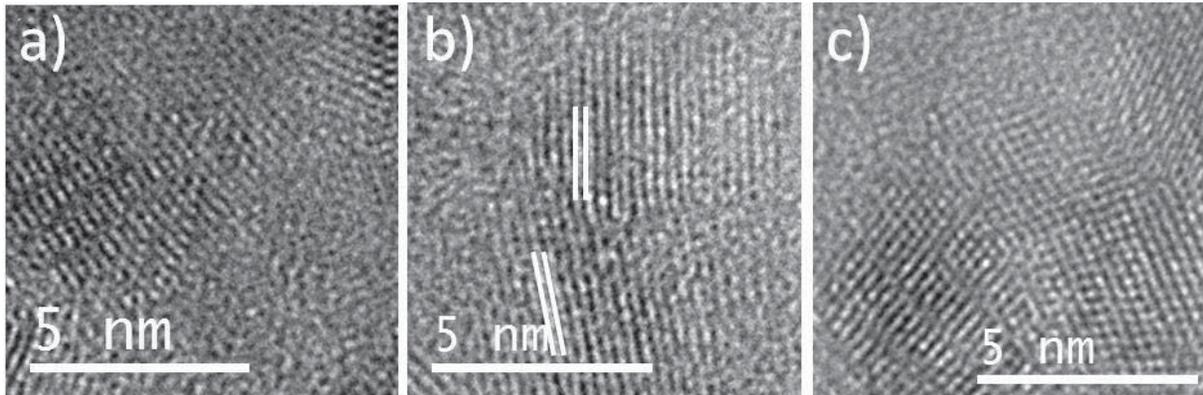


Figura 3. 11.- Nanopartículas b) cristalinas y a) y c) deformadas por la molienda.

La existencia de defectos planares tales como dislocaciones es registrada en la figura 3.12, en donde se presenta la imagen directa y la imagen filtrada, en esta última puede ser claramente observado en las zonas encerradas mediante un círculo, la presencia de estas dislocaciones en las cuales el plano normal es el plano (101) de la estructura tetragonal.

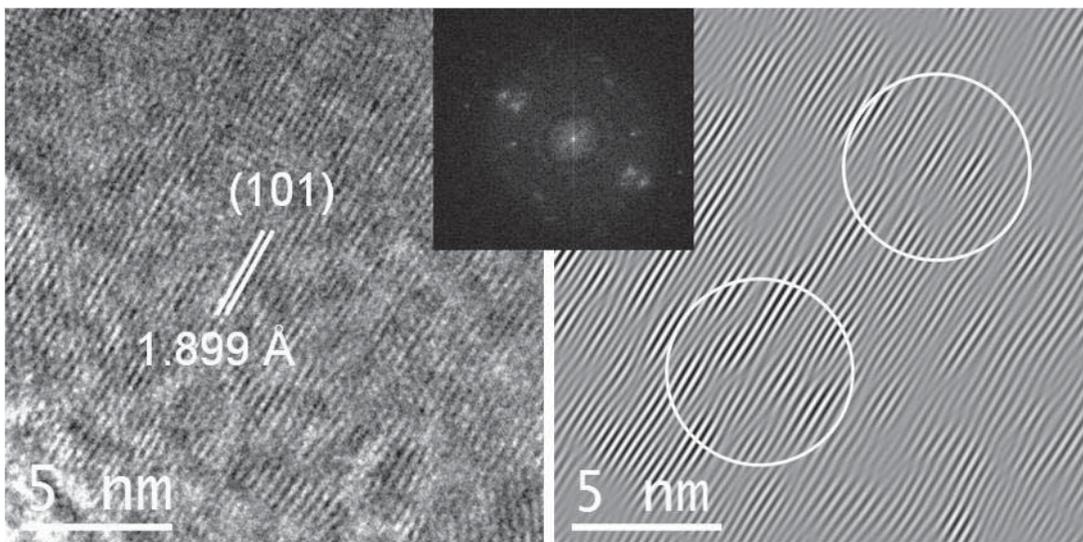


Figura 3.12.- Imagen directa HREM y la imagen filtrada, observado en las zonas señaladas, dislocaciones en el plano (101) de la estructura tetragonal.

Esa deformación también se logró notar a lo largo de la dirección [001] como se aprecia en las figuras 3.13 d) y e), en donde se presentan secciones de imágenes de alta resolución correspondientes a la misma orientación cristalina anterior y que pertenecen a diferentes muestras (a) muestra de colada, (b), muestra molida por 0.5 hrs, (c) 6 hrs y (d) y (e) 12 hrs, estas imágenes van acompañadas de sus correspondientes transformadas de Fourier (FFT).

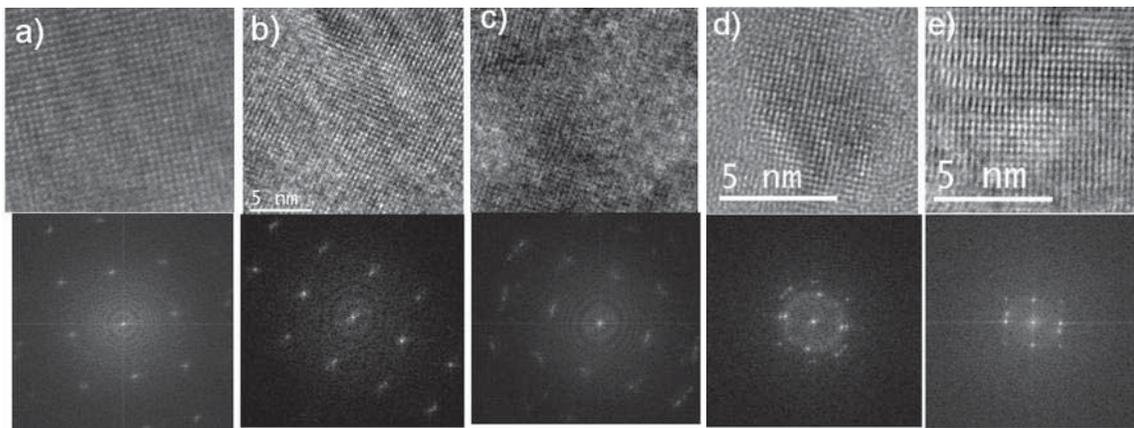


Figura 3.13.- Secciones de imágenes de alta resolución de diferentes muestras (a) muestra de colada, (b), muestra molida por 0.5 hrs, (c) 6 hrs, (d) 12 hrs y e) 32 hrs, estas imágenes van acompañadas de su FFT correspondientes.

Como se puede apreciar tanto de la imagen como de la FFT, en el primer inciso que corresponde a la muestra de colada el cristal es perfecto, pero, a medida que la deformación va en aumento tanto la imagen como la FFT, muestran la imperfección cristalina por la presencia de dislocaciones. Como se mencionó anteriormente, el plano que es normal a esta imperfección o bien el plano de deslizamiento es el (110). En el último de estos incisos se aprecia claramente una alta deformación en el cristal. Cabe hacer notar que justamente de acuerdo a los resultados de DRX a 30 hrs de molienda el material muestra un pico en su comportamiento de la deformación (figura 3.7), lo que también se puede corroborar observado a través de la técnica de alta resolución para el mismo tiempo.

Otro ejemplo de las dislocaciones generadas durante la deformación de la estructura tetragonal se muestra en la figura 3.14, en donde a imagen tratada, se encuentra indicando una cadena de dislocaciones que se generan representando una máxima deformación a 30 horas de proceso.

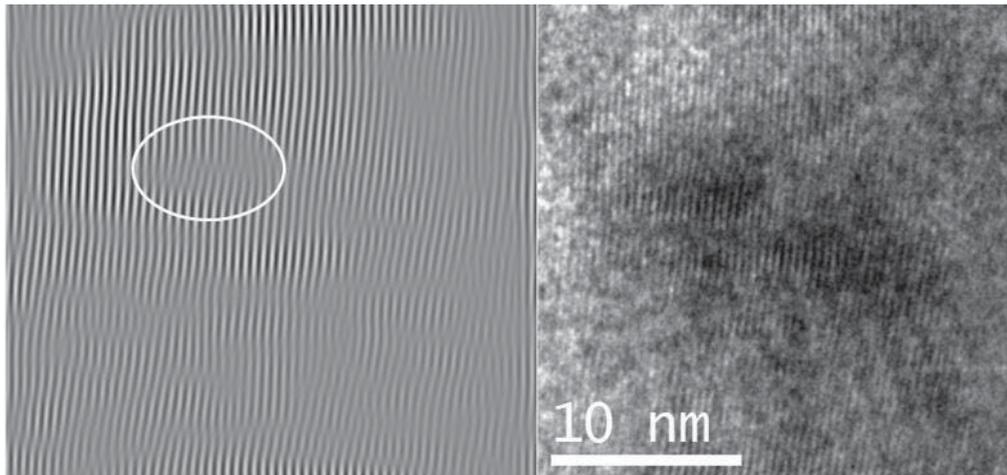


Figura 3.14.- Imagen de HREM acompañada de una imagen tratada indicando una cadena de dislocaciones generadas durante la deformación de la estructura tetragonal a 30 hrs. de proceso.

Un aspecto técnico que se deriva del análisis de estas imágenes los podemos señalar con la ayuda de la imagen mostrada en la figura 3.15. En esta se presentan los resultados obtenidos para la muestra de 30 horas de molienda. Como se aprecia al realizar la transformada de Fourier en la figura se obtiene una simetría de red aunque los puntos superiores e inferiores en la FFT, se presentan tenues, estos parecen corresponder o pueden ser parte de la estructura estudiada. La figura del inciso (b), muestra la FFT de los puntos mencionados filtrando los puntos más intensos que pasan por el origen de la red, en la FFT del inciso (a), a estos puntos le corresponden una distancia medida de 3.69 Å, que no pertenece a la estructura tetragonal del compuesto intermetálico bajo estudio. Como se aprecia de la imagen inversa o integrada en (c), no hay un comportamiento periódico claro, sino que estos puntos en la FFT parecen más bien atribuirse al ruido de la

imagen. Por el contrario, al filtrar los puntos más intensos figura (e), la imagen integrada mostrada en (f) presenta un interespaciamiento bien definido e intenso.

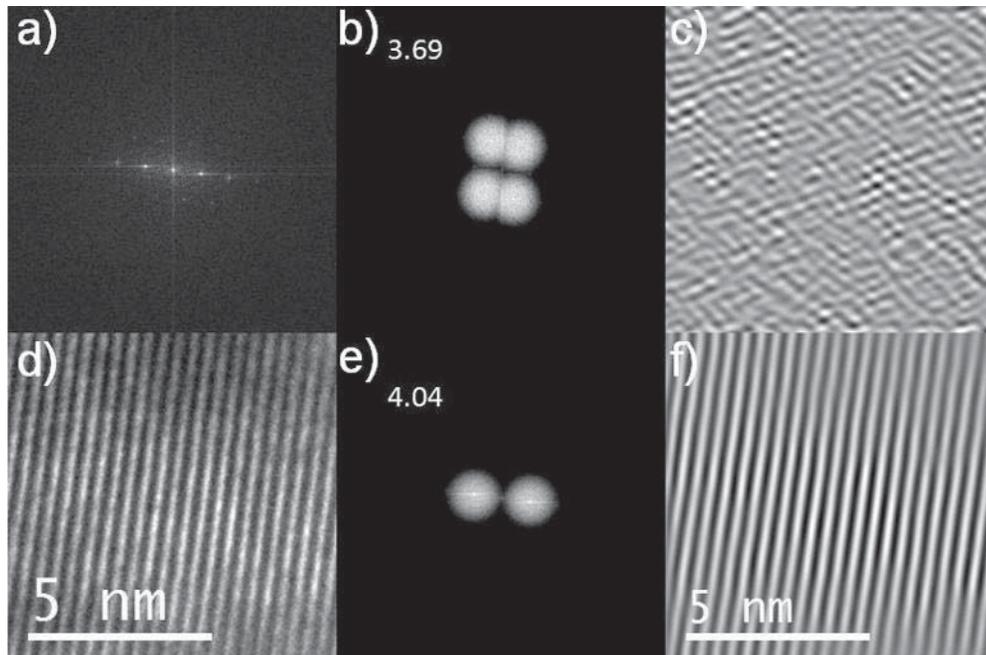


Figura 3.15.- Imágenes por TEM, obtenidas para la muestra de 30 horas de molienda. b) muestra la FFT de los puntos más intensos que pasan por el origen de la red, en la FFT del inciso a), c) y f) imagen inversa o integrada, e) FFT de los puntos más intensos del a).

De esta forma estas mediciones permiten recomendar tomar con reserva el uso de la FFT, en donde el análisis de la estructura se puede comprometer. Aunque también cabe la posibilidad de que estas distancias encontradas se deban al recubrimiento de una película muy delgada de óxido de aluminio que se suele presentar en las aleaciones basadas en aluminio. Una distancia cercana a la mismas corresponde a 4.04\AA , lo que indica que podría ser el caso de la fase tetragonal, de cualquier manera el uso de la FFT para identificar los cristales observados en forma directa se recomienda deba ser tomada con reserva.

Esta presencia de defectos cristalinos que se producen durante la molienda mecánica de alta energía pueden inducir o no un desordenamiento en la red que a la postre conduzca

a un transición de fase. En investigaciones recientes (80) se han mostrado diferentes tipos de transformación de fase inducidas por molienda mecánica por ejemplo una transformación de fase se da en un sistema ortorrómbico de baja temperatura a una estructura hexagonal de alta temperatura en intermetálicos Ni_3Sn_2 y Co_3Sn_2 . En este hubo un cambio de estructura cristalina compleja a una menos compleja. Comparando los resultados de esa transición con la que ocurre en este trabajo, se encuentra que en el diagrama de fase del sistema Al-Cu no existe una fase de alta temperatura por encima del campo de estabilidad de la fase CuAl_2 , además, en el presente trabajo se encuentra que la transición de fase ocurre de un sistema complejo (tetragonal) a una fase menos compleja (cúbica) lo que coincide con la transición anterior.

Otros autores (78) han reportado fases metaestables o fuera de equilibrio durante la alta deformación plástica asociada a la molienda de bolas de alta energía; por ejemplo, se ha reportado que la fase intermetálica tipo B2 FeRh se transforma a una fase del tipo FCC, como consecuencia de la generación de vacancias y átomos antisitio en ambos tipos de redes aunque otros autores indican que esa transformación no se debe a la presencia de defectos cristalinos sino a la difusión por esfuerzo. En este caso se entiende que la transición es más obvia debido a la compatibilidad entre las estructuras. Aquí es importante señalar que alguna transición de fase de tetragonal a cúbica no ha sido reportada hasta el momento en la literatura.

La dependencia del tiempo de molienda sobre las cantidades de fase metaestable tipo FCC y HCP fueron determinadas en años recientes, se encontró que la proporción de fase $\gamma\text{-Fe(Mn)}$ FCC y $\epsilon\text{-Fe(Mn)}$ HCP se incrementa con el tiempo de molienda. También se estudio la descomposición de una fase σ de estructura intermetálica causada por la molienda de bolas, la estructura cristalográfica de la fase $\sigma\text{-FeCr}$ fue identificada como tetragonal compacta. La descomposición conlleva a la formación de una fase αFeCr del tipo BCC, siendo esta transición similar a la que sucede en el presente trabajo, en este caso el grupo espacial de la fase tetragonal es $P4_2/mnm$ mientras que el grupo espacial de la fase cúbica es $Im\text{-}3m$

Regresando al motivo principal de este trabajo, la figura 3.16, corresponde nuevamente a imágenes obtenidas por la técnica de alta resolución para la muestra molida por 30 horas.

Esta figura en su inciso (a) se encuentra indicando una zona nanocrystalina en donde coexisten las dos fases (Tetragonal y la nueva fase) de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX. En los inciso (b) y (c) se muestra la porción cristalina superior del inciso a) en donde las distancias interplanares corresponden a la fase tetragonal en sus planos (100), mientras que la porción extraída de la parte inferior muestra una resolución línea con un espaciamiento que corresponde a los planos (100) de la estructura nueva (cúbica). Las FFT muestran la distribución de intensidades cuyos espaciamientos claramente son distintos.

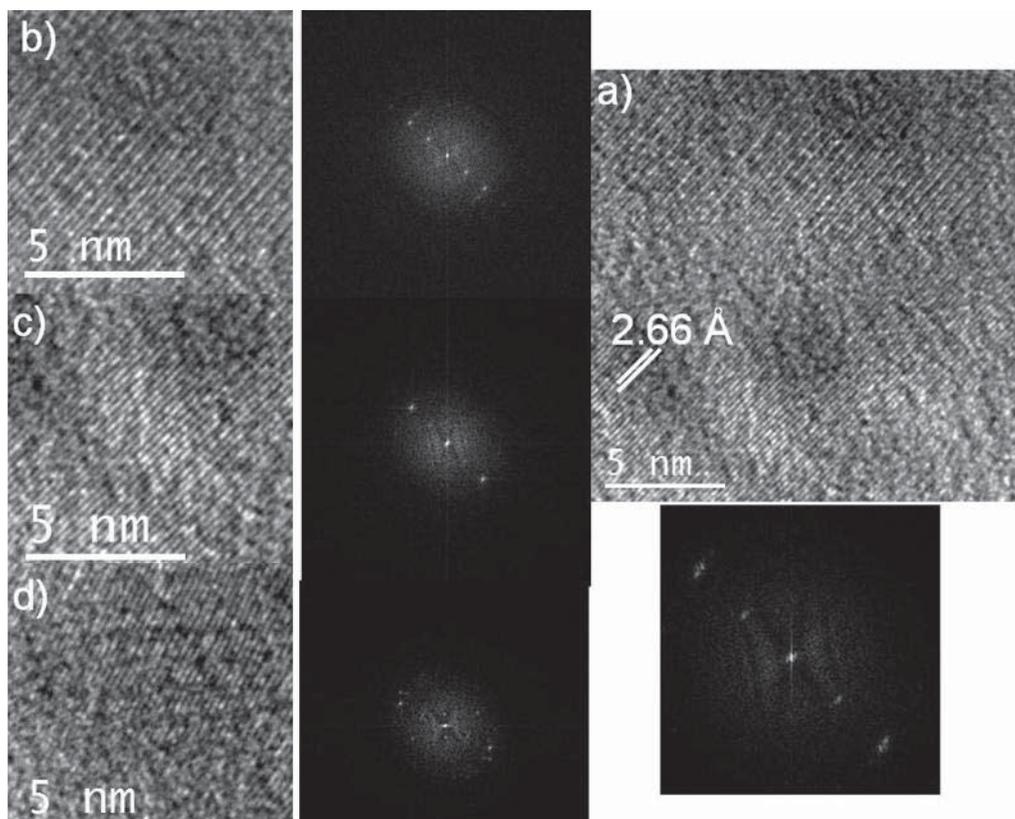


Figura 3.16.- Imágenes obtenidas por HREM para la muestra molida por 30 horas. a) indica una zona nanocrystalina, b) y c) muestra la porción cristalina superior en a) de la fase tetragonal, d) porción extraída de la parte inferior de la fase nueva, con sus FFT correspondientes de cada imagen.

La figura 3.17 muestra un patrón de difracción de electrones correspondiente al espécimen molido por 82 hrs, en donde se indexa la estructura de la nueva fase correspondiendo a una red cristalina del tipo SC o BCC, también pueden observarse aquí, aun anillos pero tenues, cuyas distancias pueden ser indexadas con la estructura intermetálica tetragonal CuAl_2 .

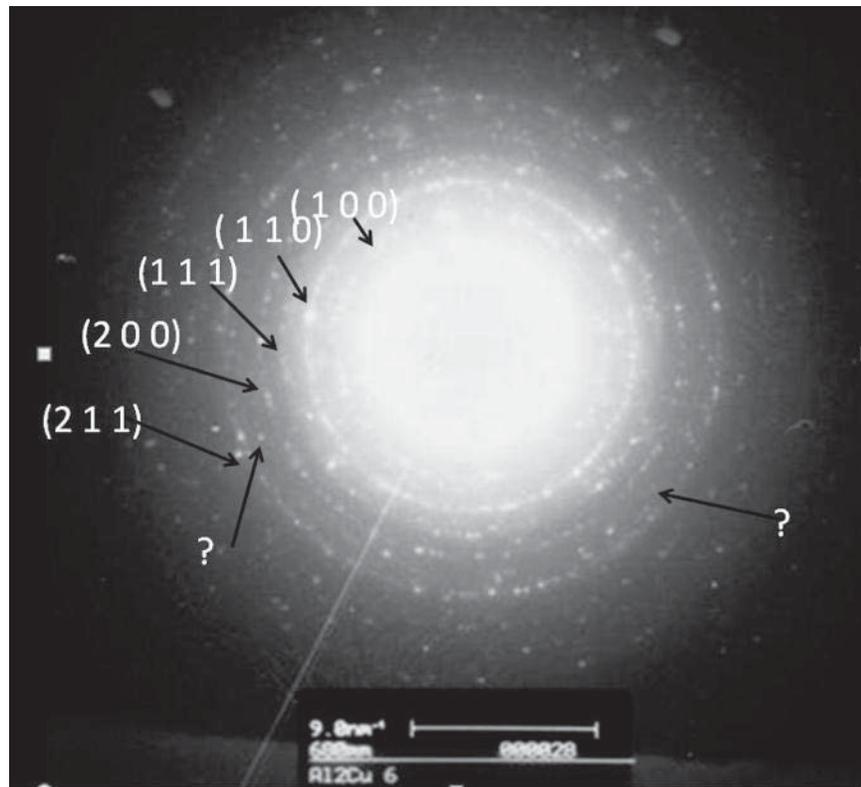


Figura 3.17.- Patrón de difracción de electrones correspondiente al espécimen molido por 82 hrs.

El tamaño de cristal para estas condiciones es ilustrado por una imagen de campo oscuro (figura 3.18), en donde los puntos iluminados corresponden a cada cristalito nanométrico dentro de la partícula. Los análisis químicos efectuados a esta muestra, ilustrados en la figura 3.19, indican principalmente la presencia de los elementos correspondientes a esa fase, empero, un pequeño pico de contaminación de hierro se presenta proveniente de las bolas de molienda, resultados que coinciden con los previamente ilustrados mediante MEB.

Se ha reportado que en algunos compuestos intermetálicos como Ni_3Sn y Co_3Sn_2 puede haber transformaciones inducidas mecánicamente desde una estructura cristalina compleja de baja temperatura a una estructura cristalina simple de alta temperatura. Sin embargo, es importante hacer notar que según el diagrama de equilibrio, por arriba del campo de estabilidad de la fase tetragonal CuAl_2 no existe una fase de alta temperatura a la que ésta pudiera transformarse, en este caso, la fase sólida más cercana de alta temperatura es la fase monoclinica cuya composición es AlCu con parámetros de red $a=12.066 \text{ \AA}$, $b=4.105 \text{ \AA}$, $c=6.913 \text{ \AA}$ y $\beta=55.04^\circ$.

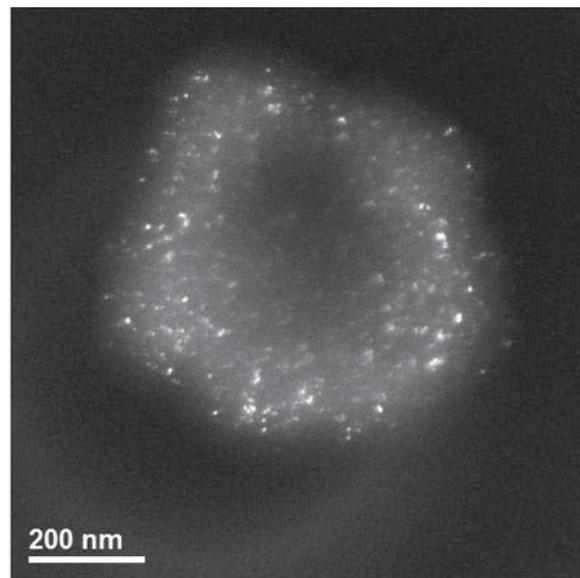


Figura 3.18.- Imagen de campo oscuro obtenida por TEM.

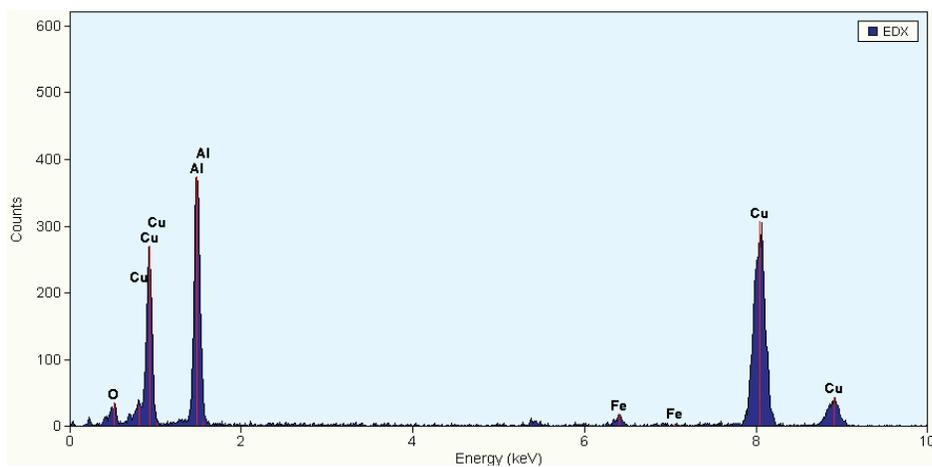


Figura 3.19.- Análisis químicos efectuados por TEM.

Tanto los resultados obtenidos por MEB como los obtenidos por DRX y MET, entonces sugieren que la energía mecánica suministrada a la fase original tetragonal es almacenada por el sistema de polvos, invirtiéndola desde los primeros tiempos de molienda (0.5 horas) en el desordenamiento de la estructura y la reducción en el tamaño de cristal. El desorden reticular se puede comprobar de igual forma por medio de DRX (figura 3.7), dada la variación apreciable en las intensidades de las reflexiones; (211), (220) y (200), que cambian alternativamente a partir de su observación durante la evolución del proceso. Este tipo de desorden creado por la molienda de bolas es característico en un compuesto intermetálico determinado y corresponde al tipo de desorden que también se encuentra después del temple a altas temperaturas o después de la irradiación por partículas de alta energía [61].

La presencia del pico de la fase cúbica desde 0.5 hrs. y su incremento progresivo hasta las 12 hrs de proceso, indican que esta transformación se da independientemente de la contaminación de Fe en estos polvos la que justamente aparece por primera vez, para este tiempo. También fue observado mediante MEB cuando la transición casi se completa (82 horas), que los polvos cambian su morfología y tamaño lo que también se debe atribuir a la presencia de esa nueva fase.

Otro rasgo que se puede recalcar de esta transformación de fase es que a diferencia de otras investigaciones realizadas también en compuestos intermetálicos [62-67] esta no tuvo que pasar por un estado amorfo antes de formar una nueva fase cristalina como se ha reportado previamente [68].

Ha sido reportado [77] que durante la molienda mecánica de alta energía la solubilidad sólida se incrementa a niveles muy por encima de los límites de solubilidad que se presentan bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Por ejemplo en el sistema X-Y se ha reportado que la solubilidad de X en Y se extiende hasta por encima del 50% [78]. En el presente trabajo, se encuentra que los elementos que participan en la molienda (Al-Cu) comparten una estructura FCC, sin embargo, la estructura de la fase después de la transformación del intermetálico CuAl_2 caracterizada a través de rayos X indica que corresponder a una celda cubica primitiva, por lo tanto, el caso de una extensión de la

solubilidad sólida en la aleación no puede suceder. Otro aspecto que se puede presentar cuando los materiales intermetálicos se someten a una molienda de alta energía es el desorden a nivel atómico de la estructura, este fenómeno se podría considerar solo en caso de que la fase tetragonal intermetálica no cambiará de clase cristalina, lo cual es falso en esta investigación.

Con el objetivo de conocer la estabilidad de la nueva fase formada, un tratamiento térmico a los polvos fue realizado a 450 °C por dos horas bajo atmósfera de nitrógeno. La figura 3. 20 corresponde al patrón de difracción de rayos X de las fases resultantes. Como se aprecia la fase nueva en parte regresa a la fase tetragonal CuAl₂ pues es su fase de equilibrio, sin embargo, una clara evidencia de la formación con el enfriamiento de la fase AlCu monoclinica de carácter intermetálica es también ilustrada. Se debe recordar que esta fase es estable dentro del diagrama de fase justamente a altas temperaturas, pero bajo condiciones de equilibrio esta no es una fase a la que se deba transformar la fase tetragonal CuAl₂, sin embargo, las condiciones fuera de equilibrio indican que esta puede ser la fase de alta temperatura de una simetría mayor como previamente fue mencionado, la que con el enfriamiento se transforma a la fase nueva intermetálica.

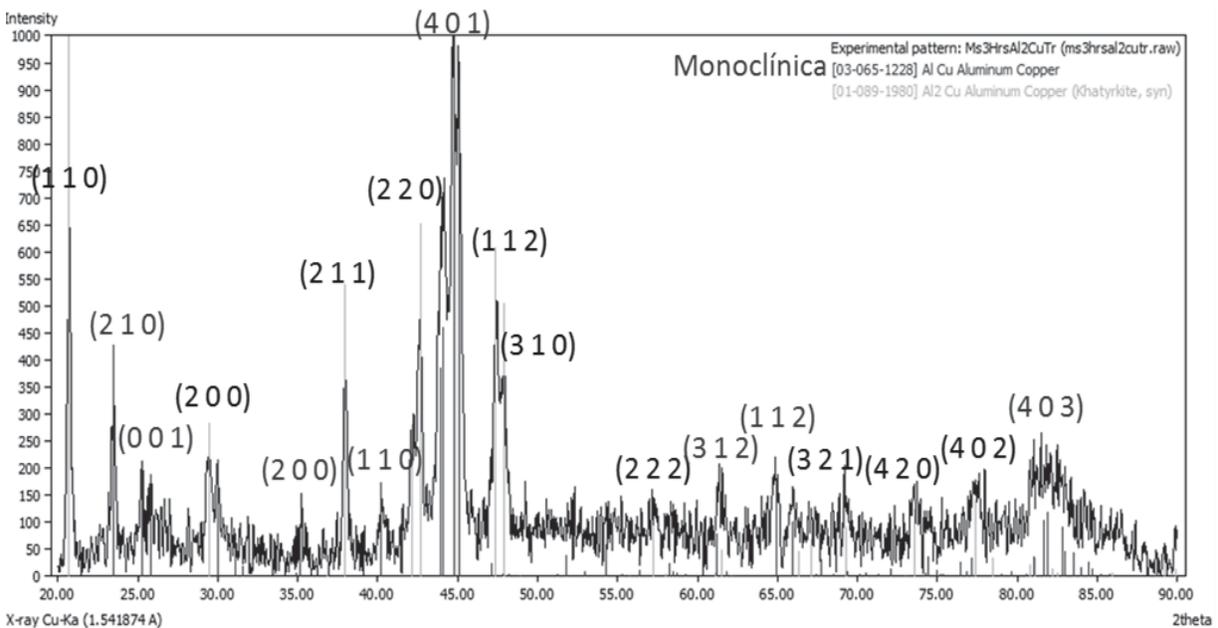


Figura 3.20.- Patrón de difracción de rayos X de una muestra de 82 hrs. aplicándosele un tratamiento térmico a 450 °C.

La figura 3.21 corresponde a los diferentes estudios realizados por DSC/TGA para cada uno de los tiempos de molienda empleados, también se aprecia como referencia la gráfica correspondiente al espécimen de colada. Como se nota en esta gráfica se presenta un pico endotérmico aproximadamente a la temperatura de fusión congruente de la fase tetragonal CuAl_2 , también se observa una influencia con el tiempo de molienda, a medida que el tamaño de cristal disminuye el pico tiende ligeramente a desplazarse hacia una temperatura inferior, esto sucede normalmente en los materiales nanocristalinos. A 82 horas de molienda ya no se detecta esta transición y en cambio se observa un pico endotérmico de mayor temperatura (~ 674 C), el cual puede ser atribuido a la fusión de la nueva fase formada.

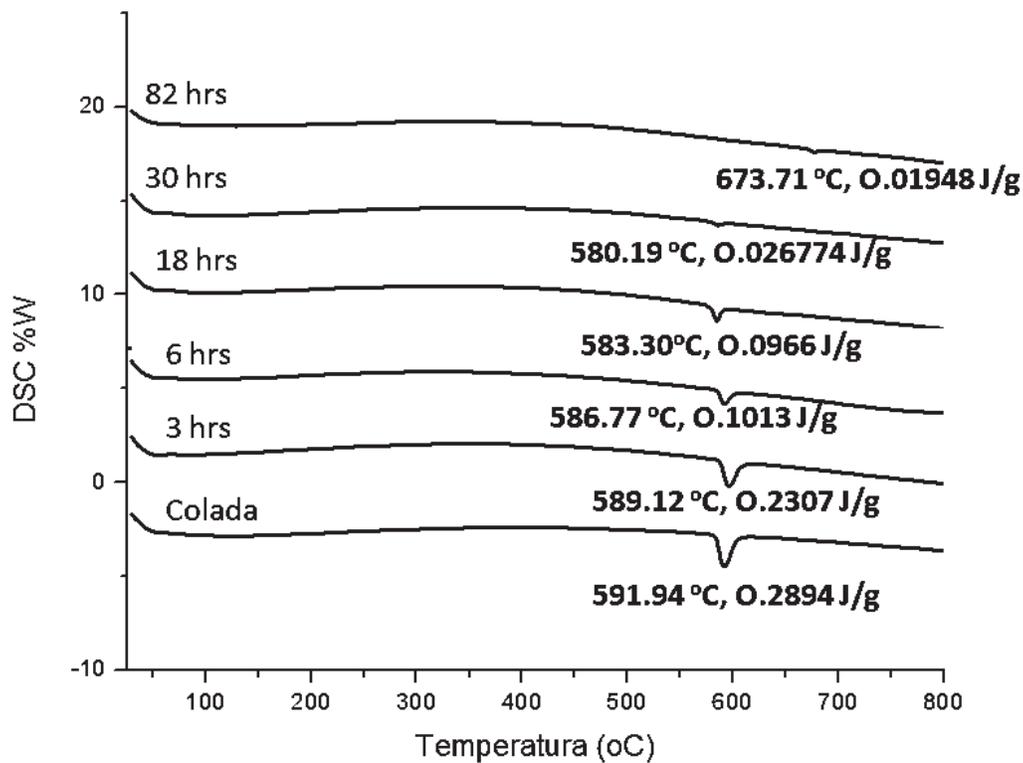


Figura 3.21.- Curvas obtenidas por CDB para cada uno de los tiempos de molienda empleados y la muestra de colada.

Estos resultados también coinciden con los obtenidos por las técnicas anteriores de caracterización estructural en donde se obtiene, una transición de la fase tetragonal CuAl_2

hacia una nueva fase de baja simetría de carácter metaestable, esto último según el diagrama de fase. La nueva fase es formada mediante la molienda mecánica de bolas, aunque su tratamiento térmico indica su descomposición a una fase monoclinica de equilibrio de composición intermetálica AlCu y a la propia fase de equilibrio CuAl₂. La transición de la fase tetragonal es atribuida a la reducción en el tamaño de cristal, así como a su desordenamiento debido a la presencia de defectos cristalinos. La energía libre necesaria para la transformación de fase puede, en principio, ser almacenada en la estructura AB₂ por esfuerzos internos debido a la alta densidad de dislocaciones formadas, por el incremento en los límites de grano y por el desorden químico. Este tipo de transformación de la fase de AB₂ a la fase intermetálica cúbica es observada por primera vez. Este estudio muestra que el equilibrio de la fase intermetálica CuAl₂ es energéticamente inestable bajo las condiciones de molienda mecánica impuestas.

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES

- Tanto los resultados obtenidos por DRX, MEB, MET y DSC, coinciden en que los polvos pre-aleados de la fase tetragonal CuAl_2 tipo AB_2 , mostraron una transformación de fase después de ser sometidos a una molienda mecánica de alta energía por largos tiempos. Esta transformación generada fue a una estructura cúbica SC cuyo parámetro de red es $a = 2.9108 \text{ \AA}$.
- La evidencia del desordenamiento y la progresiva reducción en el tamaño de cristal son los factores responsables de esta transformación. Donde en tiempos cortos de molienda (0.5 h) ya muestra evidencia de esta transformación; y en polvos molidos durante un largo tiempo (82hrs) se presenta la transformación completa de la nueva fase, además se encontró la presencia de nanopartículas de este sistema y de la fase Al_2Cu .
- Después de un tratamiento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 hrs. efectuado a la nueva fase, se encuentra que estos retornan a la fase CuAl_2 , la cual es de baja temperatura, pero también hay clara evidencia de la formación de la fase monoclinica AlCu , siendo esta de alta temperatura y que se localiza en el diagrama de fase en un rango de composición adjunto al campo de fase de la CuAl_2 .
- La molienda prolongada causa contaminación de Fe en los polvos molidos, aparentemente estos no tienen ninguna influencia en la transformación. Sin embargo, puede existir la posibilidad de pequeñas cantidades de Fe ayude a la formación de una fase ternaria $\text{AlCuFe} - \beta$.

CAPITULO V.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling* Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, Progress in Materials Science 46 (2001) 1±184.
- [2] Suryanarayana C. Bibliography on mechanical alloying and milling. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, 1995.
- [3] Takacs L, Pardavi-Horvath M. J Appl Phys 1994;75:5864±6.
- [4] Takacs L. In: Suryanarayana C, et al., editors. Processing and properties of nanocrystalline materials. Warrendale, PA: TMS, 1996. p. 453±64.
- [5] Davis RM, Koch CC. Scripta Metall 1987;21:305±10.
- [6] Davis RM, McDermott B, Koch CC. Metall Trans 1988;A19:2867±74.
- [7] Lee PY, Koch CC. Appl Phys Lett 1987;50:1578±80.
- [8] Harris CC. Trans Soc Min Engrs 1967;238:17.
- [9] Suryanarayana C. In: Powder metal technologies and applications. ASM Handbook, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 80±90.
- [10] Chin Z-H, Perng T-P. Mater Sci Forum 1997;235-238:121±6.
- [11] Kis-Varga, Beke DL. Mater Sci Forum 1996;225-227:465±70.
- [12] Miki M, Yamasaki T, Ogino Y. Mater Trans Japan Inst Metals 1992;33:839±44.
- [13] Calka A, Williams JS. Mater Sci Forum 1992;88±90:787±94.
- [14] Klassen T, Herr U, Averbach RS. Acta Mater 1997;45:2921±30.
- [15] Fu Z, Johnson WL. Nanostructured Mater 1993;3:175±80.
- [16] Hong LB, Bansal C, Fultz B. Nanostructured Mater 1994;4:949±56.
- [17] Weber JH. In: Clauer AH, deBarbadillo JJ, editors. Solid state powder processing.
- [18] Kimura H, Kimura M. In: Clauer AH, deBarbadillo JJ, editors. Solid state powder processing. Warrendale, PA: TMS, 1990. p. 365±77.
- [19] Lee CH, Mori M, Fukunaga T, Mizutani U. Japan J Appl Phys 1990;29:540±4.
- [20] Liquid Metal Processing: Applications to Aluminum Alloy Production *I.G. Brodova, P.S. Popel and G.I. Eskin 2005*
- [21] J.N. Fridlyander, D.G. Eskin, *The Netherlands Physical Metallurgy of Direct Chill Casting of Aluminum Alloys, Institute of Aviation Materials, Moscow, 2008.pag 43-75.*
- [22] Metalurgia General Volumen 2, F.R. Morral, Editorial Reverte S. A. reimpresso Julio del 2004, pags 1237-1231.

- [23] Elvin R. Rooy, j. Gilbert Kaufman, Aluminum alloy casting: properties, Processes and application (2004) 14- 20.
- [24] J.D. Talati, J.M. Pandya, *Anti-Corrosion Methods and Materials* (1974) 7-10.
- [25] E. Otero Huerta “Corrosión y degradación de los materiales” (1997) Capítulos I, II, IV, IX, X, XII, XXII.
- [26] M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, *Progress in Organic Coatings* (2007) 46–53.
- [27] Aravind, M., Yu, P., Yau, M.Y. and Ng, D.H.L. (2004). Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering. *Materials Science and Engineering A380*, 384-393.
- [28] S.M. Nabulsi, T.A. Steinberg, C.J. Davidson, N.W. Page. In *Proc. of 4th Intern. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*: University of Sheffield (U.K.), 1996. pp. 47–50.
- [29] T. Sumitomo, D.H. St. John, T. Steinberg. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, vol. 289, pp. 18–29.
- [30] L. Arnberg, L. Backerud. *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys. Vol. 3. Dendritic Coherency*, Des Plaines, IL: AFS, 1996.
- [31] I.I. Novikov. *Hot Shortness of Non-Ferrous Metals and Alloys*, Moscow: Nauka, 1966.
- [32] T.W. Clyne, G.J. Davies. In *Solidification and Casting of Metals*, London: Metals Society, 1979, pp. 275–278.
- [33] J. Campbell. *Castings*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 199, 192-196
- [34] M. Hansen (Ed.), *Constitution of binary alloys*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, **1958**, 84-90.
- [35] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.* **1972**, 27, 169-186.
- [36] Y. Grin, F. R. Wagner, M. Armbrüster, M. Kohout, A. Leithe-Jasper, U. Schwarz, U. Wedig, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1707-1719.
- [37] M. El-Boragy, R. Szepan, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1972**, 29, 133-140.
- [38] L. D. Gulay, B. Harbrecht, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, 628, 2170.
- [39] L. D. Gulay, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **2004**, 367, 103-108.
- [40] L. D. Gulay, B. Harbrecht, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2003**, 629, 463-466.
- [41] a) O. v. Heidenstam, A. Johansson, S. Westman, *Acta Chem. Scand. A* **1968**, 22, 653-661. b) L. Arnberg, S. Westman, *Acta Cryst. A* **1978**, 34, 399-404.

- [42] H. G. Jiang, J. Y. Dai, H. Y. Tong, B. Z. Ding, Q. H. Song, Z. Q. Hu, *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 6165-6169.
- [43] X. Shenqi, Q. Xiaoyan, M. Mingliang, Z. Jingen, Z. Xiulin, W. Xiaotian, *J. Alloys Compd.* **1998**, 268, 211-214.
- [44] A.E. Vol. *Handbook of Binary Metallic Systems. Structure and Properties. Vol. 1*, Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1966.
- [45] Kurnakov, N.S. Jemchujny, S.F., and Zasedatelev, M (1916) *Journ. Inst.*, 15,305.
- [46] P. Adeva, *Materiales alternativos de las superaleaciones: compuestos intermetálicos*, *Acta científica y tecnológica*, 1999.
- [47] Levitin, Valim (2006). *High Temperature Strain of Metals and Alloys: Physical Fundamentals*. WILEY-VCH. ISBN 978-3-527-31338-9.
- [48] Intermetallic Compounds. Principles and Practice. Edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleisher. John Wiley and Sons, (1995).
- [49] Intermetallic Alloys for Use at High temperature. Workshop. Preprints. Brussels. Commission of the European Communities. JRC. The Petten Establishment. (1990).
- [50] S.J. Anderson, (1975) *The kinetics of G.P. zone growth in Al-Cu and Al-Cu-In alloys*: Philosophical Magazine, pages 757-764.
- [51] H. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, *Adv. in Powder Metallurgy* 1-3,111 (1989).
- [52] C.C. Koch, *J. of Non-Crystalline Solids*, 117/118, 670 (1990).
- [53] *International Symposium on Mechanically-Alloyed and Nanocrystalline Materials, Quebec, July 1995 (ISMANAM'95)*, *Materials Science Forum* 225-227, 275 (1996).
- [54] *International Symposium on Mechanically-Alloyed and Nanocrystalline Materials, Rome, May 1996* *Materials Science Forum* 235-238, 537 (1997).
- [55] J. Fan, PhD Dissertation, Washington State University, 1992 (unpublished).
- [56] H.-G. Müller and H. Hahn, *Philosophical Magazine* A50, 71 (1984).
- [57] G. S. Collins, S. L. Shropshire and J. Fan, *Hyperfine Interactions* 62, 1 (1990).
- [58] Praveen Sinha, PhD Dissertation, Washington State University, 1995 (unpublished).
- [59] Oehring, M., Yan, Z. H., Klassen, T. and Bormann, R. *Phys. stat. solidi (a)*, 1992, 131, 671.
- [60] Cho, Y. S. and Koch, C. C., *J. Alloys Compounds*, 1993, 194, 287.
- [61] Yamada, K. and Koch, C. C., *J. Mater. Res.*, 1993. 8, 1317.

- [62] Johnson, W. L.. *Prog. Mater. Sci.*, 1986, 30, 81.
- [63] Massobrio, C., Pontikis, V. and Martin, G., *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 62, 1142.
- [64] Luzzi, D. E., Mori, H., Fujita, H. and Meshii. M., *Scripta metall.*, 1984, 18, 957; Luzzi, D. E., Mori, H.
- [65] Fujita, H. and Meshii, M., *Mater. Res. Soc. S~wzp. Proc.*, 1985. 51, 479; Luzzi, D. E. and Meshii, M., *J. less-common Metals*, 1988, 140, 193.
- [66] Schwarz, R. B. and Petrich, R. R., *J. less-common Metals*. 1988, 140, 171.
- [67] *Acta mater.* Vol. 45, No. 9, pp. 3935-3948, 1997.
- [68] *Atomic disorder and phase transformation in intermetallic compounds of the type T₃X₂ (T = Ni, Fe, Mn; X = Sn, Ge) by mechanical milling*, G. F. Zhou and H. Bakker, 9 July 1993.
- [69] *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 188 (1998) 387- 392.
- [70] *Intermetallics* 8 (2000) 805±813.
- [71] Suryanarayana C, Norton MG. *X-ray diffraction: a practical approach*. New York, NY: Plenum, 998.
- [72] McCandlish LE, Seegopaul P, Wu L. In: Kneringer G, RoÈ dhammer P, Wilhartitz P, editors. *Proc. 14th International Plansee Seminar*, vol. 4. Reutte, Tyrol, Austria: Plansee AG, 1997. p. 363±75.
- [73] Lonngberg B. *J Mater Sci* 1994;29:322-330.
- [74] German RM. In: *Powder metallurgy science*, 2nd ed. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1994. p. 28±78.
- [75] Harris AM, Schafer GB, Page NW. *J Mater Sci Lett* 1993;12:160±1.
- [76] Aymard L, Dehahaye-Vidal A, Portemer F, Disma F. *J Alloys and Compounds* 1996;238:116-127.
- [77] Point defects and the B2 to FCC Transformacion in milled FeRh, Luke S. J. Peng and Gary S. Collins. *Material Researns Soc. Symp. Proc.* 481, 631- 1998
- [78] *Hyperfine Interactions* 141/142: 409–414, 2002 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.
- [79] *Phase Transformations in Fe–Mn Alloys Induced by Ball Milling* S. M. Cotes, A. F. Cabrera, L. C. Damonte, R. C. Mercader and J. Desimoni. F-35042 Rennes Cedex, France, Received 9 February 2006; published 23 May 2006
- [80] Kinetics of the sigma-to-alpha phase transformation caused by ball milling in near

equiatomic Fe-Cr alloys J. Cieslak,¹ B. F. O. Costa,² S. M. Dubiel,^{1,*} and G. Le
Caër³ P-3004-516 Coimbra, Portugal, 2006