



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

**“Evaluación de la reacción de fragilización ambiental por
hidrógeno en intermetálicos Al-Ni inducida por molienda
mecánica en húmedo”**

TESIS

**Para obtener el grado de:
MAESTRÍA EN METALURGIA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES**

Presenta

ING. OSCAR JOSÉ HERNÁNDEZ ESPARZA

ASESOR

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

MORELIA, MICH., AGOSTO 2012

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
OBJETIVO GENERAL.....	ix
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	ix
CAPITULO I REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1 Intermetálicos.....	1
1.1.1 Propiedades y Aplicaciones.....	¡Error! Marcador no definido.
1.1.2 Métodos de Síntesis.	3
1.1.2.1 Colada convencional.	4
1.1.2.2 Aleado y Molienda Mecánica.....	8
1.2 Intermetálicos del sistema Al-Ni.....	36
1.3 Efecto de la fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos.....	42
1.3.1 Cambios de fase inducidos por el hidrógeno.	42
1.3.2 Aumento de la plasticidad local favorecido por el hidrógeno.	4¡Error! Marcador no definido.
1.3.3 Efecto del hidrógeno en la energía cohesiva.....	47
1.4 Generación de hidrógeno en aleaciones de aluminio por descomposición del agua.....	48
CAPITULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	61
CAPITULO III RESULTADOS	74
3.1 Fundición de la Aleación Intermetálica.....	74
3.2 Molienda Mecánica en Seco.....	77

3.3 Molienda Mecánica En Húmedo (Agua).....	84
3.4 Molienda Mecánica En Húmedo (Etanol).....	91
CONCLUSIONES	11 ¡Error! Marcador no definido.
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
Apéndice I	126

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

Figura 1.1.- Composición interna de una estructura ordenada (a) y una estructura no ordenada (b)	1
Figura 1.2.- Solubilidad en estado sólido de Fe en Cu obtenidos por diferentes técnicas de procesamiento de no equilibrio [7].....	4
Figura 1.3.- Materiales que se obtienen mediante molienda mecánica.....	9
Figura 1.4.- Esquemas de: (a) molino planetario, (b) molino atricionador, (c) y (d) molinos vibratorios.....	10
Figura 1.5.- Durante la molienda los polvos o partículas son repetidamente deformadas o aplastadas (aplanamiento), unidas o soldadas en frío, fracturadas y re-unidas.....	10
Figura 1.6.- Esquema del impacto de las bolas sobre una partícula de polvo.....	11
Figura 1.7.- Esquema de una partícula en las primeras etapas de molienda.....	11
Figura 1.8.- Esquema de una partícula con capas de los materiales iniciales.....	12
Figura 1.9.- Esquema de una partícula que presenta varias capas fracturadas y re-unidas.....	12
Figura 1.10.- Esquema de una partícula que contiene los materiales iniciales, obtenida después del proceso de molienda mecánica.....	13
Figura 1.11.- Etapa inicial MM componente dúctil – dúctil.....	18

Figura 1.12.- Estructura laminar obtenida durante la molienda de componentes dúctil - dúctil, en un sistema Au-Cu.....	19
Figura 1.13.- Esquema de la evolución estructural durante la molienda de polvos en un sistema dúctil – frágil.....	20
Figura 1.14.- Esquema de MM componente frágil – frágil.....	21
Figura 1.15.- Imagen del Molino SPEX 8000M.....	22
Figura 1.16.- Imagen del contenedor y bolas de molienda.....	23
Figura 1.17.- Movimiento de las bolas en un molino planetario.....	24
Figura 1.18.- Imagen de diferentes Molinos de bolas planetarios con: dos (a), cuatro (b) y una (c) estación de molienda.....	24
Figura 1.19.- Imagen de los diferentes tipos y composiciones de contenedores y bolas de molienda.....	25
Figura 1.20.- Esquema de un molino atricionador.....	26
Figura 1.21.- Esquema del proceso de mecanoquímica.....	27
Figura 1.22.- Imágenes de HREM, corresponden a: a) Grafeno deformado, b) Nanocapsulas, c) Onion hueco, d) Onion semihueco, e) Onion [69]....	32
Figura 1.23.- Diagrama de fases binario del sistema Al-Ni.....	35
Figura 1.24.- a) Celda unitaria del compuesto Al ₃ Ni, los átomos no equivalentes de Al se denotan por los símbolos 1 y 2, b) estructura de la celda unitaria del tipo Cu ₃ Au.....	38
Figura 1.25.- Reactor para producción de hidrógeno con NaOH como promotor [127].....	48
Figura 1.26.- Producción de hidrógeno frente a un pH de las mezclas de aluminio de aluminio en polvo de óxido [131].....	49
Figura 1.27.- La reacción de mezclas de sales y aluminio con agua [136].....	50
Figura 1.28.- Efecto de la temperatura sobre las reacciones de la mezcla de sal y aluminio con agua [136].....	51
Figura 1.29.- Generación de hidrógeno para diferentes adiciones de óxido [138].....	52
Figura 1.30.- Efecto de la activación en polvo en la generación de hidrógeno [139]..	53

CAPITULO II

Figura 2.1.- Diagrama de la Metodología Experimental.....	54
Figura 2.2.- Imágenes del proceso de fundición: a) Fusión del Ni; b) Al agregándose al Ni; c) Vaciado en el molde.....	56
Figura 2.3.- (1) Imagen del molino tipo SPEX 8000M utilizado para la molienda mecánica, mostrando en la parte inferior los diferentes tipos de contenedores para la molienda; (2) Contenedor de polipropileno para almacenamiento de polvos.....	57
Figura 2.4.- Imagen del interior del vial antes de la Molienda Mecánica con agua...	59
Figura 2.5.- Imagen de la Mufla marca Felisa.....	59
Figura 2.6.- Imagen del vial antes de la Molienda Mecánica con etanol.....	60
Figura 2.7.- Difractómetro Siemens D5000 utilizado para la caracterización estructural de todas las muestras (intermetálico y polvos).....	62
Figura 2.8.- Preparado de la muestra para el análisis de DRX.....	62
Figura 2.9.- Microscopio de emisión termo-iónica JEOL JMS-6400.....	63
Figura 2.10.- Esquema de la preparación de la muestra para MEB.....	64
Figura 2.11.- Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS TECNAI F20.....	65
Figura 2.12.- Esquema de la preparación de muestra para TEM.....	65
Figura 2.13.- Equipo SDT Q600 TA Instruments utilizado para los análisis termogravimétricos.....	66
Figura 2.14.- Esquema de la preparación de la muestra en el equipo DSC/TGA.....	67

CAPITULO III

Figura 3.1.- Patrones de DRX de aleaciones de colada: a) $Al_{75}Ni_{25}$ y b) $Al_{76}Ni_{24}$	69
Figura 3.2.- Imágenes de MEB del espécimen de colada: a) micrografía de composición a bajas ampliaciones, b) altas ampliaciones, c) efecto de la fragilización ambiental en la muestra de colada después de 30	

días y d) análisis químicos por EDS de la superficie, obtenido a las mismas ampliaciones del inciso anterior.....	71
Figura 3.3.- Patrones de DRX de la estructura de las aleaciones después de la molienda en seco para diferentes tiempos: a) 0 min. b) 15 min., d) 120 min.....	73
Figura 3.4.- Imágenes de MEB adquiridas a 500x con diferentes tiempos de molienda: a) 15, b) 30, c) 60 y d) 120 min.....	74
Figura 3.5.- EDS de las moliendas en seco, para tiempos de: a) 15, b) 30, c) 60, d) 120 min.....	75
Figura 3.6.- HREM, a) fase Al ₃ Ni a 15 min. de molienda, b) transformada rápida de Fourier, c) imagen filtrada.....	76
Figura 3.7.- HREM, a) fase Al ₃ Ni a 120 min. de molienda, b) transformada rápida de Fourier, c) imagen filtrada.....	77
Figura 3.8.- Imágenes de MEB para los especímenes molidos por 15 min., a) en seco, b) en húmedo (6ml).....	78
Figura 3.9.- Imágenes de MEB de las muestras de MM húmeda (6ml) vs Tiempo..	79
Figura 3.10.- EDS de las moliendas con humedad de 6ml., para tiempos de: a) 15, b) 30, c) 60, d) 120 min.....	80
Figura 3.11.- Patrones de DRX de la estructura de las aleaciones después de la molienda para diferentes condiciones: c) 15 min. seco, d) 120 min. seco, e) 15 min. húmedo y f) 120 min. húmedo.....	82
Figura 3.12.- Patrones de DRX de la estructura de las aleaciones después de la molienda con un tiempo de 30 min. y una humedad de: 2, 4, 6 y 12 ml.....	83
Figura 3.13.- Imágenes de MEB de las muestras a 30 min. de molienda: a) en seco, y con humedad de: b) 2 ml., c) 4 ml., d) 6ml. y e) 12 ml.....	84
Figura 3.14.- EDS de las moliendas de 30 min.: a) en seco, y con humedad de: b) 2, c) 4, d) 6 y e) 12 ml.....	85
Figura 3.15.- Imágenes obtenidas de MET: a) análisis químico puntual, b) campo claro, c) contraste Z, para una molienda de 30 min. y 6 ml. de agua...	86

Figura 3.16.- Imágenes de campo claro obtenidas por MET: a) partícula de bayerita, b) partículas de bayerita, c) partícula del intermetálico rodeada de fase bayerita y d) partículas alargadas de la fase intermetálica.....	87
Figura 3.17.- Gráficas de DSC de moliendas de 30 min. para: a) seco, b) 2 y c) 4 ml. de agua.....	89
Figura 3.18.- Gráficas de DSC de moliendas de 30 min. en húmedo: a) 6 y b) 12 ml.....	90
Figura 3.19.- Difractograma de 15 min. de molienda en húmedo (etanol).....	91
Figura 3.20.- Imágenes de MEB de las muestras de MM con humedad de 12 ml. de etanol y diferentes tiempos de molienda: a) 15, b) 30, c) 60 y d) 120 min.....	93
Figura 3.21.- EDS de las muestras de MM en húmedo, con 6 ml. de etanol y tiempos de molienda de: a) 15, b) 30, c) 60 y d) 120 min.....	94
Figura 3.22.- Imagen de MET para 15 min. de molienda con etanol: a) partícula, b) nanoestructura de carbón tipo onion.....	95
Figura 3.23.- Imagen ampliada de alta resolución.....	96
Figura 3.24.- Imagen de MET que muestra la morfología de la muestra después de 30 min. de molienda con etanol.....	97
Figura 3.25.- a) Imagen de campo claro de las partículas generadas, b) análisis químico.....	97
Figura 3.26.- Imagen ampliada que muestra la nanoestructura del tipo onion.....	98
Figura 3.27.- a) Imagen de MET que muestra partículas de carbón aglomeradas en la muestra para 60 min de molienda, b) imagen ampliada.....	99
Figura 3.28.- HREM de la estructura mostrada en la figura 3.27.....	99
Figura 3.29.- a) HAADF que muestra la morfología de la partícula, b) análisis químico de la misma.....	100
Figura 3.30.- Imágenes de campo claro que muestra partículas alargadas obtenidas mediante 120 min. de molienda con etanol.....	101
Figura 3.31.- a) Imagen ampliada de la imagen 3.30, b) análisis químico de la misma.....	102

Figura 3.32.- Nanopartículas obtenidas mediante MM con etanol, para tiempos de: a) 30, b) 60 y c) 120 min.....	103
Figura 3.33.- Imagen de capo claro donde muestra partículas del intermetálico para una molienda de 120 min.....	104
Figura 3.34.- Imagen amplificada que muestra el aglutinamiento de los cristales...	104
Figura 3.35.- HREM de la figura 3.34.....	105
Figura 3.36.- Imágenes de MET de la MM de Ni con etanol: a) y b) partículas obtenidas, c) amplificación de la partícula que muestra la porosidad y d) HREM de la misma.....	106

LISTA DE TABLAS

CAPITULO I

Tabla 1.1.- Dimensiones típicas de los nanomateriales.....	29
Tabla 1.2.- Posiciones atómicas (expresada en unidades de las constantes de red a, b, y c) en la celda unitaria Al_3Ni	37
Tabla 1.3.- La termodinámica de la reacción de aluminio-agua. [Los parámetros termodinámicos como una función de la temperatura se calcularon utilizando software termodinámico HSC, Versión 5.11.].....	47

CAPITULO II

Tabla 2.1.- Cálculo de carga para $Al_{75}Ni_{25}$ y $Al_{76}Ni_{24}$ (%at).....	55
--	----

RESUMEN

La presente investigación está relacionada con el proceso de molienda mecánica (MM) de alta energía del intermetálico Al_3Ni 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 conminución 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 sólidas, fases cristalinas y fases cuasicristalinas, transformaciones de fase, aleaciones amorfas y nanoestructuras. Por otro lado, el proceso de molienda mecánica mejora las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los materiales, proporcionando mejores aplicaciones.

En este trabajo, se estudia el fenómeno de la fragilización ambiental y la producción de hidrógeno en un compuesto intermetálico rico en Al. En el medio ambiente, el fenómeno de fragilización es relativamente lento para este compuesto en específico, sin embargo, este fenómeno puede ser promovido gracias a la molienda mecánica de alta energía y así acelerar el mismo. Se realizaron moliendas primeramente en seco, y se caracterizaron para observar el efecto de la reducción de tamaño de partícula debido a la MM.

De igual manera se efectuaron moliendas con una humedad a base de agua, en las que se pudo observar y comprobar como la MM puede apresurar el fenómeno de fragilización, y así reducir el tamaño de partícula considerablemente. Mediante MET se observaron las diferentes morfologías de las muestras obtenidas y finalmente mediante el análisis de DSC/TGA se pudo corroborar la presencia de la fase bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) en las moliendas en húmedo.

Finalmente se molió el intermetálico con etanol y se observó, primeramente, que de igual manera que con agua, la reducción en el tamaño de partícula es considerablemente mayor que en las moliendas en seco. Pero lo que más sorprendió

en esta investigación, fue la presencia de nanopartículas y nanoestructuras de carbono generadas a partir de esta molienda. Las nanopartículas, se obtuvieron debido a la subsecuente fracturación, tanto por el proceso de MM como por una fractura por clivaje, en el material, de igual manera, las nanoestructuras de carbono fueron generadas debido a una descomposición del etanol, producto del proceso de MM.

HIPOTESIS

La molienda mecánica siendo un proceso en donde se transfiere energía a través del molino y el tipo de medios de molienda a un material en forma de polvos, permitirá efectuar una reacción, cuyo carácter es espontáneo, entre el aluminio del material intermetálico y el agua para la liberación de hidrógeno, óxidos e hidróxidos de metal como productos de esa reacción. El incremento en la cantidad de agua agregada tenderá a incrementar la cantidad de esos productos. La variación en el tiempo de molienda que conduce a la disminución del tamaño de cristal, incrementará este fenómeno.

La liberación de hidrógeno causará el fenómeno de fragilización por hidrógeno en el material, el cual induce una fractura por clivaje que aunada a la reducción del tamaño de cristal obtenido por la simple molienda mecánica, permitirá alcanzar tamaños nanométricos de partícula.

Por otro lado, la molienda húmeda efectuada con etanol podrá generar hidrógeno al igual que en la reacción con el agua, el incremento en el tiempo de molienda mejorara la reacción por la activación mecánica de los polvos.

La descomposición del etanol que conduce a la generación de hidrógeno, deja carbón remanente en los polvos, de esta forma, la molienda mecánica prolongada podría conducir a la formación de nanoestructuras de carbón.

JUSTIFICACIÓN

En este trabajo se intenta evaluar materiales intermetálicos, los que son capaces reaccionar para liberar hidrógeno y a su vez puedan ser empleados en tecnologías limpias y de energía renovable, sobretodo empleando procesos viables técnica y económicamente.

Se conoce ampliamente que los materiales intermetálicos, candidatos por sus propiedades a utilizarse como materiales estructurales, presentan una ventaja para ello, esto es, reaccionan con la humedad del medio ambiente y, por lo tanto, sufren fragilización ambiental por hidrógeno. Muchas investigaciones se han dedicado principalmente a evitar este fenómeno, sin embargo, aquí se pretende tomar ventaja de él, con el fin de evaluar cuál es la susceptibilidad a este fenómeno tanto por la reacción en un medio acuoso asistida con molienda mecánica para conocer los productos de reacción, así como, evaluar la reducción del tamaño de cristal. Cabe mencionar que este proceso no ha sido empleado hasta hoy en intermetálicos del sistema Al-Ni.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la reacción de fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos del sistema Al-Ni, induciendo este fenómeno mediante la molienda mecánica de alta energía y caracterizar las fases obtenidas así como su correlación con el hidrógeno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Fabricar y caracterizar el material mediante colada convencional.
2. Activar el material mediante molienda mecánica de alta energía y controlar el tamaño de partícula, caracterizando mediante DRX y MEB.

3. Evaluar la cantidad de hidrógeno liberado, después de someter los polvos metálicos activados a la reacción de fragilización ambiental bajo diferentes condiciones de humedad (agua y etanol).
4. Evaluar la estructura, forma, tamaño de cristal y tamaño de partícula de los polvos mediante DRX, MEB y MET, así como evaluar la cantidad de hidrógeno fabricado mediante el uso de las técnicas de DSC y TGA.
5. Determinar el efecto del tiempo y medio de molienda que propicia el menor tamaño de partícula.

CAPITULO I REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Intermetálicos.

Los materiales intermetálicos son una clase única de materiales que tienen características tanto de los metales como de los cerámicos. Schulze en 1967 [1], define a los compuestos intermetálicos como fases sólidas que contienen dos o más elementos metálicos con opcionalmente uno o más elementos no metálicos, cuya estructura cristalina difiere de la de los otros constituyentes. Los intermetálicos difieren de las aleaciones metálicas convencionales en que generalmente poseen estructuras cristalinas ordenadas de largo alcance, aunque ese orden puede perderse (desorden parcial o total) (ver figura 1.1). Los patrones de unión predominantes en los materiales cerámicos son enlaces covalentes e iónicos altamente direccionales, mientras que las únicas propiedades de deformación de los metales son debido al enlace metálico no direccional. Los materiales intermetálicos contienen enlaces tanto metálicos y covalentes, dependiendo de los metales constituyentes. Esta unión mixta proporciona propiedades mecánicas que están entre los metales (que son generalmente más suaves y dúctiles) y cerámicos (que son generalmente más duros y quebradizos).

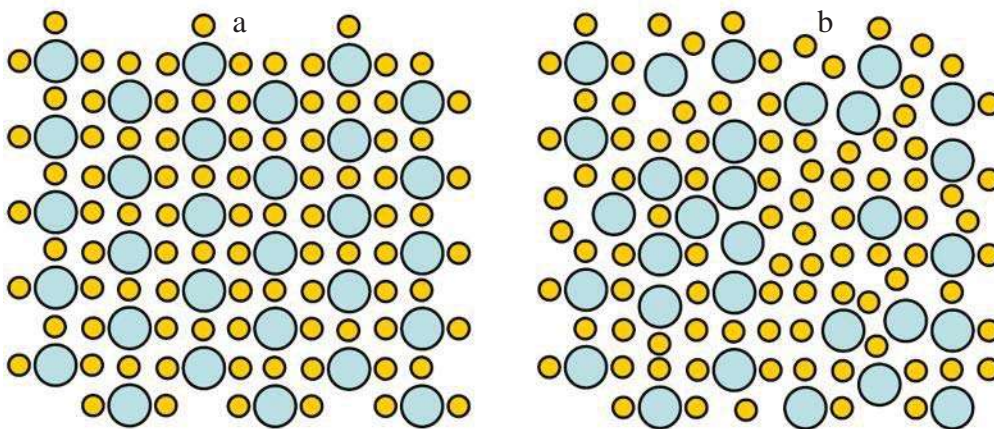


Figura 1.1.- Composición interna de una estructura ordenada (a) y una estructura no ordenada (b).

La resistencia a esfuerzos a altas temperaturas y la alta resistencia a la oxidación hace que los materiales intermetálicos sean candidatos excepcionales para su uso en componentes a altas temperaturas que proporcionan no solo una larga vida en los equipos, sino el potencial para operar a temperaturas por encima de las normales. Las aplicaciones prometedoras de estos materiales incluyen mejoras para el tratamiento de calor, rodillos para el procesamiento de metal caliente, matrices de forja, tubos radiantes de los quemadores, o partes de pirolisis. La resistencia a alta temperatura y la alta resistencia a la oxidación de estos materiales permitirían incrementos en la temperatura de funcionamiento para muchos procesos industriales, con las consiguientes mejoras en la eficiencia de energía térmica y el reducido tiempo de residencia de los reactivos químicos a temperaturas críticas [2].

1.1.1 Propiedades y aplicaciones.

Muchos de los compuestos intermetálicos son a menudo llamados simplemente "aleaciones", aunque este nombre es un poco inapropiado. Ambos son fases metálicas que contienen más de un elemento, pero en las aleaciones, los diversos elementos se sustituyen al azar uno por el otro en la estructura cristalina, formando una solución sólida con una gama de composiciones posibles, mientras que en los compuestos intermetálicos, diferentes elementos están ordenados en diferentes sitios en la estructura, con distintos entornos locales y con frecuencia una bien definida estequiometría, por lo tanto, se pueden formar estructuras complejas con celdas unitarias muy grandes [3].

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) [4]. 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 [5].

Los materiales intermetálicos presentan aplicaciones estructurales, un ejemplo de esto es el intermetálico AlNi el cual ha sido ampliamente utilizado en los motores de vehículos de propulsión, en las turbomáquinas, etc. Por otro lado, algunas aplicaciones funcionales de los intermetálicos sería en la rama de los superconductores (Nb-Sn), acumuladores de hidrógeno, baterías Ni-MH, como recubrimientos NiAl, amalgamas dentales (Ag_3Sn & Cu_3Sn), en la rama de la microelectrónica como puertas de contacto TiSi_2 [6].

1.1.2 Métodos de síntesis.

La naturaleza ordenada de los intermetálicos, conduce a atractivas propiedades a temperatura elevada, tales como alta resistencia, el aumento de rigidez y una excelente resistencia a la corrosión y a la oxidación. Estos atributos son el resultado de un reducido movimiento de las dislocaciones (pares de dislocaciones – superdislocaciones – deben moverse juntas para retener la naturaleza ordenada de la red) y baja difusividad. Teniendo en cuenta estos y demás atributos antes mencionados, varios métodos de síntesis se han realizado para la fabricación de los intermetálicos (figura 1.2). Las rutas más comunes adoptadas para la síntesis de los intermetálicos son:

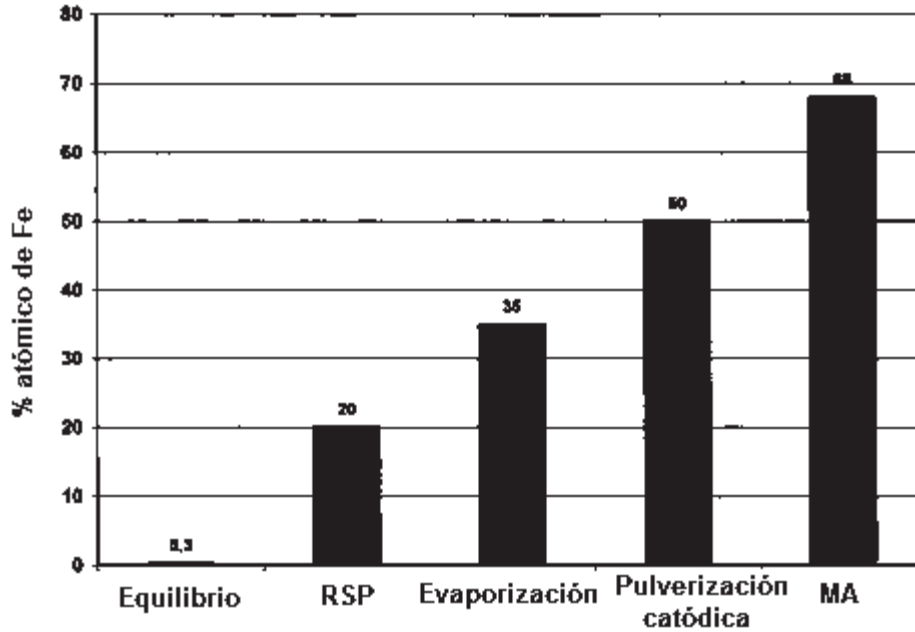


Figura 1.2.- Solubilidad en estado sólido de Fe en Cu obtenidos por diferentes técnicas de procesamiento de no equilibrio [7].

1.1.2.1 Colada convencional.

El principio de colada convencional es simple: se funde el metal o metales, se vacía en un molde y se deja enfriar, existen todavía muchos factores y variables que se deben considerar para lograr una operación exitosa de la fundición. La fundición es un antiguo arte que todavía se emplea en la actualidad, aunque ha sido sustituido en cierta medida por otros métodos como el fundido a presión (método para producir piezas fundidas de metal no ferroso, en el que el metal fundido se inyecta a presión en un molde o troquel de acero), la forja (proceso de deformación en el cual se comprime el material de trabajo entre dos dados usando impacto o presión para formar la parte), la extrusión (es un proceso de formado por compresión en el cual el metal de trabajo es forzado a fluir a través de la abertura de un dado para darle forma a su sección transversal), el mecanizado y el laminado (es un proceso de deformación en el cual el espesor del material de trabajo se reduce mediante fuerzas de compresión ejercidas por dos rodillos opuestos).

La realización del proceso de fundición empieza lógicamente con el molde. La cavidad de este debe diseñarse de forma y tamaño ligeramente sobredimensionado, esto permitirá la contracción del metal durante la solidificación y enfriamiento. Cada metal sufre diferente porcentaje de contracción, por lo tanto si la presión dimensional es crítica la cavidad debe diseñarse para el metal particular que se va a fundir [8]. Los moldes se hacen de varios materiales que incluyen arena, yeso, cerámica y metal.

Dicho proceso es descrito a continuación:

Se calienta primero el metal a una temperatura lo suficientemente alta para transformarlo completamente al estado líquido, después se vierte directamente en la cavidad del molde. En un molde abierto el metal líquido se vacía simplemente hasta llenar la cavidad abierta. En un molde cerrado existe una vía de paso llamada sistema de vaciado que permite el flujo del metal fundido desde afuera del molde hasta la cavidad, este es el más importante en operaciones de fundición.

Cuando el material fundido en el molde empieza a enfriarse, empieza la solidificación que involucra un cambio de fase del metal. Se requiere tiempo para completar este cambio de fase porque es necesario disipar una considerable cantidad de calor. El metal adopta la forma de cavidad del molde y se establecen muchas de las propiedades y características de la fundición. Al enfriarse la fundición se remueve del molde; para ello pueden necesitarse procesamientos posteriores dependiendo del método de fundición y del metal que se usa [9]. Entre ellos tenemos:

- El desbaste del metal excedente de la fundición.
- La limpieza de la superficie.
- Tratamiento térmico para mejorar sus propiedades.

Pueden, también, requerir maquinado para lograr tolerancias estrechas en ciertas partes de la pieza y para remover la superficie fundida y la microestructura metalúrgica asociada.

Uno de los detalles que deben atenderse con más cuidado y que influyen más sobre la calidad del intermetálico es la temperatura de colada, que a su vez es función del punto de fusión del compuesto a colar. En los compuestos intermetálicos, el punto de fusión lo fija el sitio en que la vertical correspondiente al contenido de cada material corta a la línea de “liquidus” en el diagrama de fases correspondiente.

En este caso, tomemos en cuenta los materiales no ferrosos. La importancia que tiene en la industria el uso de los metales no ferrosos es enorme, porque poseen una o varias propiedades que los hace insustituibles:

- Gran resistencia a la oxidación y corrosión, en general.
- Bajo peso específico.
- Una resistencia mecánica aceptable (menor que los férreos).
- Buena conductividad eléctrica.

Todos los metales no ferrosos, en estado puro, son blandos y poseen una resistencia mecánica bastante reducida. Para mejorar sus propiedades mecánicas, los metales puros suelen alearse con otros. De esta manera, los cambios así originados en muchos casos mejoran sustancialmente las propiedades del metal base e, incluso, se pueden obtener propiedades nuevas [10].

Con las aleaciones se consigue, generalmente:

- Aumentar la dureza y resistencia mecánica.
- Disminuir el alargamiento y la conductividad eléctrica.
- Disminuir el punto de fusión.
- Mejorar la resistencia a la oxidación y a la corrosión.

Tomemos en cuenta 2 materiales no ferrosos incluidos en la investigación: Aluminio y Níquel. El “Níquel”, es un elemento metálico magnético, de aspecto blanco plateado, utilizado principalmente en aleaciones. El níquel es un metal duro, maleable y dúctil, que puede presentar un intenso brillo. El níquel metálico no es muy activo químicamente. Es soluble en ácido nítrico diluido, y se convierte en pasivo (no reactivo) en ácido nítrico concentrado. Tiene un punto de fusión de 1455 °C, y un punto de ebullición de 2730 °C, su densidad es de 8.9 g/cm³ y su masa atómica 58.69.

El níquel se usa principalmente en aleaciones. Se emplea como protector y como revestimiento ornamental de los metales; en especial de los que son susceptibles de corrosión como el hierro y el acero. La placa de níquel se deposita por electrólisis de una solución de níquel. Finamente dividido, el níquel absorbe 17 veces su propio volumen de hidrógeno y se utiliza como catalizador en un gran número de procesos, incluida la hidrogenación del petróleo.

Por su parte, el “Aluminio”, es el elemento metálico más abundante en la corteza. Es de color plateado y muy ligero, su masa atómica es 26.9815; tiene un punto de fusión de 660°C, un punto de ebullición de 2467°C y una densidad relativa de 2.7. Es un metal muy electropositivo y altamente reactivo. Al contacto con el aire se cubre rápidamente con una capa dura y transparente de óxido de aluminio que resiste la posterior acción corrosiva. Tiene la propiedad de reducir muchos compuestos metálicos a sus metales básicos.

Entre sus compuestos más importantes están el óxido, el hidróxido, el sulfato y el sulfato mixto. El óxido de aluminio es anfótero, es decir, presenta a la vez propiedades ácidas y básicas. El cloruro de aluminio anhidro es importante en la industria petrolífera. Muchas gemas (el rubí y el zafiro, por ejemplo) consisten principalmente en óxido de aluminio cristalino.

1.1.2.2 Aleado y molienda mecánica.

La molienda mecánica es una técnica empleada en el procesamiento de polvos, esta técnica es simple y útil; la cual se lleva a cabo en estado sólido e implica una repetida soldadura, fractura, y resoldadura de las partículas del polvo en un molino de bolas de baja o alta energía [11, 12].

La molienda mecánica es una poderosa herramienta para la fabricación de materiales avanzados (figura 1.3), entre los que se encuentra materiales en equilibrio y fuera de equilibrio (metaestables) [11], siendo un proceso único, ya que se pueden llevar a cabo reacciones en el estado sólido a temperatura ambiente con lo cual, puede ser usado para producir aleaciones y compuestos que serían difíciles o imposibles de obtener por técnicas convencionales de fusión.

La molienda de bolas de polvos, puede ser dividida en dos categorías [13]:

- *La molienda mecánica (MM).*- Describe el proceso únicamente de molienda de polvos elementales, polvos de compuestos, donde la transferencia del material no se requiere para la homogeneización, ya que únicamente se produce la reducción del tamaño de partícula sin difusión.
- *El aleado mecánico (AM).*- Describe el proceso cuando ocurre transferencia de materia entre los polvos disímiles (difusión en estado sólido forzada, de átomos de una partícula hacia átomos de otra para formar una aleación homogénea).

La molienda es un método para la síntesis de materiales, en el cual los polvos a moler son introducidos en las proporciones deseadas en el vial (recipiente contenedor) junto con los medios de molienda (bolas de acero).

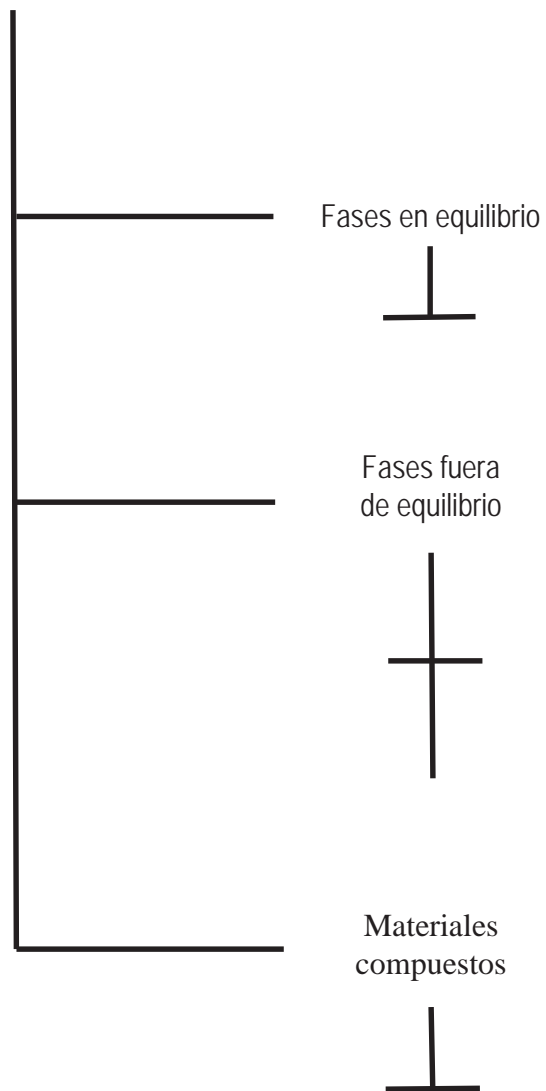


Figura 1.3.- Materiales que se obtienen mediante molienda mecánica.

Una vez que el vial ha sido cargado como se ha descrito anteriormente, este es vigorosamente agitado por un molino [14,15] (figura 1.4).

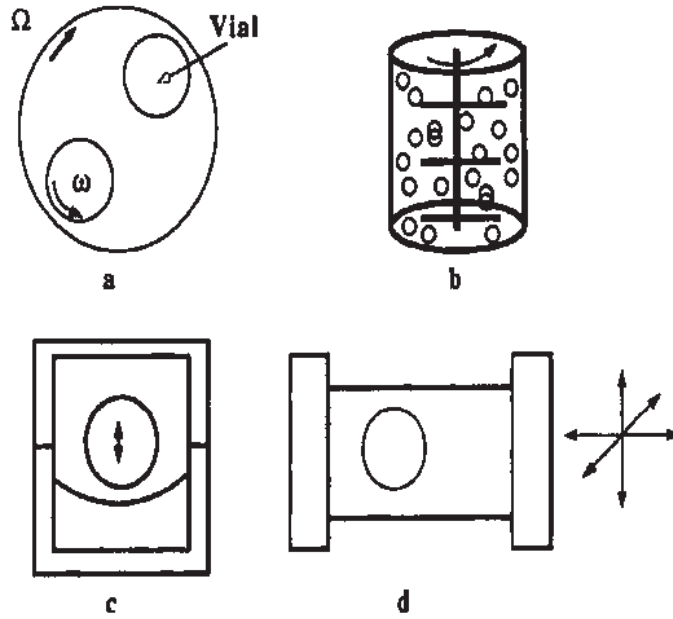


Figura 1.4.- Esquemas de: (a) molino planetario, (b) molino atricionador, (c) y (d) molinos vibratorios.

Esta vigorosa agitación por parte del molino, produce colisiones entre las bolas, o entre el vial y las bolas (figura 1.5). Quedando los polvos en medio de estas colisiones. Lo cual involucra la repetida deformación plástica, fractura y soldadura continua de las partículas, que están sujetas a una molienda constante [16].

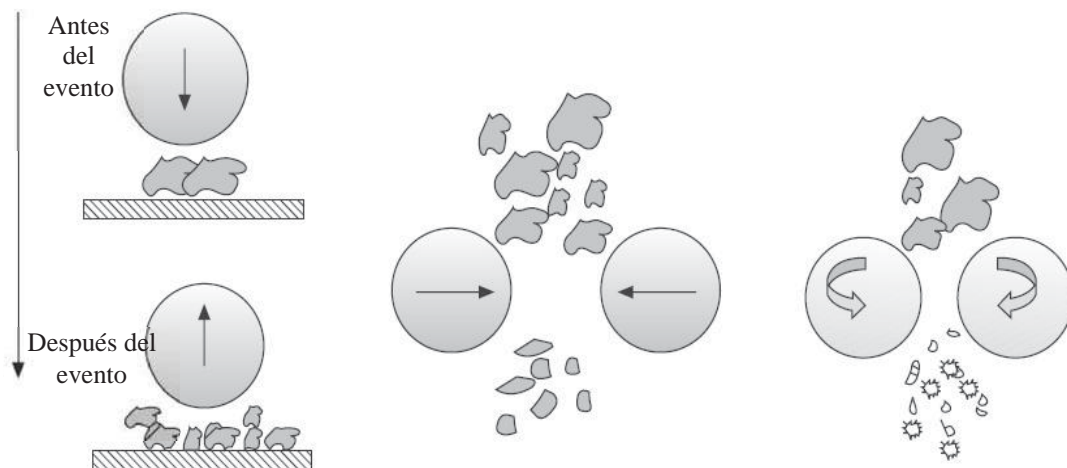


Figura 1.5.- Durante la molienda los polvos o partículas son repetidamente deformadas o aplastadas (aplanamiento), unidas o soldadas en frío, fracturadas y re-unidas.

Proceso de molienda y aleado mecánico.

La fuerza del impacto (figura 1.6) deforma plásticamente la partícula de polvo haciendo un trabajo de endurecimiento y fractura de las mismas.

Las superficies creadas permiten la unión, trayendo como consecuencia un incremento en el tamaño de la misma [17, 18].

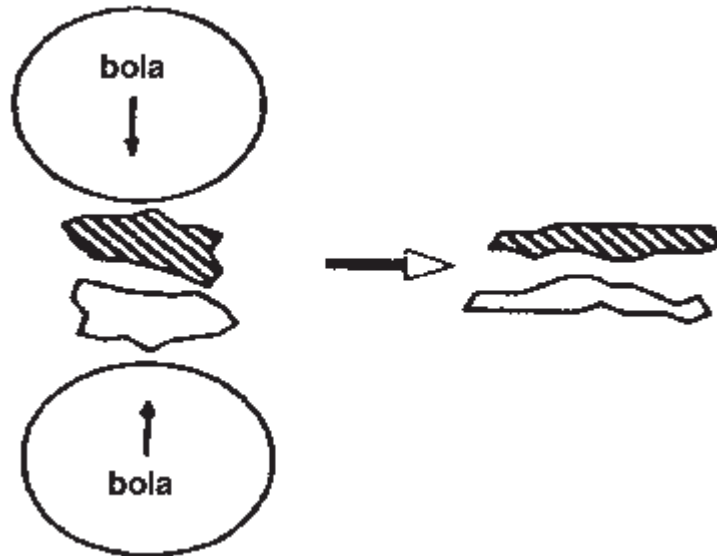


Figura 1.6.- Esquema del impacto de las bolas sobre una partícula de polvo.

Etapas del proceso de MM.

Inicial.- En las primeras etapas de molienda, las partículas son suaves y consecuentemente tienden a unirse y formar grandes partículas (figura 1.7). Entonces se produce un rango de tamaño de partícula muy amplio, con algunas partículas de tamaño tres veces mayor al inicial.



Figura 1.7.- Esquema de una partícula en las primeras etapas de molienda.

Predominio de soldadura.- Las partículas compuestas, en esta etapa tienen una estructura característica en forma de capas consistente de varias combinaciones de los constituyentes iniciales (figura 1.8).



Figura 1.8.- Esquema de una partícula con capas de los materiales iniciales.

Formación de partículas equiaxiales.- En esta etapa la tendencia a la fractura predomina sobre la unión en frío (figura 1.9). Debido al continuo impacto de las bolas de molienda, mientras que la estructura de las partículas progresivamente se refina. Consecuentemente, el espaciado entre las capas disminuye y el número de capas en la partícula se incrementa.



Figura 1.9.- Esquema de una partícula que presenta varias capas fracturadas y re-unidas.

Soldadura con orientación marcadamente desordenada.- Después de la molienda por un cierto periodo de tiempo, el equilibrio en estado estable se logra cuando existe un balance entre la velocidad de soldadura, la cual tiende a incrementar el tamaño de partícula promedio y la velocidad de fractura, la cual tiende a disminuir el tamaño promedio del compuesto.

Las partículas más pequeñas son capaces de soportar la deformación sin fracturarse y tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño intermedio.

La distribución de tamaños de partícula, en esta etapa, es estrecha debido a que las partículas más grandes de tamaño que el promedio, son reducidas a la misma velocidad que los fragmentos más pequeños que el promedio, que crecen a través de la aglomeración de las partículas más pequeñas.

Final o afino de la estructura, régimen permanente.- En esta etapa cada partícula contiene substancialmente todos los ingredientes iniciales, en las proporciones que ellos fueron mezclados (figura 1.10) y las partículas alcanzan la saturación de dureza debido a la acumulación de esfuerzos internos de energía.



Figura 1.10.- Esquema de una partícula que contiene los materiales iniciales, obtenida después del proceso de molienda mecánica.

En resumen las principales etapas en el proceso son:

1. Mezcla y deformación plástica de las partículas seguido de aglomeración y fractura, lo que da la formación de partículas compuestas por varias capas.
2. Predominio de la soldadura, orientación al azar de la estructura laminar y la formación de la partículas equiaxiales; la estructura laminar llega a ser más fina.

3. Estado estable de procesamiento caracterizado por un equilibrio entre la fractura y la soldadura en donde las partículas más pequeñas son capaces de soportar la deformación sin fracturarse y tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño intermedio.

Parámetros de molienda.

La molienda mecánica es considerada como un proceso simple operacionalmente, pero a la vez difícil de entender, esto se debe a los diversos parámetros que deben ser considerados para el control del proceso. A continuación se describen estos parámetros:

- a) Tipo de molino (molinos de baja y alta energía).
- b) Tipo de contenedor (carburo de tungsteno, acero inoxidable, nitruro de silicio, acero endurecido).
- c) Tipo y tamaño de bolas (mismo material al contenedor).
- d) Relación peso de bolas – peso de la muestra.
- e) Atmósfera de molienda (aire, nitrógeno o gas inerte).
- f) Agente controlador del proceso.
- g) Medios de molienda (seca ó húmeda).
- h) Temperatura de molienda (ambiente, temperatura intermedia).
- i) Tiempo de molienda (horas, días, semanas un mes).

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. Acero endurecido, grado herramienta, endurecidos con cromo, 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 su diseño interno. Generalmente la mayoría de los investigadores solamente usan un solo tamaño de contenedor, en algunas investigaciones son usados diferentes tamaños de bolas.

Tipo y tamaño de bolas.- El tamaño de la bola afecta al tamaño, la morfología, la temperatura de recristalización y entalpía del polvo producido [19]. Los fenómenos de soldadura y fracturación pueden ser mejorados mediante el uso de una gama de tamaños de bolas, en lugar de utilizar del mismo tamaño.

Relación peso de bolas – peso de polvo.- La relación peso de bolas – peso de 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 [20] hasta 220:1 [21]. 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 atricionador, 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 y mayor calor generado y así el cambio en los polvos iniciales. Para los casos de amorfización, se ha encontrado que a medida que el BPR aumenta, el índice de amorfización aumenta bruscamente, pero la contaminación, por el hierro de las herramientas de molienda también aumenta [22]. En general, para una amorfización, un BPR próximo a 100 se utiliza con frecuencia.

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 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 [23].

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 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 atmósfera de nitrógeno, sin embargo, el nitrógeno se ha encontrado que reacciona con los polvos metálicos, generando nitruros, y consecuentemente, no puede ser usado para evitar la contaminación de los polvos [24, 25]. 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 varían la temperatura de molienda intencionalmente [26, 27]. 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.

Tiempo de Molienda.- El tiempo de Molienda, es el parámetro más importante. Normalmente el tiempo escogido debe ser tal, que logre un estado firme entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. El tiempo de molienda requerido varía dependiendo del tipo de molino que se usa, la velocidad de molienda, el BPR y la temperatura de molienda [28, 29].

El tiempo de molienda, tiene que ser fijado para cada combinación de los parámetros anteriores y para cada tipo de polvo en particular. Pero, debe de comprenderse que el nivel de contaminación aumenta y algunas formaciones de fases indeseables, si el polvo se muele durante tiempos prolongados. Por consiguiente, es deseable que el polvo sea molido el tiempo estrictamente necesario [30, 31].

Clasificación de la molienda mecánica.

La MM se puede clasificar, en tres sistemas de acuerdo a sus componentes:

- Componentes dúctil - dúctil.
- Componentes dúctil - frágil.
- Componentes frágil - frágil.

- Componentes dúctil - dúctil.

Esta es la combinación ideal de los materiales para lograr el aleado mecánico (AM), esto se debe a que la verdadera aleación ocurre dada la repetida acción de la unión en frío y la fractura de las partículas de polvo.

En las primeras etapas de molienda mecánica, los componentes dúctiles se aplanan o aplastan hasta formar estructuras tipo hojuela, por un proceso de micro-forjado (figura 1.11).

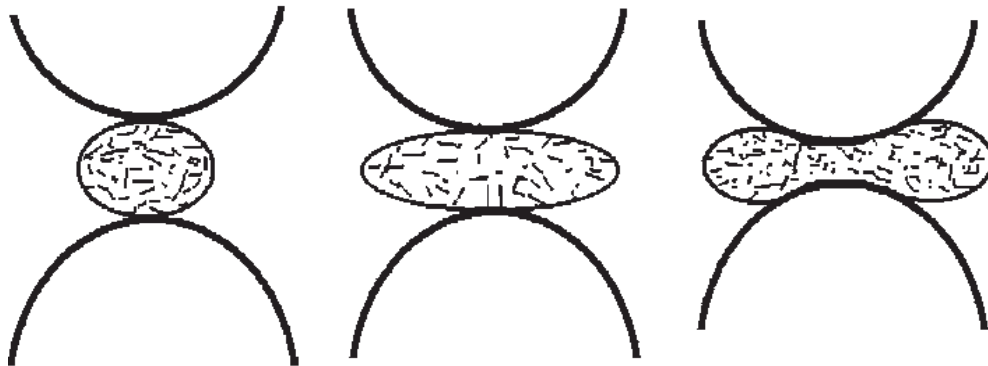


Figura 1.11.- Etapa inicial MM componente dúctil – dúctil.

En una próxima etapa, esas partículas aplastadas se unen en frío y forman un compuesto de estructura laminar de los metales constituyentes, en esta etapa, se observa, también un incremento en el tamaño de partícula. Con la subsiguiente molienda, las láminas elementales de las capas, unidas a partir de los polvos finos como de los polvos gruesos, se pliegan o se enroscan (figura 1.12), en vez de comportarse linealmente. Lo cual se debe a la unión aleatoria de partículas equiaxiales sin alguna preferencia particular a la orientación.

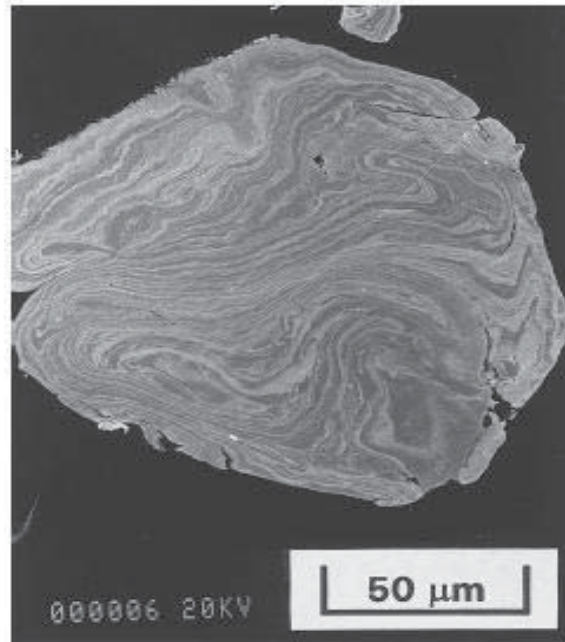


Figura 1.12.- Estructura laminar obtenida durante la molienda de componentes dúctil - dúctil, en un sistema Au-Cu.

La aleación mecánica conlleva a la formación de una solución sólida, ya que el espaciamiento laminar se vuelve muy fino o desaparece en esta etapa. Se presenta un ligero incremento en la temperatura debido al movimiento de las dislocaciones y vacancias contribuyendo todo esto a que se produzca una eficiente difusión de elementos, los cuales son mezclados a escalas atómicas.

- Componentes dúctil - frágil.

En las etapas iniciales de molienda, las partículas de los polvos del metal dúctil son aplastadas por las colisiones bola-polvo-bola, mientras que las partículas frágiles se fragmentan o se trituran. Las partículas frágiles fragmentadas tienden a quedar atrapadas en las partículas dúctiles, de esta manera las partículas frágiles son dispersadas en una matriz dúctil.

Con el incremento de la molienda, las partículas de polvo dúctiles adquieren trabajado por endurecimiento, las láminas se pliegan o se enroscan y se refinan, al

aumentar el tiempo de molienda, las láminas se siguen refinando, el espaciamiento interlaminar disminuye y las partículas frágiles se encuentran uniformemente dispersadas, esto se da, si ellas son insolubles en la matriz dúctil (figura 1.13).

Si la fase frágil fuera soluble una aleación ocurrirá entre los componentes dúctil y frágil y habría homogeneidad química. La aleación en un sistema dúctil - frágil, depende entonces, de la solubilidad sólida del componente frágil en la matriz dúctil.

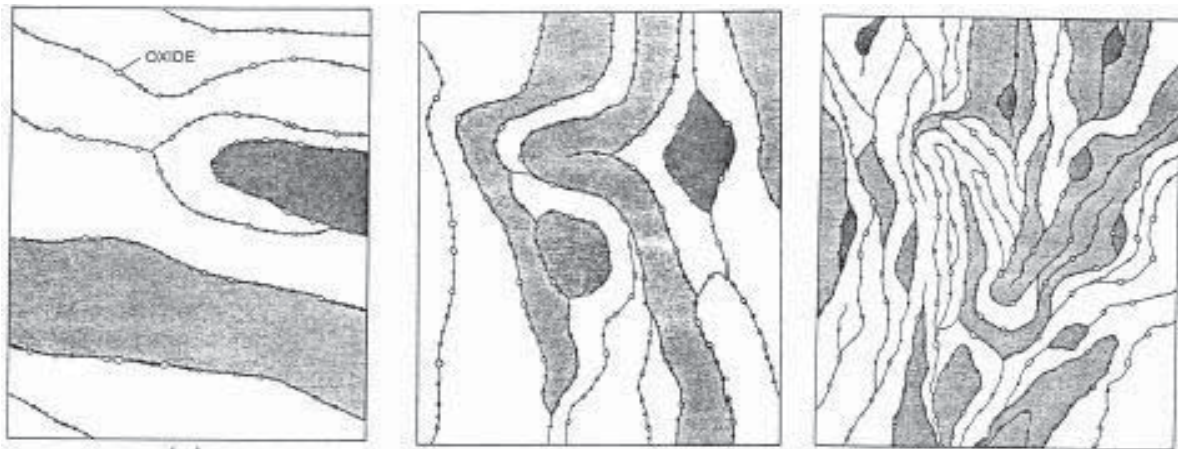


Figura 1.13.- Esquema de la evolución estructural durante la molienda de polvos en un sistema dúctil – frágil.

- Componentes frágil - frágil.

Desde un intuitivo punto de vista, debería considerarse que la aleación mecánica es improbable en un sistema de dos o más componentes frágiles, Esto debido a la ausencia de un componente dúctil que provee la unión ó soldadura. Los componentes frágiles solo se fragmentan durante la molienda y su tamaño de partícula se reduce continuamente (figura 1.14), sin embargo, aleación mecánica ha sido reportada en tales sistemas como Si-Ge y Mn-Bi.



Figura 1.14.- Esquema de MM componente frágil – frágil.

Durante la molienda de estos sistemas, ha sido observado que el componente más duro (más frágil), al ser fragmentado, las partículas quedan atrapadas en el componente más suave (menos frágil). A partir de que la difusión es esencial para que se presente la aleación en todo tipo de sistemas, parece que la aleación entre el Si-Ge, no ocurrirá si se trata a muy bajas temperaturas por ejemplo a las temperaturas del nitrógeno líquido. Por lo que, para este tipo de sistemas es necesario un incremento en la temperatura para que el aleado mecánico ocurra.

Dispositivos de molienda.

Diferentes tipos de equipos de molienda están disponibles para la aleación mecánica y la formación de materiales nanoestructurados. Se diferencian en su capacidad, la eficiencia de la molienda, y las disposiciones adicionales para la transferencia de calor y la eliminación o trituración de partículas.

- Molino SPEX.

Los molinos de tipo SPEX son los más comúnmente utilizados para investigaciones de laboratorio y para fines de selección de la aleación (figura 1.15). El molino tiene un vial, que contiene la muestra y los medios de molienda, se fija en la abrazadera y esta a su vez gira energicamente hacia atrás y adelante varias veces (miles por minuto), tal movimiento se combina con los movimientos laterales de los extremos del vial, haciendo un movimiento en forma de 8.



Figura 1.15.- Imagen del Molino SPEX 8000M.

Con cada giro del vial, los medios de molienda, por lo general objetos duros, esféricos llamados "bolas de molienda", impactan una contra la otra y al final del vial, tanto en molienda y aleado, al mismo tiempo.

Debido a la amplitud (unos 5 cm.) y velocidad (alrededor de 1200 rpm) del movimiento del vial, la velocidad de la bola es alta (del orden de 5 m/s), y por lo tanto la fuerza de impacto de la bola suele ser grande. Por lo tanto, estos molinos se pueden considerar de alta energía.

Una variedad de materiales para el vial están disponibles para los molinos tipo SPEX, incluyendo acero templado, aluminio, carburo de tungsteno, circonia, acero inoxidable, nitruro de silicio, ágata, plástico y polimetilmetacrilato (figura 1.16). La mayoría de las investigaciones sobre los aspectos fundamentales del AM se han llevado a cabo con alguna versión de estos tipos de molinos.

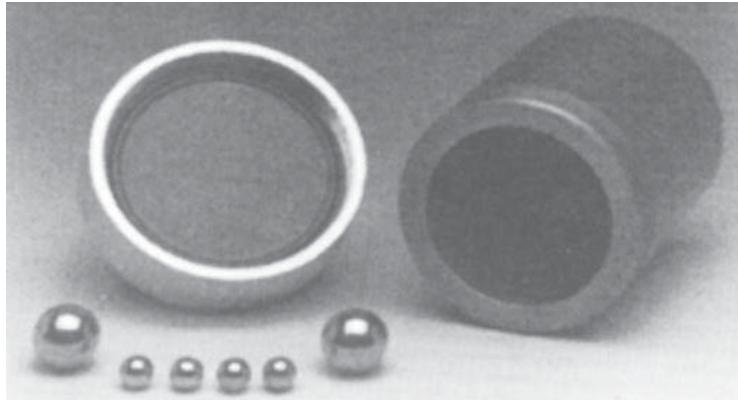


Figura 1.16.- Imagen del contenedor y bolas de molienda.

- Molino de bolas planetario.

El molino de bolas planetario debe su nombre al movimiento parecido al de un planeta que se presenta en sus viales. Estos están dispuestos en un disco de soporte giratorio y un mecanismo de accionamiento especial que giran alrededor de sus propios ejes. La fuerza centrífuga producida por los viales de rotación alrededor de su propio eje y el producido por el disco de soporte giratorio actúan sobre el contenido del vial, que consta de material a moler y las bolas de molienda.

Dado que los viales y el disco de apoyo giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en direcciones y en sentido contrario (figura 1.17). Esto hace que las bolas de molienda corran libremente a través de la cámara interior del vial y al no chocar contra la pared interior se anulan los efectos del impacto. Un solo molino puede ser de dos o cuatro estaciones de molienda. Recientemente se fabrica una versión de un molino planetario con una estación de molienda (figura 1.18).

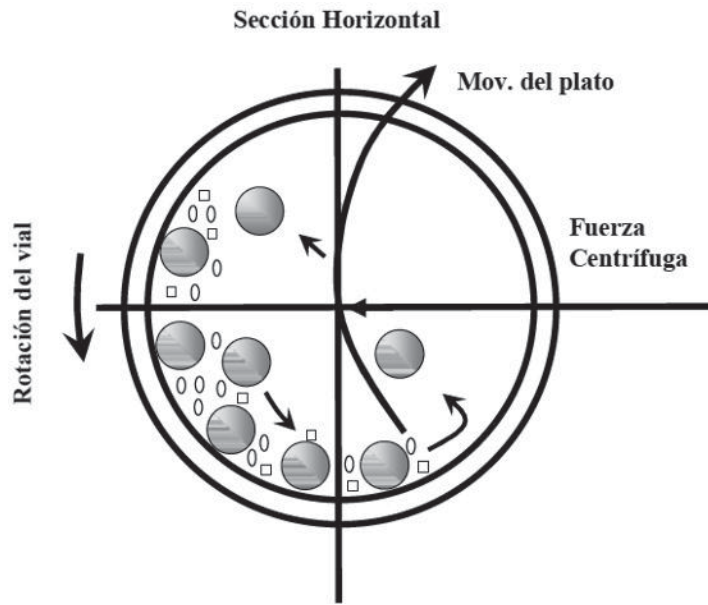


Figura 1.17.- Movimiento de las bolas en un molino planetario.



Figura 1.18.- Imagen de diferentes Molinos de bolas planetarios con: dos (a), cuatro (b) y una (c) estación de molienda.

Los recipientes y bolas de molienda se encuentran disponibles en 8 materiales diferentes (Ágata, Nitruro de Silicio, Corindón sinterizado, Corindón sinterizado-2, Oxido de circón, Acero Inoxidable, Acero templado y Carburo de tungsteno) para evitar la contaminación de las muestras debido al desgaste no deseado de los elementos de molienda (figura 1.19).



Figura 1.19.- Imagen de los diferentes tipos y composiciones de contenedores y bolas de molienda.

- Molino atricionador.

Un molino de bolas convencional consiste en un tambor giratorio horizontal a medio llenar con bolas de acero que van desde 0.318 hasta 0.635 cm. de diámetro. A medida que el tambor gira la caída de las bolas en el polvo de metal que está siendo procesado es baja, y por consecuencia la tasa de aumento de molienda se incrementa con la velocidad de rotación. A altas velocidades, sin embargo, la fuerza centrífuga que actúa sobre las bolas de acero supera la fuerza de gravedad, y las bolas se fijan a la pared del tambor. En este punto, la acción de molienda se detiene.

Un molino atricionador de bolas es capaz de generar mayores energías y consiste en un tambor vertical con una serie de impulsores en su interior (figura 1.20). Los cuales se establecen progresivamente en ángulos rectos unos con otros, efectuando la reducción de tamaño del polvo debido al impacto con las bolas, entre bolas y con la pared del recipiente. En los molinos atricionadores pueden ser molidas grandes cantidades de polvo a la vez, de 0.5 a 40 kg.

Los tanques o recipientes de molienda están disponibles en acero inoxidable o de acero inoxidable recubierto con alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de circonio, goma o poliuretano. Una variedad de medios de molienda también están

disponibles: vidrio, piedras de sílex, mullita, carburo de silicio, nitruro de silicio, alúmina, óxido de circonio, silicato de circonio, acero inoxidable, acero al carbono, acero al cromo y carburo de tungsteno.

El funcionamiento de un molino atricionador es simple, el polvo que se muele se sitúa en un contenedor fijo junto con los medios de molienda. La mezcla se agita por un eje con los brazos, que giran a gran velocidad de alrededor de 250 rpm. Esto hace que las bolas ejerzan tanto fuerzas de corte, como de impacto en el material. La atrición de laboratorio trabaja hasta 10 veces más rápido que los molinos de bolas convencionales.

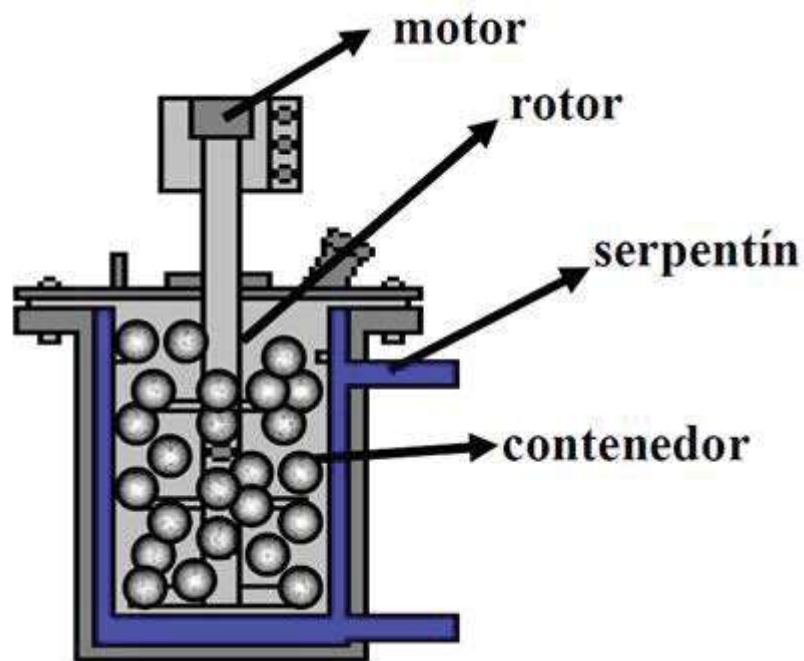


Figura 1.20.- Esquema de un molino atricionador.

Mecanoquímica.

Procesamiento mecanoquímico o síntesis mecanoquímica es el término que se aplica al procesamiento de polvo en el que las reacciones químicas y transformaciones de fase tendrá lugar durante la molienda debido a la aplicación de la energía mecánica [32-36] (figura 1.21). Una característica importante del proceso

es que la deformación plástica y los procesos químicos se presentan casi simultáneamente. Este proceso tiene una larga historia, la primera publicación data de 1892 [37]. Las reacciones mecanoquímicas podría resultar en la síntesis de nuevos materiales, los procesos de reducción-oxidación, reacciones de intercambio, la descomposición de los compuestos y las transformaciones de fase en sólidos orgánicos e inorgánicos.



Figura 1.21.- Esquema del proceso de mecanoquímica.

Los materiales producidos de esta manera ya han encontrado aplicaciones en áreas tales como materiales de almacenamiento de hidrógeno, adsorbentes de gas, fertilizantes y catalizadores. Esta técnica se ha convertido en un gran esfuerzo en el campo general de aleación y molienda mecánica.

Un reciente desarrollo en el área de la mecanoquímica es la síntesis de una amplia gama de materiales de compuestos inorgánicos basados en el uso de ácidos sólidos, bases, compuestos hidratados, hidratos cristalinos, y compuestos entre sales y ácido como materias prima [38]. Este proceso se ha denominado síntesis mecanoquímica suave [39, 40]. En contraste, el proceso de síntesis mecanoquímica dura utiliza óxidos anhidros como materiales de partida. La técnica de síntesis mecanoquímica suave, se ha utilizado para sintetizar una variedad de óxidos nanocristalinos como $ZrTiO_4$, Al_2TiO_5 y $ZrSiO_4$ [41]. El tamaño de las partículas obtenidas por este método está en el intervalo de unos pocos nanómetros y está cerca de las obtenidas por el método de sol-gel. Por ejemplo, el tamaño de partícula de $ZrTiO_4$ obtenidos por síntesis mecanoquímica suave es de 12 nm., mientras que el obtenido por el proceso de sol-gel es de 14 nm. [41].

Nanoestructuras de carbono obtenidas por MM.

La nanociencia y nanotecnología tratan principalmente de la síntesis, caracterización, la exploración y explotación de los materiales nanoestructurados. Estos materiales se caracterizan por al menos una dimensión en el rango de los nanómetros (1 nm. = 10^{-9} m.). Las nanoestructuras constituyen un puente entre las moléculas e infinidad de sistemas. Las nanoestructuras individuales incluyen clusters, puntos cuánticos (quantum dots), nanocristales, nanoalambres y nanotubos, mientras que la recaudación de las nanoestructuras involucra a las matrices, conjuntos y superredes de las nanoestructuras individuales [42, 43]. En la tabla 1.1 se enumeran las dimensiones típicas de los nanomateriales. Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales pueden diferir significativamente de los átomos o moléculas o de los materiales de la misma composición. La singularidad de las características estructurales, energéticas, de respuesta, dinámica y química de nanoestructuras, constituye la base de la nanociencia. Un control adecuado de las propiedades y la respuesta de las nanoestructuras pueden dar lugar a nuevos dispositivos y tecnologías. Los temas que subyacen a la nanociencia y la nanotecnología son dos: uno es el enfoque de abajo arriba, es decir, la miniaturización de los componentes, según lo establecido por Feynman, quien declaró en la conferencia de 1959 que "no hay suficiente espacio en la parte inferior" [44], y el otro es el enfoque de auto ensamblaje de los componentes moleculares, donde cada componente nanoestructurado se convierte en parte de una superestructura. Este último enfoque es similar a la de Jean-Marie Lehn [45].

Algunas de las preocupaciones importantes de los científicos de materiales en el área de la nanociencia son los siguientes:

- Nanopartículas o nanocristales de metales y semiconductores, los nanotubos, nanoalambres y sistemas nanobiológicos.

- Ensamble de nanoestructuras (por ejemplo, nanocristales y nanoalambres) y uso de sistemas biológicos, como el ADN como nanoalambres moleculares y las plantillas de nanoestructuras metálicas y semiconductoras.
- Investigaciones teóricas y computacionales que proporcionan el marco conceptual de la estructura, dinámica, respuesta y el transporte en nanoestructuras.
- Aplicaciones de los nanomateriales en la biología, medicina, electrónica, procesos químicos, materiales de alta resistencia, etc.

Nanoestructura	Tamaño	Material
Clusters, Nanocristales quantum dots	Radio, 1 - 10 nm.	Materiales magnéticos, metales, semiconductores.
Otras nanopartículas	Radio, 1 – 100 nm.	Óxidos cerámicos.
Nanobiomateriales	Radio, 5 – 10 nm.	Membranas de proteínas.
Nanoalambres	Diámetro, 1 – 100 nm.	Metales, óxidos, nitruros.
Nanotubos	Diámetro, 1 – 100 nm.	Carbón, BN, GaN.
Nanobiorodillos	Diámetro, 5 nm.	DNA
Nanopartículas de matriz de 2 dimensiones	Área, nm ² - μm ²	Metales, materiales magnéticos.
Superficies y películas delgadas	Espesor, 1 – 100 nm.	Semiconductores, metales, DNA.
Nanopartículas de superredes de 3 dimensiones	nm. en las 3 dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.

Tabla 1.1.- Dimensiones típicas de los nanomateriales.

La nanociencia y la nanotecnología han crecido de manera explosiva en la última década, debido a la creciente disponibilidad de métodos de síntesis de nanomateriales, así como herramientas de caracterización y manipulación. Varios métodos innovadores para la síntesis de nanopartículas y nanotubos y sus ensambles ya están disponibles. Nuevos métodos de fabricación de nanoestructuras,

así como nuevos conceptos de dispositivos están siendo constantemente descubiertos.

Las nanopartículas como una nueva rama de la investigación en materiales, tienen actualmente mucho auge, siendo esto debido a sus aplicaciones en diversas áreas tales como: la electrónica, óptica, catálisis, ferrofluidos, así como almacenamiento de datos. Sus propiedades novedosas están ligadas estrechamente a los tamaños de partícula. La fabricación de nanopartículas ha sido realizada empleando diferentes métodos de síntesis: condensación de vapor químico [46], deposición química en fase vapor [47], síntesis química [48] y molienda mecánica [49] entre otros, encontrados en diferentes artículos [50, 51] y resumidos por A. Tavakoli [52]. Todos los métodos antes mencionados tienen sus limitaciones, sin embargo, la MM presenta ciertas ventajas, que la proyectan como un método, simple y económicamente atractivo para la producción de nanoestructuras.

Se ha reportado que nanopartículas tan pequeñas como 30 nm. se pueden producir utilizando los medios de molienda de un tamaño muy pequeño, es decir, 200 micras [53]. A juzgar por el contenido de las publicaciones, la comunidad científica no ha demostrado mucho entusiasmo por los procesos de abrasión mecánica para la síntesis de nanopartículas, tal vez debido a las cuestiones relativas a la impureza, falta de control sobre la distribución de tamaño de partícula y la incapacidad de adaptar con precisión la forma y tamaño de partículas en el rango de 10 a 30 nm., así como las características de la superficie de las mismas. No obstante, en varios casos una versión modificada de atrición mecánica se ha utilizado para sintetizar nanopartículas de óxido. La molienda en seco se utiliza para inducir reacciones químicas a través de las colisiones de las bolas con el polvo, que dieron lugar a la formación de nanopartículas. La aglomeración de partículas fue minimizada mediante una matriz salina, que luego se separó por un simple procedimiento de lavado. Uno de los principales productos era óxido de cerio, que generalmente ha sido un material caro y está disponible en forma de nanopolvo [54]. Sigue existiendo informes sobre el procesamiento llamado mecanoquímica de nanopartículas, aunque en diferentes

formas, por ejemplo, en una publicación de Todaka et al. [55] sintetizó compuestos de ferrita con una estructura de espinela (por ejemplo, Fe_3O_4 , CoFeO_4) por soluciones de molienda de bolas con una humedad de cloruros de metales y NaOH. Hay que señalar, sin embargo, que la molienda mecánica es una técnica versátil para producir micropolvos metálicos nanocristalinos, en oposición a grandes nanopartículas de área superficial. Uno de los primeros estudios en metales nanocristalinos fue realizado por investigadores de Exxon Mobil [56], donde el aluminio y sus aleaciones constituyen en un molino de bolas con una atmósfera de nitrógeno líquido. Además de refinar el tamaño de grano, el proceso de molienda introdujo una dispersión ultrafina, que mejoró la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. En la molienda de bolas de alta energía, la creación y auto-organización de las dislocaciones en los límites de grano de alto ángulo dentro de las partículas de polvo durante el proceso de molienda, conduce a una reducción en el tamaño de grano y por consiguiente en el tamaño de partícula.

Existen trabajos donde se ha empleado la molienda mecánica de nanotubos de carbono con el objeto de que sean cortos y abiertos, para ser aplicados en la adsorción de hidrógeno por ejemplo Y.B. Li et al. [57], en 1999 transformo nanotubos de carbono a nanopartículas de tipo onions (figura 1.22) empleando 60 min. de molienda, en 2002 Y.A. Kim et al. [58] molió nanotubos de carbono para transformarlos en nanobarrels y tubos de menor tamaño. En otro trabajo, Fu Liu et al. [59] en el 2003, redujo solo el tamaño de nanotubos, además, en 2004 N. Pierard et al. [60] además de reducir el tamaño de los nanotubos, incrementó el área superficial de estas nanoestructuras. En 2005 Akos Kukovecz et al. [61] determino de forma aproximada que la longitud de los nanotubos en función del tiempo de molienda, se comporta como un decaimiento exponencial de orden 2. En 2007 J.-H. Ahna et al. [62] empleó molienda mecánica de nanotubos de carbono en un medio seco y húmedo (etanol), obteniendo mejores resultados en la muestra molida con etanol. En ese mismo año Yu Feng Sun et al. [63] también realizo moliendas en seco, para reducir el tamaño de los nanotubos. Recientemente otros investigadores obtuvieron resultados semejantes [64-66]. Sin embargo, G. Rosas ha empleado la molienda

mecánica o mecano-síntesis para producir nanorodillos de nitruro de boro [67] por un proceso mecano-térmico y nanotubos de carbono [68] empleando etanol como fuente de carbono en el sistema FeAl.

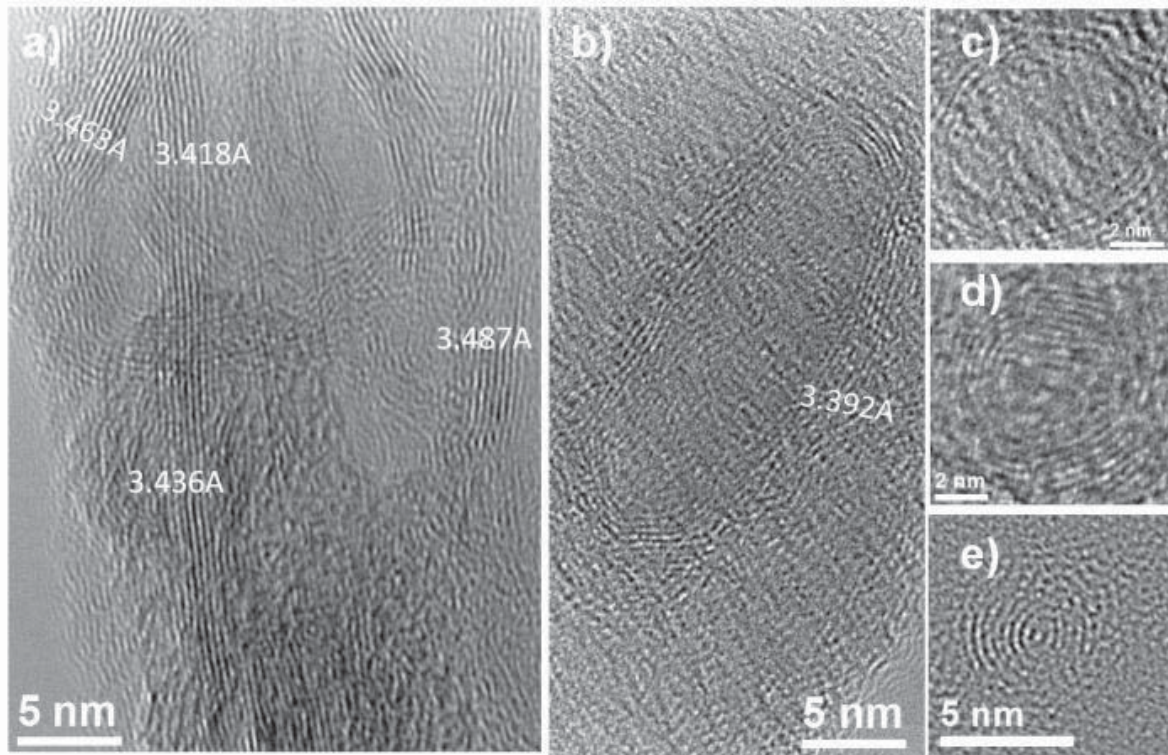


Figura 1.22.- Imágenes de HREM, corresponden a: a) Grafeno deformado, b) Nanocapsulas, c) Onion hueco, d) Onion semihueco, e) Onion [69].

Almacenamiento de hidrógeno.

En las aplicaciones de almacenamiento de energía, los materiales con capacidad de almacenamiento de hidrógeno son muy atractivos. Los nanotubos de carbón se han estudiado durante muchos años para el almacenamiento de líquidos y el gas o las aplicaciones de filtración del gas, debido a su geometría cilíndrica y sus dimensiones nanométricas [70, 71]. Durante la fisisorción de hidrógeno en nanotubos de carbono, el hidrógeno no forman enlaces químicos con el nanotubo, pero se adhiere a la superficie de los nanotubos a través de las fuerzas de van der Waals [70]. Tanto la academia y la industria están investigando la utilización de los nanotubos de carbono

para el almacenamiento de hidrógeno. Nanotubos de carbono de pared simple son especialmente atractivos, ya que demuestran una alta y reversible de adsorción de hidrógeno [72]. Dillon y compañeros de trabajo reportaron una capacidad de almacenamiento de molecular de hidrógeno en nanotubos de carbono de pared simple tan alto como el 10% de la masa de la muestra total [70, 73]. Además, Chambers et al. [72], reportaron una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 11.26% en masa de nanotubos de carbono y 4.52% en masa de grafito [70]. Sin embargo, muchos de los resultados en la literatura de hoy todavía no han sido confirmados, y se cree que podría no ser reproducible. En consecuencia, no está claro si los nanotubos de carbono tendrán un impacto significativo en las aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno, pero esta zona aún se están estudiando intensamente [74].

1.2 Intermetálicos del sistema Al-Ni.

Los aluminuros de níquel, Al-Ni, son compuestos intermetálicos que se forma como resultado de la ordenación de átomos níquel y aluminio en la celda unitaria FCC. Como un intermetálico prometedor, se puede usar tanto en baja y alta temperatura debido a su alto punto de fusión, baja densidad y conductividad térmica excelente. Estas características hacen del aluminuro de níquel un candidato prometedor como un material estructural para aplicaciones tanto a temperatura ambiente y alta. Aunque el interés de los aluminuros de níquel es principalmente debido a su potencial para aplicaciones a altas temperaturas, sino que también posee ciertas propiedades que lo hacen un buen candidato para aplicaciones de baja temperatura.

La resistencia a la corrosión del Al-Ni, se debe a la capacidad de formar una densa capa protectora, adherente, de óxido de aluminio, Al_2O_3 . Sin embargo, el Al-Ni es demasiado frágil a la temperatura ambiente y tiene pobres propiedades de fluencia con respecto a las aleaciones convencionales [75-78].

Los principales esfuerzos se han centrado en la mejora de sus propiedades mecánicas a través del refinamiento de grano, micro y macro de aleación, así como el endurecimiento de la fase dúctil [79-81]. Adiciones ternarias a Al-Ni han sido investigados por varios investigadores [82-84], y se ha informado, por ejemplo, que las adiciones de Fe sustituyen igualmente tanto para Ni y Al. Durante la solidificación de las aleaciones de Al-Ni con adiciones ternarias de Fe, Co, Cr o Cu, elementos ternarios fueron distribuidos dentro de la fase γ , en particular, las adiciones de Fe inducen la formación de fase γ [85], y pequeñas cantidades de Fe desestabiliza la fase β e induce la transformación martensita β .

La resistencia a la corrosión del intermetálico Al-Ni a baja temperatura es motivo de preocupación para las aplicaciones a alta temperatura ya que estos materiales no siempre va a estar operando a altas temperaturas, sino también a temperaturas bajas, y al daño por corrosión durante la fabricación o el mantenimiento podría llevar a fallas catastróficas durante el servicio [86-90].

La figura 1.23 muestra el diagrama de fases binario Al-Ni que considera algunos resultados nuevos. Ni_3Al funde incongruentemente a aproximadamente 1383°C para formar líquido y sólido de Al-Ni, desordenado, Al-Ni FCC peritectico [91, 92], que está en contraste con el diagrama de fases ampliamente aceptado por Massalski et al. [93]. Además, hay un equilibrio eutéctico a 1380°C con la fase B2 Al-Ni y líquido de Al-Ni. Ni_3Al es estable, es decir, ordenado, hasta el punto de fusión de acuerdo con la mayoría de los investigadores [89], que pueden, sin embargo, sólo ser verdad cerca de la composición estequiométrica, ya que hay indicaciones de que la temperatura crítica del orden puede ser ligeramente inferior que la temperatura de fusión para el Ni_3Al con un exceso alto de Ni [94-96].

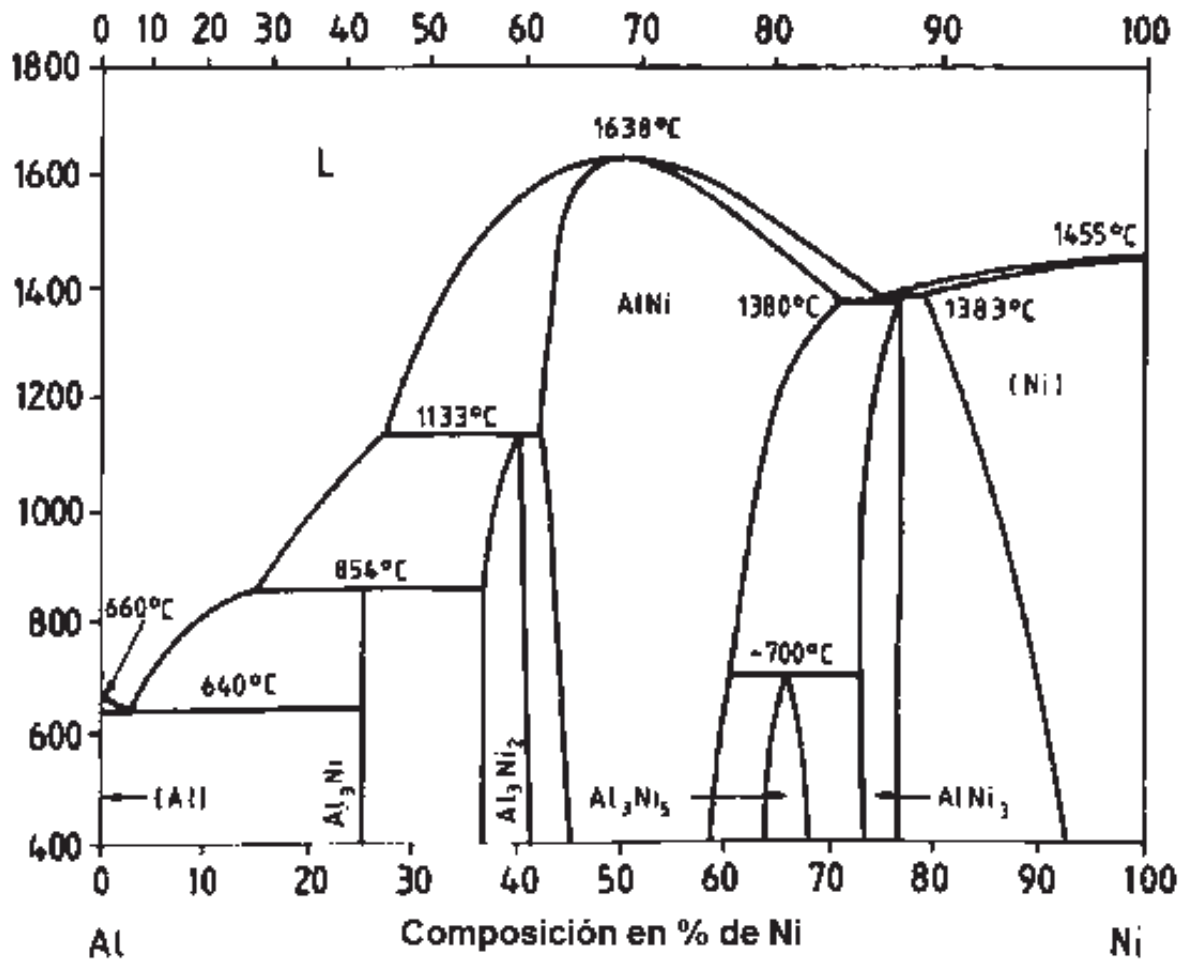


Figura 1.23.- Diagrama de fases binario del sistema Al-Ni.

El Laboratorio Nacional Oak Ridge (ORNL), ha identificado su estructura altamente ordenada, la cual proporciona el aumento de resistencia a la fluencia y el rendimiento con un límite elástico de pico aproximadamente un 30 a un 40% más a 800-900°C que a temperatura ambiente. Dado que las aleaciones de aluminio de níquel contienen hasta el 12% de exceso de aluminio en peso, forman una capa protectora de óxido de aluminio (Al₂O₃) que sirve de revestimiento, la cual retarda la oxidación.

A pesar de las propiedades útiles e inherentes a la estructura Ni₃Al, la textura quebradiza del material limita su utilidad en ambientes industriales. Los materiales industriales necesitan ser capaces de absorber y responder a los cambios bruscos de presión y los impactos mecánicos sin fallos catastróficos típicos de materiales cerámicos o quebradizos. Además, los beneficios de los intermetálicos estructurales

pueden perderse cuando se utilizan las técnicas tradicionales de fabricación de metal, en particular la formación y la soldadura. La difusividad térmica de Ni_3Al ha sido estudiada por Archambault y Hazotte, en 1993 [97-98].

Por otra parte, el compuesto intermetálico Al_3Ni debido a su alta resistencia, dureza, alto punto de fusión, resistencia a la oxidación e inusuales propiedades electrónicas y magnéticas, compuestos intermetálicos que consisten de un metal de transición y el aluminio son el objeto de importantes desarrollos industriales. Esto ha puesto en marcha una gran cantidad de experimental, así como la investigación teórica sobre la estructura electrónica de estos compuestos, sus propiedades cohesivas, transiciones de fase, etc. [99-109]. En [100] la estructura de bandas de Me-Al compuestos (ME = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) se ha calculado utilizando el método lineal Korringa-Kohn-Rostoker (LKRR). Todos estos compuestos tienen una estructura cristalina relativamente simple (una red cúbica con dos o cuatro átomos por celda unitaria). Los cristales Me- Al_3 (Me = Sc, Ti, Zr), que tienen un retículo más complicado (estructura DO_{22} , ocho átomos por celda unitaria), de igual manera se han estudiado en [101-102].

El compuesto Al_3Ni presenta una estructura ortorrómbica con 16 átomos por celda unitaria. Hasta el momento no ha habido ningún intento de calcular la estructura electrónica de Al_3Ni basado en su red cristalina real. Las aleaciones de Al-Ni son de interés actual. Varios cálculos de estructura de bandas se han realizado en este sistema [105-109], que, sin embargo, se limita a los compuestos intermetálicos ordenados Ni_3Al y AlNi con las estructuras cúbicas del tipo Cu_3Au y CsCl , respectivamente. En el caso del Al_3Ni un modelo de estructura cristalina simplificado ha sido empleado para estudiar las tendencias en la estructura electrónica y en las propiedades cohesivas de compuestos ordenados Al-Ni como una función de la estequiometría [105]. Allí, el método de onda esférica aumentada (ASW) ha sido utilizado.

Los resultados de los estudios experimentales (espectroscopía ultravioleta de fotoelectrones (UPS)) y teóricos (LMTO) de la estructura electrónica del Mg-Me y compuestos Al-Me (Me = Ni, Cu, Zn) se han reportado [100]. De igual manera, el compuesto Al₃Ni se trató como un cristal cúbico con una estructura tipo Cu₃Au [105,108].

El compuesto Al₃Ni tiene la estructura D₀₂₀ ortorrómbica (grupo espacial Pnma), con 16 átomos por celda unitaria [111] (figura 1.24): cuatro átomos de Ni y 12 átomos de Al. Debido a los alrededores atómicos diferentes, hay dos posiciones no equivalentes de átomos de Al, que se denominan como Al-1 (cuatro átomos) y Al-2 (ocho átomos). Los parámetros de red son a = 0.66115 nm., b = 0.73364 nm. y c = 0.48118 nm. Las posiciones de los átomos en la celda unitaria se presentan en la tabla 1.2.

Tipo de Átomo	x	y	z
Ni	0.0	0.0	0.0
	0.262	0.5	0.890
	0.5	0.0	0.0.390
	0.762	0.5	0.5
Al-1	0.120	0.5	0.360
	0.142	0.0	0.530
	0.620	0.5	0.030
	0.642	0.0	0.860
Al-2	0.305	0.197	0.089
	0.305	0.803	0.089
	0.457	0.303	0.589
	0.457	0.697	0.589
	0.805	0.197	0.301
	0.805	0.803	0.301
	0.957	0.303	0.801
	0.957	0.967	0.801

Tabla 1.2.- Posiciones atómicas (expresada en unidades de las constantes de red a, b, y c) en la celda unitaria Al₃Ni.

Cada átomo de Ni está rodeado de nueve átomos de Al: tres átomos del tipo Al-1 a una distancia de 0.245-0.272 nm. y seis átomos de tipo Al-2 a una distancia de 0.244-0.259 nm., mientras que la distancia Ni-Ni es relativamente grande e igual a 0.380 nm. Cada uno de ambos átomos de Al-1 y Al-2 tiene sólo tres átomos de níquel como vecinos más próximos.

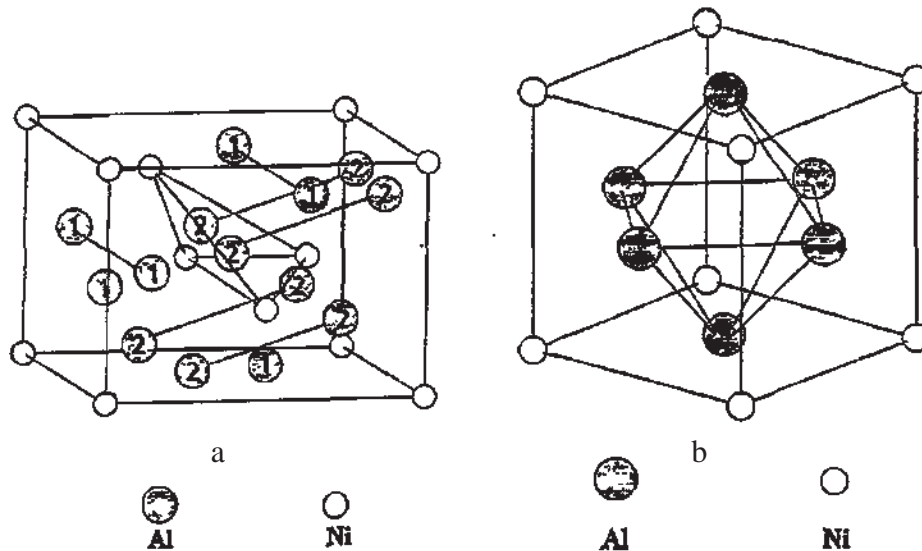


Figura 1.24.- a) Celda unitaria del compuesto Al_3Ni , los átomos no equivalentes de Al se denotan por los símbolos 1 y 2, b) estructura de la celda unitaria del tipo Cu_3Au .

1.3 Efecto de la fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos.

Existen muchas evidencias experimentales que señalan a la fragilización por hidrógeno como responsable del proceso de corrosión, fatiga, en las aleaciones de aluminio, sobre todo en ambientes gaseosos, si bien el mecanismo de disolución anódica puede jugar un papel importante en el proceso en ambientes acuosos. Sin embargo, no existe un conocimiento fundado del mecanismo concreto por el cuál el hidrógeno entra en la estructura del material y lo fragiliza. El transporte del hidrógeno a través de la aleación hacia los lugares en los que se produce la fragilización se puede llevar a cabo por difusión clásica a lo largo de la red, por difusión a través de tuberías ("pipe diffusion") tales como fronteras de grano y dislocaciones y por transporte en dislocaciones móviles [112]. Una vez que el hidrógeno ha sido

transportado a los lugares críticos de la estructura se produce la fragilización del material por diversos mecanismos [113]. Teniendo en cuenta las evidencias teóricas y experimentales disponibles, de los muchos que han sido propuestos sólo tres son considerados posibles por Birnbaum [114]:

- a. La fragilización debida a los cambios de fase inducidos por la presencia del hidrógeno
- b. El aumento de la plasticidad local en el fondo de la fisura favorecido por el hidrógeno
- c. El mecanismo de descohesión.

1.3.1 Cambios de fase inducidos por el hidrógeno.

Según este primer mecanismo el papel del hidrógeno consiste en la formación de hidruros frágiles en lugares de la estructura en los que existe una alta concentración de tensiones, como por ejemplo en la punta de una fisura. Los sistemas en los que este mecanismo es factible, forman hidruros estables en ausencia de tensión y la presencia de la tensión mecánica y una fugacidad alta de hidrógeno (en el extremo de la grieta) hacen más estables dichos hidruros.

Se supone que por efecto de la tensión mecánica se reduce el potencial químico para la formación de hidruros en los lugares en que existe una concentración de tensiones. El hidrógeno, bien proveniente del medio externo o bien disuelto en la estructura, se difunde hacia la zona del extremo de la grieta. En este lugar se produce la precipitación de hidruros metálicos frágiles que provocan tensiones de compresión por el incremento de volumen asociado con el proceso de formación. Por efecto de la tensión aplicada la fisura se propaga a través del hidruro por clivaje y crece hasta romperlo completamente. En ese momento la fisura se detiene hasta que precipitan más hidruros y vuelve a comenzar el proceso, lo que produce un crecimiento discontinuo de la grieta [114].

Entre los metales que tienen una gran tendencia a formar hidruros en presencia de hidrógeno podemos citar al Nb, V, Ta, Zr y Ti y sus aleaciones. Sin embargo, el aluminio tiene muy poca tendencia a formar tales compuestos. El hidruro de aluminio AlH_3 fue investigado como combustible para cohetes, pues se puede fabricar a bajo costo. Aunque es teóricamente inestable, se puede mantener indefinidamente a temperatura ambiente. Sin embargo el compuesto no se puede obtener directamente a través de los elementos Al e H, ni siquiera empleando presiones de hidrógeno de 28 MPa a 196°C [115]. Por esta razón no parece que este sea un mecanismo probable para explicar la fragilización en aleaciones de aluminio. El Mg, por ejemplo, puede formar hidruros en presencia de hidrógeno, y el intermetálico Mg_2Cu también puede reaccionar con el hidrógeno [115].

1.3.2 Aumento de la plasticidad local favorecido por el hidrógeno.

Según este mecanismo, el efecto del hidrógeno, acumulado en el extremo de la grieta, es el de reducir la resistencia al flujo plástico del material. La rotura se produce entonces como resultado de la deformación plástica localizada en la punta de la fisura.

Entre los defensores de esta descripción del proceso podemos citar a Lynch y a Birnbaum. Ambos coinciden en que la presencia de hidrógeno en el fondo de la fisura disminuye la resistencia al flujo plástico del material, aunque difieren en el mecanismo concreto. Lynch cree que se trata de un fenómeno de adsorción superficial restringido a unas pocas distancias atómicas [116], mientras que Birnbaum considera que el efecto no ocurre sólo en la superficie, sino también en el volumen del material [114].

A partir de las evidencias experimentales observadas en el fenómeno de fragilización por metales líquidos en una aleación Al 6%Zn 3%Mg, Lynch concluye que la quimisorción de las especies agresivas en el fondo de la fisura facilita la nucleación y emisión de dislocaciones en planos de deslizamiento que intersectan la región del

extremo de la grieta [117]. De este modo, el crecimiento de la grieta se produce por deslizamiento y no por descohesión de enlaces atómicos en la punta de la fisura. En metales F.C.C. el deslizamiento tiene lugar en planos del tipo $\{111\}$ y direcciones del tipo $\langle 110 \rangle$. Hay dos orientaciones cristalográficas que satisfacen esas condiciones [118]:

- a. plano de rotura (001) y dirección de la grieta $[\bar{1}10]$.
- b. plano de rotura (011) y dirección de la grieta $[0\bar{1}1]$.

Según los resultados de Lynch en la aleación citada, en presencia de los metales líquidos la superficie de fractura macroscópica corresponde a un plano del tipo (100) y la dirección de la grieta es del tipo $\langle 110 \rangle$, con un deslizamiento importante en planos (111), mientras que en ambientes inertes no aparecen facetas cristalográficas en la superficie de fractura [116].

El mecanismo que postula Lynch para explicar el fenómeno supone, como ya se ha dicho, que la quimisorción de los átomos de metal líquido facilita la nucleación y emisión de dislocaciones en el extremo de la grieta. Los átomos que se encuentran en las superficies del metal tienen menos vecinos que los átomos en el interior del cristal. Por esta razón, el espaciado de la red en las primeras capas atómicas difiere del que existe en el interior. Esto hace que se produzca una distorsión superficial de la red que dificulta la nucleación y emisión de dislocaciones desde la superficie del extremo de la grieta hacia el interior del material. La quimisorción de las especies agresivas en esa superficie provoca un incremento en el número de vecinos alrededor de los átomos superficiales y reduce de este modo la distorsión superficial de la red, facilitando la nucleación y emisión de dislocaciones desde la punta de la fisura y evitando el enromamiento de la grieta. Se trata de un efecto de muy corto alcance, pues la alta concentración de electrones de conducción existente en los metales apantalla cualquier influencia de las especies adsorbidas en la red más allá de unas pocas distancias atómicas de la superficie [117]. En ambientes inertes, sin embargo, la nucleación y emisión de dislocaciones en la punta de la fisura es más

difícil que el deslizamiento generalizado en la matriz, lo que provoca el enroscamiento de la grieta con la consiguiente disminución en la velocidad de propagación.

Según Lynch este mecanismo propuesto para la fragilización por metales líquidos puede aplicarse también en corrosión bajo tensión y en corrosión fatiga en aleaciones de aluminio, teniendo en cuenta que en este caso la especie que se adsorbe en la superficie será el hidrógeno. Sin embargo, se trata de un proceso más problemático, puesto que el hidrógeno, debido a su pequeño tamaño, es capaz de difundirse apreciablemente dentro de la estructura, complicando el fenómeno [117].

Por su parte Birnbaum propone un modelo de fragilización aplicable a sistemas que no forman hidruros y que es válido para el hidrógeno proveniente de medios gaseosos o en solución sólida en el material. Según este autor, la elevada tensión local que existe en la punta de la fisura hace que se reduzca el potencial químico del hidrógeno disuelto, que se difunde desde otros lugares de la matriz provocando un aumento local de la concentración en esa zona. En cuanto al hidrógeno proveniente de un medio ambiente externo, la punta de la fisura es el lugar más probable de entrada, dado que es donde primero se produce la deformación plástica y por tanto existen menos barreras superficiales a la entrada. El resultado de ambos procesos es que la aplicación de una tensión externa provoca una distribución no uniforme de hidrógeno en el material, con una concentración máxima en las singularidades elásticas, tales como la punta de una fisura o un precipitado. En las regiones donde la concentración de hidrógeno es más alta se reduce la tensión necesaria para que se produzca el flujo plástico del material, con lo que se produce deslizamiento para tensiones bastante menores que las necesarias en otras partes de la estructura y el deslizamiento se localiza fuertemente en las proximidades de la punta de la fisura. La localización continuada del deslizamiento hace que se produzca la rotura por procesos dúctiles, aunque se desconoce el mecanismo exacto por el que esto ocurre [114].

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión sobre muestras deformadas “in situ” están de acuerdo con la explicación propuesta por Birnbaum. La deformación de las muestras en vacío da lugar a la rotura por deformación plástica delante de la punta de la fisura con una zona plastificada amplia. Al introducir hidrógeno gaseoso con la muestra sometida a tensión mecánica las fuentes de dislocaciones se activan y las dislocaciones comienzan a moverse. El efecto del hidrógeno es por tanto reducir la tensión necesaria para que se produzca el movimiento de las dislocaciones. Este efecto es bastante general: se produce para todo tipo de dislocaciones (arista, helicoidal y mixta) y en una gran variedad de sistemas cristalográficos (FCC, BCC, HCP) tanto en metales puros como en aleaciones.

La generalidad del fenómeno sugiere que la explicación ha de basarse en interacciones comunes a diversos sistemas. Según el autor, las interacciones elásticas entre las dislocaciones y las atmósferas de hidrógeno que llevan consigo son las responsables del fenómeno. Las atmósferas de hidrógeno ejercerían un apantallamiento elástico de las dislocaciones con respecto a otras dislocaciones o precipitados del material con sus respectivas nubes de hidrógeno, que les proporcionaría una mayor facilidad de movimiento a través de la estructura. Según algunos cálculos teóricos el efecto de una nube de hidrógeno es reducir las interacciones elásticas de la dislocación a corto alcance, aunque no tiene ningún efecto a largo alcance [114].

1.3.3 Efecto del hidrógeno en la energía cohesiva.

El tercero y más antiguo de los mecanismos asocia la fragilización por hidrógeno con la reducción en la resistencia de los enlaces atómicos resultante de la concentración local de hidrógeno en puntos críticos del material. La idea general de la descohesión, considerada originalmente por Troiano y formulada después por Oriani es inherente a los modelos de rotura dúctil y, según Hirth, se trata de un modelo cualitativamente válido [113].

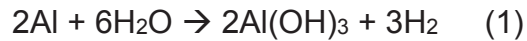
Según Oriani el incremento en la concentración local de hidrógeno por efecto de la tensión aplicada hace que decrezca linealmente la fuerza cohesiva máxima de la red, lo que produce una rotura por clivaje (en los sistemas en que la rotura es transgranular) para valores de la tensión inferiores a los que pueden soportar los enlaces atómicos en ausencia de hidrógeno. Debido a que las fronteras de grano son susceptibles de tener una energía cohesiva menor que la correspondiente a la red y de haber absorbido hidrógeno con antelación a la aplicación de la carga, serán por lo general los lugares preferentes para la descohesión por hidrógeno [119].

Birnbaum realiza algunas objeciones a este modelo, puesto que los estudios de fractografía realizados en roturas de tipo transgranular no han mostrado por lo general una superficie clara de clivaje, sino algo que los defensores del mecanismo llaman “cuasiclivaje”, en el que se observan evidencias claras de deformación plástica local. En cuanto a las roturas de tipo intergranular, según este mismo autor, la rotura ocurre la mayoría de las veces a lo largo de planos de deslizamiento en las proximidades de las fronteras de grano y a menudo cruzando la frontera para continuar en planos de deslizamiento de los granos adyacentes. Además, a diferencia de los dos mecanismos postulados anteriormente, no existe una evidencia experimental clara de este mecanismo, cuyo más firme soporte se halla en cálculos de tipo teórico [114].

1.4 Generación de hidrógeno en aleaciones de aluminio por descomposición del agua.

El concepto de reacción de aluminio con agua para producir hidrógeno no es nuevo, sin embargo, ha habido una serie de recientes afirmaciones de que tales reacciones del agua con aluminio pueden ser utilizados para los dispositivos de energía de pila de combustible para aplicaciones portátiles, como generadores de emergencia y los ordenadores portátiles e incluso podría ser considerado para su posible uso como fuente de hidrógeno para celdas de combustible en vehículos propulsados.

A temperatura ambiente, la reacción entre el aluminio y el agua para formar hidróxido de aluminio e hidrógeno es la siguiente:



La capacidad gravimétrica de hidrógeno en esta reacción es de 3.7 %wt, y la capacidad volumétrica del hidrógeno es de 46 gH₂/l.

Aunque esta reacción es termodinámicamente favorable, no procede debido a la presencia de una capa coherente y adherente de óxido de aluminio que se forma sobre la superficie de las partículas de aluminio que evita que el agua entre en contacto directo con el metal de aluminio. La clave para inducir y mantener la reacción del aluminio con el agua a temperatura ambiente es la eliminación continua y/o alteración de esta capa de óxido de aluminio coherente y adherente.

Una serie de promovedores han sido investigados para la reacción de aluminio-agua. Estos incluyen la adición de promotores hidróxidos tales como NaOH, óxidos tales como Al₂O₃ y sales como NaCl. Estas adiciones actúan para interrumpir la capa de óxido de aluminio en el metal de aluminio. Además, la reacción del agua con las aleaciones de aluminio fundido como el aluminio-litio y aluminio galio, se ha estudiado. En este caso, la naturaleza de la aleación fundida impide el desarrollo de una capa de óxido de aluminio coherente y adherente. Sin embargo, ninguno de estos enfoques ha demostrado ser comercialmente viable hasta la fecha.

El concepto de producción de hidrógeno mediante la reacción de ciertos metales con agua ha intrigado a los investigadores durante muchos años. Un reporte de Smith en 1972 [120] describe un método que utiliza una superficie de aluminio amalgamado que se basa en el trabajo incluso antes por otros citados en el artículo. En una patente (EE.UU. 1976), Gutbier y Hohne indicó que el hidrógeno podría ser producido mediante la reacción de mezclas de aluminio-magnesio con agua de mar

[121]. Más recientemente, se ha renovado la actividad, que refleja en un número de publicaciones y patentes dirigidas a la producción de hidrógeno a través de reacciones entre los metales a base de aluminio y el agua. Todos los enfoques basados en aluminio proponer métodos para eludir la capa protectora de óxido de aluminio, permitiendo así que la reacción con agua para proceder.

Las siguientes son posibles reacciones de aluminio con agua:



La primera reacción forma bayerita, hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e hidrógeno, la segunda reacción forma bohemita, hidróxido de aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})$) e hidrógeno y la tercera reacción forma óxido de aluminio e hidrógeno. Todas estas reacciones son termodinámicamente favorables desde la temperatura ambiente hasta más allá del punto de fusión del aluminio (660°C). Todas son también altamente exotérmicas. Desde la temperatura ambiente hasta 280°C , $\text{Al}(\text{OH})_3$ es el producto más estable, mientras que de 280 a 480°C , $\text{AlO}(\text{OH})$ es más estable. Por encima de 480°C , Al_2O_3 es el producto más estable [92]. Ver el Apéndice I para una revisión más exhaustiva de la termodinámica de las reacciones de agua de aluminio.

La termodinámica de la reacción que se muestran en la tabla 3 indica que el aluminio espontáneamente debe reaccionar con el agua. Sin embargo, en la práctica una pieza de aluminio que ha caído al agua, no reaccionará bajo condiciones de temperatura ambiente, o incluso con agua hirviendo. Esto es porque el aluminio tiene una delgada capa coherente, adhiriéndose de óxido de aluminio, Al_2O_3 , en su superficie y esta capa de alúmina impide la reacción. Así que la clave para inducir y mantener la reacción del aluminio con agua a temperatura ambiente es la eliminación continua y/o alteración de la capa de alúmina hidratada.

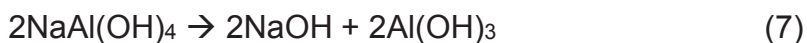
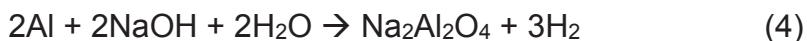
$2/3\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2/3\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_{2(\text{g})}$			
T °C	ΔH kJ/mol H ₂	ΔS J/K	ΔG kJ/mol H ₂
0	-277	26.2	-284
100	-284	3.29	-285
200	-291	-12.1	-285

Tabla 1.3.- La termodinámica de la reacción de aluminio-agua. [Los parámetros termodinámicos como una función de la temperatura se calcularon utilizando software termodinámico HSC, Versión 5.11.]

1.4.1 Hidróxidos.

Un número de patentes estadounidenses describen el uso de hidróxidos, principalmente hidróxido de sodio (NaOH), para promover reacciones de agua con el aluminio [123-127]. Hay dos referencias técnicas pertinentes sobre este tema. El primero es por Belitskus [128]. Aquí, los experimentos describen que las muestras de aluminio, incluyendo un bloque cilíndrico, polvos sin compactar y gránulos de varias densidades, se hicieron reaccionar con soluciones acuosas de hidróxido de sodio a diferentes concentraciones para producir gas hidrógeno a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. La formación de aluminato de sodio se observó, así como la regeneración de hidróxido de sodio a través de la precipitación de hidróxido de aluminio. Stockburger et.al. [129] describen que la generación de hidrógeno, se efectuó cuando el aluminio se hizo reaccionar con una solución acuosa de hidróxido de sodio 5.75 M.

Las reacciones que ocurren entre el aluminio, el hidróxido de sodio y el agua se muestran a continuación:



Uno de los problemas con el uso de soluciones acuosas de NaOH es la naturaleza corrosiva del líquido, que puede conducir a la corrosión de los equipos del sistema. Un ejemplo de un reactor de producción de hidrógeno basado en el enfoque de NaOH como promotor se muestra en la figura 1.25.

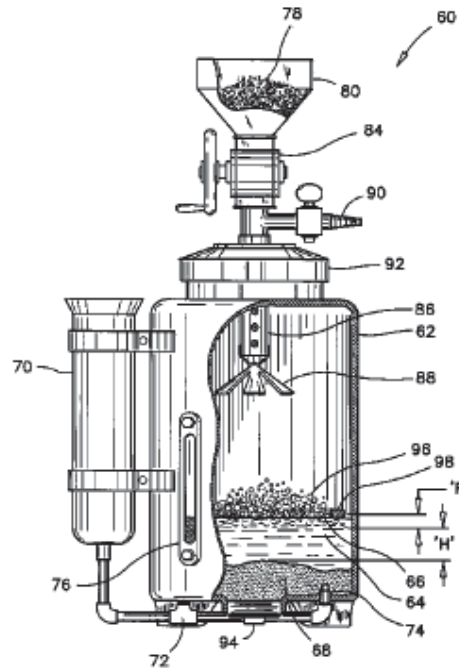


Figura 1.25.- Reactor para producción de hidrógeno con NaOH como promotor [127].

Aquí, el polvo de aluminio se introduce en la cámara de reacción, donde reacciona con la solución de hidróxido de sodio a temperatura ambiente, con la producción de gas de hidrógeno y la formación de subproductos de reacción en la parte inferior del reactor. No está claro si este sistema se ha desarrollado comercialmente o utilizada hasta la fecha.

1.4.2 Óxidos.

Se ha demostrado que las mezclas de polvos de aluminio y óxido de aluminio (Al_2O_3) son reactivos con el agua en el intervalo de pH de 4-9 [130-132] y a temperaturas de 10-90 °C. Estas mezclas de polvos de Al- Al_2O_3 deben ser fuertemente molidas con el fin de producir reacciones de hidrógeno. El hidrógeno se

puede generarse a temperatura ambiente usando agua esencialmente neutra, aunque la tasa de desprendimiento de hidrógeno aumenta al aumentar la temperatura. Un ejemplo de este efecto se muestra en la figura 1.26.

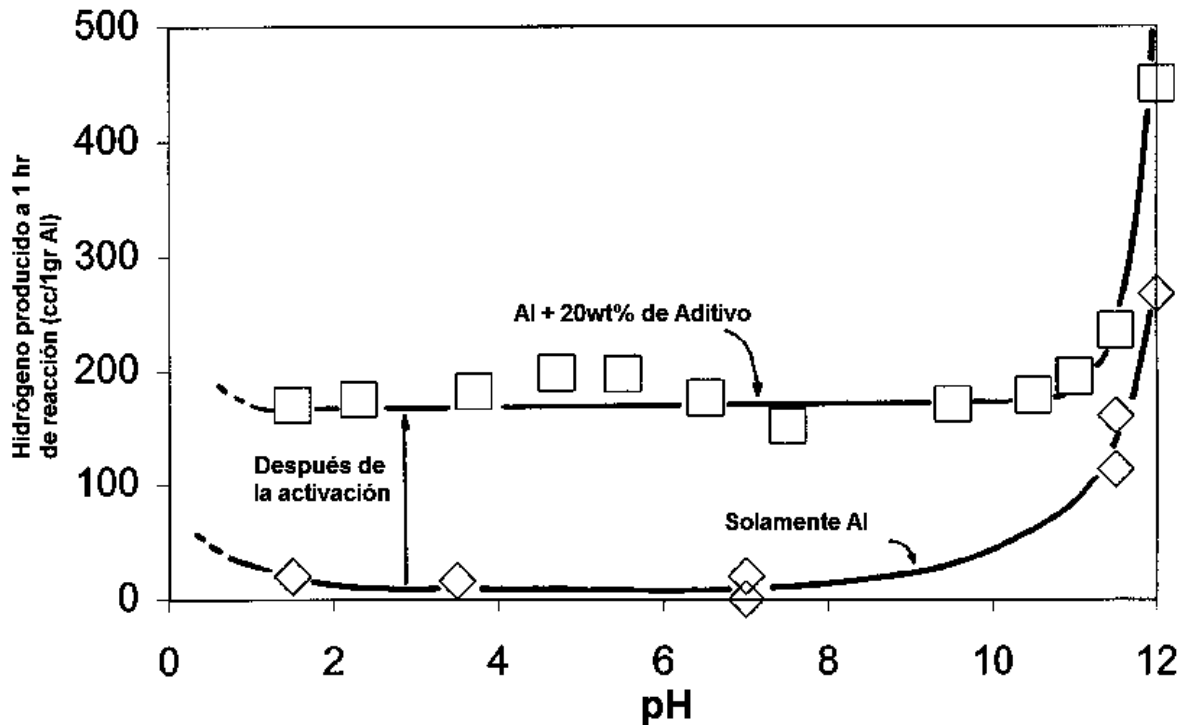


Figura 1.26.- Producción de hidrógeno frente a un pH de las mezclas de aluminio de aluminio en polvo de óxido [131].

El óxido de aluminio puede ser en forma de bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), o alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Polvo de alúmina alfa, entrega el mayor desprendimiento de hidrógeno.

Se ha especulado que la molienda de aluminio y polvos de óxido de aluminio juntos ayuda a romper mecánicamente las capas de óxido presentes en el polvo de aluminio, y que esta es la razón de la mejora en la generación de hidrógeno en agua con pH neutro [130-132]. Sin embargo, estudios recientes han sugerido que el efecto potenciador del óxido de aluminio sobre la reactividad del aluminio con el agua también puede ser de naturaleza mecanoquímica [133]. Polvos de aluminio que se hicieron reaccionar con polvos finos de bohemita a temperaturas elevadas produce

una capa de grano fino, gamma-alúmina mecánicamente débil en las superficies de los polvos de aluminio, esta alúmina gamma podría reaccionar con agua para producir bohemita que crece en el espesor hasta que la bohemita se hace reaccionar con el aluminio subyacente para producir burbujas de hidrógeno en la interfase de aluminio-bohemita. Bajo condiciones adecuadas, estas burbujas entonces producen la ruptura de la capa de Al_2O_3 , que conduce a la activación del aluminio para la reacción con agua.

1.4.3 Sales.

Agua y sales inorgánicas solubles pueden provocar picaduras localizadas y rotura de la capa de alúmina en partículas de aluminio [134, 135]. Tales efectos se han empleado para promover reacciones de aluminio con el agua para la producción de hidrógeno [136, 137]. Las sales NaCl y KCl resultaron ser las más eficaces. Los polvos de estas sales son molidos dentro de un molino de bolas junto con polvo de aluminio en una relación de peso de 1:1. La generación de hidrógeno resultante cuando los polvos de la molienda de bolas de la mezcla entre el aluminio y la sal se exponen al agua con una temperatura de $55^\circ C$, se muestra en la figura 1.27.

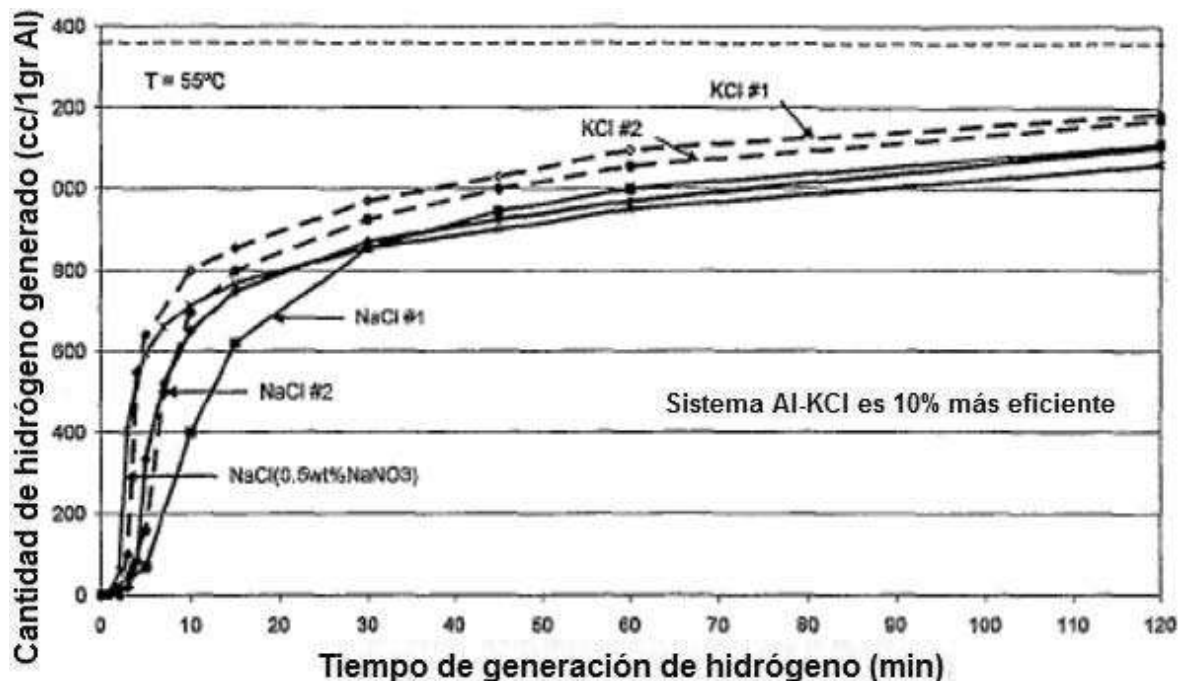


Figura 1.27.- La reacción de mezclas de sales y aluminio con agua [136].

La reacción de las mezclas de sales y aluminio con agua, se observó ser significativamente dependiente de la temperatura, como se muestra en la figura 1.28.

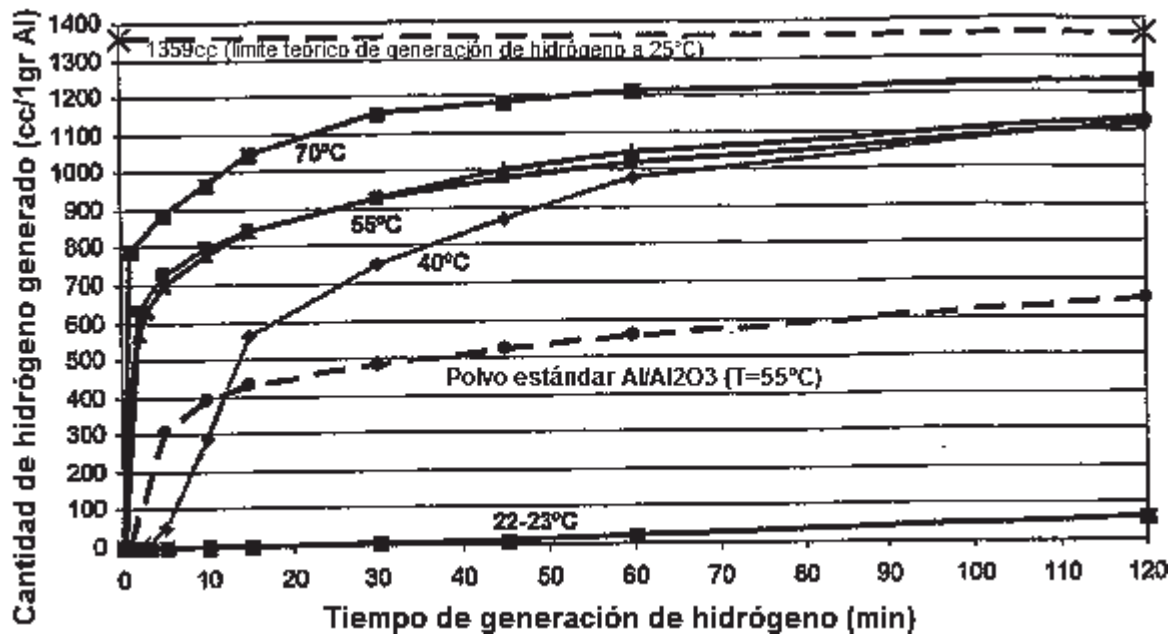


Figura 1.28.- Efecto de la temperatura sobre las reacciones de la mezcla de sal y aluminio con agua [136].

También se ha informado de que si la sal se lava fuera del polvo de aluminio a una temperatura inferior agua, el polvo de aluminio todavía reaccionan para producir hidrógeno [137]. En este caso, la sal se lavó fuera del polvo de aluminio con agua fría del grifo a 12°C. A continuación, el polvo de aluminio solo se sumergió en agua a 55°C. Esto puede sugerir que la molienda del polvo de aluminio con el polvo de sal produce alguna alteración de las capas de alúmina sobre las partículas de aluminio, activando así el aluminio para la reacción con agua.

1.4.4 Combinado de óxido y sal.

Una solicitud de patente internacional (2006) ha indicado que las adiciones de óxido y sal pueden ser combinadas para promover la reacción del aluminio con agua a 20°C [138]. El óxido preferido es el óxido de calcio en el intervalo de 0.5 a 4% en peso. La sal preferida es el cloruro de sodio en una relación en peso de 1:1 con el

aluminio. En la figura 1.29, se muestran los niveles de generación de hidrógeno como una función de la adición del óxido. La cinética de liberación de hidrógeno indicados son relativamente lentos, con una tasa máxima solamente alrededor de 0.001 gH₂/s bajo las condiciones de generación empleados.

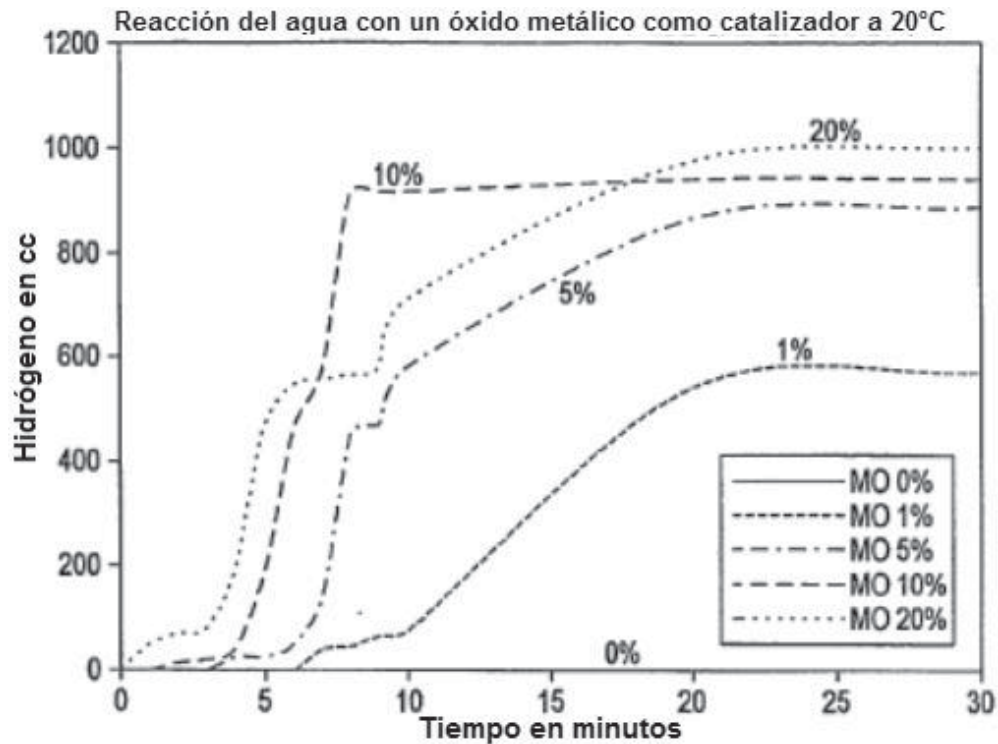


Figura 1.29.- Generación de hidrógeno para diferentes adiciones de óxido [138].

1.4.5 Aluminio pretratado.

Una solicitud de patente reciente ha indicado que los polvos de aluminio pueden ser activados por molienda de bolas en agua, seguida por un calentamiento rápido y el tratamiento de enfriamiento de choque térmico [139]. La mejora en la generación de hidrógeno a partir de la reacción de aluminio-agua se muestra en la figura 1.30. La velocidad de liberación de hidrógeno a partir del polvo de aluminio activado es baja, sólo del orden de 8×10^{-7} gH₂/s/g de Al.

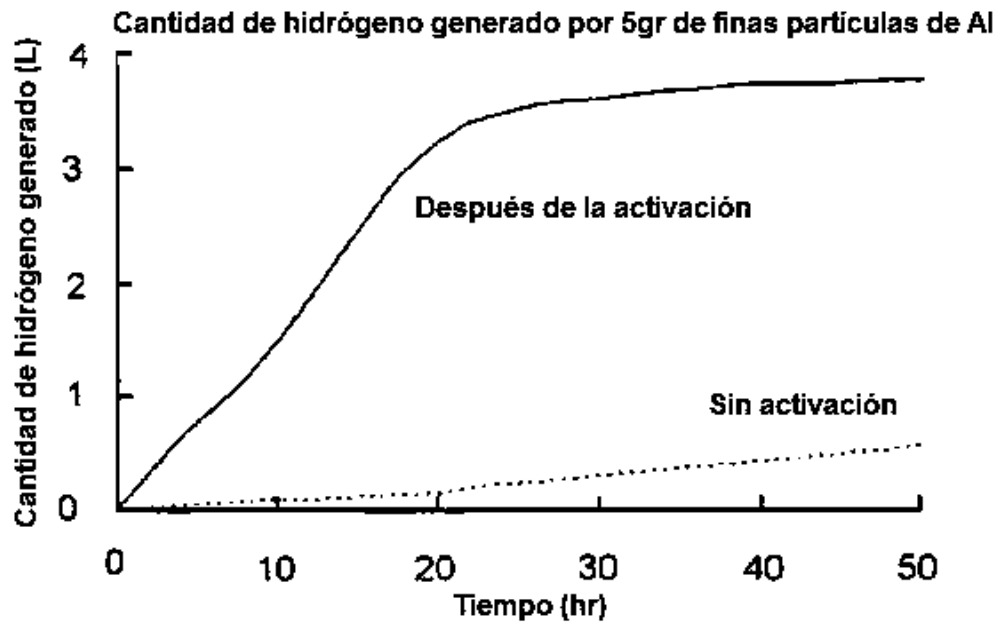


Figura 1.30.- Efecto de la activación en polvo en la generación de hidrógeno [139].

CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental realizada se muestra en el siguiente esquema (figura 2.1). Primeramente, se alea el Al y Ni mediante colada convencional y se realizara la caracterización del intermetálico obtenido mediante diferentes técnicas como: difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar la morfología de las fases existentes dentro de la aleación.

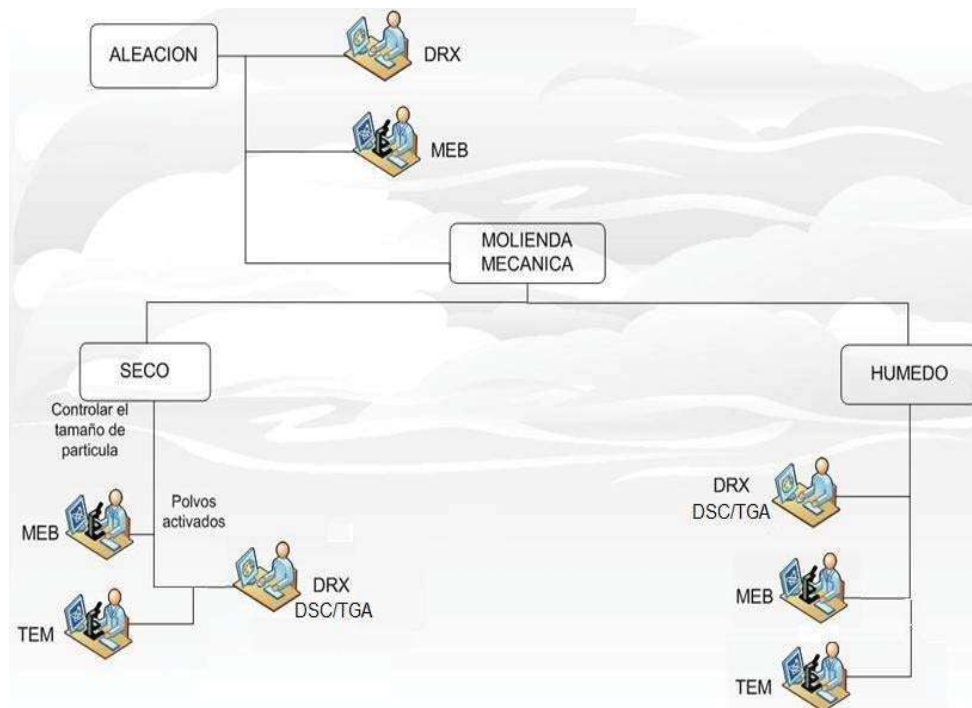


Figura 2.1.- Diagrama de la Metodología Experimental.

Posteriormente, la aleación fabricada se sometió a molienda mecánica de alta energía tanto en seco como en húmedo, empleando un molino tipo SPEX 8000M, contenedores de acero AISI-D2 endurecido y balines de ½" de acero de la nomenclatura AISI SAE. Las condiciones de molienda tanto en seco como en húmedo fueron: carga 3 g, tiempo 15, 30, 60 y 120 min., relación peso de bolas/peso muestra = 6. La humedad empleada en la molienda húmeda fue de 2 ml. de agua destilada por gramo de muestra. La caracterización estructural de los materiales se efectuó mediante difracción de rayos X (DRX, Siemens D5000), microscopía electrónica de barrido (MEB, JEOL 6400) y microscopía electrónica de transmisión

mediante las técnicas de alta resolución (HREM), campo claro y contraste Z (FEGMET, Philips Tecnai F20), así como análisis termogravimétricos (DSC/TGA, SDT Q600 TA Instruments).

2.1 Colada convencional.

De acuerdo al diagrama del sistema Al-Ni se elaboraron 2 muestras cuyas composiciones fueron Al₇₅Ni₂₅ y Al₇₆Ni₂₄ (%at). Es importante señalar que se alearon estos 2 materiales, Aluminio y Níquel, para la formación del intermetálico, debido a que en la literatura no existen reportes referentes a esta intermetálico. El cálculo de carga para dichas composiciones es el siguiente:

Al ₇₅ Ni ₂₅ %at				Al ₇₆ Ni ₂₄ %at			
Peso molecular: 3491.1155 g/mol				Peso molecular: 3459.3970 g/mol			
Elemento:	%wt	%at	Kg.	Elemento:	%wt	%at	Kg.
Al	57.9647	75	0.5796	Al	59.2761	76	0.5928
Ni	42.0353	25	0.4204	Ni	40.7239	24	0.4072

Tabla 2.1.- Cálculo de carga para Al₇₅Ni₂₅ y Al₇₆Ni₂₄ (%at).

El aluminio se obtuvo de una barra de alta pureza (99.2 %wt) y el níquel de balines de pureza del 99.5%wt. Estas aleaciones fueron preparadas mediante colada convencional en un horno de inducción marca Inductotherm, en donde el calor producido por el horno eléctrico se genera mediante un sistema electromagnético aumentando la temperatura del crisol y por lo tanto produciendo la fundición del material, utilizando crisoles comerciales de carburo de silicio (SiC) con una capacidad de 1 kg, donde se colocaron los materiales (anteriormente calculados); en primer lugar, se colocó el Ni en forma de balín y se calentó el crisol hasta alcanzar la temperatura de fusión del Ni (1455°C), esto debido a que la temperatura de fusión del Ni es mayor que la del Al. Una vez que el Ni alcanzó su punto de fusión y paso del estado sólido al estado líquido, se le adiciono el aluminio al crisol para fundirlo y

así producir el intermetálico Al_3Ni . Enseguida se llevó a cabo la colada del material, en moldes metálicos de tipo cuña, en donde se dio la solidificación del material fundido para finalmente ser desmoldado y obtener un lingote del material (Al_3Ni) (figura 2.2).



Figura 2.2.- Imágenes del proceso de fundición: a) Fusión del Ni; b) Al agregándose al Ni; c) Vaciado en el molde.

2.2 Molienda mecánica.

Para el proceso de molienda se colocó una pequeña cantidad del lingote obtenido (3 g) del intermetálico Al_3Ni en un molino tipo SPEX 8000M (figura 2.3 (1)), cuyas características según el fabricante son: dimensiones de 48 cm X 36 cm X 46 cm, especificaciones eléctricas de 115V/60Hz, peso de 35 Kg, motor de 1/3 hp con 1752 RPM @ 60Hz y con un rango de tiempo de 0 - 99 minutos. Contenedores de acero AISI-D2 endurecido y balines de $\frac{1}{2}$ " de acero de nomenclatura AISI SAE.

Al contenedor se le agregaron 2 balines junto con 3 g del intermetálico, todas las moliendas se realizaron a temperatura y atmósfera ambiente. La relación peso de bolas/peso de muestra fue igual a 6.



Figura 2.3.- (1) Imagen del molino tipo SPEX 8000M utilizado para la molienda mecánica, mostrando en la parte inferior los diferentes tipos de contenedores para la molienda; (2) Contenedor de polipropileno para almacenamiento de polvos.

Una vez finalizadas las moliendas, las muestras se guardaron en contenedores cilíndricos de polipropileno transparente de fondo redondo con faldón cuyas dimensiones son de 1.5 X 10.2 cm., tapón de polietileno de alta densidad y una capacidad de 12 ml. (figura 2.3 (2)).

2.3 Condiciones de molienda.

2.3.1 Especímenes en seco.

Como ya se mencionó en el apartado pasado, con una pequeña cantidad de material (3 g) y teniendo una relación peso de bolas/peso de muestra de 6 para todos los experimentos de molienda, tanto en seco como en húmedo (agua & etanol), se realizaron los experimentos de molienda con un tiempo variable de 15, 30, 60 y 120 min.

2.3.2 Moliendas húmedas con agua.

Las moliendas con una humedad a base de agua destilada se realizaron siguiendo 2 caminos; primeramente se realizaron moliendas con un tiempo fijo establecido de 30 min. y se varió la cantidad de agua que se le agregó a cada molienda, las humedades que se emplearon fueron las siguientes: 2, 4, 6 y 12 ml. Posteriormente se realizaron moliendas utilizando ahora una humedad establecida en 6 ml. y variando el tiempo de molienda de la misma, los tiempos empleados fueron de: 15, 30, 60 y 120 min. (figura 2.4).

Una vez finalizado el proceso de la molienda, se colocaron los polvos húmedos en vasos de precipitados de 100 ml., los cuales se introdujeron en una Mufla marca Felisa (figura 2.5), que cuenta con un control digital programable y rango de temperatura hasta 1100°C., la cual se encontraba a una temperatura de 100 °C y se dejaron en su interior por un lapso de 1 hora para la evaporación del excedente de agua y así detener la reacción que se lleva a cabo debido a la MM del intermetálico con el agua.



Figura 2.4.- Imagen del interior del vial antes de la Molienda Mecánica con agua.



Figura 2.5.- Imagen de la Mufla marca Felisa.

2.3.3 Moliendas húmedas con etanol.

En lo referente a las moliendas con humedad a base de etanol (99.9% de pureza), se realizaron experimentos con una humedad establecida en 6 ml., estas condiciones se eligieron, ya que como se mostrará en la parte de los resultados, fue esta la concentración de humedad en donde se produjo la mayor cantidad de hidrato y por consiguiente la mayor producción de hidrógeno a diferencia de las demás concentraciones de humedad (2, 4, y 12 ml.).

El tiempo empleado para estos experimentos fue de 15, 30, 60 y 120 min., todas estas moliendas se realizaron con una carga 3 g de material. Una vez concluidos estos experimentos se realizaron a la par moliendas con etanol, únicamente empleando Níquel y Aluminio como elementos para la reacción, con esto se logró comprobar que el Al por si solo, no genera hidrógeno, sin embargo, en la descomposición del etanol se observaron nanoestructuras generadas (figura 2.6).



Figura 2.6.- Imagen del vial antes de la Molienda Mecánica con etanol.

2.4 Caracterización estructural.

En esta parte se describe la caracterización de los materiales primeramente de colada así como los de molienda tanto en seco como con diferentes medios y concentraciones de humedad, en función de los tiempos de molienda.

Los polvos obtenidos después de la molienda mecánica necesitan ser caracterizados por su tamaño, morfología, área superficial y fases que los constituyen. La caracterización del intermetálico y de los polvos obtenidos después de la molienda mecánica tanto en seco como en húmedo (agua y etanol), se realizó con las técnicas descritas a continuación.

2.4.1 Difracción de rayos x (DRX).

Para esta técnica de caracterización estructural, se montaron los polvos en un portamuestras hecho de aluminio. Obteniéndose los patrones de difracción de rayos x, en un difractómetro SIEMENS D-5000 mostrado en la figura 2.7, que emplea una geometría de Bragg-Brentano (θ - 2θ) y una radiación de Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.541874 \text{ \AA}$), dentro de un rango angular de 20° a 80° , 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 los polvos para su caracterización mediante esta técnica se representa en la figura 2.8.



Figura 2.7.- Difractómetro Siemens D5000 utilizado para la caracterización estructural de todas las muestras (intermetálico y polvos).



Figura 2.8.- Preparado de la muestra para el análisis de DRX.

Se debe tener precaución para depositar en la cavidad los polvos suficientes que la saturen, procurando no presionar demasiado sobre la cavidad para comprimirlos en la misma, ya que se corre el riesgo de tener orientación cristalográfica.

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se analizaron los polvos obtenidos de la molienda en un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS 6400 el cual se muestra en la figura 2.9. Tomando pequeñas cantidades de cada una de las diferentes moliendas y del intermetálico en polvo, se prepararon diferentes muestras, realizando micrografías a distintas ampliificaciones: 100x, 500x, 1000x y 1500x, en áreas al azar abarcando los tamaños representativos de las muestras. Además, se realizaron análisis químicos mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) a 500x. Además se tomaron micrografías por la técnica de electrones retrodispersados para analizar la composición de una muestra de colada sin moler.



Figura 2.9.- Microscopio de emisión termo-iónica JEOL JMS-6400.

La preparación de las muestras para MEB consistió en colocar una pequeña cantidad de polvo en los portamuestras de carbón (C) al cual se le adhirió una cinta adhesiva, como se aprecia en la figura 2.10, de doble cara con base de carbón para que se impregnaran los polvos y asegurar la conductividad de los mismos con el portamuestras.

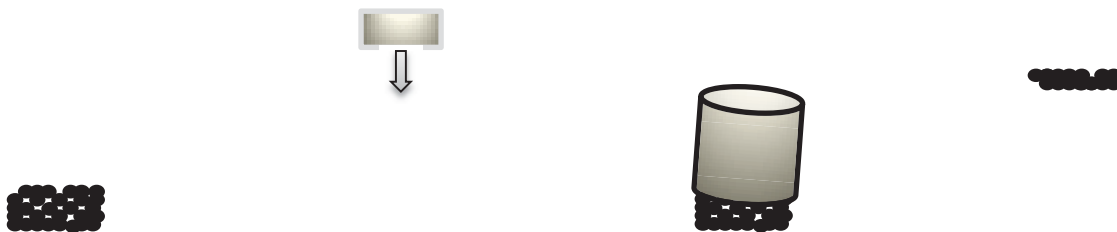


Figura 2.10.- Esquema de la preparación de la muestra para MEB.

2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Para la caracterización estructural y la observación de nanopartículas fue utilizado un microscopio electrónico de transmisión marca PHILIPS TECNAI F20 como se muestra en la figura 2.11. Este opera a 200Kev, el cual se caracteriza por tener un filamento de emisión de campo, cuya resolución es de 0.21 nm.

La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera, se sujeta una rejilla (figura 2.12) con pinzas especiales a la cual se le deposita una cantidad considerable de polvo a examinar, se agita cuidadosamente la pinza para quitar el excedente de polvo y se guarda inmediatamente en un porta rejillas, cabe señalar que no se utilizó alcohol, ni dispersión por ultrasonido, para evitar alguna reacción posterior a la molienda entre el alcohol y el material molido y para que en las moliendas con etanol, no se diera alguna interferencia con los resultados obtenidos de la descomposición del etanol.



Figura 2.11.- Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS TECNAI F20.



Figura 2.12.- Esquema de la preparación de muestra para TEM.

2.4.4 Análisis termogravimétrico (DSC/TGA).

Los análisis térmicos mediante la termogravimetría (TGA) nos señala cuándo una muestra pierde o gana peso con la temperatura y así mismo cuánto peso perdió o ganó, mientras que el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor y de peso.

Para el análisis termogravimétrico, se utilizó el equipo SDT Q600 TA Instruments (figura 2.13), este análisis fue desarrollado en una atmósfera controlada de nitrógeno con un flujo de 100 ml./min. y una rampa lineal de temperatura de 10.00 °C/min. desde la temperatura ambiente hasta 1250 °C. La cantidad de muestra que se analizó fue de un peso igual a 10 mg, la cual se colocó dentro de un crisol de alúmina.



Figura 2.13.- Equipo SDT Q600 TA Instruments utilizado para los análisis termogravimétricos.

La preparación de la muestra para los análisis de DSC/TGA, se muestra en la figura 2.14, en el cual se representa la manipulación de la muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Primeramente se colocan 2 crisoles sobre los termopares que posee dicho equipo y se tara la balanza, uno de

los dos crisoles será de referencia, el cual quedara vacío, y el otro será donde se le colocará la muestra. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra (10 mg) sobre un crisol de alúmina o de algún otro tipo de material (platino, magnesio, aluminio), cabe señalar que tanto el crisol de referencia como el crisol donde se coloca la muestra deben ser de las mismas dimensiones y mismo material. Una vez adicionada la muestra, los 2 crisoles quedan suspendidos en los termopares. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de la muestra. En este caso, las muestras se cargaron en crisoles de alúmina con una capacidad entre 10–50 mg. La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde unos cuantos hasta 30 mg, así como el estado y forma de la misma.

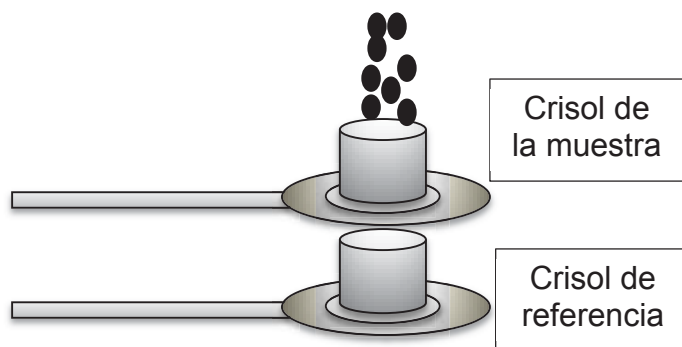


Figura 2.14.- Esquema de la preparación de la muestra en el equipo DSC/TGA.

CAPÍTULO III RESULTADOS

En este capítulo se muestran los diferentes resultados obtenidos de la metodología experimental de la molienda mecánica de alta energía bajo diferentes condiciones. Cada proceso experimental fue analizado y discutido previamente para proceder a los subsiguientes pasos. Para la mejor descripción de este capítulo se muestran a continuación, las etapas experimentales clasificadas de acuerdo al tipo de molienda mecánica empleada, ya sea en seco o en húmedo (agua y etanol) respectivamente.

3.1 Colada convencional y caracterización de la aleación intermetálica.

Los difractogramas de las muestras fabricadas por colada convencional correspondientes a las composiciones $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ y $\text{Al}_{76}\text{Ni}_{24}$ (%at) son mostrados en las figuras 3.1a y 3.1b respectivamente. Fueron indexadas las siguientes fases: una solución sólida base aluminio (fcc) con parámetro de red = 4.08 Å, la fase intermetálica Al_3Ni cuya estructura es ortorrómbica y parámetros de red; $a = 6.6114$ Å, $b = 7.3662$ Å y $c = 4.8112$ Å, y la fase intermetálica Al_3Ni_2 de estructura hexagonal y parámetros de red; $a = 4.0363$ Å y $b = 4.9004$ Å. La presencia de tres fases coexistiendo expone la dificultad que tienen los intermetálicos para fabricarse como fases únicas, ya que originalmente se deseaba trabajar con el compuesto Al_3Ni . Esta dificultad radica en que estos compuestos, guardan una relación estequiométrica bien definida, lo que conlleva a regiones estrechas de campos de fase en los diagramas de equilibrio. Aunque otros intermetálicos presentan campos de fase relativamente mayores (por ejemplo Al-Fe), el caso del intermetálico Al_3Ni , se presenta solo para una sola relación estequiométrica. Puede ser notado en estos difractogramas que una pequeña variación en la composición de aluminio en la aleación conlleva únicamente a una variación en el contenido de las fases presentes. No obstante la presencia de tres fases, se consideró continuar con este trabajo de investigación, por un lado, ya que los compuestos formados son intermetálicos en medio de una solución sólida de aluminio, además, como fue mencionado en la

introducción, el incremento del contenido de aluminio en la aleación intermetálica, es importante para la generación de hidrógeno, siendo este el motivo por el cual una composición rica en aluminio fue elegida. Por otro lado, entre las principales metas de este trabajo, se encuentra conocer los cambios estructurales de esas fases y la formación de los compuestos que resultan de la fragilización ambiental inducida en el molino de bolas por aleaciones de altos contenidos de aluminio, lo cual es importante para valorar si estas aleaciones pueden generar hidrógeno suficiente para alimentar una celda de combustible.

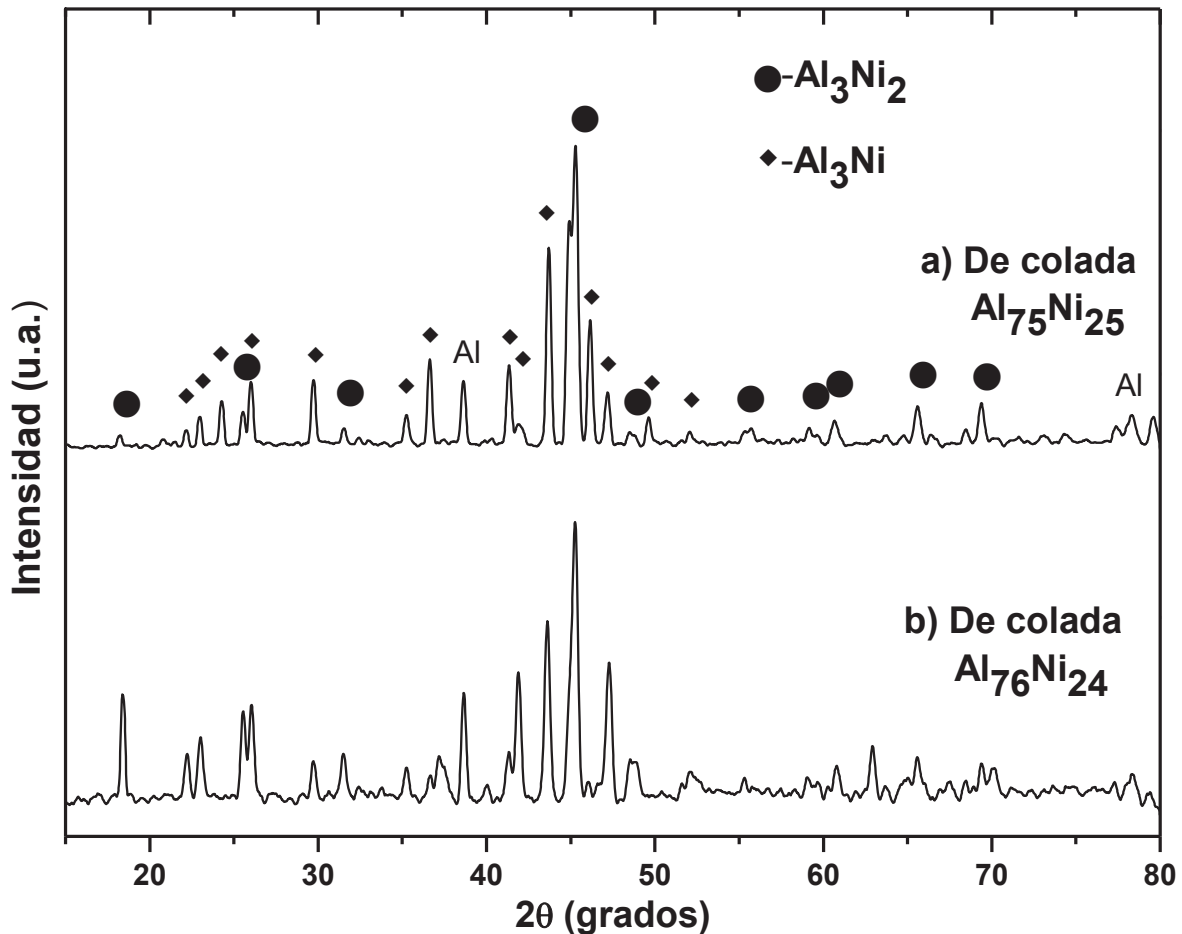


Figura 3.1.- Patrones de DRX de aleaciones de colada: a)Al₇₅Ni₂₅ y b)Al₇₆Ni₂₄.

La figura 3.2a-b corresponde a imágenes de MEB obtenidas mediante la técnica de electrones retrodispersados, las cuales confirman la presencia de las tres fases

predeterminadas mediante DRX; dos intermetálicas en medio de una matriz de aluminio. Como puede observarse de la figura 3.2a se presenta una gran segregación química de fases, grandes granos de la matriz de aluminio conforman a la fase Al_3Ni (figura 3.2b), la fase intermetálica Al_3Ni_2 se encuentra segregada a lo largo de las fronteras de grano, lo que coincide con la temperatura de formación en el diagrama de fase de estas aleaciones, ya que dicha fase presenta un punto de fusión mayor ($1133\text{ }^\circ\text{C}$) en comparación con la fase Al_3Ni ($854\text{ }^\circ\text{C}$) y por lo tanto es la primera en solidificar, y que en equilibrio a esta temperatura, esta última (Al_3Ni_2) no debería existir debido a que no es tan rica en Al en comparación a la otra fase existente en el material, lo que habla de la segregación química del proceso.

Sin embargo, se puede considerar que la microestructura presente en estas aleaciones, puede ayudar al proceso de fragilización ambiental, justificando este estudio a pesar de la presencia de tres fases, ya que se podría deducir que el ataque de humedad comenzará preferencialmente a lo largo de las fronteras de grano, dada la irregularidad de las mismas y porosidad excesiva. Además, en esta región se determinó que existe una mayor proporción de la fase intermetálica Al_3Ni_2 , con menores proporciones de la fase Al_3Ni , los resultados por DRX, en seguida mostrados, darán un mejor entendimiento del fenómeno.

La micrografía de la topografía obtenida por MEB ilustrada en la figura 3.2c, confirma la severidad del ataque de humedad ambiental a través del proceso de fragilización en estas aleaciones. Puede notarse que a un mes de su preparación, se encuentra recubierta por una capa fracturada y porosa cuya composición química, la cual es mostrada en la figura 3.2d, básicamente se compone de aluminio y oxígeno, lo que sugiere una gran oxidación superficial de la muestra y la aguda susceptibilidad ambiental por hidrógeno en estas aleaciones.

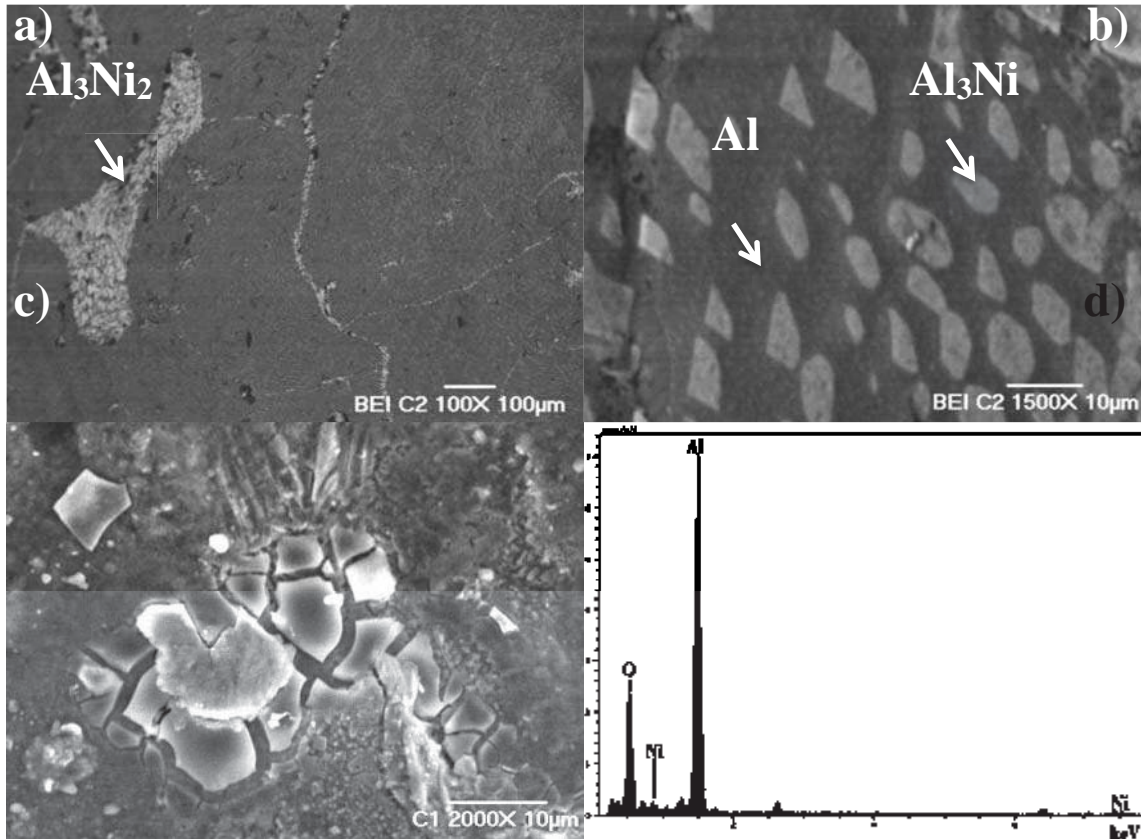


Figura 3.2.- Imágenes de MEB del espécimen de colada: a) micrografía de composición a bajas ampliaciones, b) altas ampliaciones, c) efecto de la fragilización ambiental en la muestra de colada después de 30 días y d) análisis químicos por EDS de la superficie, obtenido a las mismas ampliaciones del inciso anterior.

3.2 Molienda mecánica en seco.

En esta parte del capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos de especímenes obtenidos mediante molienda mecánica en seco, que fueron sometidos a diferentes tiempos de molienda, para explorar la posibilidad de la reducción del tamaño de cristal, así como observar si se puede generar un homogenizado de las fases mediante la molienda mecánica. En referencia al análisis estructural efectuado mediante DRX, se presentan a continuación los difractogramas correspondientes a la fase intermetálica en función del tiempo de molienda menor (15 min.) y mayor (120

min.) (figura 3.3 b y c respectivamente). Durante la molienda mecánica, diferentes cambios estructurales pueden ser observados.

Primeramente, para un tiempo, relativamente corto, de 15 minutos (figura 3.3b) se observa que las fases iniciales se mantienen: los dos intermetálicos y la solución sólida de níquel en aluminio, se indexaron los picos con las tarjetas de la base de datos de DRX conocida como PDF (Powder Diffraction File) correspondientes: 03-065-3454 (Al_3Ni_2), 00-002-0416 (Al_3Ni) y 03-065-2869 (Al). Así mismo se aprecia una pequeña disminución de los picos pertenecientes a la fase Al_3Ni_2 , lo cual nos puede indicar que puede ser favorecido un tratamiento de homogenizado mediante la molienda mecánica.

A los 120 minutos de molienda (figura 3.3c) los picos correspondientes a la fase Al_3Ni se mantienen, presumiendo su estabilidad a la molienda de alta energía. Sin embargo, las reflexiones tienden a traslaparse dado un ensanchamiento de los picos similar a lo que sucede con los materiales cristalinos. Varios picos de la fase Al_3Ni_2 desaparecieron debido a que esta no tiene una buena estabilidad en la molienda y tiende a transformarse en la fase Al_3Ni , de la misma manera el pico correspondiente a la fase Al, presenta una deformación y ensanchamiento lo cual nos indica una reducción en el tamaño de cristal, tal reducción puede favorecer el mezclado con la fase Al_3Ni y beneficiar la unificación de esta fase.

Por lo tanto, el ensanchamiento uniforme de los picos de difracción que indica la disminución en el tamaño de cristal y el aumento en los esfuerzos internos debido al efecto de molienda, sobre todo a mayor tiempo de proceso, la fase estable para esta composición de aleación es la fase ortorrómbica Al_3Ni . Los picos de esta fase aparecen ligeramente angostos indicando la posibilidad de un fenómeno de recristalización, es decir la formación de la fase Al_3Ni por medio de la degradación de la fase Al_3Ni_2 y Al.

Por otro lado, se observa un desplazamiento ligero hacia la izquierda de los picos de DRX de la figura 3.3c respecto a la línea de indexación por la base de datos PDF 00-002-0416 lo cual indica un incremento en los valores del parámetro de red de la fase ortorrómbica, manifestándose la solubilidad del aluminio en exceso en la aleación, hacia esta estructura.

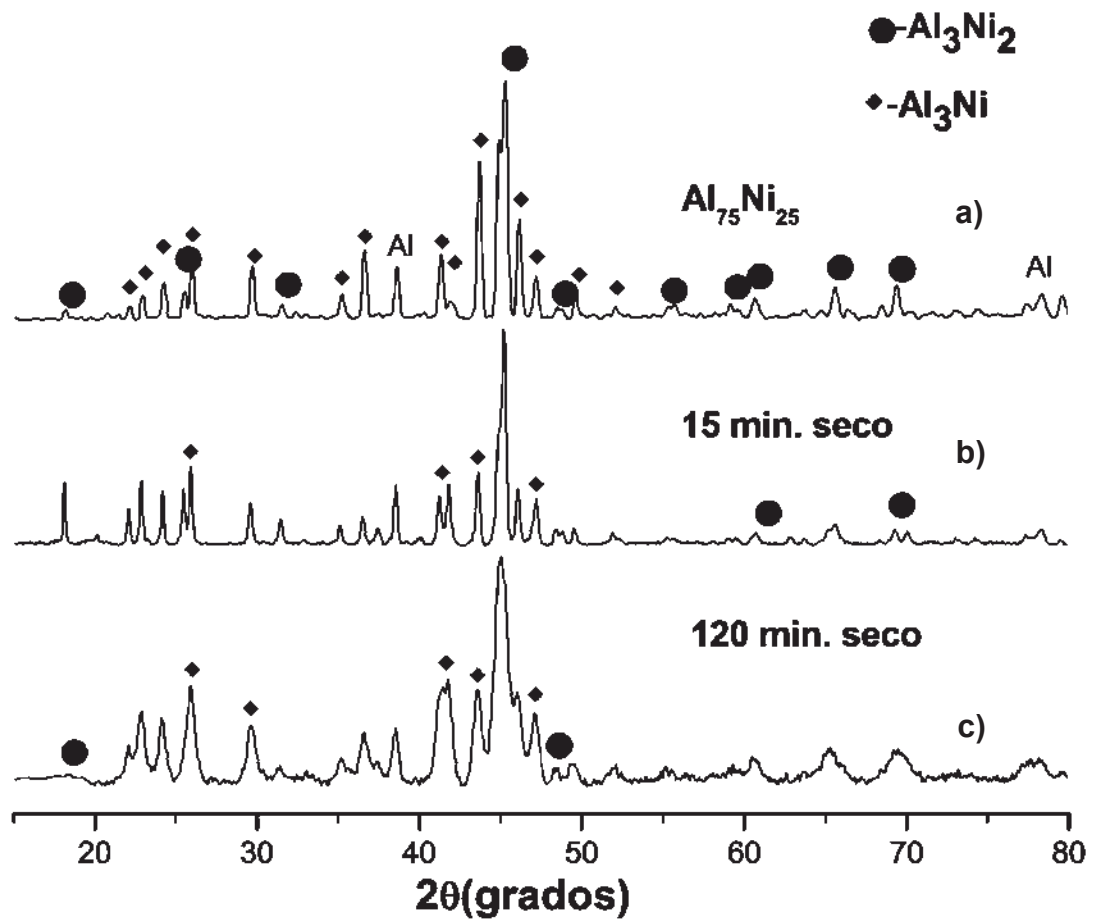


Figura 3.3.- Patrones de DRX de la estructura de las aleaciones después de la molienda en seco para diferentes tiempos: a) 0 min. b) 15 min., d) 120 min.

Los resultados de MEB, referentes a las muestras molidas mecánicamente en seco para 15, 30, 60 y 120 minutos (figuras 3.4 a, b, c, d respectivamente) indican que conforme se va aumentando el tiempo de molienda, se va reduciendo el tamaño de partícula del material. Sin embargo, a 120 min. de molienda, se presenta grandes aglomeraciones de partícula debido a que no fue agregado algún medio que pueda evitar la unión de las mismas durante el proceso. Se ha reportado previamente [2, 3,

11-14] que la MM de bolas induce desordenamiento en las fases ordenadas (intermetálicos), esto ha permitido modificar las propiedades mecánicas de estos materiales frágiles. Se ha reportado [4, 5] que una fase desordenada, presenta deformación en el material debido a las dislocaciones, es decir el material puede cambiar su comportamiento de frágil a dúctil, por lo tanto la unión entre las partículas que depende de la presencia de materiales dúctiles puede tomar lugar, de esta forma la observación de grandes aglomerados a medida que el tiempo de molienda se incrementó, solo puede explicarse por la transición del orden atómico local.

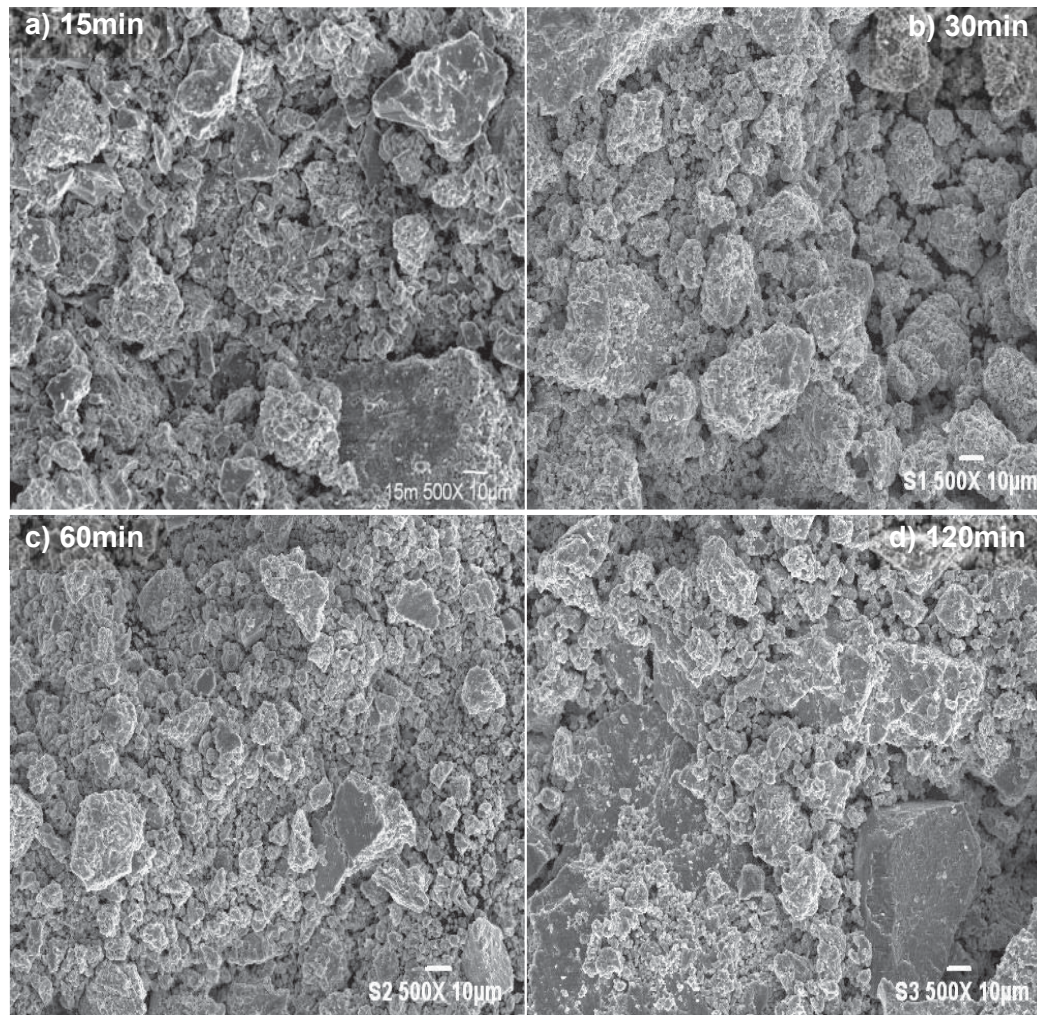


Figura 3.4.- Imágenes de MEB adquiridas a 500x con diferentes tiempos de molienda: a) 15, b) 30, c) 60 y d) 120 min.

Los resultados de los análisis mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) obtenidos de MEB para las mismas muestras (figura 3.5 a, b, c y d respectivamente),

nos indican los materiales constituyentes del intermetálico obtenido, Al-Ni, y lo que podemos observar es que no se presenta algún pico de hierro (Fe) que nos indique que existe contaminación de las bolas de molienda, durante el proceso de molienda mecánica de alta energía. Sin embargo, lo que sí se observa es un pequeño pico de oxígeno (O) indicando la reacción de los polvos activados con la humedad del medio ambiente. La intensidad de este pico tiende ligeramente a incrementarse respecto al tiempo de molienda.

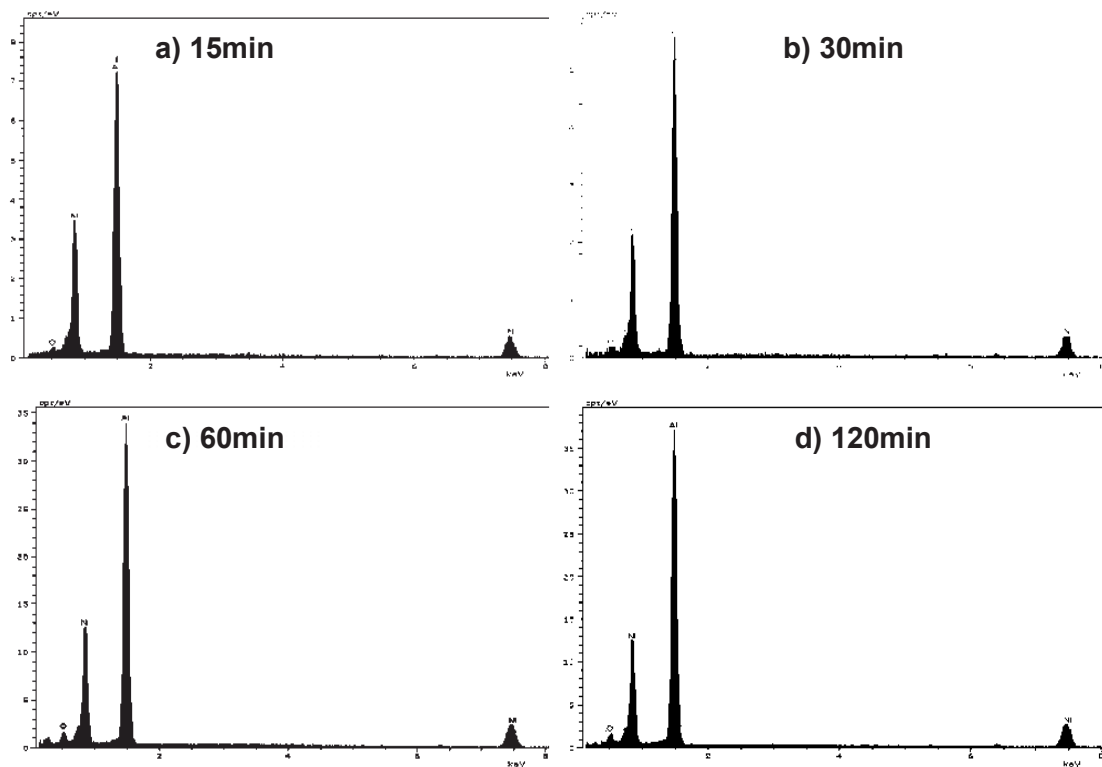


Figura 3.5.- EDS de las moliendas en seco, para tiempos de: a) 15, b) 30, c) 60, d) 120 min.

La microscopía electrónica de alta resolución (HREM) ha sido empleada para analizar a mejor detalle el comportamiento estructural, composición química, morfología y el orden nanométrico de las estructuras, estudiando de esta manera la estabilidad de las fases. La figura 3.6 a) muestra una imagen de la aleación molida por 15 min., en la cual podemos observar arreglos atómicos bien definidos. La figura 3.6 b) muestra la transformada rápida de Fourier (FFT) exhibiendo el patrón de

difracción del intermetálico Al_3Ni . La figura 3.6 c) corresponde a una imagen filtrada utilizando la FFT de la figura 3.6 b), en donde se observa con mejor detalle el contraste de los arreglos atómicos. Las distancias directamente medidas 3.23 y 2.347 Å, aproximadamente corresponden respectivamente a las distancias 3.4 y 2.4 Å de los planos [111] y [002] de la fase Al_3Ni .

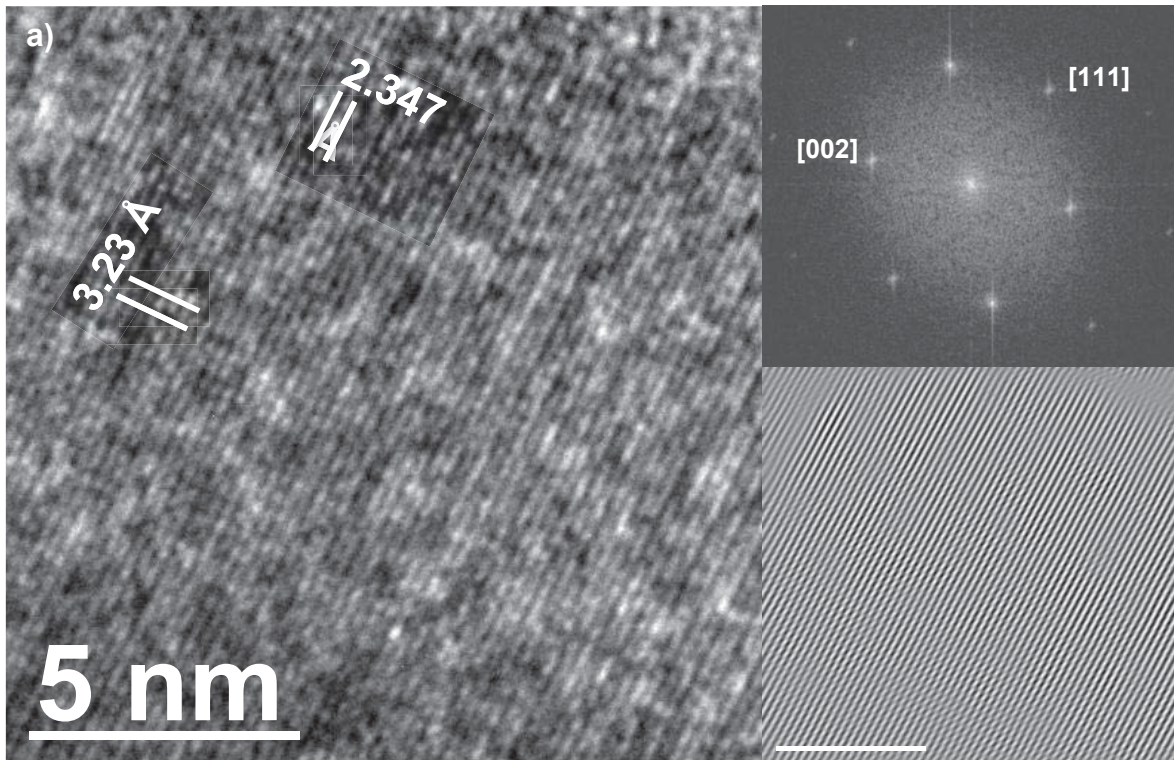


Figura 3.6.- HREM, a) fase Al_3Ni a 15 min. de molienda, b) transformada rápida de Fourier, c) imagen filtrada.

La figura 3.7 a) de HREM corresponde al espécimen molido por 120 min. en donde se confirma la presencia del compuesto intermetálico base Al-Ni que presenta las mismas distancias interplanares correspondientes a la fase Al_3Ni . La figura 3.7 b) muestra la transformada rápida de Fourier (FFT) exhibiendo el patrón de difracción del intermetálico Al_3Ni . La figura 3.7 c) corresponde a una imagen filtrada utilizando la FFT de la figura 3.7 b), en donde se observa mejor el contraste de las columnas atómicas.

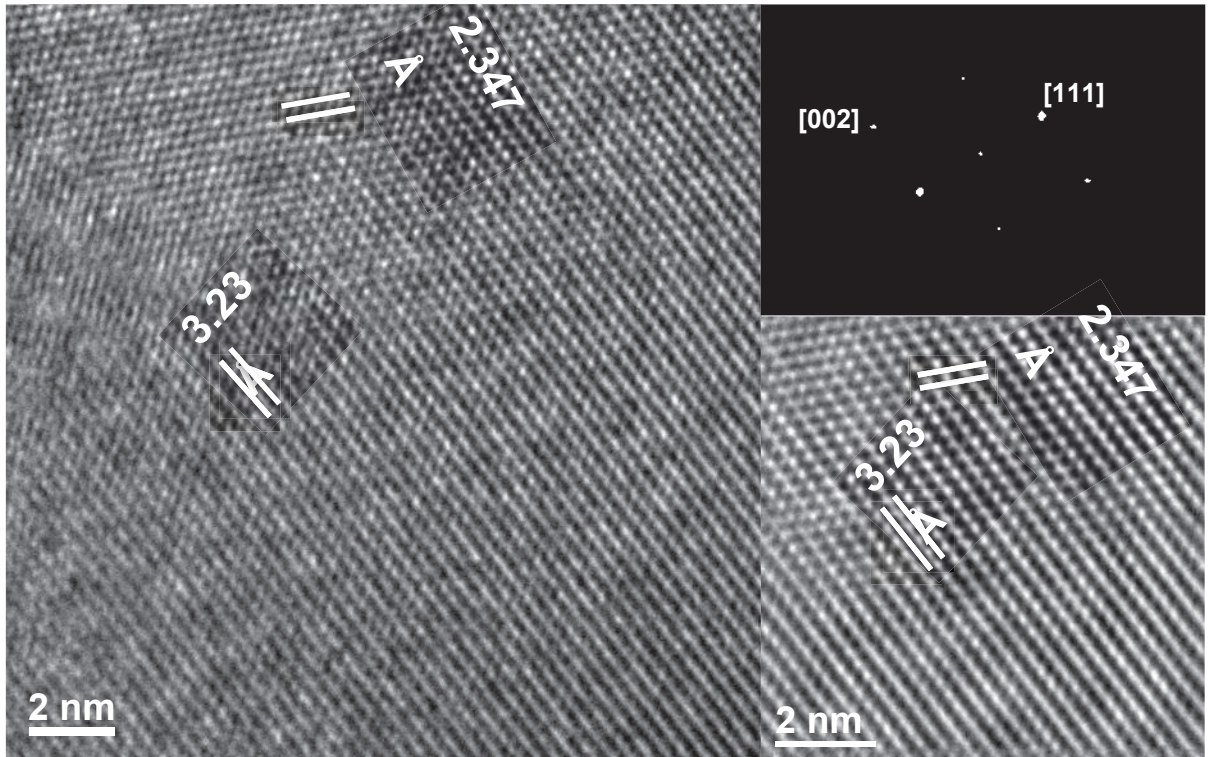


Figura 3.7.- HREM, a) fase Al_3Ni a 120 min. de molienda, b) transformada rápida de Fourier, c) imagen filtrada.

3.3 Molienda mecánica en húmedo (agua).

3.3.1 Efecto de la variación del tiempo de molienda.

En esta parte del capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos de las moliendas en húmedo, utilizando agua destilada, que fueron sometidos a diferentes tiempos de molienda y diferentes concentraciones de humedad, para evaluar la proporción de la reacción y las posibles fases generadas como consecuencia de una reacción entre el agua y el Al de la aleación.

Un primer indicio del efecto de la molienda de bolas en húmedo con respecto a la molienda en seco, se ilustra en la figura 3.8. Donde se puede notar una disminución substancial en el tamaño de partícula, cuando el espécimen es molido bajo condiciones de humedad. Esta disminución del tamaño de partícula solamente puede ser explicada a través de la reacción de fragilización (1) en donde el hidrógeno es

liberado e induce fractura por clivaje en la aleación, lo que conlleva a una disminución en el tamaño de partícula [128].

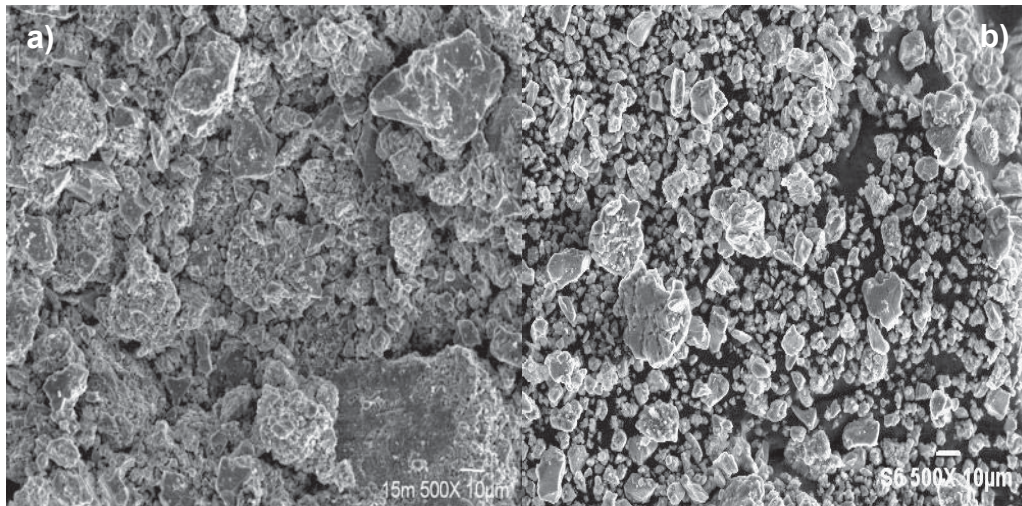


Figura 3.8.- Imágenes de MEB para los especímenes molidos por 15 min., a) en seco, b) en húmedo (6ml).

La figura 3.9, comprueba el argumento antes mencionado en donde el hidrógeno que es liberado, progresivamente reduce el tamaño de partícula. En esta figura que corresponde a una molienda húmeda con 6 ml. de agua destilada, variando el tiempo del proceso, se observa que a medida que el tiempo se incrementa se obtiene una reducción evidente en el tamaño de partícula. Esto indica que en la medida que el tiempo avanza, el efecto de la molienda de un material frágil (intermetálico), el cual debe progresivamente fracturarse expone además mayor área superficial para que el agua pueda reaccionar con el Al del intermetálico y generar hidrógeno que a su vez vuelve a generar una fractura por clivaje. Lo anterior también puede ser soportado al recordar la estructura de los polvos molidos en seco (figura 3.4), en donde se menciona que con el tiempo de molienda se obtiene un desordenamiento de la estructura, conllevando a la soldadura de las partículas las cuales presentan grandes tamaños de partícula. Por el contrario, en la molienda húmeda a 120 min. las partículas son tan pequeñas que es difícil estimar su tamaño. Es obvio observar que en este caso, el proceso de reducción de tamaño de partícula a través de la fractura

por clivaje domina sobre el proceso de fractura mediante molienda, el cual conlleva al desorden de la estructura.

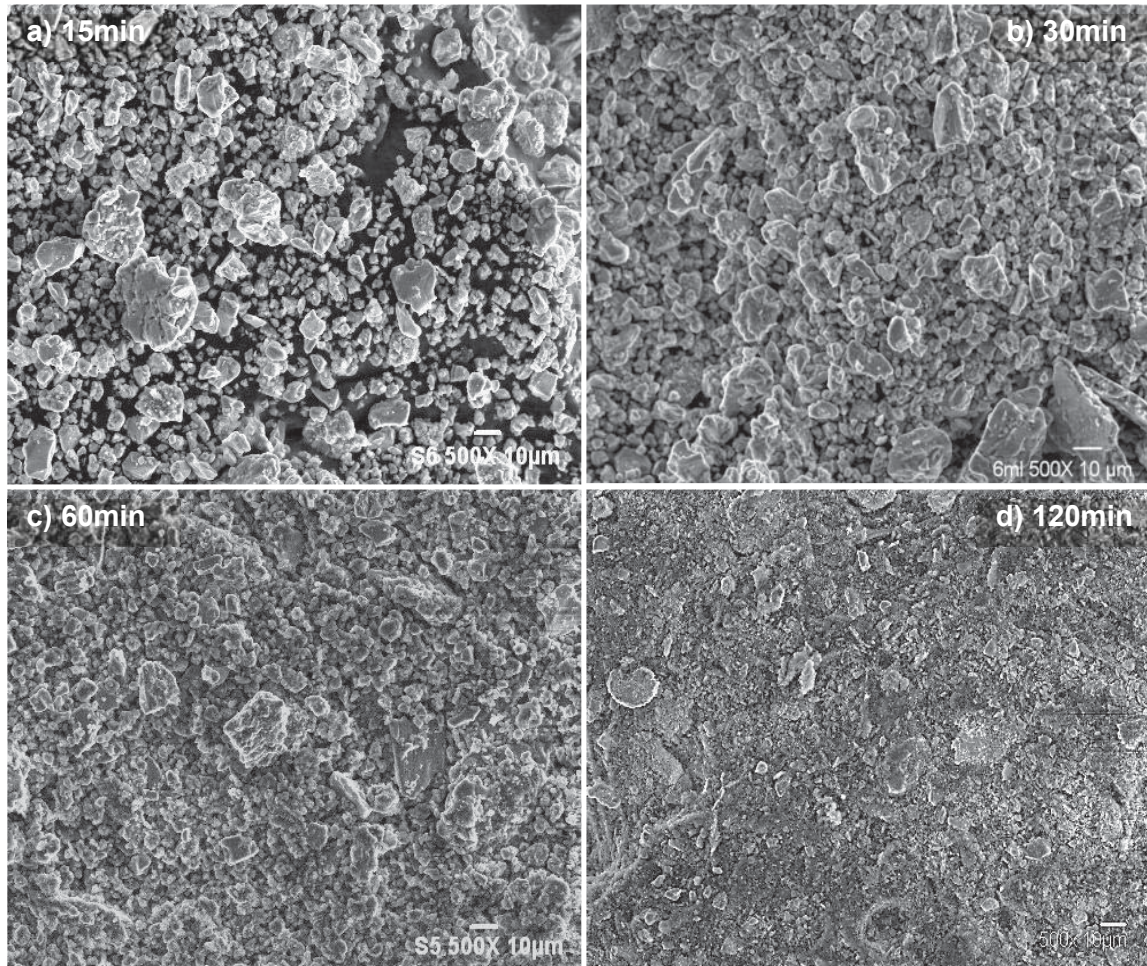


Figura 3.9.- Imágenes de MEB de las muestras de MM húmeda (6ml) vs Tiempo.

Los análisis químicos cualitativos efectuados por la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), para las mismas condiciones de los especímenes mostrado en la figura anterior, se presentan en la figura 3.10. En esta secuencia de espectros de EDS, se observan los elementos de la materia prima (Al-Ni), así como la ausencia de picos relacionados con la composición de los medios de molienda (Fe), esto indica una limpieza con la que el proceso fue desarrollado. Por otro lado, es importante notar que estos análisis contribuyen con la explicación del fenómeno entre la molienda húmeda del intermetálico Al-Ni y el agua dentro del contenedor de molienda. Por ejemplo, es claramente observado que en la medida en que el tiempo de proceso se incrementó, se obtuvo un incremento en los conteos del oxígeno, lo

que es un indicativo que pudo suceder una reacción entre el agua y el Al, acentuándose con el incremento en el tiempo de molienda.

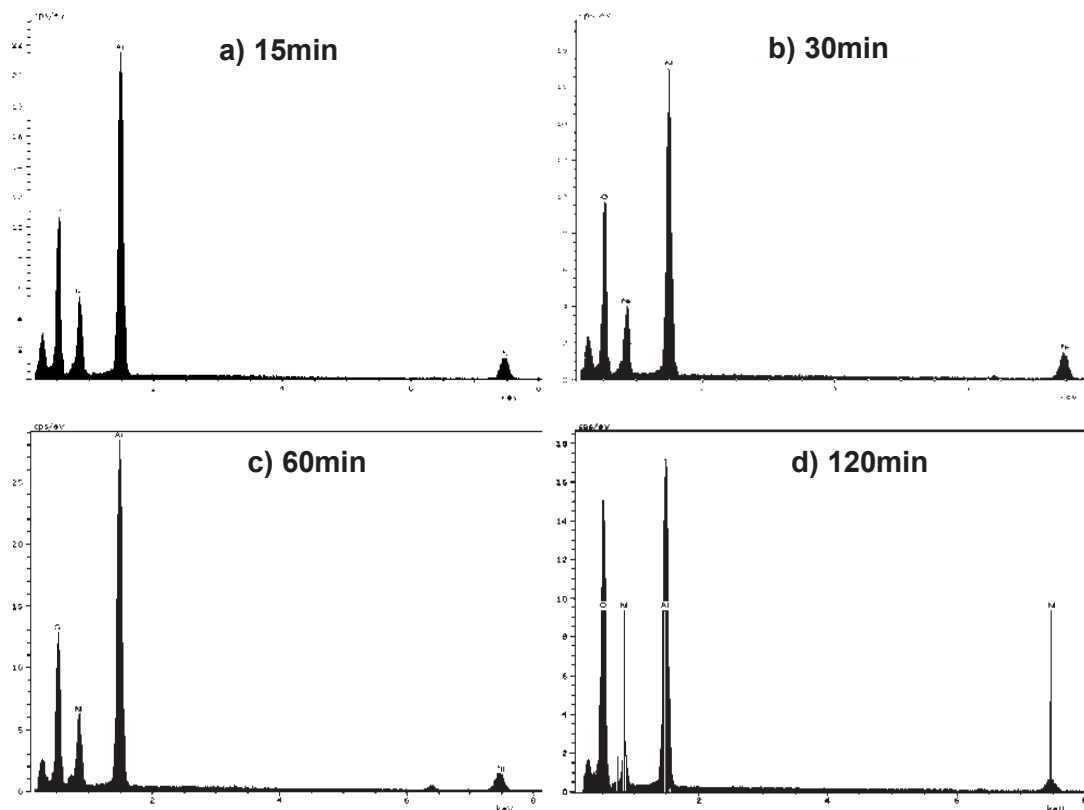
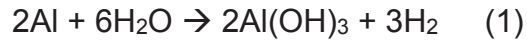


Figura 3.10.- EDS de las moliendas con humedad de 6ml., para tiempos de: a) 15, b) 30, c) 60, d) 120 min.

También se puede notar, que las cuentas relativas de la $K\alpha$ de Ni disminuyen a 120 min., esto se puede atribuir a que siendo el análisis por EDS superficial, justamente en donde se está produciendo probablemente una fase óxido de aluminio, la penetración de los electrones incidentes para generar radiación de $K\alpha$ de Ni sea menor, generando menos cuentas relativas del mismo.

Sin embargo, el análisis de DRX correspondientes a las muestras molidas bajo estas condiciones de humedad (figura 3.11), ilustran principalmente para 120 min, la presencia de una nueva fase identificada como bayerita, la cual es un hidróxido de aluminio de fórmula $Al(OH)_3$ y red hexagonal con parámetros de red: $a = 5.047 \text{ \AA}$, $b = 4.73 \text{ \AA}$. La presencia de este compuesto confirma el proceso de fragilización de la

aleación Al-Ni, siguiendo el mecanismo propuesto para la liberación de hidrógeno enunciado en la reacción número 1:



En donde el aluminio de la aleación reacciona con la humedad para formar bayerita e hidrógeno. Este último es el responsable de la fractura por clivaje en este tipo de aleaciones [128].

No obstante que las muestras fueron realizadas con un barrido lento de rayos X para coleccionar la mayor cantidad de señal de las fases, se observa, en la muestra correspondiente a 120 min., un ensanchamiento y disminución en la intensidad de los picos derivados del proceso. Esa disminución en intensidad y ensanchamiento de picos es mayor en comparación a las muestras molidas en seco lo que supone la influencia en la reducción del tamaño de cristal mediante la fragilización inducida por hidrógeno y asistida mediante molienda de bolas. El pico que prevalece claramente de las fases metálicas, es el correspondiente al intermetálico Al_3Ni_2 , además como este pico es el de mayor intensidad en toda la mezcla de fases, es razonable su identificación. Por otro lado, la ausencia total de los picos relacionados con otras fases metálicas, supone que las fases con mayor contenido de Al (Al, Al_3Ni) son las más susceptibles o reaccionan en primer lugar con el agua, respecto a las fases con menor cantidad de Al (Al_3Ni_2).

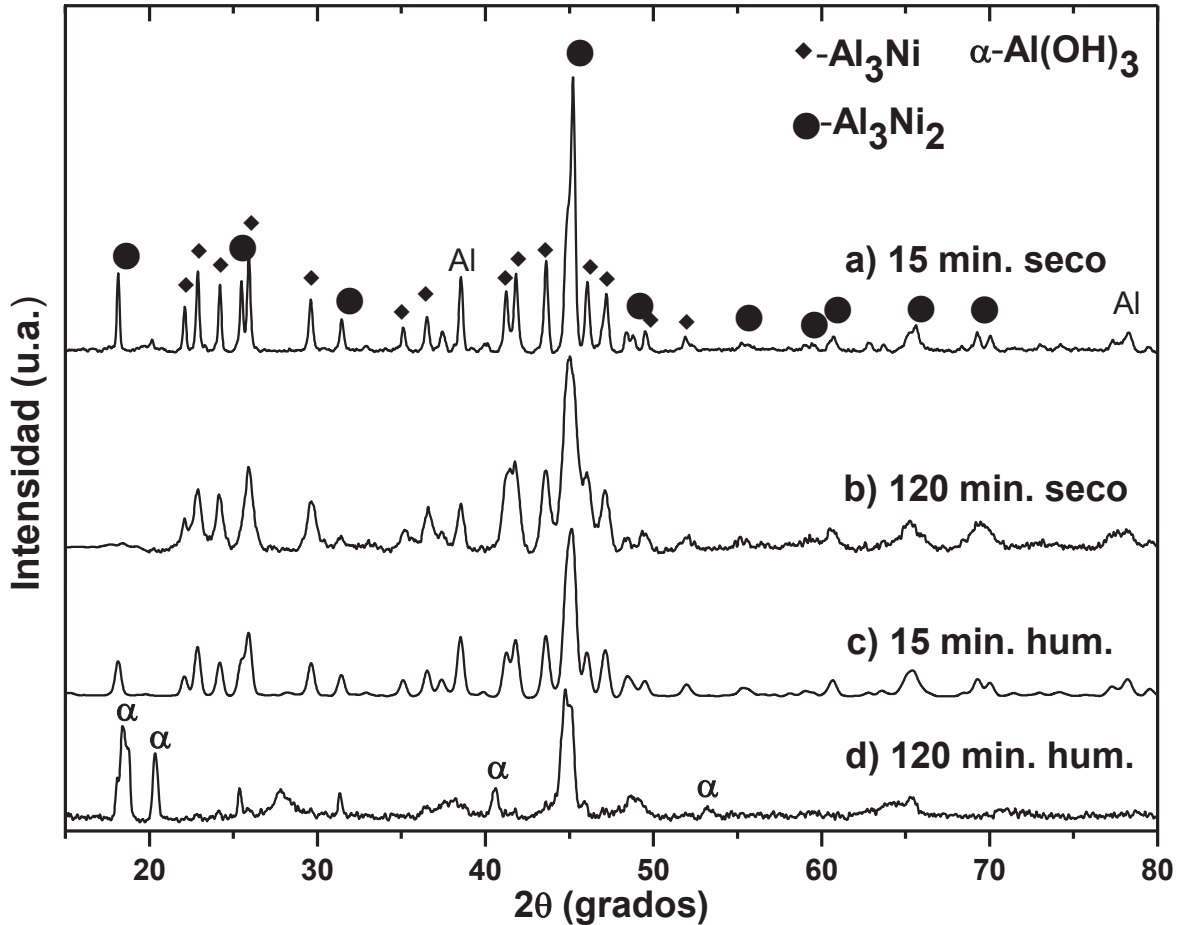


Figura 3.11.- Patrones de DRX de la estructura de las aleaciones después de la molienda para diferentes condiciones: c) 15 min. seco, d) 120 min. seco, e) 15 min. húmedo y f) 120 min. húmedo.

3.3.2 Efecto de la variación de humedad durante la molienda.

En lo referente a las moliendas con una variación de humedad y tiempo constante igual a 30 min., se encontró lo siguiente. En la medida que la concentración de humedad se incrementa, se obtiene un incremento en la cantidad de la fase bayerita, en la figura 3.12 se observa que a 6 ml. de humedad aparecen los picos característicos de esta fase hidratada, así mismo con 12 ml. de agua destilada se aprecia como dichos picos crecen y presentan mayor intensidad, de igual forma, el correspondiente incremento de la fase bayerita, conlleva a un

decremento tanto en la solución sólida de Al, como en la fase ortorrómbica Al_3Ni . Cabe mencionar que haciendo una comparación de los volúmenes de celda entre las fases intermetálicas, se encuentra que la fase ortorrómbica Al_3Ni tiene un volumen de celda (269.94 \AA^3) mayor que la fase hexagonal Al_3Ni_2 (69.14 \AA^3), por lo cual las distancias inter atómicas son mayores en la estructura ortorrómbica situación que puede explicar por qué, esta fase reacciona preferentemente con el agua.

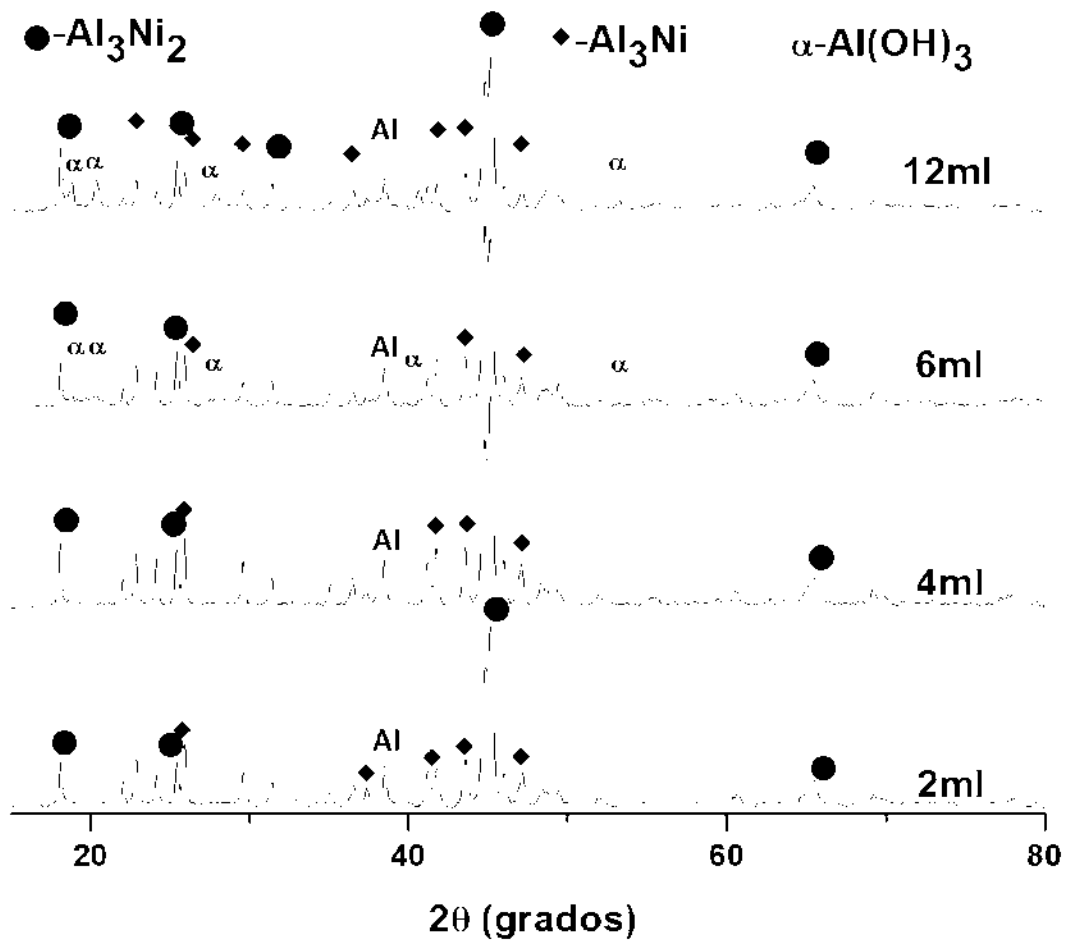


Figura 3.12.- Patrones de DRX de la estructura de las aleaciones después de la molienda con un tiempo de 30 min. y una humedad de: 2, 4, 6 y 12 ml.

En la figura 3.13, se observan varias micrográficas correspondientes a un tiempo de molienda de 30 min. variando el medio de molienda. Nuevamente se comprueba que existe una influencia de la humedad en la reducción del tamaño de partícula. A

medida que la concentración de humedad se incrementa disminuye substancialmente el tamaño de partícula.

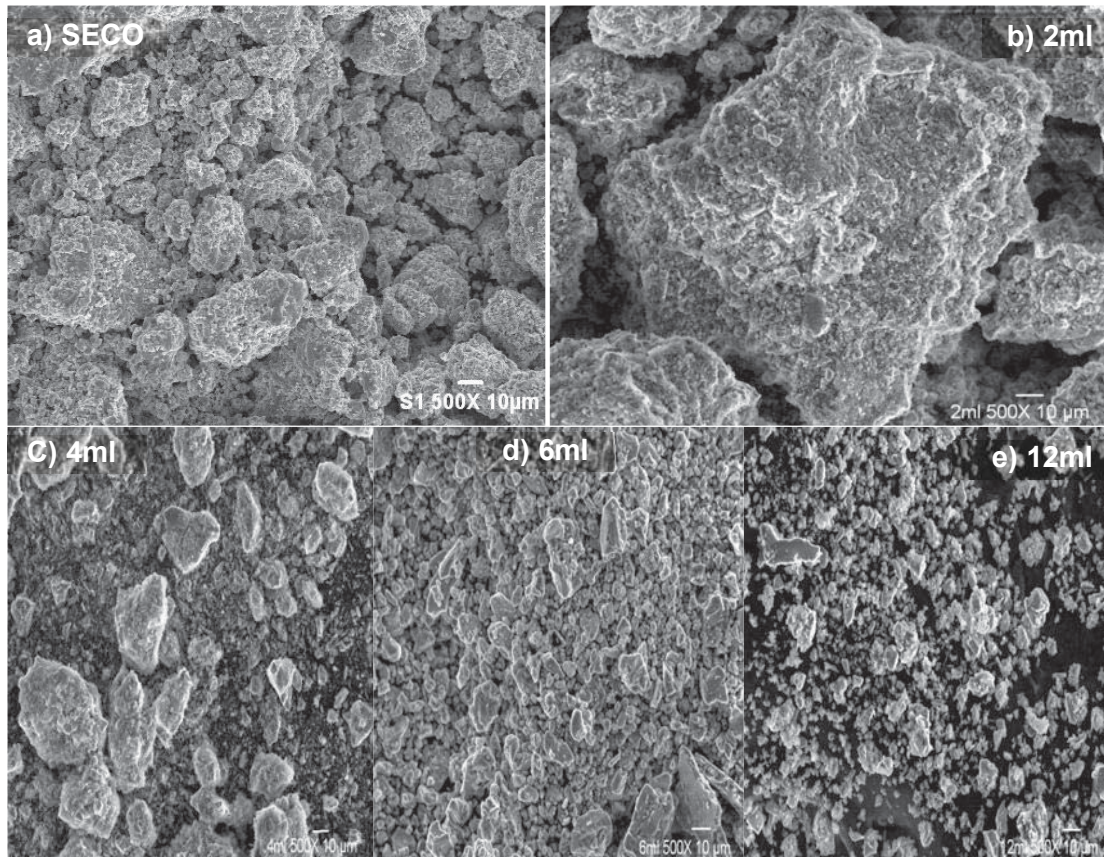


Figura 3.13.- Imágenes de MEB de las muestras a 30 min. de molienda: a) en seco, y con humedad de: b) 2 ml., c) 4 ml., d) 6ml. y e) 12 ml.

Correspondientemente, los análisis químicos efectuados por EDS a estas muestras, son presentados en la figura 3.14, en donde se puede notar que se presenta un incremento gradual en las cuentas del pico de oxígeno, el cual es atribuido a la formación gradual de la fase bayerita con forme la humedad fue incrementándose desde 2 hasta 12 ml., estos resultados se comparan con la muestra molida en seco para el mismo tiempo, en donde se puede observar una clara ausencia de este elemento. Otro aspecto a recalcar de estos espectrogramas es que no se observó ningún pico de una posible contaminación proveniente de los medios de molienda.

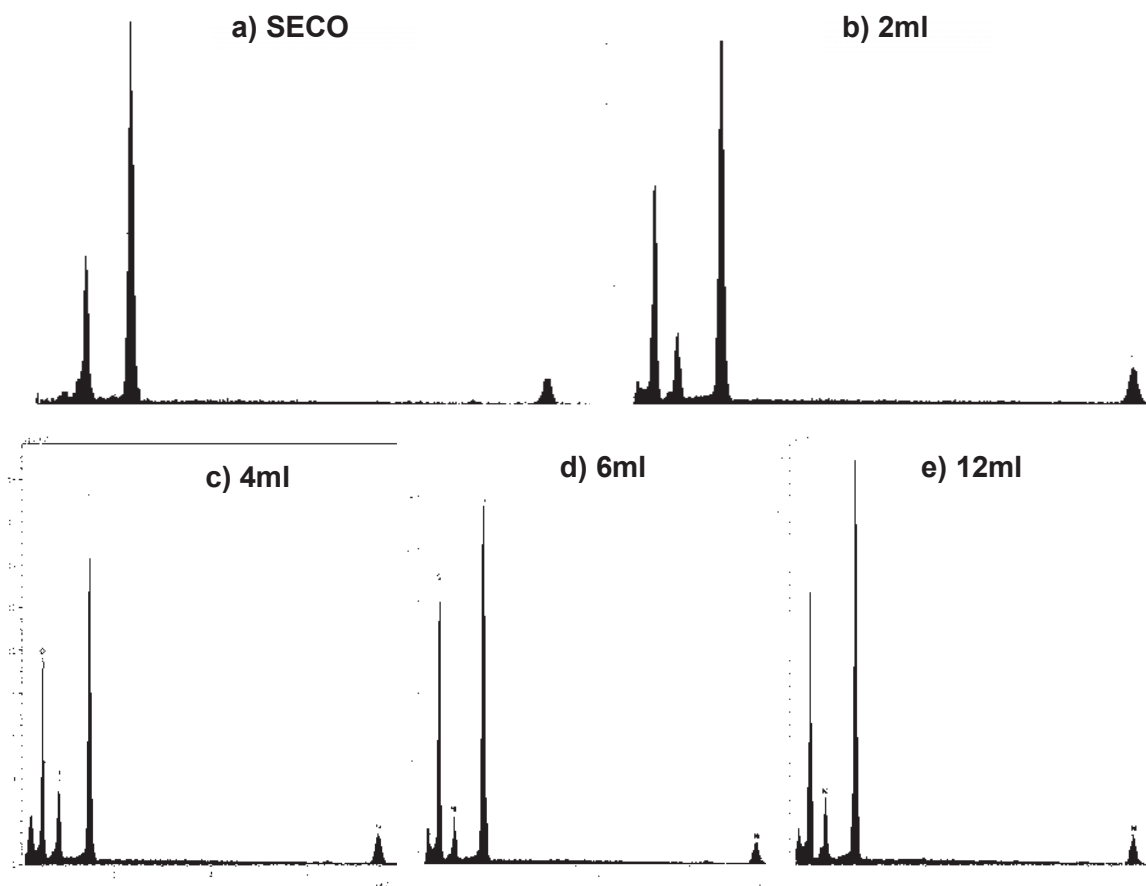


Figura 3.14.- EDS de las moliendas de 30 min.: a) en seco, y con humedad de: b) 2, c) 4, d) 6 y e) 12 ml.

Las siguientes imágenes son obtenidas por microscopía de transmisión de las muestras. En la primera imagen (figura 3.15 a), se presenta un análisis químico puntual de la partícula mostrada en la figura 3.15 b la cual ilustra una imagen de campo claro y en la figura 3.15 c una imagen obtenida mediante la técnica de contraste Z. En ambas se confirma que las partículas metálicas reaccionan con el agua y forman una capa superficial del compuesto hidratado, este último siendo poco cristalino, ya que no se lograron obtener tanto patrones de difracción como imágenes en el modo de alta resolución, además, al encontrarse recubriendo a las partículas metálicas, impide conocer la estructura de las mismas, situación que quedará pendiente para una investigación en el futuro.

a)

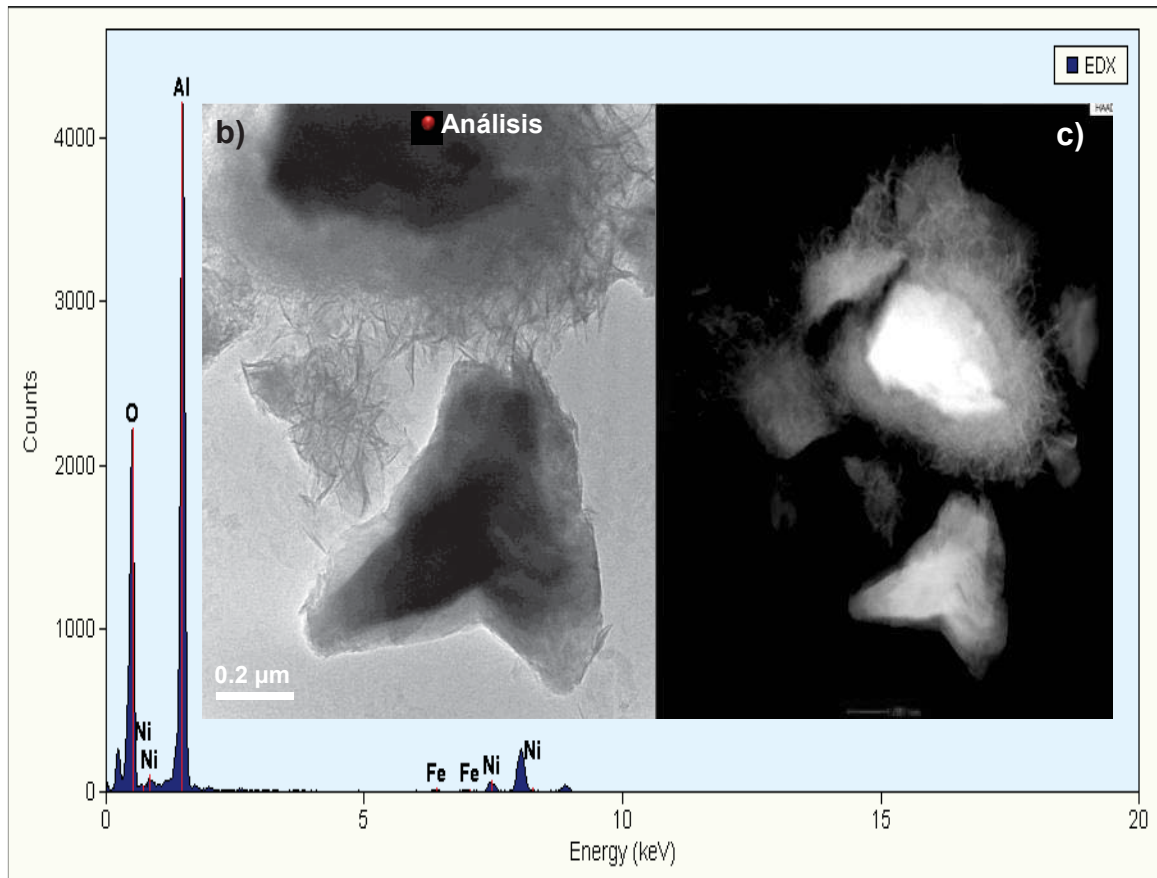


Figura 3.15.- Imágenes obtenidas de MET: a) análisis químico puntual, b) campo claro, c) contraste Z, para una molienda de 30 min. y 6 ml. de agua.

Otras imágenes de microscopía electrónica obtenidas por la técnica de campo claro en el MET, demuestran otros detalles de los especímenes molidos con agua. Por ejemplo, la figura 3.16a y b, ilustra que la fase cerámica, siendo esta volumétricamente varias veces mayor comparada a la fase intermetálica, (densidad de la bayerita de 2.504 g/cm^3 y del intermetálico 3.925 g/cm^3) esta puede ocupar grandes espacios ya sea en forma de partículas grandes (a) o partículas individuales (b), que aparecen aglomeradas. La independencia de estas partículas puede atribuirse a la molienda mecánica la cual puede fracturar en la interface de reacción a este material, que con la subsecuente molienda puede adoptar esa morfología redondeada.

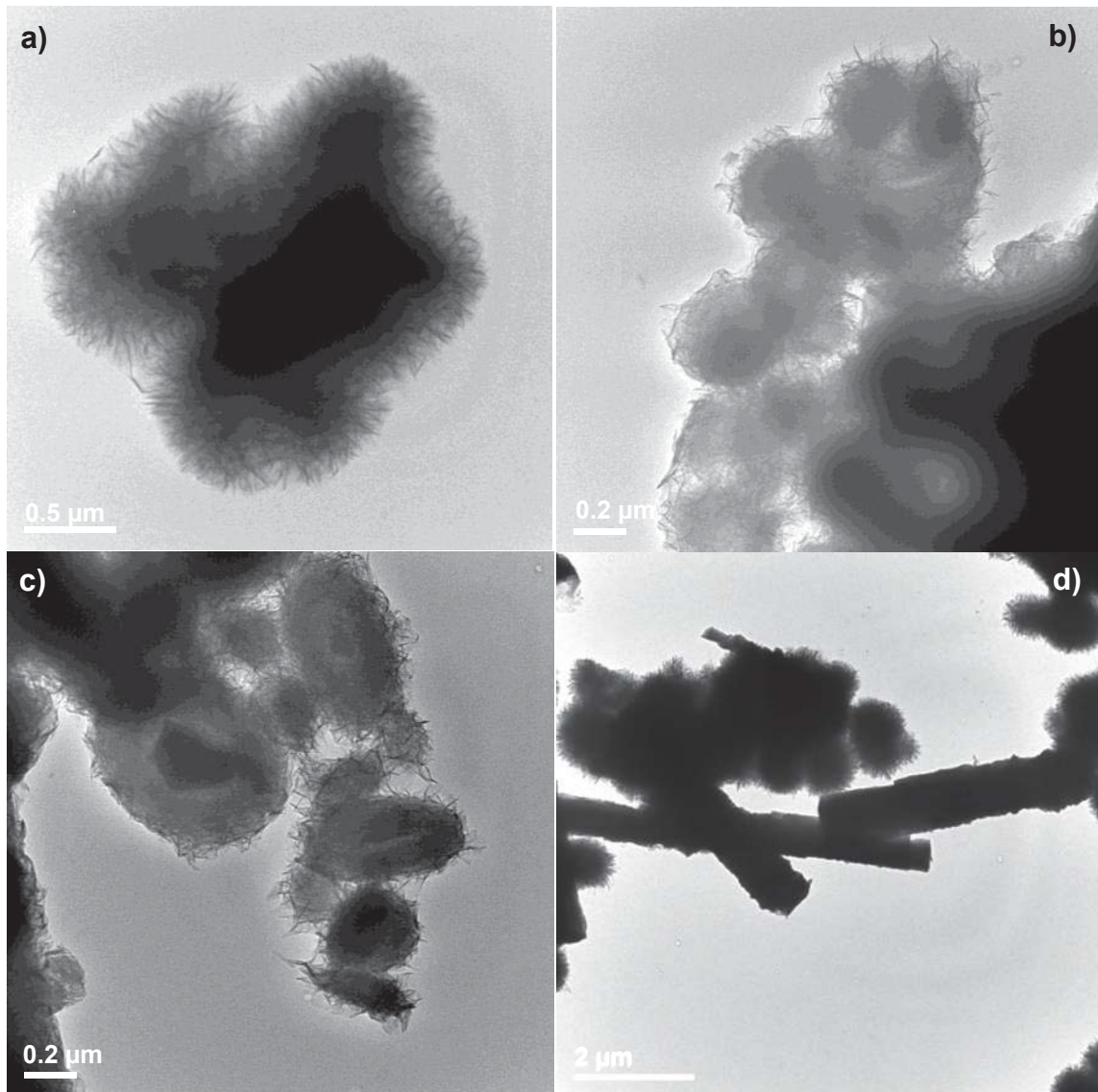


Figura 3.16.- Imágenes de campo claro obtenidas por MET: a) partícula de bayerita, b) partículas de bayerita, c) partícula del intermetálico rodeada de fase bayerita y d) partículas alargadas de la fase intermetálica.

De la misma manera se puede observar en la figura (c), que las partículas metálicas cuyo contraste es más oscuro se encuentran rodeadas de la fase bayerita, la cual adopta una forma semi-esférica creciendo alrededor de la fase metálica, en este caso se ve que posiblemente para partículas más pequeñas que la observada el material se agote por completo quedando únicamente la forma esférica del material cerámico, esto se podría constatar observando el contraste de las partículas

anexas a la partícula más grande las cuales proporcionalmente tiene sus dimensiones con respecto al tamaño de la partícula metálica, se debe recordar que el principal elemento que reacciona con el agua es el aluminio, de esta forma la partícula interior queda necesariamente disminuida en el contenido de este elemento, sin embargo, una vez agotado este material el níquel podría reaccionar. Otra característica estructural observada de estas imágenes es la presencia en base a la diferente morfología de una fase que se muestra en forma alargada (d), esta fase fue analizada mediante imágenes de alta resolución y las distancias interatómicas son de 2.374 y 2.186 Å consistentes con las distancias 2.4 y 2.18 Å y planos [002] y [031] respectivamente.

Finalmente, se efectuaron los estudios por DSC/TGA para las muestras molidas en húmedo por 30 min. con diferentes concentraciones de agua, también se coloca para comparación la muestra molida en seco efectuada al mismo tiempo de molienda. La figura 3.17 (a, b y c) muestra las gráficas de DSC para las condiciones: seco, 2 y 4 ml. En la primera de estas curvas se aprecian 3 picos endotérmicos, los cuales respectivamente corresponden a la fusión de la solución sólida de aluminio, la fusión de la fase Al_3Ni y la fusión de Al_3Ni_2 , estos puntos de fusión corresponden aproximadamente a los que pueden ser leídos directamente en el diagrama de fase binario Al-Ni (capítulo I sección 1.2). Es observado que el punto de fusión mayor, corresponde a la fase Al_3Ni_2 , lo que sugiere una mayor energía en sus fuerzas de interacción entre los átomos participando en las fases antes mencionadas. Estos resultados coinciden con los obtenidos en los análisis de DRX en donde se determinó que las fases que predominantemente reaccionan con el agua, son aquellas en donde las fuerzas de interacción son menores o las distancias interplanares son mayores, de acuerdo al volumen de la celda, esto conlleva a que la energía de cohesión entre los átomos sea menor y que la reacción con el agua sea más espontánea (Apéndice I). Las curvas correspondientes a 2 y 4 ml en la misma figura, indican de igual forma, la presencia de estos picos endotérmicos, sin embargo, los picos de la fusión del aluminio son relativamente menos pronunciados al igual que los demás. Estas gráficas no indican alguna transición que pueda

asociarse a la reacción del agua con el aluminio, resultados que coinciden a los obtenidos por DRX.

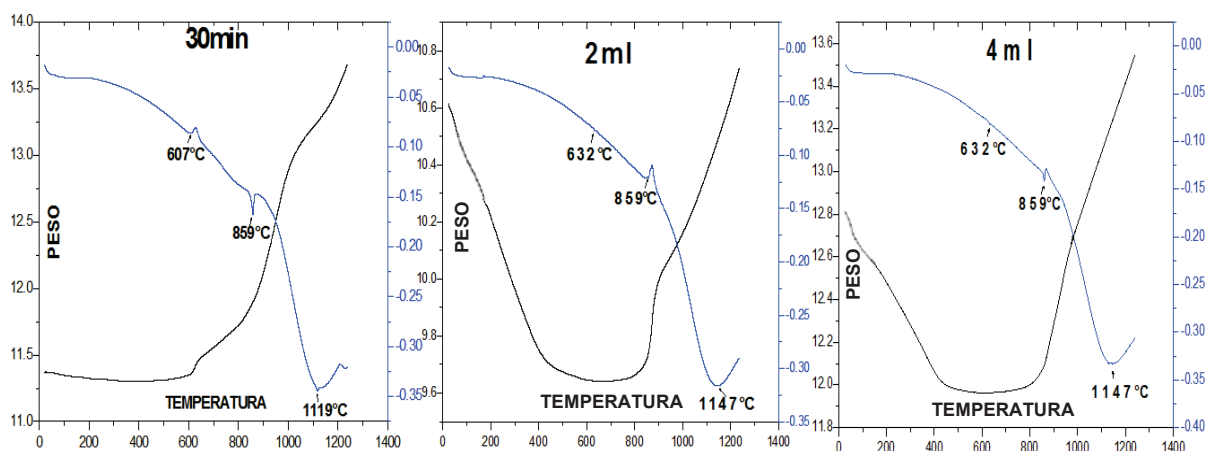
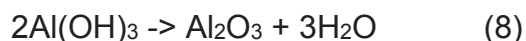


Figura 3.17.- Gráficas de DSC de moliendas de 30 min. para: a) seco, b) 2 y c) 4 ml. de agua.

Las figuras 3.18a y b que corresponde respectivamente a 6 y 12 ml. de humedad empleada, muestran los mismos 3 picos endotérmicos observados en la figura anterior, sin embargo, se presenta en ambas gráficas, un nuevo pico a menor temperatura (252°C) el cual indica un cambio endotérmico asociado con la desoxidrilación de la bayerita. Siendo esta fase un hidróxido de aluminio, puede descomponerse de acuerdo al siguiente mecanismo:



Por tanto, la pérdida de radicales –OH pueden asociarse con la cantidad de agua eliminada en el hidróxido, lo que permitiría junto con el uso combinado de la reacción química número (1), conocer la cantidad de hidrógeno liberada. De estas gráficas, también se puede notar que de 6 a 12 ml alcanza a haber una mayor cantidad de descomposición de bayerita, lo que supone un incremento en la cantidad de hidrógeno liberado y por lo tanto una reducción mayor en el tamaño de partícula. Estos resultados coinciden cabalmente con los obtenidos a través de MEB y DRX.

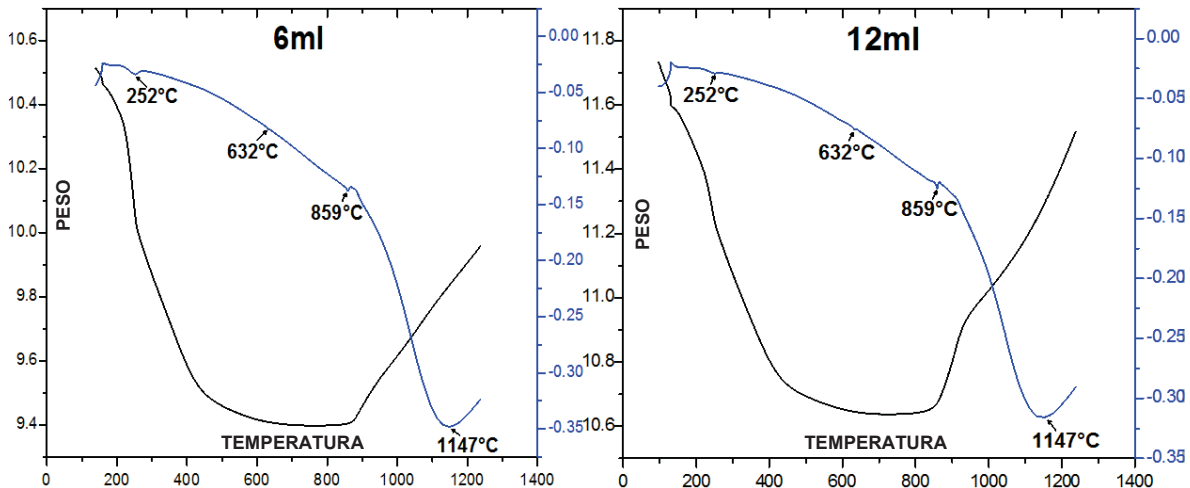
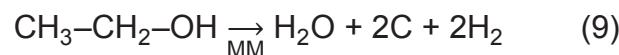


Figura 3.18.- Gráficas de DSC de moliendas de 30 min. en húmedo: a) 6 y b) 12 ml.

3.4 Molienda mecánica en húmedo (etanol).

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las muestras molidas en un medio húmedo de etanol. Para todas las muestras la cantidad de etanol se mantuvo constante en 12 ml., mientras que el tiempo de molienda se varió desde 15, 30, 60 y 120 minutos.

Los resultados obtenidos por difracción correspondientes a estas muestras se presentan en la figura 3.19, en donde se podrá observar que las fases de la mezcla intermetálica se mantienen, es decir la fase ortorrómbica de composición Al_3Ni , la fase hexagonal Al_3Ni_2 y la fase que es una solución sólida de Al, sin embargo también aparecen los picos relacionados a la fase hexagonal de carbón, cabe señalar que en los experimentos de 30, 60 y 120 min. el comportamiento es similar. Este resultado significa que el etanol se descompone de acuerdo a la siguiente reacción:



En donde a través de la molienda mecánica esta reacción genera agua, carbón e hidrógeno. Posteriormente, el agua presumiblemente en forma de vapor, reaccionaría con el aluminio de la aleación para generar más hidrógeno y bayerita.

Sin embargo, en este caso los análisis de DRX, no muestran evidencia de formación de bayerita.

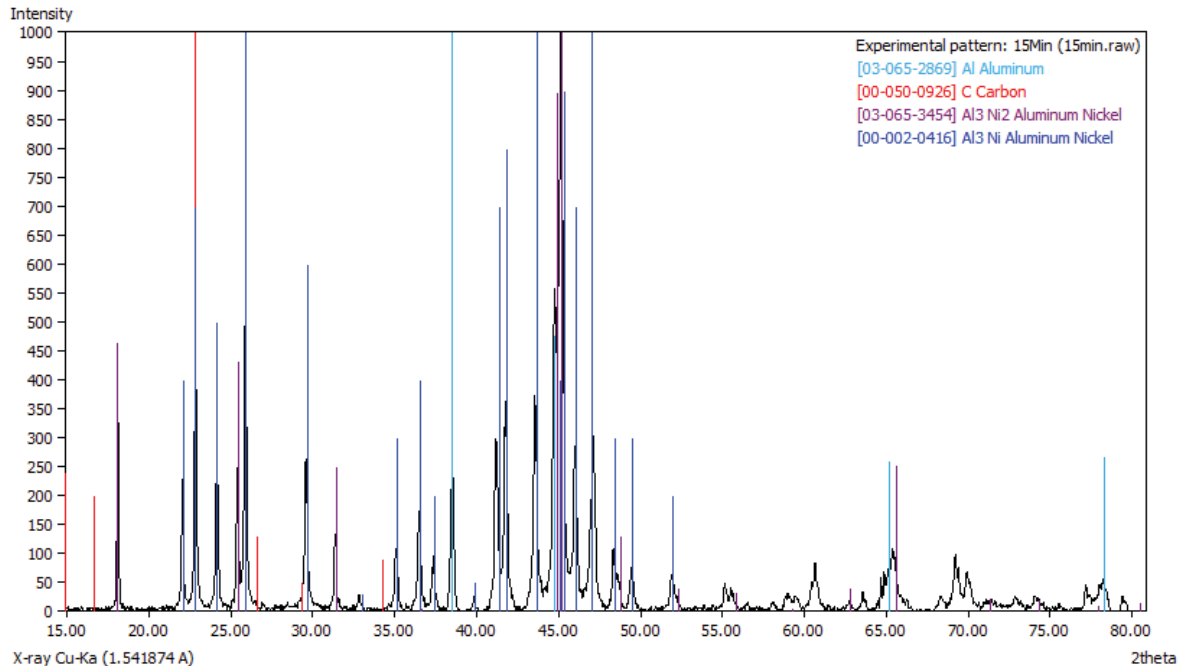


Figura 3.19.- Difractograma de 15 min. de molienda en húmedo (etanol).

Para poder confirmar este hecho fueron realizados estudios de microscopía de barrido. La figura 3.20, muestra las imágenes obtenidas para los tiempos antes mencionados. Se aprecia que en una primera etapa (15 min.), hay una aglomeración de los polvos debida a la presencia principalmente de aluminio el cual por sus propiedades dúctiles, permite la unión entre los materiales, en seguida se puede observar una etapa de fracturación de los polvos (30 min.), en donde predominó la fractura de los polvos debido al endurecimiento de las partículas por el trabajado en frío, lo que conlleva a la generación de muchos defectos cristalinos, los cuales incrementan la dureza del material induciendo al mismo a la fractura.

En la tercera etapa (60 min.) de molienda, la fracturación de las partículas frágiles continúa observándose por la presencia de partículas más pequeñas y tamaños de aglomerados menores. Finalmente a 120 min. del proceso, el tamaño de las partículas parece tener la tendencia de ir hacia un equilibrio, es decir se aprecia una distribución de tamaños más estrecha, en donde, las partículas más pequeñas se

unieron para formar unas más grandes y las más grandes se fracturan en un proceso repetitivo que conlleva a un tamaño de partícula promedio y al equilibrio del proceso.

Durante el procesamiento por molienda mecánica siempre se deseará contar con un tamaño de partícula equilibrado, ya que el mismo permitirá que los procesos a realizar sean más homogéneos desde el punto de vista cinético. En este caso, se aprecia que por tender al equilibrio el tamaño de partícula los resultados obtenidos serán más predecibles en cuanto a la reacción con etanol a 120 minutos a diferencia de los obtenidos a 60 min. en donde se obtiene una variación importante en el tamaño de partícula.

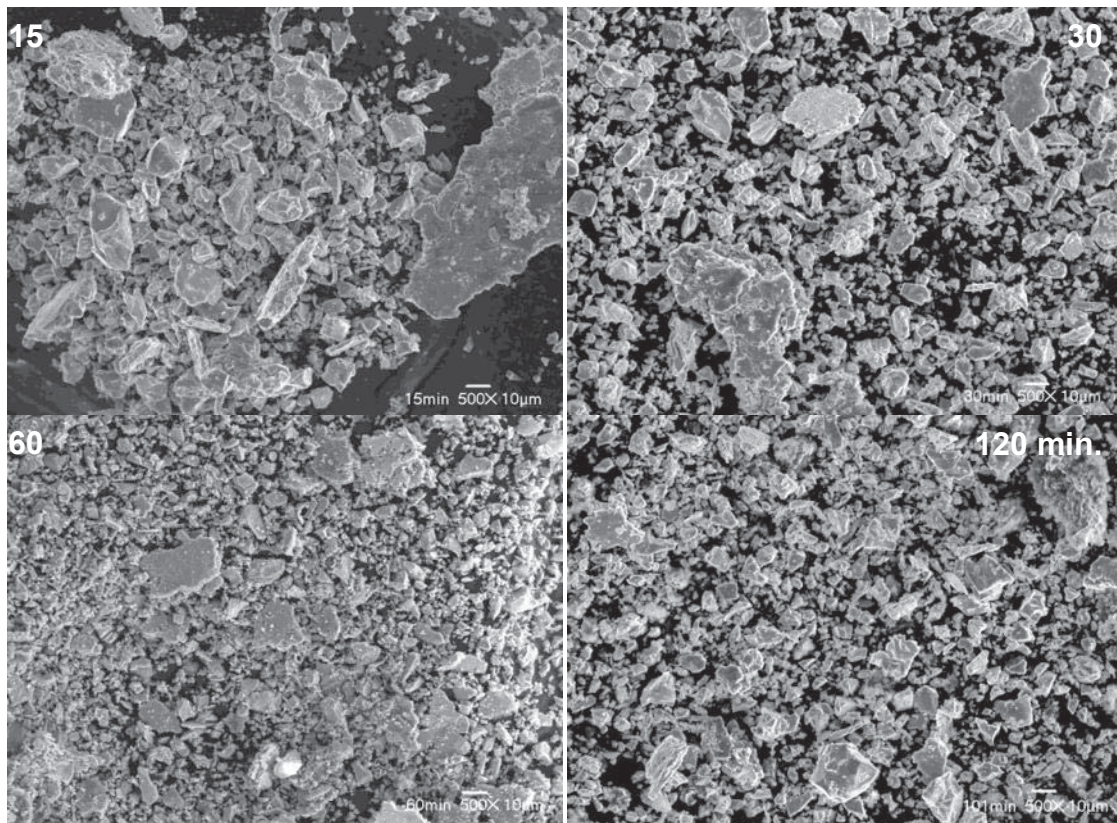


Figura 3.20.- Imágenes de MEB de las muestras de MM con humedad de 12 ml. de etanol y diferentes tiempos de molienda: a) 15, b) 30, c) 60 y d) 120 min.

Para conocer la composición química después de la reacción con el etanol, estudios de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), fueron efectuados a las muestras. La

figura 3.21, indica el comportamiento en donde se pueden observar principalmente los elementos bajo estudio el Al y el Ni, en segundo lugar, se observa un pico de oxígeno que se incrementa en sus cuentas relativas a medida que el proceso de molienda se incrementa, esto podría ser un indicativo, de que la reacción para formar una fase hidratada de aluminio con el aumento hasta 120 min. se obtiene, sin embargo, este argumento no puede ser contundente, ya que con el incrementó en el tiempo de proceso también se podría presentar un acrecentamiento en el grado de oxidación del material. En este caso nuevamente los estudios de MET, deberán ayudar para conocer las fases presentes a partir de las diferentes morfologías que se lograsen observar. Por otro lado, no se aprecian picos relacionados con contaminación proveniente de los medios de molienda (Fe o Cr), lo que permite contar con una mayor confiabilidad sobre los resultados obtenidos.

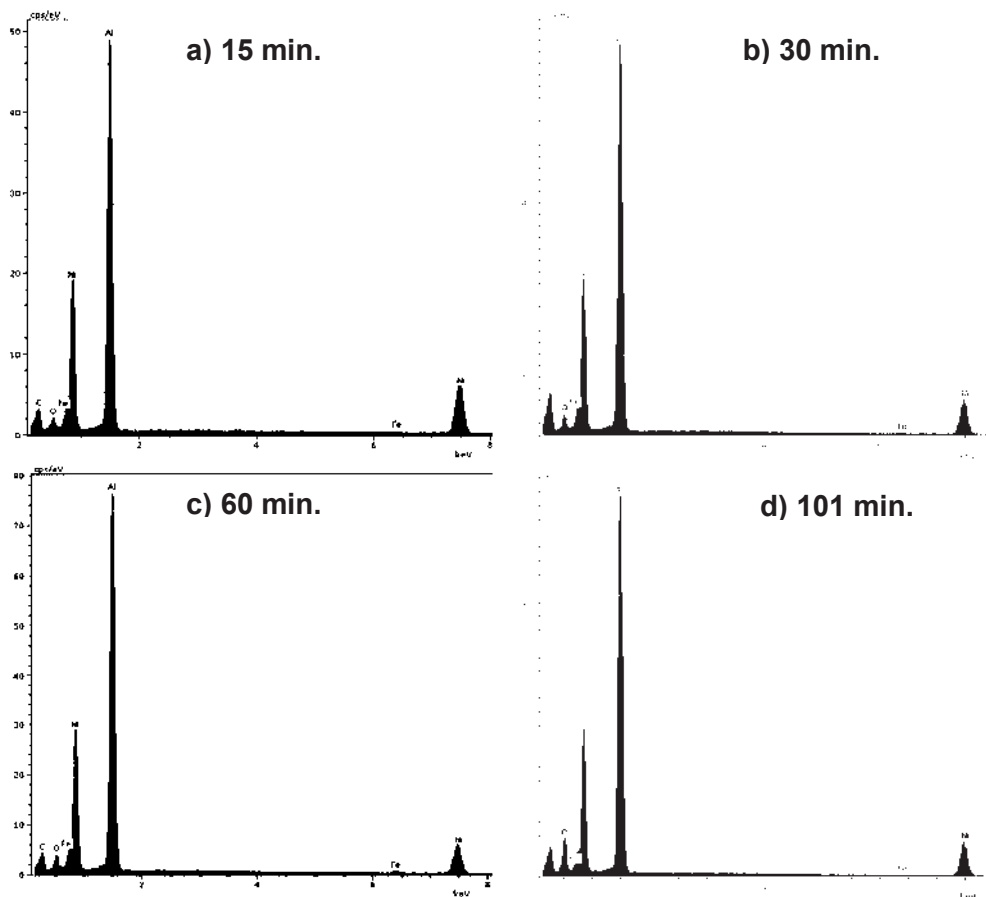


Figura 3.21.- EDS de las muestras de MM en húmedo, con 6 ml. de etanol y tiempos de molienda de: a) 15, b) 30, c) 60 y d) 120 min.

Los resultados de TEM, obtenidos para las muestras molidas en húmedo con etanol por 15 minutos se muestran a continuación. Estos resultados indicaron (figura 3.22) la descomposición del medio etanol, generando principalmente carbón. Además, los residuos del etanol descompuesto que generan carbón indican la presencia de nanoestructuras de este elemento, obviamente situación inesperada. En esta figura, se aprecian partículas de carbón aglomerado (figura a), cuya estructura es porosa e interconectada (b), la cual es semejante a la obtenida en los llamados “onions” (cebollas), sin embargo, en nuestro caso se obtiene una estructura menos compacta y contando con un hueco interior de aproximadamente entre 5 y 10 nm., tal y como se puede apreciar de la figura 3.23, la cual es una imagen ampliada de alta resolución de la figura 3.22 (b). Cabe mencionar que la distancia medida corresponde a la distancia 3.35 Å del carbón hexagonal cuyos planos son (101).

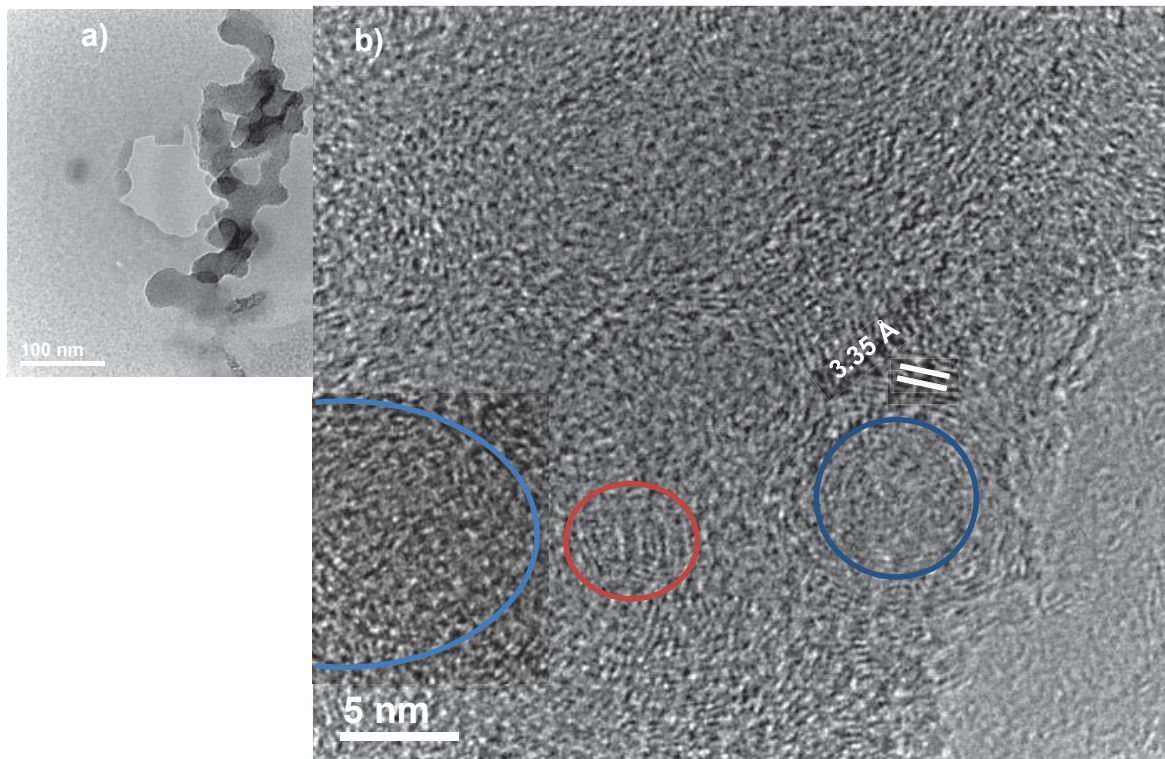


Figura 3.22.- Imagen de MET para 15 min. de molienda con etanol: a) partícula, b) nanoestructura de carbón tipo onion.

La figura 3.24, muestra las imágenes de campo claro de MET para la muestra molida por 30 minutos, los resultados no fueron muy diferentes a los de la muestra anterior se observan partículas a las cuales se les realizó el análisis químico en la figura 3.25, mostrando que estas son una consecuencia de la descomposición de etanol, empero no hay evidencia de la formación de bayerita que indique la liberación del hidrógeno siendo este el principal objetivo de este trabajo.

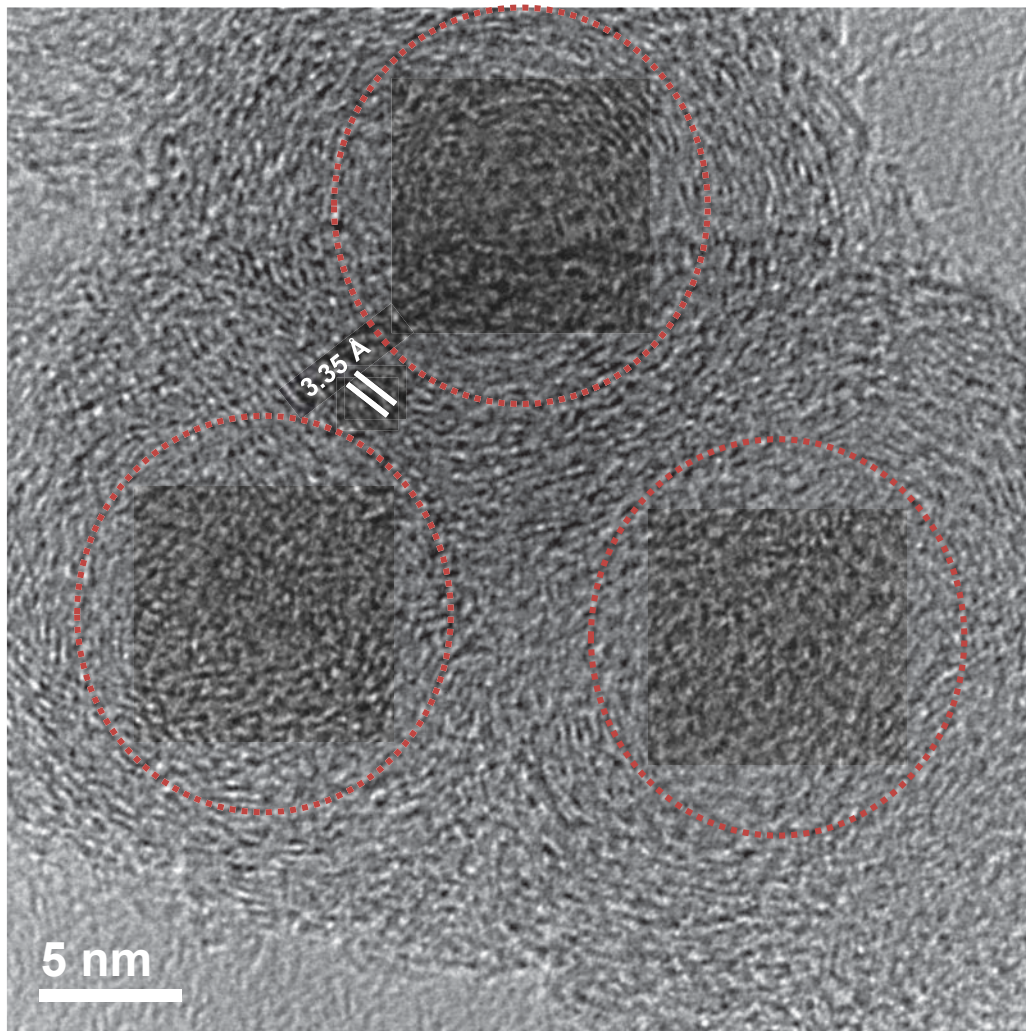


Figura 3.23.- Imagen ampliada de alta resolución.

Nuevamente en una imagen ampliada de la muestra se aprecia que la estructura de carbón se encuentra interconectada, con múltiples capas de carbono las cuales

tienen diámetros entre 8 y 15 nm., estas partículas son llamadas nanocébollas (figura 3.26).

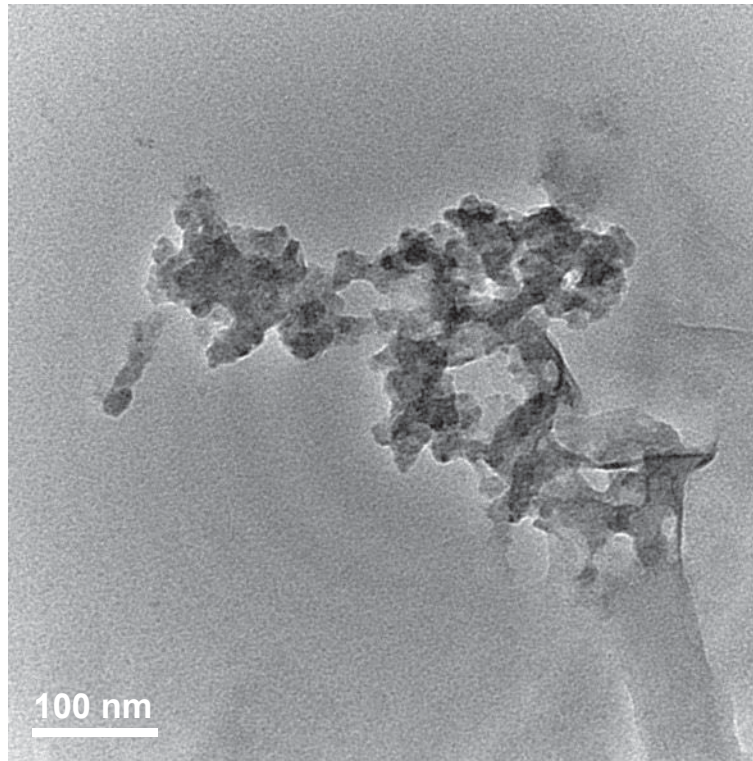


Figura 3.24.- Imagen de MET que muestra la morfología de la muestra después de 30 min. de molienda con etanol.

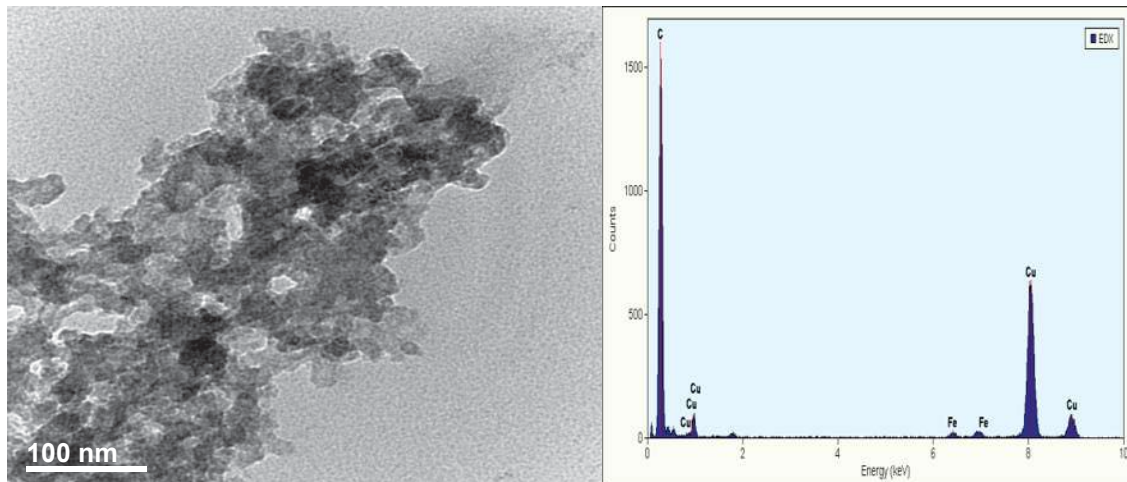


Figura 3.25.- a) Imagen de campo claro de las partículas generadas, b) análisis químico.

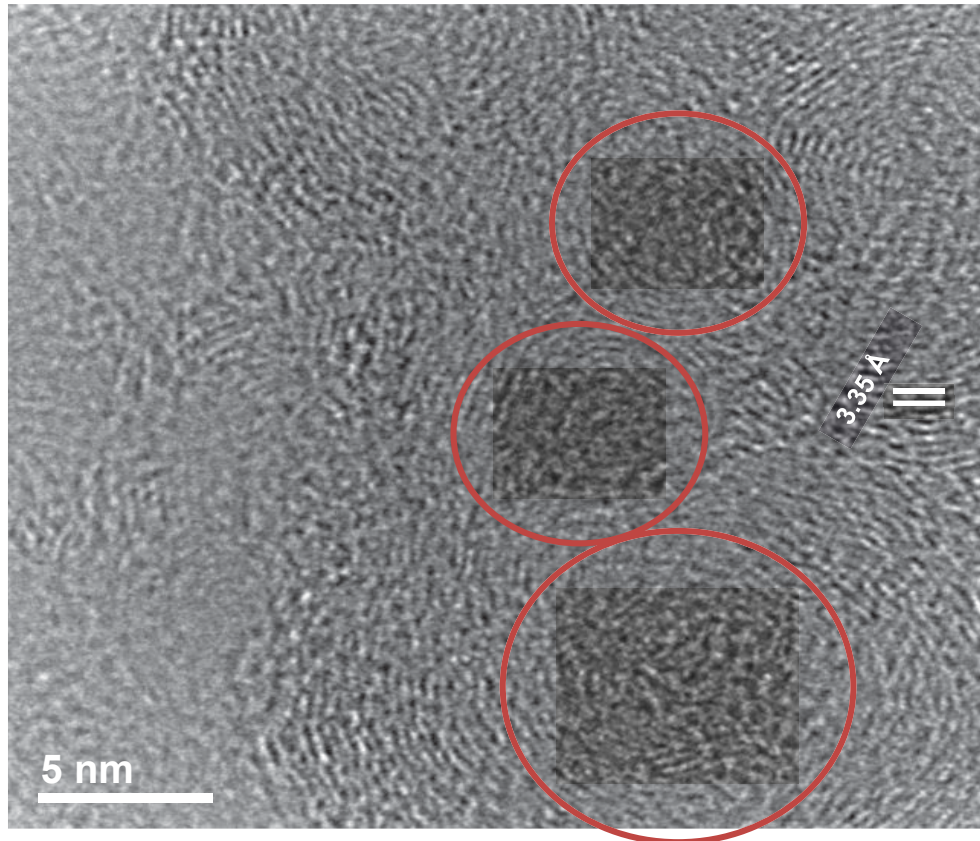


Figura 3.26.- Imagen ampliada que muestra la nanoestructura del tipo onion.

En la figura 3.27 correspondiente a 60 minutos de molienda se descubre que las partículas de carbón son aglomerados de cúmulos de carbón, en esta muestra de mayores dimensiones, esto es, las partículas aglutinadas, que oscilan entre 50 y 100 nm., se componen de una estructura en forma de nanocebollas interconectada, tal y como se aprecia de la figura 3.28, pequeñas partículas que a su vez se encuentran interconectadas de partículas más pequeñas de carbón interconectadas, la distancia medida entre las líneas es 3.35 Å que pertenece al carbón nanoestructurado hexagonal. La figura 3.29 corresponde a una imagen obtenida por la técnica de HAADF (contraste Z), en donde se puede notar la morfología de los especímenes, además el análisis químico el que indica que hay carbono y aluminio en estas muestras, sugiriendo la presencia de una fase tipo carburo.

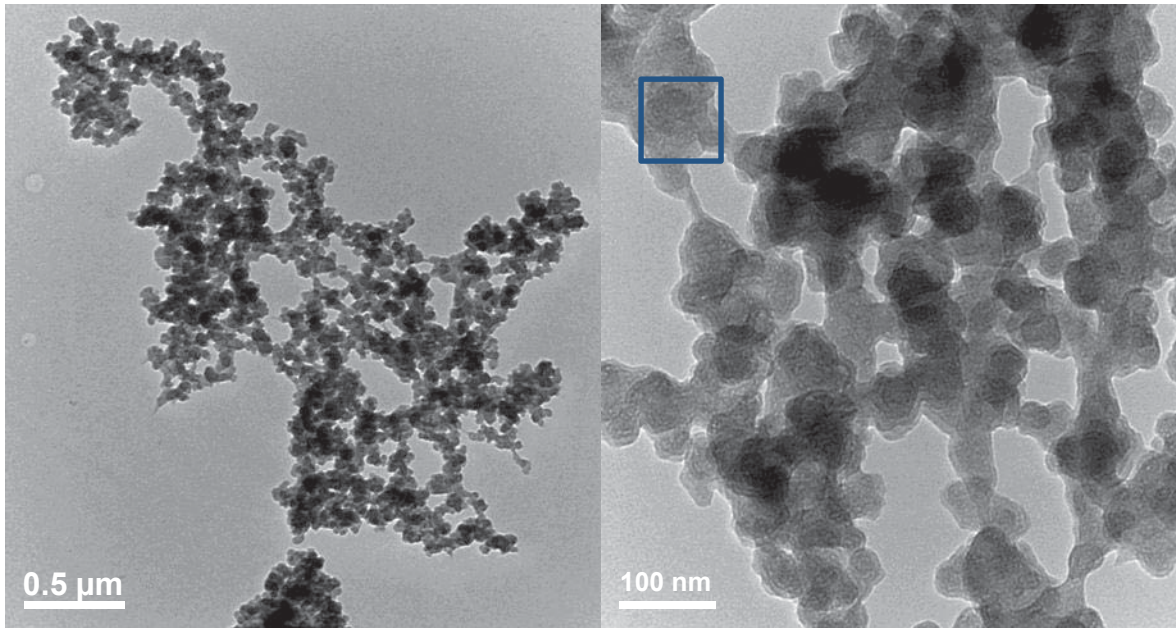


Figura 3.27.- a) Imagen de MET que muestra partículas de carbón aglomeradas en la muestra para 60 min de molienda, b) imagen ampliada.

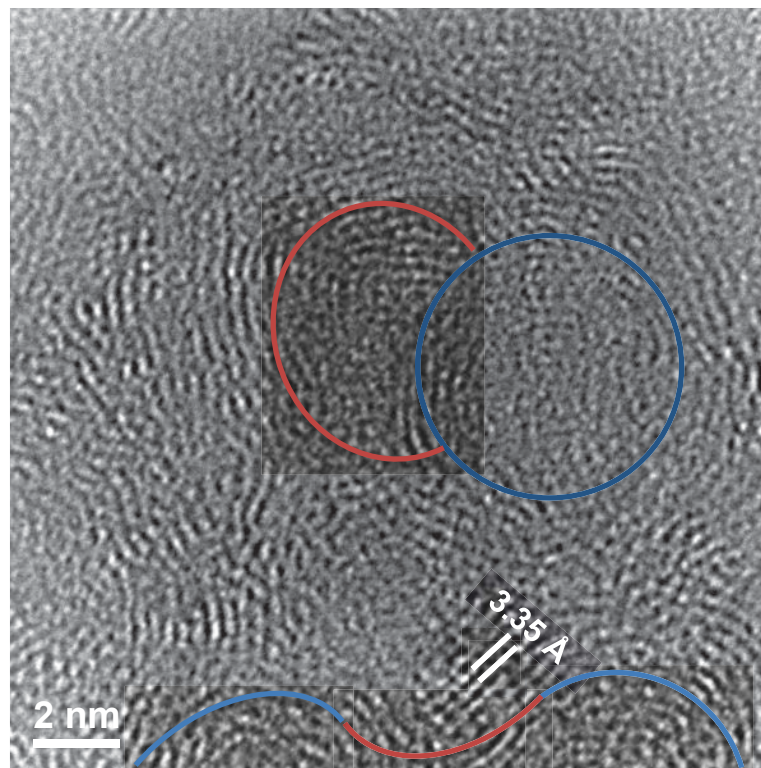


Figura 3.28.- HREM de la estructura mostrada en la figura 3.27.

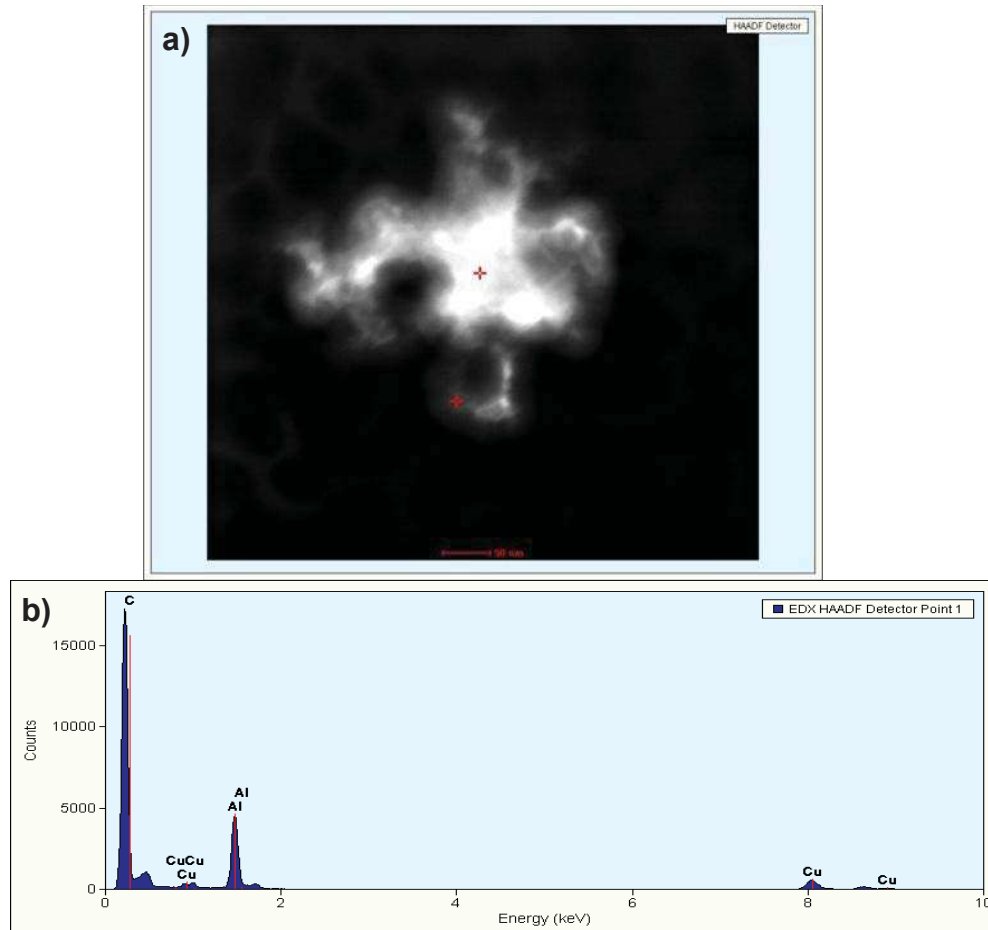


Figura 3.29.- a) HAADF que muestra la morfología de la partícula, b) análisis químico de la misma.

La figura 3.30, corresponde ahora a la muestra molida por 120 minutos en donde es apreciado otro resultado sorprendente, en este caso, se observan partículas alargadas aglutinadas. Estas partículas tienen un comportamiento morfológico parecido al de los nanotubos de carbono, partículas que crecen unidireccionalmente y que cuentan con una dimensión nanométrica. En nuestro caso el diámetro de estas partículas en forma individual se encuentra oscilando entre los 50 y 100 nm. lo que las clasifica como nanoestructuras uni-dimensionales (1D).

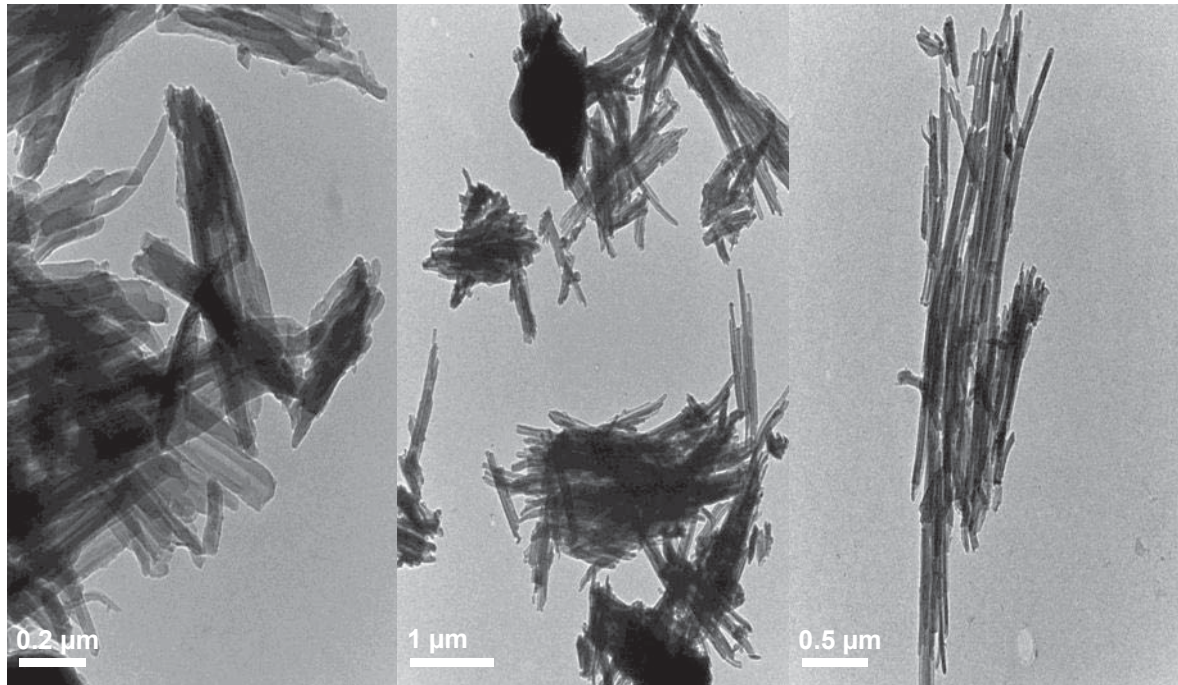


Figura 3.30.- Imágenes de campo claro que muestra partículas alargadas obtenidas mediante 120 min. de molienda con etanol.

La figura 3.31 (a) muestra una imagen amplificada de las nanoestructuras 1D, en donde se puede apreciar que estas crecieron en forma de pliegues y que sus dimensiones oscilan entre 50 y 100 de diámetro. Mientras que en la figura 3.32 (b) muestra un análisis químico por EDS en donde, se muestra que la composición química se encuentra basada en carbono y aluminio, lo que indica la formación de una fase tipo carburo.

En todas las muestras de molienda con etanol se lograron identificar pequeñas regiones conteniendo nanopartículas de metal, las cuales fueron indexadas con los planos de los materiales intermetálicos, tal y como se muestra en la figura 3.32.

No es sorpresa que durante la molienda de materiales frágiles, como los son los intermetálicos, una pequeña porción del material molido presente partículas nanométricas, sin embargo, aquí debe señalarse que los tiempos del proceso, los cuales no son muy extendidos (2 horas como máximo), deberían presentar comúnmente partículas medio aglutinadas, sin embargo, tal y como se muestra en

las figuras de MEB, la mayor fracturación de las partículas se obtuvo a 6 horas y dejando ver que sería más difícil encontrarlas para aquel tiempo de molienda.

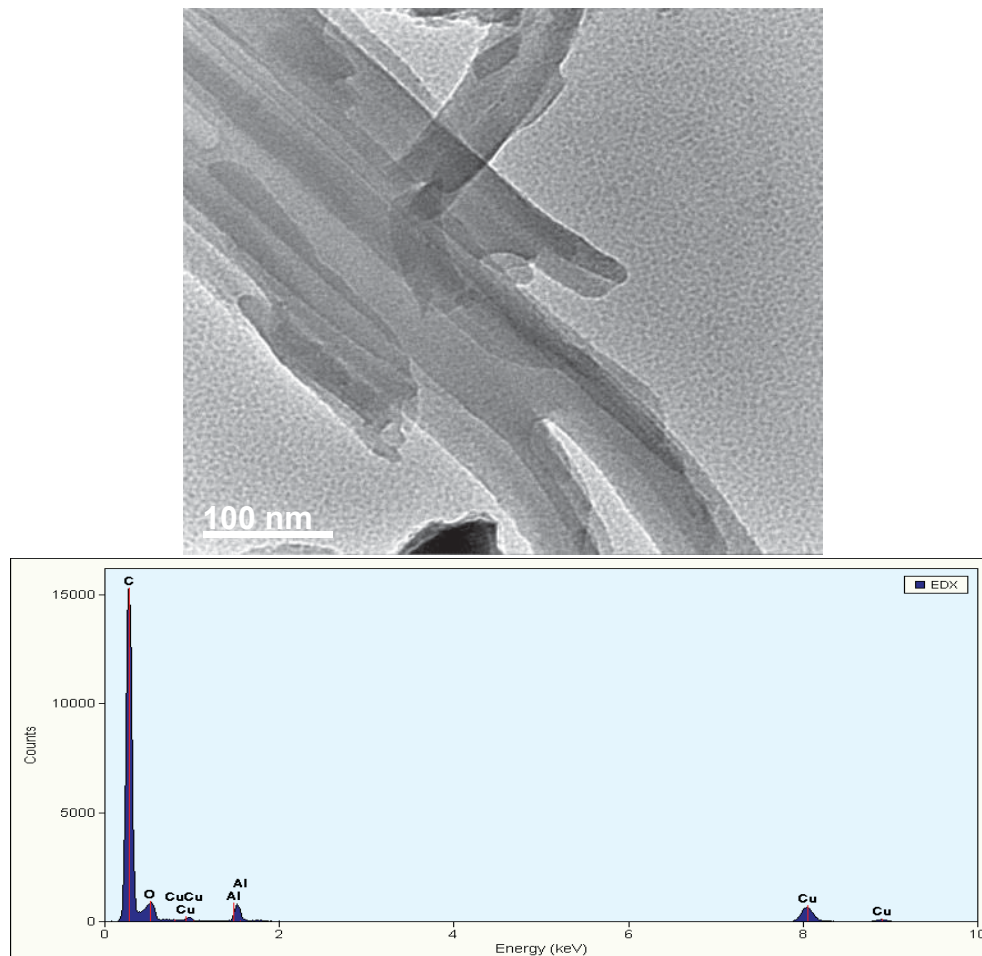


Figura 3.31.- a) Imagen ampliada de la imagen 3.30, b) análisis químico de la misma.

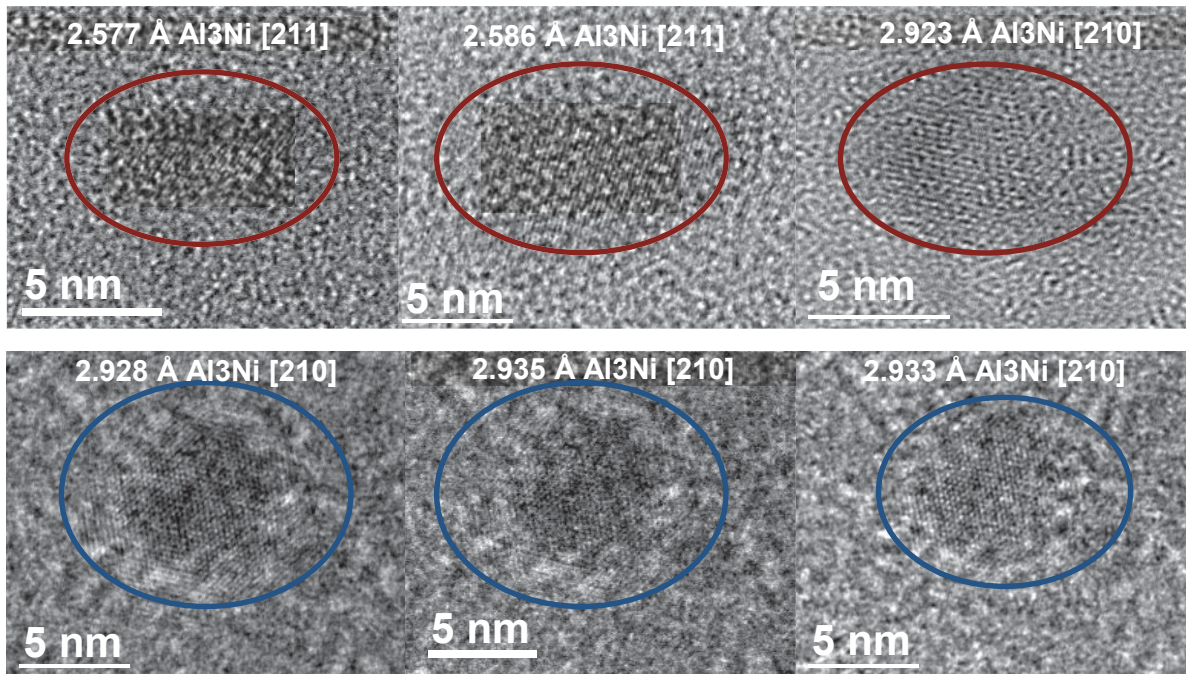


Figura 3.32.- Nanopartículas obtenidas mediante MM con etanol, para tiempos de: a) 30, b) 60 y c) 120 min.

En la figura 3.33, también se muestran los resultados obtenidos mediante microscopía de transmisión para las muestra de 120 minutos, en donde se observa un refinamiento en el tamaño de las partículas intermetálicas.

La figura 3.34, indica un aglutinamiento de esos cristales, los cuales aparecen en un contraste homogéneo, lo que sugiere la presencia de monocristales. Las imágenes 3.35 a) y b), muestran imágenes obtenidas por microscopía de alta resolución, en donde, las distancias interplanares fueron 3.413 y 1.99 nm., que aproximadamente corresponden a las distancias teóricas de 3.44 y 2 nm. y que están representadas por los planos [111] y [301] de la fase Al_3Ni .

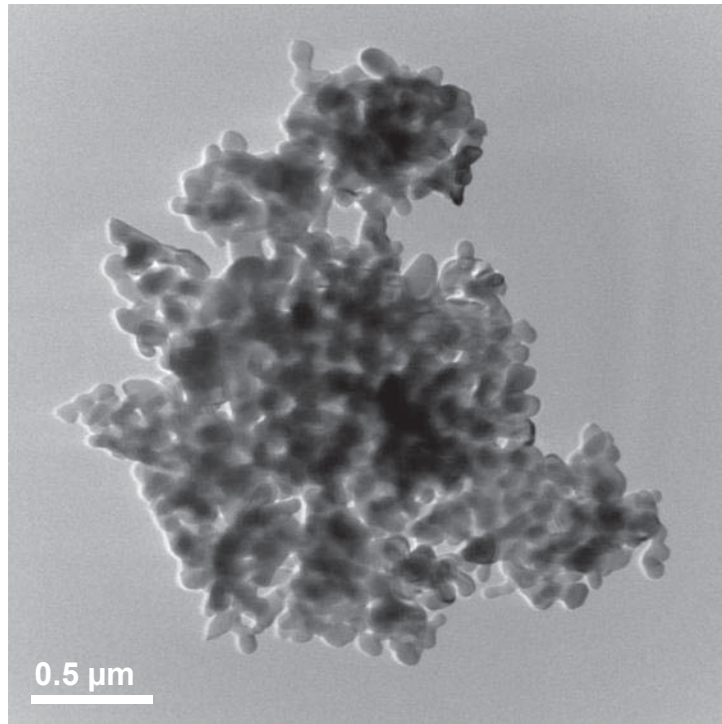


Figura 3.33.- Imagen de capo claro donde muestra partículas del intermetálico para una molienda de 120 min.

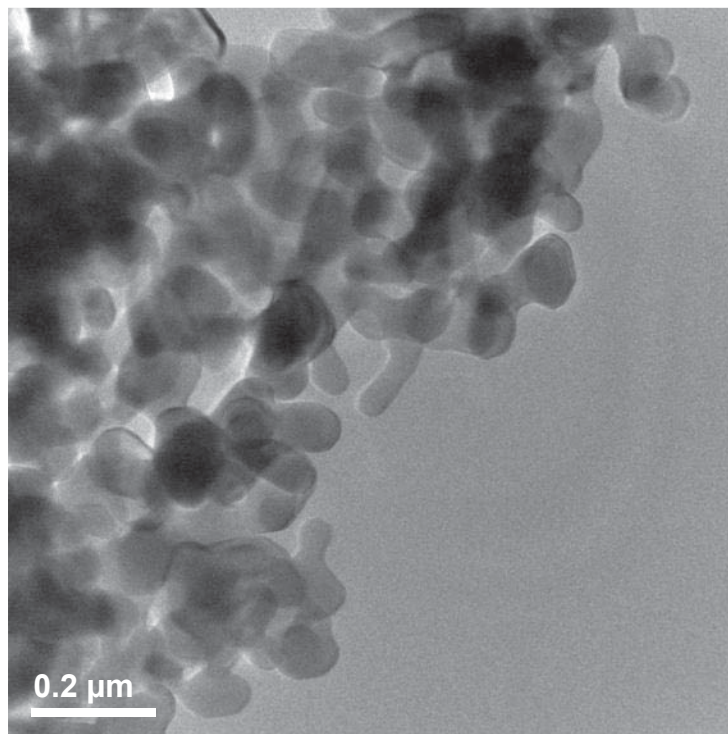


Figura 3.34.- Imagen ampliada que muestra el aglutinamiento de los cristales.

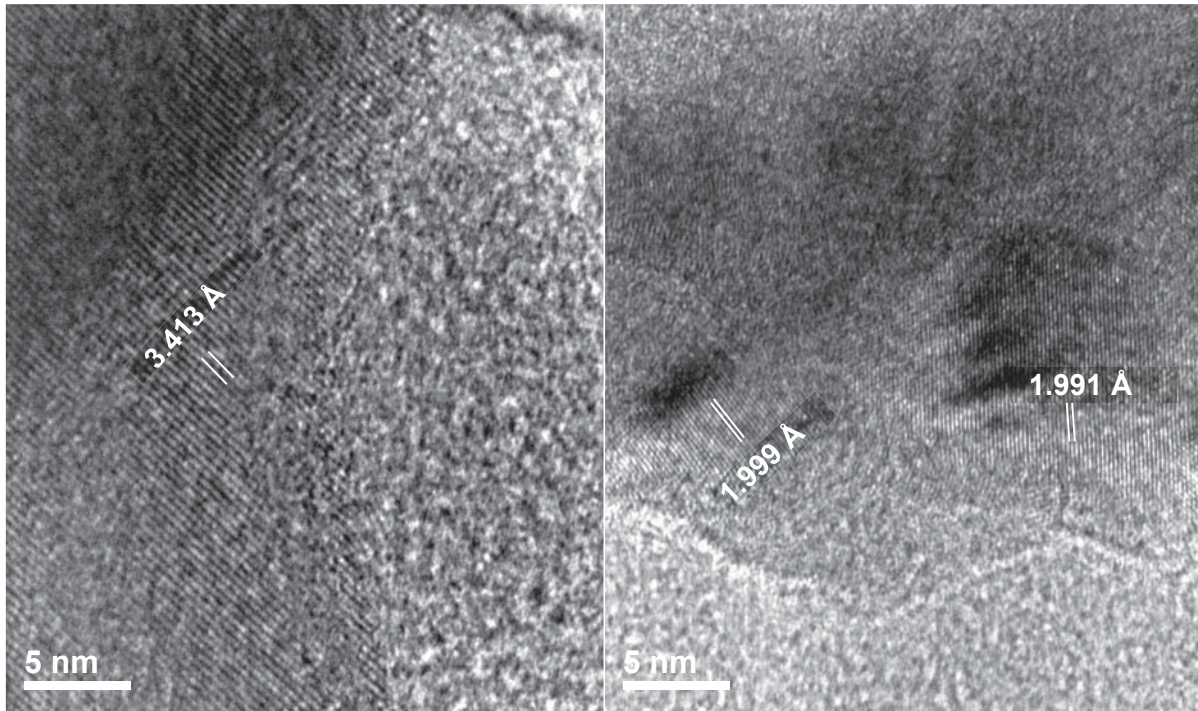


Figura 3.35.- HREM de la figura 3.34.

Para esclarecer si el aluminio detectado en las nano-formas es parte de la estructura del material o simplemente proviene de los materiales bajo consideración, alojados en alguna parte de las estructura. Fueron realizados algunos experimentos utilizando únicamente Ni como la fase metálica y etanol como fuente de carbón, conllevando a lo siguiente. La figura 3.36, muestra aproximadamente las mismas partículas aglutinadas mostradas para cuando se utilizó la fase intermetálica con etanol, en donde, las partículas se encuentran porosas cuya estructura interior demuestra la formación de fases del carbón denominadas como nanocebollas. Por lo tanto las cuentas registradas de Al, al menos en aquellas muestras, sugieren que provienen del material cuya matriz es Al.

Mayor investigación realizada en los nanocristales alargados obtenida a través de imágenes de alta resolución, indica que los cristales alargados muestran distancias interplanares que no corresponden al intermetálico, ni tampoco corresponden a la fase de aluminio, sino que corresponden a la fase carburo de aluminio, sugiriendo así que estos materiales sean mayormente de una fase tipo carburo.

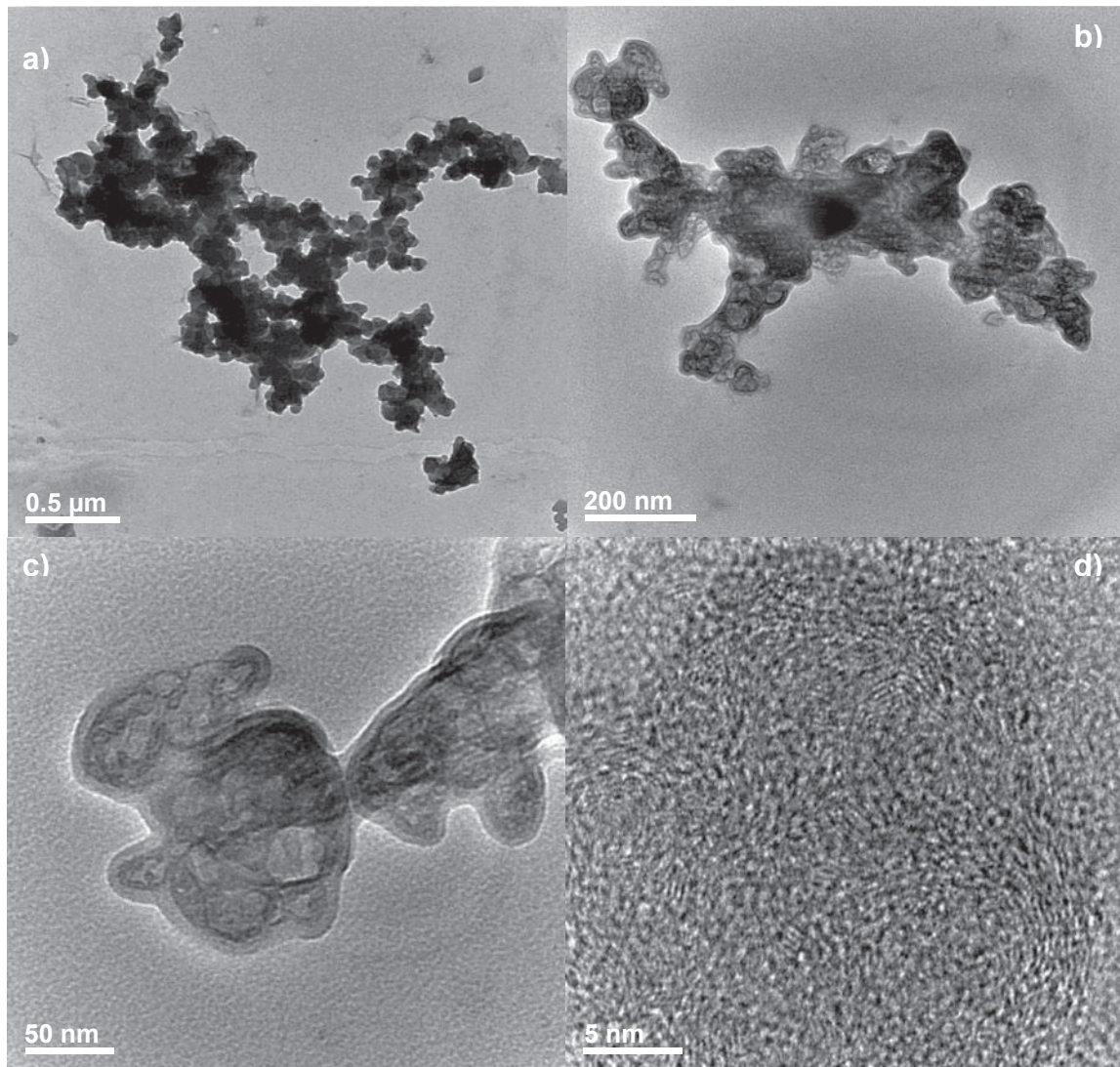


Figura 3.36.- Imágenes de MET de la MM de Ni con etanol: a) y b) partículas obtenidas, c) ampliación de la partícula que muestra la porosidad y d) HREM de la misma.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados de caracterización, obtenidos para las muestras del sistema Al-Ni fabricadas por colada y posteriormente molidas en seco y húmedo, se puede concluir que: para las composiciones nominales Al₇₅Ni₂₅ y Al₇₆Ni₂₄ (%at), se obtiene una mezcla de fases intermetálicas de composición Al₃Ni y Al₃Ni₂ embebidas en una solución sólida de aluminio.

En la caracterización química y estructural de la colada de composición Al₇₅Ni₂₅ (%at), no se obtiene un campo monofásico, sin embargo, se identificó la presencia de 3 fases: Al₃Ni, Al₃Ni₂ y Al, lo que implica un tratamiento de homogenización post-colada.

De los estudios realizados mediante molienda mecánica en seco, húmeda con agua y húmeda con etanol. Se puede concluir lo siguiente:

1. Los materiales intermetálicos base Al-Ni reaccionan con el agua para generar bayerita que, de acuerdo al mecanismo de reacción, también debe haberse liberado hidrógeno.



$$\Delta G = -870.850 \text{ kJ/mol H}_2$$

2. De la caracterización de las muestras en seco, se puede apreciar que el tamaño de partícula fue mayor en comparación con las muestras molidas con agua, bajo el mismo tiempo de molienda usado. Lo que indica que el

hidrógeno liberado induce fractura por clivaje en el material y, por lo tanto, contribuye junto a la molienda mecánica para la reducción en el tamaño de partícula.

3. Las muestras molidas en húmedo indican que la reacción entre el Al de la aleación y el H₂O, procede dada la formación de la fase bayerita, la cual es un hidróxido de aluminio, y puede ser deshidratado mediante el incremento de temperatura empleando un equipo de DSC-TAG, para evidenciar más la formación de este compuesto y a la postre la liberación de hidrógeno del material.
4. De acuerdo a los estudios de DRX, a medida que el contenido de humedad y el tiempo, las dos variables empleadas aquí, se incrementaron la cantidad de bayerita e hidrógeno generada se incrementa.
5. De acuerdo a los análisis por DRX para la MM con una humedad de 6 ml. de agua destilada, se observó que la disminución en intensidad y ensanchamiento de picos es mayor en comparación a las muestras molidas en seco lo que supone la influencia en la reducción del tamaño de cristal mediante la fragilización inducida por hidrógeno y asistida mediante molienda de bolas.
6. Se identificó que a partir de 30 min. de molienda con 6 ml. de humedad, se forma la fase Al(OH)₃.
7. Los análisis efectuados por TEM y STEM, comprueban el tipo de morfología en forma de espigas, que se presenta como resultado de la reacción de fragilización.

8. Respecto a las muestras molidas en un medio de etanol, se apreció que con el incremento en el tiempo del proceso desde 15 min. hasta 120 min., se observó mayor aglomeración entre las partículas porosas de carbono. La presencia de estas partículas sugiere la descomposición mediante la molienda mecánica del etanol para formar agua vapor, hidrógeno y carbono. Con el subsiguiente tiempo de proceso se observa que el carbono descompuesto toma la forma de material nanoestructurado, además, para 120 minutos de proceso la presencia de estructuras uno-dimensionales es evidente.

9. Los análisis de EDS indicaron que las partículas de carbono también tienen Al, empero análisis experimentales de muestras molidas solamente con Ni, indican la misma morfología observada en aquellas sin la presencia de Ni.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Schulze G. E. R., *Metallphysik*, Akademie-Verlag, Berlin 1967.
- [2] U.S. Department of Energy, *Advanced Materials Intermetallics for Manufacturing*, February 2005.
- [3] Sauthoff G., *Intermetallics*, Weinheim (Federal Republic of Germany), ISBN 3-527-29320-5, 1995.
- [4] Westbrook J. H. (1974), *Order-Disorder Transformations in Alloys*, Warlimont, H. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 494-539.
- [5] Westbrook, J. H. (1993), *Structural Intermetallics*, Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 1-15.
- [6] Ohring M., *Materials Science of Thin Films*, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, CA, 2002, p. 692.
- [7] Suryanarayana C., Jones H., *Int. J. Rapid Solidification*, 1988; 3:253±93.
- [8] International Journal of Cast Metals Research, *Science and Engineering of Cast Metals, Solidification and Casting Processes*, Volume 16, 2003, 1-3.
- [9] Kucher A., *Technology of Metals*, Mir Publishers, Moscú, 1990.
- [10] Malishev A., Nikolaiev G., Shuvalov Y., *Tecnología de los Metales*, Editorial MIR, Moscú, 1975.
- [11] Sherif El-Eskandarany M., *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*. Cap 1. 2001.
- [12] Hannink H.J., *Nanostructure Control of Materials*, 2006.
- [13] Koch C., *Structural nanocrystalline materials an overview*, 2007.
- [14] Caër L., Delcroix P., Bégin-Colin S., Ziller T., *High-Energy Ball-Milling of Alloys and Compounds*, 2002.
- [15] Fayed M. E., Otten L., *HANDBOOK OF POWDER SCIENCE & TECHNOLOGY*, second edition. Cap. 12. 1997.
- [16] Hannink H.J., *Nanostructure Control of Materials*, 2006.
- [17] Gogotsi Y., *Nanomaterials Handbook*, Taylor and Francis. Cap 2. 2006.

- [18] Koch C., *Top-Down Synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods*, 2003.
- [19] Yang P., J. Jpn. Soc. Powd., *Powd Met.*, 37 (5), 623 (1990).
- [20] Suryanarayana C. In: *Powder metal technologies and applications. ASM Handbook*, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 80±90.
- [21] Chin Z-H, Perng T-P. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:121±6.
- [22] Lasonna A., Magini M., *Acta Met.*, 44 (3), 1109 (1996).
- [23] Lai M. O., *Mechanical Alloying*, Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1998, p. 276
- [24] Kis-Varga, Beke DL., *Mater Sci Forum* 1996; 225-227:465±70.
- [25] Miki M., Yamasaki T., Ogino Y., *Mater Trans Japan Inst Metals* 1992; 33:839±44.
- [26] Calka A., Williams JS., *Mater Sci Forum* 1992;88±90:787±94.
- [27] Klassen T., Herr U., Averbach RS. *Acta Mater* 1997; 45:2921±30.
- [28] Fu Z., Johnson WL., *Nanostructured Mater* 1993;3:175±80.
- [29] Hong LB., Bansal C., Fultz B., *Nanostructured Mater* 1994; 4:949±56.
- [30] Weber JH., In: Clauer AH, deBarbadillo JJ, editors. *Solid state powder processing*.
- [31] Kimura H., Kimura M., In: *Clauer AH, deBarbadillo JJ, editors. Solid state powder processing*. Warrendale, PA: TMS, 1990. p. 365±77.
- [32] Borner, I., Eckert J., *Mater. Ciencia. Eng. A* 226-228, 541 (1997). © 1997, Elsevier Science.
- [33] Avvakumov, E. G., *Mechanical Methods of Activation of Chemical Processes*. Novosibirsk, Russia: Nauka, 1986.
- [34] McCormick P. G., *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals* 36:161–169, 1995.
- [35] Gutman E. M., *Mechanochemistry of Materials*. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, 1998.
- [36] Takacs L., *Prog. Mater. Sci.* 47:355–414, 2002.
- [37] Carey-Lea M., *Phil. Mag.* 34:465. Nomenclature 33, 1892.
- [38] Avvakumov E. G., Senna M., Kosova N. V., *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*. Boston, MA: Kluwer, 2001.

- [39] Avvakumov E. G., Senna M., Kosova N. V., *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*. Boston, MA: Kluwer, 2002.
- [40] Senna M., *Solid State Ionics* 63–65, 3, 1993.
- [41] Avvakumov E. G., Karakchiev L. G., Gusev A. A., Vinokurova O. B., *Mater. Sci. For.* 386–388:245–250, 2002.
- [42] Rao C.N.R., Muller A., Cheetham A.K., Eds., *Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [43] Rao C.N.R., Cheetham A.K., *Science and Technology of Nanomaterials, J. Mater. Chem.*, 11, 2001, 2887.
- [44] Feynmann R.P., *Miniaturization*, Reinhold, New York, 1961.
- [45] Lehn J.M., *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [46] Ha J., Cho K., *Material Science Forum*. 534, 2007, 29.
- [47] Suzuki K., Kijima K., *Journal of materials science* 41, 2006, 5346.
- [48] Fang H., Ma C., Wan T., Zhang M., Shi W., *J. Phys. Chem.*, 2006.
- [49] Muñoz J. E., Cervantes J., Esparza R., Rosas G., *J Nanopart Res*, 9, 2007, 945.
- [50] Jager C., Huisken F., *Applied Physics A*. 85, 2006, 53.
- [51] He Y., Sahoo Y., Wang S., *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 2006, 335.
- [52] Tavakoli A., Sohrabi M., Kargari A., *Chemical Papers*, 61, 2007, 151.
- [53] Gleiter H., *Prog. Mat. Sci.*, 33, 1990, 4.
- [54] Uyeda R., *Prog. Mat. Sci.*, 15, 1991, 5.
- [55] Todaka Y., Nakamura M., Hattori S., Tsuchiya K., Umemoto M., *Synthesis of ferrite nanoparticles by mechanochemical processing using a ball mill*, *Mat. Trans.*, 44, 2003, 277–284.
- [56] Luton M., Iyer R., Petkovic-Luton R., Vallone J., Matra S., *Method of extruding oxide dispersion strengthened Alloys*, U.S. Patent 4,818,481, 1989.
- [57] Li Y.B., Wei B.Q., Liang J., Yu Q., Wu D.H., *Carbon* 37, 1999, 493-497.
- [58] Kim Y.A., Hayashi T., *Chemical Physics Letters* 355, 2002, 279-284.
- [59] Liu F., Zhang X., Cheng J., Tu J., Kong F., Huang W., Chen C., *Carbon* 41, 2003, 2527-2532.

- [60] Pierard N., Fonseca A., Konya Z., Willems I., Van Tendeloo G., *Carbon* 42, 2004, 1691.
- [61] Kovacs K., Lazar K., Marsi I., Oszko A., Rockenbauer A., *Carbon* 43, 2005, 994-1000.
- [62] Ahna J.-H., Shin H.-S., Kimb Y.-J., Chung H., *Journal of Alloys and Compounds* 434-435, 2007, 428-432.
- [63] Zhao S., Li Q., Feng Y., *Materials Chemistry and Physics* 101, 2007, 30-34.
- [64] Oh Y., Choi J., Kim Y., Kim K., Baik S., *Scripta Materialia* 56, 2007, 741-744.
- [65] Ma P.C., Liu M.Y., Kim J.K., Tang B.Z., *Chemical Physics Letters* 458, 2008, 166-169.
- [66] Hui K.M., Huen M.S.Y., Wang H.Y., Zheng H., Sigel E., Baur R., Ren H., Li Z.W., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 2010, 145-148.
- [67] Rosas G., Sistos J., Ascencio J.A., Medina A., Pérez R., *Applied Physics A* 80, 2005, 377.
- [68] Rosas G., Esparza R., Pérez R., *Materials Letters* 61, 2007, 166-169.
- [69] C. Patiño-Carachure, *Tesis Doctoral*, IIM-UMSNH, 2011.
- [70] Meyyappan M., *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, Boca Raton, Fla.: CRC. 2005.
- [71] Pederson M., Broughton J., *Phys. Rev. Lett.* 69, 1992, 2689.
- [72] Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriguez N.M., *J. Phys. Chem. B* 102 (22), 1998, 4253.
- [73] Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., C. H. Kiang, D. S. Bethune, & M. J. Heben., *Nature* 386, 1997, 377.
- [74] Ajayan, M., Zhou O., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Berlin: Springer, 2001, pp. 391–425.
- [75] Noebe R.D., Bowman R.R., Nathal M.V., *Int. Mater. Rev.* 38, 1993, 193.
- [76] Miracle D.B., *Acta Metallurgica Mater.* 41, 1993, 649.
- [77] Darolia R., *J. Mater. Sci. Technol.* 10, 1993, 157.
- [78] George E.P., Yamaguchi M., Kumar K.S., Liu C.T., *Annu. Rev. Mater. Sci.* 24, 1994, 409.
- [79] Bowman R.R., Misra A.K., Arnold S.M., *Metall. Trans.* 26A, 1995, 615.

- [80] Chiu H.P., Yang L.M., Amato R.A., *Mater. Sci. Eng A* 203, 1995, 81.
- [81] Liu C.T., Yang L.M., Amato R.A., *Mater. Sci. Eng A* 191, 1995, 49.
- [82] Miracle D.B., Darolia R., *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Vol.2, J.H. Estbrook and R.L. Fleisher, ed. John Wiley and Sons, New York, 1995, 53.
- [83] Bozzolo G.R., Noebe D., Honey F., *J. Intermetall* 8, 2000, 7.
- [84] Medvedeva N.J., Gornostyrev Y.N., Novikov D.L., Myrasov O.N., Freeman A.J., *Acta Metall. Mater* 46, 1998, 3433.
- [85] Stearn M., Geary A.L., *J. Electrochem Soc.* 105, 1958, 638.
- [86] Aoki K., Izumi O., *J. Jpn. Inst. Met.* 43, 1979, 1190-1196.
- [87] Liu C.T., Koch C.C., *Technical Aspects of Critical Materials Use by the Steel Industry*, Vol. I1 B (NBSIR 83-2679-2). Washington: National Bureau of Standards, 1983, pp. P42-1 -P42-19.
- [88] Aoki K., *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.* 31, 1990, 443-448.
- [89] Stoloff N. S., *Int. Mater. Rev.* 34, 1989, 153-183.
- [90] Lin D., Sun J., *Muter. Res. SOC. Symp. Proc.* 288, 1993, 251-256.
- [91] Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V., Miller M., Gerads H., Bremer F.J., Nickel H., *Z. Naturforsch.* 420, 1987, 1327-1332.
- [92] Verhoeven J. D., Lee J. H., Laabs F. C., Jones L. L., *J. Phase Equilibria* 12, 1991, 15-23.
- [93] Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Eds. Materials Park, OH: ASM, 1990.
- [94] Bremer F.J., Beyss M., Wenzl H., *Phys. Status Solidi (a)* 110, 1988, 77-82.
- [95] Yavari A. R., Baro M. D., Fillion G., Surinach S., Gialanella S., Clavaguera-Mora M. T., DesrC P., Cahn R. W., *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.)*. Pittsburgh, PA: MRS, 1991, pp. 81-86.
- [96] Ramesh R., Vasudevan R., Pathiraj B., Kolster B. H., *J Mater. Sci.* 27, 1992, 270-278.

- [97] Sikka V.K., Santella M.L., Angelini P., Mengel J., Petrusha R., Martocci A.P., Pankiw R.I., *Large-Scale Manufacturing of Nickel Aluminide Transfer Rolls for Steel Austenitizing Furnaces*, *Intermetallics*, Volume 12, 2004, pp. 837-844.
- [98] Archambault P., Hazotte A., *Scr. Metall. Mater.* 28, 1996, 423-428.
- [99] Lahdeniemi M, Ojala E., Okochi M., *Phys Sfarm Solidi b*, 1981, 108.
- [100] Muller Ch., Blau W., Ziesche P., *Pkys. Status Solidi b*, 1983, 116.
- [101] Hong T., Watson-Yang T.J., Freeman A.J., Oguchi T., Xu Jian-hua, *Phys. Rev. B*, 1990, 41.
- [102] Xu J-H, Freeman A., *Phy Rev. B*, 1990, 41
- [103] Chang Y.A., Pike L.M., Liu C.T., Bilbrey A.R., Stone D.S., *Intermetallics*, 1993, 107.
- [104] Erschbaumer H., Podloucky R., Rogl P., Temnitschka G., Wagner R., *Intermetallics*, 1993 99.
- [105] Hackenbracht D., Kubler J., *J. Phys. F: Mer. Phys.*, 1980, 10.
- [106] Buiting J.J.M., Kubler J., Mueller F.M., *J. Phys. F: Mer. Phys.*, 1983, 13.
- [107] Yegorushkin V.Ye., Kulmentyev A.I., Rubin P.E., *Fic. Met. Metalloved*, 1985, 60.
- [108] van der Heide P.A.M., Buiting J.J.M., ten Dam L.M., Schreurs L.W.M., de Groat R.A., de Vroomen A.R., *J. Phys. F.: Met Phys*, 1985, 15.
- [109] Min B.I., Freeman A.J., Jansen H.J.F., *Phys. Rev. B*, 1988, 37.
- [110] Andrews P.T., Millar S.C., Cubiotti G., Kucherenko Yu., Yaresko A.N., Antonov V.N., *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, 5.
- [111] Pearson W.B., *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys (Oxford: Pergamon)*.
- [112] Tien J.K., Thompson A.W., Bernstein I.M., Richards R.J., *Hydrogen transport by dislocations*, *Metallurgical Transactions A*, vol. 7A, 1976, pp. 821-829.
- [113] Hirth J.P., *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*. *Metallurgical Transactions A*, vol. 11A., 1980, pp. 861-890.
- [114] Birnbaum H.K., *Mechanisms of hydrogen-related fracture of metals, Environmental-Induced Cracking of Metals*, NACE 10, 1990, pp. 21-27.
- [115] Wiswall R., *Hydrogen in Metals II*, Eds. Alefeld y Volkl, Springer-Verlag, 1978.

- [116] Lynch S.P., *Liquid-metal embrittlement in an Al 6%Zn 3%Mg alloy*, Acta Metallurgica, vol. 29, 1981, pp. 325-340.
- [117] Lynch S.P., *Effect of environment on fracture. Mechanisms of liquid-metal embrittlement, stress-corrosion cracking and corrosion-fatigue*, Proceedings of the 4th Int. Congress on Fracture (ICF4), vol. 2, 1977, pp. 859-866.
- [118] Pelloux R.M.N., *Mechanisms of formation of ductile fatigue striations*, Transactions of the ASM, vol. 62, 1969, pp. 281-285.
- [119] Oriani R.A., Josephic P.H., *Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen-assisted cracking of steel*. Acta Metallurgica, vol. 25, 1977, pp. 979-988.
- [120] Smith I.E., *Hydrogen generation by means of the aluminum/water reaction; Journal of Hydronautics*, vol. 6, #2, 1972, 106-109.
- [121] U.S. Patent 3,932,600; *Process for the generation of hydrogen*; January 13, 1976; Inventors: Heinric Gutbier, Karl Hohne; Assignee: Siemens Aktiengesellschaft.
- [122] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Toulhoat H., Artacho E., *Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study*, J. Phys. Chem. B, 106, 2002, 5155-5162.
- [123] U.S. Patent 4,308,248; *Material and method to dissociate water*, December 29, 1981; Inventor: Eugene R. Anderson; Assignee: Horizon Manufacturing Corporation.
- [124] U.S. Patent 6,506,360; *Method for producing hydrogen*; January 14, 2003; Inventors: Erling Reidar Andersen, Erling Jim Andersen; Assignee: None listed.
- [125] U.S. Patent 6,638,493; *Method for producing hydrogen*; October 28, 2003; Inventors: Erling Reidar Andersen, Erling Jim Andersen; Assignee: None listed.
- [126] U.S. Patent 6,800,258; *Apparatus for producing hydrogen*; October 5, 2004; Inventors: Erling Reidar Andersen, Erling Jim Andersen; Assignee: None listed.
- [127] U.S. Patent 7,144,567; *Renewable energy carrier system and method*; December 5, 2006; Inventor: Erling Jim Andersen; Assignee: None listed.
- [128] Belitskus D., *Reaction of Aluminum With Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen*, J. Electrochem. Soc., 117, 1970, 1097-1099.

- [129] Stockburger D., *On-Line Hydrogen Generation from Aluminum in an Alkaline Solution*, Proc. Symp. Hydrogen Storage, Electrochem. Soc., 43, 1992, 1-44.
- [130] International Patent Application PCT/CA2001/001115; *Hydrogen generation from water split reaction*; February 21, 2002; Inventors: Asoke Chaklader, Das Chandra; Assignee: The University of British Columbia.
- [131] U.S. Patent 6,440,385; *Hydrogen generation from water split reaction*; August 27, 2002; Inventor: Asok C.D. Chaklader; Assignee: The University of British Columbia.
- [132] U.S. Patent 6,582,676; *Hydrogen generation from water split reaction*; June 24, 2003; Inventor: Asoke Chandra Das Chaklader; Assignee: The University of British Columbia.
- [133] Deng Z-Y, Ferreira J.M.F., Tanaka Y., Ye J., *Physicochemical Mechanism for the Continuous Reaction of γ -Al₂O₃-Modified Aluminum Powder with Water*, J. Am. Ceram. Soc., 90, 2007, 1521–1526.
- [134] Munoz A.G., Bessone J.B., *Pitting of aluminum in non-aqueous chloride media*, Corrosion Science, 41, 1999, 1447- 1463.
- [135] McCafferty E., *Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions*, Corrosion Science, 45, 1421-1438 (2003).
- [136] International Patent Application PCT/CA2005/000546; *Compositions and methods for generating hydrogen from water*; October 20, 2005; Inventors: Tomasz Troczynski, Edith Czech; Assignee: The University of British Columbia.
- [137] International Patent Application PCT/CA2006/001300; *Microporous metals and methods for hydrogen generation from water split reaction*; February 15, 2007; Inventors: Tomasz Troczynski, Edith Czech; Assignee: The University of British Columbia.
- [138] International Patent Application PCT/US2006/000180; *Method and composition for production of hydrogen*; July 6, 2006; Inventor: Jasbir Kaur Anand; Assignee: Hydrogen Power, Inc.

[139] U.S. Patent Application 20060034756; *Method for generating hydrogen gas utilizing activated aluminum fine particles*; February 16, 2006; Inventors: Maseo Watanabe, Ximeng Jiang, Ryuichi Saito; Assignee: Dynax Corporation.

Apéndice I

Termodinámica de las reacciones de aluminio con agua.

Las reacciones posibles de aluminio con agua son los siguientes:



El primer producto de la reacción posible es $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita). El segundo producto de reacción posible es $\text{AlO}(\text{OH})$ (bohemita). El tercer producto de reacción posible es Al_2O_3 (alúmina). Estos productos de reacción difieren en su nivel de hidratación. Los tres de ellos producen la misma cantidad de hidrógeno con respecto a la cantidad de aluminio con la que se hace reaccionar, pero difieren en la cantidad de agua que se requiere para la reacción. Estas reacciones son termodinámicamente favorables sobre un amplio rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta temperaturas muy por encima del punto de fusión del aluminio (660°C). Además, todas estas reacciones son altamente exotérmicas.

La tabla A1 y A2, muestran los datos termodinámicos para la reacción de aluminio-agua para formar bayerita y alúmina, respectivamente.

$2/3\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2/3\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_{2(\text{g})}$			
T ($^\circ\text{C}$)	ΔH (kJ/mol H_2)	ΔS (J/K)	ΔG (kJ/mol H_2)
0	-277	26.2	-284
100	-284	3.29	-286
200	-291	-12.1	-285
300	-298	-25.1	-283
400	-306	-38.0	-280

500	-316	-51.8	-276
600	-328	-66.8	-270
700	-350	-90.9	-262
800	-369	-109	-252
900	-391	-128	-240
1000	-417	-149	-232

Tabla A1.- Datos termodinámicos para la formación de bayerita, calculados utilizando el software termodinámico HSC Versión 5.11.

$2/3\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_{2(\text{g})}$			
T (°C)	ΔH (kJ/mol H ₂)	ΔS (J/K)	ΔG (kJ/mol H ₂)
0	-272	62.1	-289
100	-275	51.1	-294
200	-279	43.1	-299
300	-283	35.5	-303
400	-288	27.3	-306
500	-294	18.1	-308
600	-303	7.8	-310
700	-320	-11.3	-309
800	-333	-23.7	-308
900	-348	-37.1	-305
1000	-366	-51.6	-304

Tabla A2.- Datos termodinámicos para la formación de alúmina, calculados utilizando el software termodinámico HSC Versión 5.11.

Los parámetros termodinámicos de las reacciones de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 se dan en las tablas A1 y A2 en función de la temperatura, utilizando el Software de Termodinámica de HSC, la versión 5.11. Los valores tabulados son por mol H₂. Los datos termodinámicos para $\text{AlO}(\text{OH})$ no estaba disponible en HSC 5.11, pero se presume que los valores termodinámicos para esta especie son intermedias entre el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 . Para ambas de estas reacciones, la entalpía es altamente exotérmica, con un valor promedio de -280 kJ/molH₂ a 100°C y -335 kJ/molH₂ a

700°C. También se puede ver que se forma más Al_2O_3 termodinámicamente favorable que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ a temperaturas elevadas.

La energía libre de los hidróxidos de aluminio en comparación con óxido de aluminio se muestra en la figura A1 a continuación:

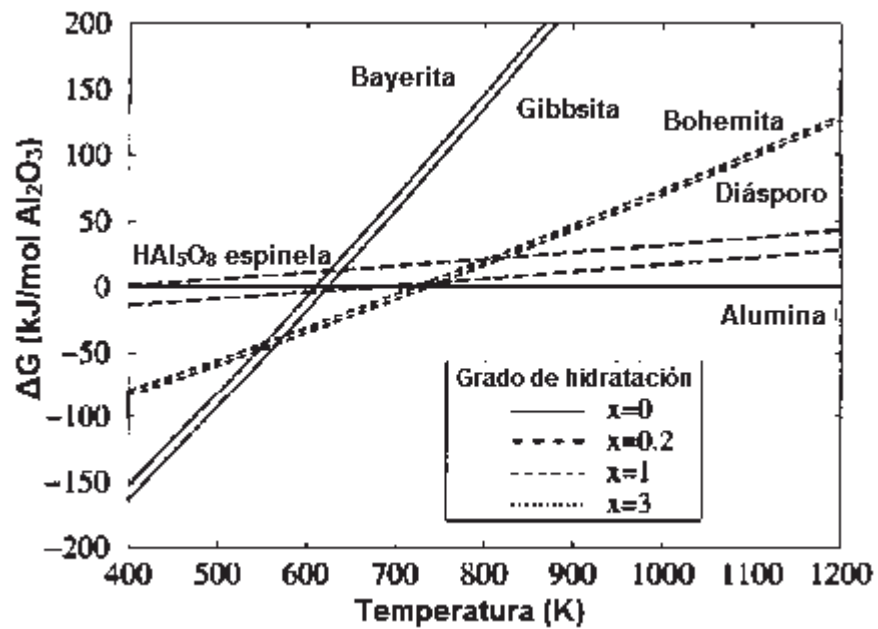


Figura A1.- Energía libre de Gibbs de los hidróxidos de aluminio en comparación con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en función de la temperatura y de diferentes hidróxidos de aluminio. La energía se expresa por unidad de Al_2O_3 [122].

Como puede verse, desde la temperatura ambiente hasta los 280°C, $\text{Al}(\text{OH})_3$ es el producto más estable, mientras que de 280 a 480°C, $\text{AlO}(\text{OH})$ es más estable. Por encima de 480°C, Al_2O_3 es el producto más estable. Esto significa que el producto estable de la reacción del aluminio con agua a temperatura ambiente será el hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$.