



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**CENTRO UNIVERSITARIO UAEM VALLE DE MÉXICO**

**MANUFACTURA Y PROCESAMIENTO DE ALEACIONES  
NANOESTRUCTURADAS ZINC-NÍQUEL POR MOLIENDA  
MECÁNICA**

**TESIS**

Para obtener el Título de

**INGENIERO INDUSTRIAL**

Presenta

**C. Fabián Botello Villa**

**Asesor: Dr. en Ing. José Guadalupe Miranda Hernández**

**Co-Asesor: Dr. Héctor Herrera Hernández**



Centro Universitario  
UAEM Valle de México

**Atizapán de Zaragoza, Edo. de México, junio 2016**

## ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	3
CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	5
JUSTIFICACIÓN.....	5
ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE .....	7
OBJETIVO GENERAL .....	11
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
HIPÓTESIS.....	12
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO .....	13
2.1 ALEACIONES .....	13
2.1.1 Soluciones sólidas .....	13
2.1.2 Fases intermedias.....	14
2.2 ZINC (Zn).....	15
2.2.1 APLICACIONES.....	16
2.3 NÍQUEL (Ni).....	17
2.3.1 APLICACIONES.....	18
2.4 MOLIENDA MECÁNICA Y ALEADO MECÁNICO .....	19
2.4.1 ALEADO MECÁNICO.....	19
2.4.1.1 HISTORIA.....	20
2.4.2 MOLIENDA MECÁNICA O MEZCLA-MOLIENDA.....	21
2.4.2.1 Variables para el proceso de molienda mecánica o mezcla-molienda. ....	22
2.4.2.2 Tipo de molino .....	23
2.4.2.3 El agente de control del proceso .....	23
2.4.2.4 Relación bolas-masa. ....	24
2.4.2.5 Contenedor de molienda.....	24
2.4.2.6 La velocidad y el tiempo de molienda.....	25
2.4.2.7 La atmósfera de molienda .....	25

2.5	COMPACTACIÓN .....	26
2.6	SINTERIZACIÓN.....	27
2.7	MICROSCOPIA ÓPTICA .....	30
2.8	DUREZA.....	31
2.9	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	33
2.10	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	34
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA ELABORACIÓN DE LA ALEACIÓN ZINC-NÍQUEL (Zn-Ni) .....		
35		
3.1	FASE 1. FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO DEL SISTEMA Zn-Ni.....	38
3.1.1	MEZCLA-MOLIENDA.....	38
3.1.2	COMPACTACIÓN.....	39
3.1.3	SINTERIZACIÓN .....	41
3.2	FASE 2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD VOLUMÉTRICA, DUREZA Y MÓDULO DE YOUNG, ASÍ COMO SU CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS, MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS ALEACIONES FABRICADAS. ....	43
3.2.1	DENSIDAD Y POROSIDAD.....	44
3.2.2	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL .....	45
3.2.2.1	PREPARACIÓN DE LA MUESTRAS POR METALOGRAFÍA .....	46
3.2.2.2	PULIDO.....	47
3.2.2.3	ATAQUE QUÍMICO .....	47
3.2.3	MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	48
3.2.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	49
3.2.5	DUREZA VICKERS.....	49
3.2.6	MÓDULO DE YOUNG (MÓDULO DE ELASTICIDAD) .....	50
CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....		
52		
4.1	PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES ZINC-NÍQUEL NANOESTRUCTURADAS Y MICROESTRUCTURADAS BASE ZINC. ....	52
4.2	ANÁLISIS DE MATERIALES Zn y Ni PUROS .....	53
4.2.1	Determinación de la densidad y % de porosidad.....	53
4.2.2	Análisis Microestructural por Microscopia Óptica .....	56
4.2.3	Análisis Microestructural por Difracción de Rayos X. ....	58
4.2.4	Dureza Vickers y Módulo de Young.....	59
4.3	ANÁLISIS DE LAS ALEACIÓN Zn-Ni FABRICADAS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE Ni EN COMPOSICIÓN DEL 5%, 10%, 15% Y 20% EN PESO... 62	

---

4.3.1	Densidad y % de Porosidad.....	62
4.3.2	Análisis Microestructural por Microscopia Óptica .....	64
4.3.3	Análisis Microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS .....	67
4.3.4	Análisis Microestructural por Difracción de Rayos X. ....	69
4.3.5	Dureza Vickers.....	71
4.3.6	Módulo de Young .....	73
4.4	ANÁLISIS DE LAS ALEACIÓN Zn-Ni FABRICADAS A PARTIR DE MICROPARTÍCULAS DE Ni EN COMPOSICIÓN DEL 5%, 10%, 15% Y 20% EN PESO.	74
4.4.1	Densidad y % de Porosidad.....	74
4.4.2	Análisis Microestructural por Microscopia Óptica .....	76
4.4.3	Análisis Microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido .....	79
4.4.4	Análisis Microestructural por Difracción de Rayos X .....	81
4.4.5	Dureza Vickers.....	82
4.4.6	Módulo de Young .....	85
4.5	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS ALEACIONES MICRO y NANO ESTRUCTURADAS. ....	86
4.5.1	Densidad y % de Porosidad.....	86
4.5.2	Análisis Microestructural .....	87
4.5.3	Dureza y Módulo de Young.....	92
5	CONCLUSIÓN.....	94
6	BIBLIOGRAFÍA.....	96

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del zinc (Zn).....	16
Tabla 2. Propiedades Níquel (Ni) .....	18
Tabla 3. Densidad volumétrica de las muestras en verde de materiales puros .....	54
Tabla 4. Densidad volumétrica las muestras sinterizadas de materiales puros .....	54
Tabla 5. Comparativo de los valores de densidades de los materiales puros Zn y Ni55	
Tabla 6. Durezas de los elementos zinc y níquel .....	60
Tabla 7. Datos de velocidad del sonido en el material y módulo de Young de los diferentes elementos. ....	61
Tabla 8. Densidad volumétrica en verde de los compactos Zn-Ni nanoestructurados. ....	63
Tabla 9. Densidades de las aleación nanoestructuradas Zn-Ni .....	64
Tabla 10. Comparación de las microestructuras de las aleaciones Zn-Ni nanoestructuradas.....	67
Tabla 11. Microdureza de las aleaciones nanoestructuradas.....	72
Tabla 12. Dureza promedio de la aleación nanoestructuradas .....	73
Tabla 13. Módulo de Young de los diferentes materiales fabricados. ....	74
Tabla 14. Densidad en verde de la aleación microestructuradas .....	75
Tabla 15. Densidades de las aleación microestructuradas Zn-Ni.....	75
Tabla 16. Comparación de las microestructuras de las aleaciones Zn-Ni microestructuradas.....	78
Tabla 17. Microdureza de los materiales fabricados a partir de micropartículas de Ni .....	83
Tabla 18. Dureza promedio de la aleación microestructuradas.....	84
Tabla 19. Módulo de Young de las diferentes aleaciones microestructuradas.....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de los distintos tipos de soluciones solidas a) solución solida sustitucional y b) solución solida intersticial [20].	14
Figura 2. Elemento Zinc (Zn).	15
Figura 3. Elemento Níquel (Ni).	17
Figura 4. Proceso de aleado mecánico	20
Figura 5. Molino giro planetario Pulverisette 6 Classic line de la marca FRITSCH y movimiento de molienda.	21
Figura 6. Medios de molienda mecánica de alta energía los cuales son utilizados con frecuencia en esta técnica.	22
Figura 7. Proceso de compactado uniaxial en frio de los polvos.	27
Figura 8. Densificación y disminución de porosidad en el proceso de sinterizado.	29
Figura 9. Diagonales y marca de indentación en el material.	32
Figura 10. Equipo de difracción de rayos x	33
Figura 11. Microscopio electrónico de barrido.	34
Figura 12. Diagrama del proceso de metalurgia de polvos.	35
Figura 13. Diagrama de flujo del proceso.	37
Figura 14. Molino planetario marca Fritsch.	39
Figura 15. Prensa hidráulica.	40
Figura 16. Báscula y calibrador	40
Figura 17. Horno de la marca Naberthem con capacidad de calentamiento de 30-1800°C	42
Figura 18. Ciclo de calentamiento.	43
Figura 19. Equipo adaptado para generar vacío.	44
Figura 20. Calculo de peso en seco, peso suspendido y peso saturado.	45
Figura 21. Pulidora de la marca Le Cube	46
Figura 22. Microscopio óptico de la marca Olympus	49
Figura 23. Durómetro de la marca Emco-TEST-DuraScan.	50
Figura 24. Ultrasonic Thicknees Gauge (Phase II) modelo	50
Figura 25. Grafica de densidades del zinc (Zn) y níquel (Ni).	56
Figura 26. Imágenes de Zinc tomadas a 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente	57
Figura 27. Imágenes de Níquel tomadas a 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente	58
Figura 28. Difractogramas de los elementos níquel y zinc respectivamente.	59
Figura 29. Micrografía de Dureza (HV) con huellas de indentación en zinc y níquel respectivamente.	60
Figura 30. Grafica de densidades de las aleaciones elaboradas.	64
Figura 31. Micrográficas a 5X de las aleación nanoestructuradas Zn-Ni	65
Figura 32. Micrográficas a 50X de las aleaciones nanoestructuradas Zn-Ni	66
Figura 33. Análisis EDS de la microestructura de la aleación Zn-10% Ni	68

Figura 34. Análisis elemental, mapeo de zonas para obtener la distribución del material de la aleación Zn-10% Ni.....	69
Figura 35. Espectros DRX de las muestras molidas y sinterizadas de Zn al 5%, 10%, 15% y 20% de Ni (% en peso).....	71
Figura 36. Grafica de la dureza de los sistemas con nanopartículas Zn-5%, 10%, 15% y 20% wt. Ni .....	73
Figura 37. Gráfica de comparación de densidades para las aleaciones microestructuradas .....	76
Figura 38. Microestructura de la aleación Zn-20%Ni obtenida a 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente .....	77
Figura 39. Mapeo elemental o imágenes de distribución de elementos de la aleación Zn-10%Ni. ....	80
Figura 40. Microestructura y espectros EDS del sistema Zn-10%Ni. ....	80
Figura 41. Espectros DRX de las muestras molidas y sinterizadas de Zn al 5%, 10%, 15% y 20% de Ni (% en peso).....	82
Figura 42. Se muestra un ejemplo de las indentaciones en las 3 diferentes fases, a) fase zinc, b) fase intermetálica y c) fase níquel.....	83
Figura 43. Grafica de dureza de la aleación Zn- 5, 10, 15 y 20% wt Ni (% en peso). 84	
Figura 44. Gráfica de comparación de densidades para las aleaciones nano y microestructuradas respectivamente.....	86
Figura 45. Microestructura de los materiales puros Zn y Ni además de las aleaciones de micro y nanopartículas Zn-20%Ni obtenida a 20X respectivamente. ....	88
Figura 46. Mapeo elemental o imágenes de distribución de elementos de las aleaciones de micro y nanopartículas Zn-10%Ni respectivamente. ....	89
Figura 47. Microestructura y espectros EDS del sistema Zn-10%Ni para los sistemas nano y micropartículas respectivamente. ....	90
Figura 48. Espectros DRX de los sistemas nano y micropartículas después de la sinterización de Zn al 5% y 15% de Ni (% en peso) respectivamente.....	92
Figura 49. Comparación de graficas de dureza en los sistemas micro y nanoestructurados respectivamente. ....	93
Figura 50. Comparación de graficas del módulo de Young y velocidad del sonido en los sistemas micro y nanoestructurados respectivamente. ....	93

## RESUMEN

En la actualidad se han estudiado aleaciones zinc-níquel para baterías recargables como una nueva generación potencial de gran escala y dispositivos de almacenamiento de energía de bajo costo. Sus ventajas, no utilizan mercurio, plomo, cadmio ya que son elementos muy difíciles de reciclar y al contrario de estos elementos si pueden ser reciclados. Por otro lado, en principio la finalidad de este proyecto es determinar y optimizar la síntesis de fabricación de aleaciones zinc-níquel, así como su caracterización microestructural y mecánica y como segunda meta al respecto de estos materiales es que estos puedan ser aplicados como posibles generadores de hidrógeno en celdas de combustible basados en una reacción electroquímica de reducción (intercambio de protones) a partir del contacto con soluciones básica de hidróxidos y tener y una fuente de energía limpia basada en hidrógeno a la par de establecer un proceso de manufactura de bajo costo económico de fabricación y bajo impacto ecológico.

El presente trabajo consiste en la fabricación de aleaciones estructuradas y nanoestructuradas zinc-níquel mediante el proceso de manufactura por molienda mecánica de alta energía. Primero se establece la composición química de las aleaciones base zinc (Zn) en porcentaje de níquel (Ni) (5, 10, 15 y 20% en peso) con respecto a la base, esta composición química en polvo es sometidas al proceso de mezcla-molienda en un molino de alta energía a 200 rpm durante 2 horas, utilizando alcohol isopropílico como agente de control, posteriormente, se hace una compactación uniaxial en frío a 300 MPa obteniendo muestras cilíndricas que después son sinterizadas a una temperatura de 357°C bajo una atmósfera controlada con gas nitrógeno.

Las aleaciones fueron analizadas microestructuralmente mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos x (DRX). Sus propiedades físicas de densidad y porosidad son determinadas por principios de Arquímedes, así también fueron determinadas sus propiedades mecánicas de dureza

(HV) y módulo de elasticidad. Bajo este mismo proceso se fabricaron muestras metálicas únicamente de Zn y Ni que serán los blancos de referencia para analizar los cambios efectuados durante el proceso. Se determinaron las condiciones del proceso de fabricación de estos tipos de materiales, en la microestructura se identifican 3 fases en las cuales se obtuvieron diferentes valores de dureza, los resultados de DRX nos muestran la existencia de fases de Zn-Ni aleadas después del proceso de sinterización, que es indicativo de que estos materiales posiblemente puedan ser aplicados como generadores de hidrogeno, suposición que será validada en una segunda etapa de estudio de estas aleaciones por técnicas electroquímicas y que no son objetivo de este trabajo.

**ABSTRACT**

At present has been studied alloys for zinc- nickel rechargeable batteries as a new potential to large-scale generation and of energy storage devices inexpensive. Its advantages, do not utilize mercury, lead, cadmium since they are elements are very difficult to recycle as opposed to these elements that if they can be recycled. on the other hand, the objective of this project is to determine and optimize the synthesis of manufacturing these kinds of materials and that these can be applied and possible generating the hydrogen in fuel cells based on an electrochemical reduction reaction (proton exchange) to from contact with hydroxides and basic solutions have and a source of clean based energy hydrogen at par to establish a manufacturing process for manufacturing low economic cost and low environmental impact.

This work consists of manufacturing nanostructured zinc-nickel alloys by the manufacturing process for high-energy mechanical milling. First is set the chemical composition of Zn based alloy Ni percentage (5, 10, 15 and 20% by weight) with respect to the base, this chemical composition powder is subjected to the mixing process-milling in a high energy mill at 200 rpm for 2 hours, using isopropyl alcohol as control agent, then it makes uniaxial compaction in cold to 300 MPa to obtain cylindrical samples which are then sintered at a temperature of 357 ° C under a controlled atmosphere nitrogen gas.

The alloys were determined by optical microscopy (MO), x-ray diffraction (XRD), scanning microscopy (SEM), physical properties of volumetric density and Archimedes and its mechanical property of hardness (HV) and modulus of elasticity. Under this same process metal samples were manufactured Ni and Zn to be the reference targets to analyze changes made during the process. It was determined and optimize the process conditions for manufacturing these types of materials, in the microstructure are identified 3 phases in which different were obtained hardness values, the XRD results show the existence of Zn-Ni phase alloyed after the tuning process, which helps us to identify the behavior of the alloy and that they can be

applied as hydrogen generators so we can have a clean source of energy that meets the needs of the human being giving both advantages economic and environmental.

## **CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

### **JUSTIFICACIÓN**

La nanotecnología esta cada día más presente en la ciencia y la tecnología, ya que han sido un área importante dentro de la investigación [1]. Las propiedades de muchos materiales convencionales cambian cuando están formados a partir de nanopartículas y la fabricación de nuevos materiales puede ser interesantes desde el punto de vista de su aplicación práctica e industrial [2].

En la actualidad, la investigación de nanopartículas promete soluciones vanguardistas y mucho más eficientes a los problemas ambientales, así como muchos otros problemas afrontados en la actualidad debido a la amplia gama de aplicaciones potenciales y prometedoras especialmente en biomédica, mecánicas, energéticas, entre otras [1,2]. Este nuevo concepto cambia el uso de dicho material de tamaño a microescala para ser utilizado en aplicaciones absolutamente nuevas y avanzadas mediante el uso de un tamaño a escala nanométrica del mismo material [3].

Por lo anterior, existe un gran interés en las aleaciones nanoestructuradas ya que son empleadas por los expertos en investigación, ellos desarrollan y crean nuevos materiales o modifican las propiedades mecánicas, físicas y químicas, con el objetivo de mejorar las características o propiedades ya existentes y así poder elegir los más adecuados, ya que en ocasiones se requiere de algún material para cumplir alguna tarea con que requiera características específicas. Por ejemplo, materiales que resistan altas temperaturas de modo que los motores puedan funcionar con mayor eficacia, nuevos materiales que permitan que los dispositivos electrónicos funcionen a mayores velocidades y altas temperaturas. Estos son tan solo unos ejemplos de la búsqueda de nuevos y mejores materiales y procesos para innumerables aplicaciones [4].

En la actualidad se han estudiado aleaciones níquel-zinc para baterías recargables como una nueva generación potencial de gran escala y dispositivos de almacenamiento de energía de bajo costo. Esta aleación también es utilizada para recubrimiento de aceros ya que es muy resistente a la corrosión, los cuales son aplicados en la industria de automóviles, en este proceso mejora la resistencia a la corrosión del metal base, incrementa su dureza y resistencia al desgaste, ya que tienen buena conductividad térmica y preserva a el medio ambiente [5,6].

El interés del estudio de este proyecto, es determinar y optimizar la síntesis de este tipo de aleaciones y que estos puedan ser aplicados contemplando un proceso de manufactura de bajo costo y económico de fabricación y bajo impacto ecológico.

La fabricación de materiales se realizara mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía y así obtener una aleación constituida por nanopartículas de Níquel y Zinc para determinar el comportamiento microestructural y mecánico. Posteriormente a este trabajo en una segunda fase de investigación se pueda evaluar el desempeño electroquímico, con tendencia a una posible aplicación en celdas de combustible. El hidrogeno es el elemento más abundante, y lo podemos utilizar de dos maneras como combustible o generador de electricidad, además es renovable y de combustión limpia, para preservar el medio ambiente y ahorrar los recursos naturales; han impulsado muchas investigaciones sobre este gas por ser considerado uno de los más viables para sustituir a los combustibles de hoy en día [7].

Estos proyectos representan una oportunidad para México, ya que éste puede llegar a ser uno de los principales países para el sector de energías renovables con mayor atracción en este campo, lo que permite ocupar más plazas a comparación de otros países de la región. Por tanto, es necesario promover las ventajas competitivas de este tipo de energías así como el potencial de recursos renovables con las que cuenta el país [8].

## ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

Conforme a pasado el tiempo se ha descubierto que el avance y desarrollo de la humanidad es afín al desarrollo de los nuevos metales y aleaciones, en consecuencia el crecimiento de la industria ha tenido que adaptarse y modificarse de acuerdo con los avances conseguidos en la tecnología de los metales. En poco tiempo, el hierro fue sustituido por el acero de tal manera que se tuvieron que hacer adaptaciones en diversos sectores como las industrias de construcción, metalmecánicas, etc. Los últimos años han sido testigos de la introducción de nuevas aleaciones con mejoras en sus propiedades, ya que en la actualidad la mayoría de las tecnologías requieren materiales con diferentes características a las habituales [9].

Las aleaciones se producen por la combinación de los metales. La mayoría de los metales se disuelve en alguna medida en otro. Al enfriarse, las aleaciones suelen comportarse de manera diferente a los metales puros. Los metales puros tienen un punto de solidificación (o de fusión) único. Por encima de esa temperatura son líquidos y por debajo son sólidos.

Las aleaciones en ingeniería se pueden dividir en dos tipos: ferrosas y no ferrosas, las aleaciones ferrosas tienen hierro como su principal componente mientras que las aleaciones no ferrosas contienen otros metales diferentes del hierro como componentes principales.

Los aceros son aleaciones ferrosas, y son de las aleaciones más importantes sobre todo por su bajo costo y su amplia gama de aplicación, los elementos aleados como el níquel se agregan a los aceros al carbono simple, para producir aceros de baja aleación y que tienen buenas características como su alta resistencia y tenacidad y se usan extensivamente en la industria automotriz para aplicaciones como engranes, flechas y ejes.

La mayoría de aleaciones no ferrosas están compuestas por níquel, titanio y magnesio, las aleaciones de magnesio son excepcionalmente ligeras, tienen

aplicaciones en la industria aeroespacial, las aleaciones de titanio son caras pero tienen combinación de resistencia y ligereza que no se encuentra en ningún otro sistema de aleación metálica, se usan ampliamente en las partes estructurales de las aeronaves y por último las aleaciones de níquel tienen alta resistencia a la corrosión y a la oxidación, por lo que se utilizan comúnmente en las industrias petroleras y de procesamiento químico. Cuando el níquel se alea con el cromo y el cobalto, forma el sustento de las superaleaciones a base de níquel, mismo que es usado en turbinas de gas para aviones, jets y en ciertos equipos generadores de energía eléctrica [10].

El primero de los nuevos metales importantes fue el aluminio. Se utilizó por primera vez en la industria, pero al principio la ventaja de su ligereza se veía contrarrestada por su blandura. Cuando se descubrió que la dureza del aluminio en aleación con pequeñas cantidades de cobre y magnesio aumentaba radicalmente, este nuevo material fue adoptado rápidamente, en lugar del aluminio puro, ya que estaba destinado a convertirse en el principal material de construcción en la industria de la aviación.

Con el paso del tiempo se desarrollaron aleaciones similares de zinc con elevado contenido de aluminio ya que presentan propiedades muy interesantes como superplasticidad y con algunas características a los bronce, por lo que son útiles en resistencia al desgaste por el método de metalurgia de polvos ya que es considerada adecuada para este tipo de materiales además de ser rápida y barata [11].

Los sectores no relacionados con la construcción necesitaban también, cantidades sustanciales de otros metales. Así pues, la producción mundial de zinc rondaba el medio millón de toneladas. La mayor parte de este material se utilizaba para galvanizar y proteger de la corrosión el hierro que se empleaba en placas para los tejados o como alambre para separar parcelas en el campo.

Otros metales, como el níquel, se empezaron a emplear para mejorar las propiedades de mecánicas a estos materiales se les llama superaleaciones. La alta resistencia mecánica, a la corrosión a elevadas temperaturas y la dureza no son las únicas cualidades que agrega un metal a otro. Un elemento de aleación puede

agregarse a un metal “matriz” para condenser otras propiedades deseables como la durabilidad, la elasticidad y la resistencia a la corrosión [12].

Las superaleaciones contienen grandes cantidades de elementos de aleación con el fin de producir una combinación de alta resistencia a altas temperaturas, a la corrosión, a las vibraciones y a la termofluencia (alta resistencia mecánica a altas temperaturas) a temperaturas superiores a los 1000°C [13].

Las superaleaciones de níquel presentan un buen comportamiento hasta los 1000°C aproximadamente, para temperaturas mayores se suelen emplear superaleaciones de cobalto [14].

Debido a sus propiedades, las superaleaciones son empleadas en aplicaciones donde se requiere resistencia mecánica a elevadas temperaturas como sería en la construcción de: álabes de turbinas, cámaras de combustión, reactores químicos, válvulas para motores de combustión interna, entre otros [13-14].

Por otro lado como ya se comentó, actualmente se han estudiado los sistemas níquel-zinc para baterías recargables como una nueva generación potencial de gran escala y dispositivos de almacenamiento de energía de bajo costo. Sus ventajas, son un excelente remplazo para los productos que fueron diseñados para pilas alcalinas, no utilizan mercurio, plomo, cadmio, entre otros. Que son elementos muy difíciles de reciclar al contrario de estos elementos que si pueden ser reciclados.

En la actualidad las aleaciones de níquel-zinc son utilizadas en baterías recargables que alimentan a teléfonos inalámbricos, cámaras digitales linternas entre otros. Estas baterías tienen una amplia ventaja en cuanto al costo y su rendimiento [14].

Esta aleación también es utilizada para recubrimientos resistentes a la corrosión los cuales son aplicados en la industria de automóviles, en este proceso mejora la resistencia a la corrosión del metal base, incrementa su dureza y resistencia al desgaste, tienen buena conductividad térmica y preservación del medio ambiente.

Estos materiales han sido utilizado para obtener recubrimientos de aleaciones Zn-Ni (9-14%) composición que ha mostrado las mejores características de soldabilidad y

protección a la corrosión [15]. Debido al alto costo de los metales nobles como Pt y Pd, se han explorado otros metales como el zinc y el níquel cuyo costo son significativamente menores que el de platino (Pt) y paladio (Pd) y que pueden dar una eficiencia energética muy similar.

En este sentido, uno de los métodos de fabricación de aleaciones Zn-Ni es por la técnica de metalurgia de polvos apoyado del proceso de molienda mecánica, que permite obtener materiales con partículas de tamaño nanométrico con un área superficial relativamente alta y una notable disminución de los materiales requeridos, así como la habilidad de producir formas controladas de composición y morfología con un mínimo de impurezas [16].

Al respecto de las aleaciones nanoestructuradas no necesariamente del sistema Zn-Ni han sido estudiadas por diversos investigadores en donde esta clase de aleaciones metálicas son de alta resistencia y poseen los rasgos necesarios para que con ellas se puedan fabricar muelles, sensores e interruptores más pequeños y más sensibles que los creados con los materiales actualmente disponibles. Estas aleaciones metálicas nanoestructuradas no son nuevas y se han usado, en las palas de ciertas turbinas por mencionar un ejemplo, de entre otros [17]. Existen otras investigaciones en donde se han desarrollado otras aleaciones nanoestructuradas a partir del aluminio y no por la técnica de pulvimetalurgia de polvos, en donde las propiedades de estas aleaciones han sido mejoradas [18].

Finalmente en este trabajo se pretende la fabricación de aleación nanoestructuradas base Zn dopadas con micro y nanopartículas de Ni por la técnica de molienda mecánica en busca de obtener mejoras en las propiedades mecánicas y se deja como una posibilidad la contribución de que estas aleaciones presenten comportamiento como celdas de combustibles que sería un opción de estudio en una segunda fase ya que en este trabajo solo se enfoca al proceso y la manufactura de estos materiales y su estudio microestructural y mecánico en cuanto a su dureza y módulo de elasticidad. El uso de tecnologías limpias es indiscutiblemente una necesidad, ya que cada vez es mayor la contaminación del medio ambiente. Entre estas tecnologías se encuentra el uso del hidrógeno como combustible en celdas de

combustible que impulsan los vehículos motorizados libres de emisiones contaminantes.

### **OBJETIVO GENERAL**

Fabricar aleaciones nanoestructuradas Zinc-Níquel a partir de nanopartículas de Níquel (Ni) para su caracterización microestructural y mecánica, en búsqueda de materiales que posiblemente puedan ser aplicados como precursores en la obtención de energía limpia.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer condiciones del proceso para la fabricación de los materiales compuestos base zinc con partículas de níquel mediante la técnica de molienda mecánica.
  - Determinar porcentajes de composición química de la aleación Zn-Ni.
  - Determinar los tiempos de molienda.
  - Establecer la temperatura y tiempo de sinterizado.
- Medir las propiedades mecánicas de dureza de las aleaciones manufacturadas.
- Determinar y analizar la microestructura del material, por medio de la técnica de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Analizar la composición del material, por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX).
- Determinar el efecto de las nanopartículas de Ni en la base de Zn en la microestructura y propiedades mecánicas.

## **HIPÓTESIS**

La incorporación de nanopartículas de níquel en la base metálica de zinc da origen a una aleación Zn-Ni, donde estas partículas de refuerzo influyen en la microestructura del mismo, provocando cambios en las propiedades mecánicas y físicas de estos materiales

## **CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 ALEACIONES**

Los seres humanos descubrieron que podían hacer que un metal tuviera propiedades diferentes solo mezclando algunos metales, habían creado una aleación. Una aleación es una mezcla homogénea de dos o más metales, en los cuales las principales aleaciones son: soluciones sólidas y fases intermedias [20].

#### **2.1.1 Soluciones sólidas**

Una solución sólida es una aleación en la cual un elemento está disuelto en otro para formar una estructura o una fase única. El término fase describe a cada una de las zonas que forman un sistema homogéneo de un material. En una solución sólida, el solvente o elemento base es metálico el cual se encuentra en mayor proporción, y el soluto que es elemento disuelto puede ser metálico o no metálico. Las soluciones sólidas vienen en dos formas. La primera es una solución sólida sustitucional, donde los átomos del elemento solvente son reemplazados o sustituyen a átomos del solvente en su celda unitaria. El latón es un ejemplo en donde el zinc se disuelve en el cobre. Para hacer la sustitución se deben satisfacer varias reglas el radio atómico de los dos elementos debe ser similar, sus tipos de celdas cristalinas deben ser iguales; si los elementos poseen diferente valencia, es probable que el metal de menor valencia sea el solvente y si los elementos tienen entre sí una alta afinidad química, es más factible que formen un compuesto a que formen una aleación. El segundo tipo de solución sólida es una solución sólida intersticial, en la cual los átomos del elemento disuelto se introducen en los espacios vacantes interatómicos de la estructura reticular del metal, los átomos que se introducen, deben ser más pequeños que los del metal solvente, el ejemplo más importante es el carbono disuelto en el hierro para formar acero [20]. En ambas formas de solución sólida, la estructura de la aleación es generalmente más dura y resistente que cualquiera de

sus elementos por separado, en la figura 1 se ve un ejemplo de ambos tipos de aleaciones.

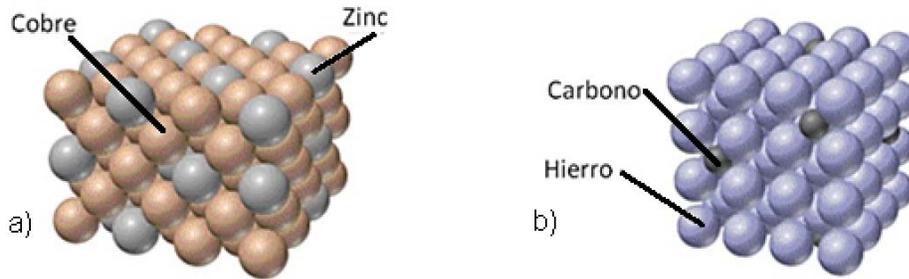


Figura 1. Esquema de los distintos tipos de soluciones sólidas a) solución sólida sustitucional y b) solución sólida intersticial [20].

### 2.1.2 Fases intermedias.

Usualmente existen límites en la solubilidad de un elemento en otro. Cuando la cantidad de un elemento disuelto en la aleación excede la solubilidad sólida límite del metal base, se forma una segunda fase en la aleación. El término fase intermedia se usa para describirla, porque su composición química es intermedia entre los dos elementos puros. Su estructura cristalina es también diferente de los metales puros. Dependiendo de la composición, ya que muchas aleaciones contienen más de dos elementos, estas fases intermedias pueden ser de varios tipos, entre las que se encuentran: 1) compuestos metálicos, que están constituidos por un metal y un no metal y 2) compuestos intermetálicos [20].

En los últimos años, los compuestos intermetálicos han atraído considerablemente la atención como nuevos materiales para diversas aplicaciones ya que sus propiedades pueden mejorarse mediante un control de microestructura [21]. La razón es que con frecuencia poseen muchas propiedades deseables, tales como de baja densidad, alta temperatura de fusión y una alta resistencia a la corrosión, su composición es diferente a la de las aleaciones sólidas ya que están formados por dos metales que forman un compuesto, la composición de la aleación es tal que la fase intermedia se

mezcla con la solución sólida primaria y a veces con un mayor número de componentes para formar una estructura de dos o más fases, una fase dispersa a lo largo de las demás [22]. Sin embargo, la existencia de propiedades favorables es alentador, ya que, por su estructura base y de diferente composición, podrían ser transformados en materiales comerciales que aún dependen de arduo estudio [23].

## 2.2 ZINC (Zn)

El zinc es un elemento natural de nuestra corteza terrestre y se ha convertido a través de los años en un material esencial para la vida del hombre ya que se encuentra presente en casi todo nuestro medio ambiente. El zinc (figura 2) ocupa el puesto número veintitrés (23) como el elemento más abundante de la corteza terrestre y es un metal fundamental para la fabricación de innumerables piezas en diversas industrias. El zinc es un mineral blanco ligeramente azulado y brillante, que puede ser quebradizo cuando está frío pero se vuelve maleable y dúctil entre 100 y 150°C, se funde a 419.5°C y su punto de ebullición es de 907°C, para este metal es muy fácil combinarse con otros reactivos como el oxígeno y reacciona en soluciones químicas liberando hidrógeno [24].



Figura 2. Elemento Zinc (Zn)

El zinc tiene buena resistencia mecánica por lo que puede ser empleado en la industria de la construcción; sin embargo, su cualidad más importante es su capacidad de protección anti-corrosiva, por lo que se usa principalmente como capa protectora o galvanizador para otros metales [24]. A continuación en la tabla 1 se muestran las principales propiedades del Zinc.

Tabla 1. Propiedades del zinc (Zn)

PROPIEDADES	Zinc (Zn)
<b>SÍMBOLO QUÍMICO</b>	Zn
<b>NÚMERO ATÓMICO:</b>	30
<b>MASA ATÓMICA:</b>	65,39
<b>CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA:</b>	(Ar) 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>PUNTO DE FUSIÓN (C):</b>	419.5
<b>PUNTO DE EBULLICIÓN (C):</b>	907
<b>DENSIDAD (g/cm<sup>3</sup>):</b>	7,140
<b>RADIO COVALENTE (Å)</b>	125
<b>RADIO ATÓMICO (Å):</b>	133,5
<b>ESTRUCTURA CRISTALINA</b>	HEXAGONAL

### 2.2.1 APLICACIONES

Los usos más importantes del zinc los constituyen las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. El hierro o el acero recubiertos con zinc se denominan galvanizados y prácticamente la mitad de este metal se utiliza para esta técnica, El zinc metálico se puede maquinar para la fabricación de piezas de automóviles, equipos eléctricos, herramientas de maquinaria ligera, equipos informáticos, juguetes y artículos ornamentales, esto es gracias a que este metal presenta gran resistencia a la deformación plástica en frío ya que cuando aumenta su temperatura esta propiedad va disminuyendo. También puede laminarse para la obtención de planchas destinadas a techados y cubiertas, forros de pilas secas, placas de fotograbado [25].

Además, puede alearse con cobre, níquel, aluminio y magnesio. Por ejemplo, cuando se alea con cobre, se obtiene el importante grupo de aleaciones denominadas bronce, estas aleaciones se han conocido desde hace siglos y aun son ámbitos de estudio. El óxido de zinc (ZnO), o blanco de zinc (flores de zinc), se produce por oxidación de zinc puro vaporizado o mediante la calcinación del mineral de óxido de zinc. Se utiliza como pigmento para la fabricación de pinturas, lacas y barnices, y como carga en plásticos y caucho. También tiene aplicación en la fabricación de cosméticos, cementos de fraguado rápido y en la industria farmacéutica. Es útil para la fabricación de vidrio, ruedas de automóviles, cerillas, pegamento blanco y tintas para imprenta y como semiconductor en la industria electrónica [25].

### 2.3 NÍQUEL (Ni).

Su símbolo es Ni, y es uno de los metales más abundantes, sin embargo los depósitos de níquel están regados por todo el mundo y gracias a esto tiene una gran importancia económica [26]. El níquel (ver figura 3) tiene estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (CCC). El níquel tiene numero atómico 28, metal duro, blanco plateado, dúctil y maleable, es uno de los elementos de transición de la cuarta serie de la tabla periódica.



Figura 3. Elemento Níquel (Ni).

A continuación en la tabla 2 donde se muestran las principales propiedades del elemento Zinc. Su masa atómica es de 58.71, su punto de fusión es de 1455°C, y su densidad es de 8.902 g/cm<sup>3</sup>. Entre sus propiedades útiles se encuentra su módulo de elasticidad, propiedades magnéticas, y elevadas conductividades térmicas y eléctricas. Cuando se encuentra en polvo su aspecto es negro, y no se inflama en trozos grandes y se disuelve con lentitud en ácidos liberando hidrógeno. Las superaleaciones base níquel son aquellas que tienen como elemento principal o en mayor proporción al níquel, conteniendo otras adiciones elementales comunes como son Al, Ti y Cr, que los hacen tener las propiedades adecuadas para resistir las condiciones extremas a altas temperaturas [27]. Como elemento de aleación, puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y zinc para formar aleaciones.

**Tabla 2. Propiedades Níquel (Ni)**

<b>Símbolo químico</b>	Ni
<b>Número atómico</b>	28
<b>Aspecto</b>	lustroso metálico
<b>Densidad</b>	8908 kg/m <sup>3</sup>
<b>Radio medio</b>	135 pm
<b>Radio atómico</b>	149
<b>Radio covalente</b>	121 pm
<b>Configuración electrónica</b>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Estructura cristalina</b>	cúbica centrada en las caras
<b>Estado</b>	sólido
<b>Punto de fusión</b>	1728 K
<b>Punto de ebullición</b>	2730 K

### 2.3.1 APLICACIONES

El níquel se utiliza en aceros inoxidables, en aquellos resistentes a la corrosión y para servicios a altas temperaturas llamados superaleaciones. Aproximadamente el 10% de la producción anual total del níquel se consume en procesos de electro-

recubrimiento [28]. El uso más difundido del niquelado es para proteger contra la corrosión partes del hierro y el acero, así como piezas coladas en matriz (moldes de inyección) a base de cinc utilizadas en la industria automovilística.

Estas aleaciones se usan para fabricar monedas, joyas, y artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor. Los compuestos de níquel se usan en niquelado, para colorear cerámicas, para fabricar baterías y como catalizadores, que son sustancias que aceleran las reacciones químicas [28].

En los últimos diez años se han utilizado las superaleaciones base níquel en el desarrollo de modernos motores de turbinas para aeroplanos, dirigibles y componentes de generación de energía, para ello se han aumentado elementos aleantes de tipo refractarios en las superaleaciones base níquel, logrando incrementar sus propiedades mecánicas a elevadas temperaturas [27].

## **2.4 MOLIENDA MECÁNICA Y ALEADO MECÁNICO**

Como ya se sabe el aleado mecánico es parte de la molienda mecánica, pero que depende de las condiciones del proceso de fabricación de materiales, esta técnica sigue una metodología general pero puede variar dependiendo de los materiales a fabricar, por tal motivo, se dará una breve explicación de cada uno en los siguientes párrafos.

### **2.4.1 ALEADO MECÁNICO.**

Aleación mecánica (MA) es una técnica de molienda de bolas, en una mezcla de polvo donde se genera una deformación plástica del material, el cual consiste en repetir la fracturación y la soldadura en frío de partículas de polvo de una manera repetitiva. Este proceso se lleva a cabo gracias a la fuerza de impacto ejercida por el choque de las bolas dentro del contenedor de un molino de bolas de alta energía

como se muestra en la figura 4, durante este proceso se trata de evitar la contaminación del material por lo cual se protege en una atmósfera inerte, por un principio el refinamiento de las partículas es función del tiempo de molienda sin embargo al haber alcanzado un valor crítico esta dependencia termina. Gracias a este proceso los metales también se pueden alea mecánicamente y formar soluciones sólidas, compuestos intermetálicos y aleaciones amorfas [29].

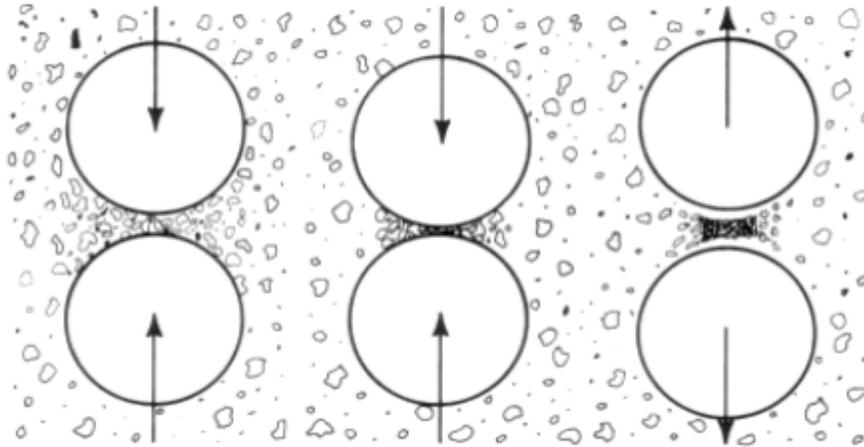


Figura 4. Proceso de aleado mecánico

#### 2.4.1.1 HISTORIA

Iniciado alrededor de 1966 para producir un material mediante la combinación y dispersión de óxido con endurecimiento (ODS), superaleaciones a base de níquel para obtener una alta resistencia tanto a temperatura ambiente ya temperaturas elevadas aplicadas a turbinas de gas, esta técnica se utiliza ampliamente para sintetizar una variedad de aleaciones de no equilibrio incluyendo soluciones sólidas, compuestos intermetálicos y aleaciones vítreas [29].

Se sabía que las partículas de polvo de metal podrían ser fracturados, utilizando un molino de alta energía para favorecer la deformación plástica necesaria para soldar y fracturar y así reducir los tiempos de procesos, lo que sugiere que en algún momento

la soldadura puede ser tan rápida como la fracturación. Todos estos efectos han sido bien documentados en la literatura ya que existen muchas investigaciones al respecto. La técnica de MA es muy eficiente en la síntesis de una variedad de equilibrio y no equilibrio materiales [30].

## 2.4.2 MOLIENDA MECÁNICA O MEZCLA-MOLIENDA

La molienda mecánica es una técnica utilizada en molinos de bolas de alta energía para el procesamiento de polvos metálicos. La molienda mecánica (MM), se hace una carga de polvos elementales, la cual se coloca en contenedor, junto con medios de molienda adecuado con el objetivo de reducir el tamaño de partícula, mezclar las partículas y cambiar formas de partícula, obteniendo una microestructura fina y controlada [31]. La molienda de bolas se puede utilizar para la síntesis de materiales en el cual los medios de molienda se colocan sobre la carga de polvos. Las bolas ruedan por la superficie inferior del contenedor en una serie de capas paralelas que pueden caer libremente e impactar el polvo y bolas debajo de ellas. Para elaborar producciones a gran escala, estos procesos son más económicos [32]. En la siguiente figura 5 se muestra un ejemplo de un molino de alta energía.

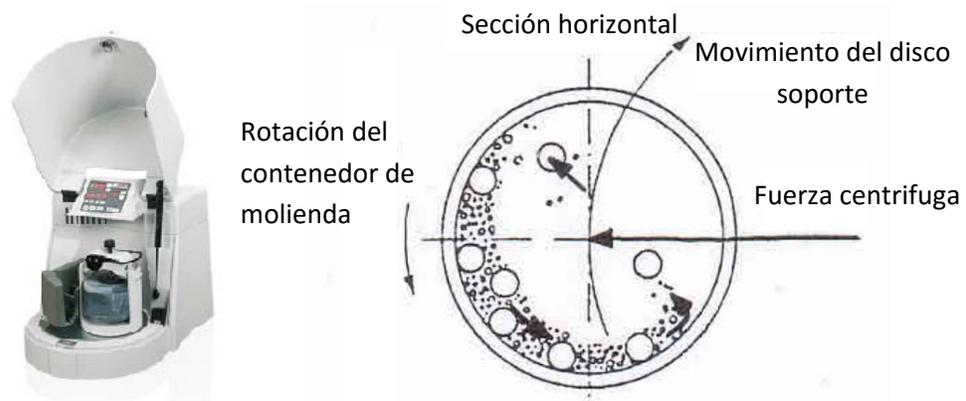


Figura 5. Molino giro planetario Pulverisette 6 Classic line de la marca FRITSCH y movimiento de molienda.

Este proceso se rige por varios parámetros, como el tipo de molino, el polvo suministrado, la velocidad de molienda, el tamaño y la distribución de las bolas, molienda en seco o en húmedo, la temperatura de la molienda y la duración. Los medios de molienda se muestran en la figura 6, juegan un papel muy importante ya que la energía de las bolas se basa en función de su masa y velocidad para materiales densos, son preferibles a bolas de cerámica, el tamaño y las dimensiones la distribución debe ser optimizado para el contenedor dado [32]. Asimismo colocar un mayor número de bolas reduce el movimiento libre, mientras que una distribución mínima reduce la frecuencia de las colisiones. La temperatura durante la molienda puede depender de la energía de las bolas y las características de los polvos, las temperaturas más altas favorecen la movilidad atómica para formar intermetálicos, mientras que las temperaturas más bajas son suficientes para la formación de fases amorfas.



Figura 6. Medios de molienda mecánica de alta energía los cuales son utilizados con frecuencia en esta técnica.

#### *2.4.2.1 Variables para el proceso de molienda mecánica o mezcla-molienda.*

Este proceso puede llegar a ser muy complejo existen variables que lo afectan, como son: tipo de molino, el agente de control del proceso, la relación bolas-masa, contenedor de molienda, la velocidad y el tiempo de molienda y la atmósfera de

molienda, entre otras [30]. Estas variables que permiten controlar el proceso no son completamente independientes; así por ejemplo, el tiempo de molienda óptimo dependerá del tipo de molino, del tamaño de las bolas, de la temperatura de molienda, etc. A continuación se describen las principales variables experimentales disponibles para el control del proceso [33].

#### **2.4.2.2 Tipo de molino**

Existen una gran variedad de tipos de molinos para la realización de MM. Estos molinos dependen de su capacidad, velocidad de operación, capacidad para controlar la operación mediante la variación de la temperatura de la molienda y la medida de reducir al mínimo la contaminación de los polvos. Dependiendo de todos los parámetros se determina cual es el molino adecuado. Los ejemplos más comunes son los molinos de SPEX se utilizan para fines de selección de la aleación, los molinos de giro planetario Fritsch Pulverisette se utilizan para producir grandes cantidades del polvo molido. Cada molino es especialmente diseñado para aplicaciones especiales [30].

#### **2.4.2.3 El agente de control del proceso**

El agente de control de proceso es importante en la molienda ya que es un lubricante que se agrega a la mezcla inicial durante la molienda para minimizar la formación de aglomerados, permitiendo así el avance del proceso. Los agentes empleados pueden ser tanto sólidos, como líquidos o gases. El principal inconveniente de estos compuestos es la descomposición durante el proceso de molienda y su posible incorporación a las partículas de polvo. Dado que la mayoría de estos agentes son compuestos orgánicos cuya composición es, por tanto, carbono, oxígeno e hidrógeno, la contaminación debida a estos elementos resulta inevitable [34].

#### **2.4.2.4 Relación bolas-masa.**

Es una variable importante en el proceso de molienda, desde un valor tan bajo como 1: 1 hasta un máximo de como 220: 1, cuanto mayor es la proporción en peso, más rápido es el proceso de aleación mecánica. Esto es porque el número de colisiones por unidad tiempo aumenta a medida que el número de bolas aumenta, tomando en cuenta que si se disminuye la cantidad de bolas y se aumenta el polvo existe la posibilidad de que las coaliciones entre las bolas disminuyan [29]. En general, una proporción de 10: 1 es más comúnmente utilizado al moler el polvo en un pequeño molino de capacidad tal como un molino de giro planetario

#### **2.4.2.5 Contenedor de molienda.**

El polvo se contamina en muchas ocasiones debido a los útiles de molienda como son el contenedor, por tanto, el material del recipiente es también un factor importante a tener en cuenta. El impacto de las bolas con las paredes interiores del contenedor puede provocar que parte del material de dichas paredes se desprenda y se incorpore al polvo molido. Se pueden emplear contenedores y bolas de distintos materiales (acero inoxidable, acero endurecido, WC, entre otros), utilizándose en muchos casos las de acero inoxidable, por lo que las contaminaciones de hierro y cromo son muy habituales [30].

Para que se logren impactos con la suficiente energía entre las bolas y las partículas debe haber un cierto espacio libre en el contenedor, si el nivel de llenado del contenedor es demasiado, las bolas como el polvo no dispondrán de suficiente espacio para moverse y, por ello, la energía de impacto será muy pequeña, limitando de este modo la efectividad de la molienda. Por otro lado, si la cantidad de bolas y polvo es muy pequeña el espacio disponible en el contenedor será excesivamente grande y, por ello, la probabilidad de colisión será muy limitada, reduciendo también la efectividad de la molienda. Así pues, existe un nivel de llenado óptimo que

generalmente se sitúa en torno a los dos tercios del volumen total del contenedor [29].

#### **2.4.2.6 La velocidad y el tiempo de molienda**

Aunque se considera lógico decir que al aumentar la velocidad de molienda también aumentará la energía de las colisiones, si se pretende optimizar la molienda se deberían utilizar las velocidades más elevadas posibles. Sin embargo, esto no siempre es totalmente cierto [35]. Efectivamente, al aumentar la velocidad de rotación se aumenta la velocidad de las bolas pero existe un valor límite, ya que si se supera esta velocidad límite, las bolas permanecerían inmóviles en las paredes del contenedor [29]. Además otro aspecto a tener en cuenta y que incrementa en cuestión de la velocidad y el tiempo, es el aumento de la temperatura en el interior del contenedor, ya que puede resultar perjudicial en algunas ocasiones dependiendo del objetivo que se pretenda alcanzar con el proceso de molienda. Por lo general el tiempo y la velocidad de molienda debe ser el necesario para lograr la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. Se debe tener en cuenta que la contaminación del polvo será mayor al aumentar la intensidad de las colisiones y el tiempo de molienda, pudiendo aparecer otras fases no deseadas [30].

#### **2.4.2.7 La atmósfera de molienda**

La atmósfera de molienda se considera otra variable importante en el control del proceso por estar compuesta por un elemento diferente al aire para mejorar la función de la molienda, generalmente para prevenir la contaminación y oxidación no deseada de los polvos. Para reducir estos efectos se suele emplear gas nitrógeno ya que este gas es inerte o argón por ser de mayor pureza. En algunos casos, el empleo de una atmósfera rica en nitrógeno puede dar lugar a la formación de nitruros no deseados. Por lo cual, a un que es un gas inerte, su uso no es recomendado en molienda mecánica. A pesar de esto, cada material requiere de condiciones

específicas ya que en la mayoría de las ocasiones los niveles de contaminación pueden ser críticos para un material [30].

El apropiado control de todos estos factores que intervienen en la molienda mecánica le ha permitido alcanzar excelentes resultados a la mayor parte de los investigadores, especialmente a los se dedican al diseño y fabricación de nuevas aleaciones mediante aleado mecánico ya que es un proceso de mayor complejidad a comparación de la mezcla-molienda, aunque esta constituye sin duda una excelente herramienta para la obtención de nuevos materiales nanoestructurados, cuyas propiedades y características sean superiores o diferentes con el fin de dar una ventaja en comparación a los materiales convencionales.

## **2.5 COMPACTACIÓN**

La compactación de polvos de metal o compuestos cerámicos se ha utilizado en la fabricación de componentes para un amplio rango de aplicaciones. Esta técnica de fabricación la cual su principal característica es proporcionar un método para dar forma final a la pieza, control y distribución de la densidad del material y mediante el cual se minimizan o eliminan operaciones de acabado, este proceso se muestra en la figura 7 [36]. En Ingeniería, el compacto en verde tiene densidad uniforme y baja, es un requisito fundamental para la producción de una buena calidad y de alta resistencia pieza acabada. La falta de homogeneidad de la densidad de un compacto puede ser causada por la fuerza de fricción debido al movimiento entre partículas y el deslizamiento relativo entre las partículas de polvo y la pared de la matriz. Además, la geometría del dado y la secuencia de movimientos de perforación resultar en una falta de homogeneidad en la densidad de un compacto de forma compleja [37].

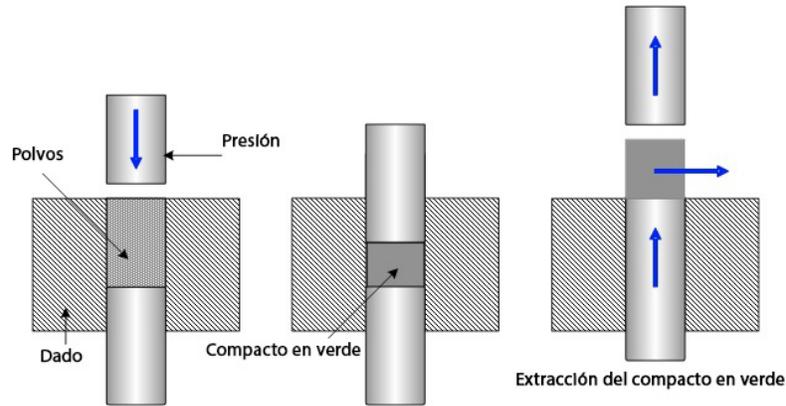


Figura 7. Proceso de compactado uniaxial en frío de los polvos

La compactación en frío es una etapa crítica e importante de los pasos de la metalurgia de polvos, una de las características principales de la pieza final, la distribución uniforme de la densidad ya que de ella se deriva directamente las condiciones para un producto de alta calidad y así poder simplificar procesos posteriores como el sinterizado o algún tratamiento de maquinado posterior [36, 38]. La compactación se ha aplicado para producir la mayoría de componentes de la metalurgia de polvos desde hace muchas décadas debido a su fácil operación y bajo costo. Por lo tanto, ahora es todavía con frecuencia en el uso para la producción en masa de grandes y geoméricamente complicada componentes [37].

## 2.6 SINTERIZACIÓN

El proceso de sinterización es un tratamiento térmico de los polvos compactados a una temperatura inferior a la del material de mayor proporción en la composición, con la intención de transformarlo en un producto denso a través del fenómeno difusión mediante la unión de partículas. La densificación provoca la consolidación de los materiales compactados y se produce a una temperatura adecuada con el fin de estimular los mecanismos de transporte de masa, en este proceso la muestra o el

compacto adquiere resistencia, fuerza y forma definitiva para ser manipulados o para que estos ejerzan su función [39].

A grandes rasgos la sinterización; es un tratamiento térmico, en la cual los polvos de metal compactados o compuestos porosos, son transformados en un sólido uniforme a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del constituyente principal en donde se disminuye la porosidad y se contrae el material. En este proceso el material se consolida por sinterización en presencia de una fase sólida o líquida durante la difusión [40].

En el proceso las muestras compactadas se introducen dentro de un horno y por lo regular se lleva a cabo dentro de un ambiente de atmósfera controlada por un gas inerte a temperaturas entre el 60 y 90% de la temperatura de fusión del mayor constituyente, hay ocasiones en donde el proceso de sinterización se efectúa a una temperatura superior a la de fusión de uno de los constituyentes, cuando esto ocurre se denomina sinterización de fase líquida. Cuando en el proceso existe la ausencia de una fase líquida, el proceso se denomina sinterización en estado sólido [40].

El proceso de sinterización se toma en cuenta los siguientes hechos o fenómenos:

El primer punto y muy importante es la temperatura, las mejores condiciones para que el sistema se desarrolle y se logre el fenómeno de difusión es a temperaturas altas, ya que a temperaturas altas se puede reducir el tiempo de sinterización.

El segundo punto es la atmósfera controlada ya que es importante en casi cualquier proceso de sinterización ya que evitan la oxidación y otras reacciones que no conviene al proceso [41]. Algunas de las atmósferas más usadas son las compuestas con nitrógeno o argón aunque este último es muy caro, existe un cambio dimensional gracias al proceso de densificación y a su vez se elimina la porosidad inicial. La sinterización implica que al menos exista una fase sólida durante el proceso, aunque es importante en algunos casos la presencia de fase líquidas.

Los cambios que tienen lugar durante el proceso de sinterización son la densificación y disminución de un porcentaje importante de la porosidad inicial y estos cambios

son: la forma, tamaño y distribución de los poros, en la figura 8 se pueden apreciar los cambios en este proceso. Por otro lado, el crecimiento de grano y la densidad se controla mutuamente, con posibles recristalizaciones, difusión en estado sólido o líquido, dando cambios de fase y así poder obtener variación de las propiedades físicas, químicas o mecánica [20].

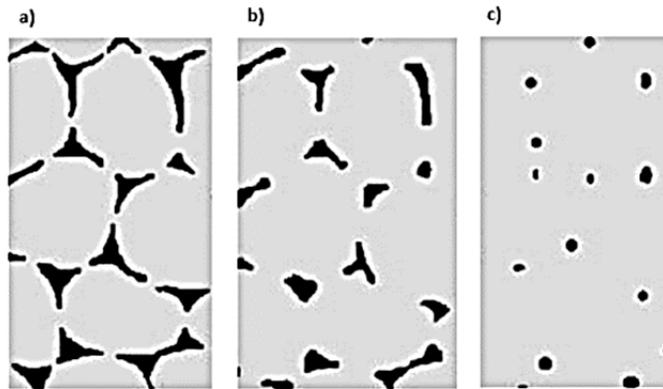


Figura 8. Densificación y disminución de porosidad en el proceso de sinterizado.

En este sentido los polvos finos o con elevada porosidad sinterizan antes, esto es debido a que a menor tamaño de partícula, mayor es la energía asociada a su superficie que puede ser reducida mediante la formación de cuellos, dando una microestructura más fina, es la forma de las mismas la que determina la temperatura de comienzo; por ello para partículas más finas e irregulares la temperatura de inicio de densificación es inferior, en cambio la temperatura de final de densificación es mínima en partículas finas y esféricas, por ello se recurre a disminuir el tamaño de los polvos. Un factor a tener en cuenta es que las partículas finas, son más sensibles a oxidarse, por ello se debe poner especial atención en el control de la atmósfera [20].

En este proceso existen tres etapas importantes según el tiempo y la temperatura, estas tres etapas ocurren en paralelo pero en distinta proporción según las zonas

- Formación y crecimiento de cuellos: aumentan los contactos formados en la etapa de compactación, tanto en número como en área, dando comienzo a la formación de

cuellos mediante mecanismos de transporte de masa; este proceso provoca que los polvos se redondeen, aumentando la densidad del compacto. A pesar de ello, las partículas permanecen.

- **Densificación:** al progresar la difusión, se produce una contracción tanto superficial como volumétrica y en borde de grano, los cuellos van creciendo, contrayendo la pieza y favoreciendo la densificación de la misma. En esta etapa la forma de las partículas y de los poros formados varía, dejando poros mucho más pequeños y redondeados, dejando una porosidad cerrada [42].

- **Difusión:** es predominante en el inicio de la sinterización de polvos metálicos. Son debidos a gradientes en la energía libre de Gibbs debidos a dislocaciones y una falta de homogeneidad en la distribución de los constituyentes en el interior de la partícula; además, aumenta con la temperatura y puede causar fácilmente contracciones debido a rápidas trasferencias internas de masa y transformación de poros [43].

En aleaciones en las que uno de los componentes funde a temperaturas menores o iguales a la temperatura de sinterización la fase líquida es capaz de penetrar por capilaridad en los huecos entre partículas, lo que facilita la aleación; este es el caso de los llamados sinterizados activados, en ellos se añade un componente que provoca la formación de un eutéctico a temperaturas incluso inferiores a las de fusión del metal base; a este componente se le denomina activador. Los átomos del activador difunden al interior de los átomos de metal base, ayudan a fundir parcialmente dichas partículas y a la formación de cuellos entre ellas [43].

## **2.7 MICROSCOPIA ÓPTICA**

El microscopio óptico es uno de los más importantes instrumentos científicos ya que es la primera aproximación a la estructura de un material y con el cual puede obtenerse por un análisis visual del mismo [44]. El objetivo de un microscopio óptico es obtener análisis preciso para la observación y exploración de objetos materiales

[45]. La información que se obtiene del análisis microscópico de una muestra es muy variada. Aparentemente se trata de información muy simple pero nos muestra un panorama general de la estructura del material. Sin embargo, las conclusiones que podamos obtener de un estudio completo sobre un material deben de estar de acuerdo con su forma externa o morfología. La microscopía es un área de trabajo multidisciplinario y por tanto aplicable a muchos tipos de muestras y procesos. Aunque su desarrollo principal e histórico fue motivado por su aplicación a la biología, hoy día se puede utilizar en a infinidad de áreas, y particularmente para el estudio de materiales [44]. La información que se obtiene es muy variada. Nos permite, por ejemplo, relacionar la forma de un material u objeto con sus propiedades y estructura interna, así como deducir procesos de formación y crecimiento, o inferir información sobre la homogeneidad de la muestra en estudio, es importante especificar que la microscopía ofrece una información local. Un buen análisis microscópico debe preocuparse de la representatividad de los resultados, y por tanto acompañarse de una descripción estadística de formas y tamaños. Así, en un estudio, se deberían repetir las imágenes en varias zonas o puntos de la muestra para extraer una información verdaderamente representativa [46].

Los microscopios de tipo óptico se basan en la obtención de la imagen de un objeto mediante el uso de lentes, las cuales resultan ser útiles por su buena resolución para el estudio de fases presentes en el material y para entender el comportamiento del mismo. Este es el tipo de microscopio más antiguo y más utilizado. La sonda en estos microscopios es la luz visible que ilumina la muestra que queremos estudiar. Poseen una óptica doble (objetivo y ocular), a diferencia de las lupas, que presentan una sola lente [46].

## **2.8 DUREZA**

Debido a que la dureza puede ser medida por una diversidad de metodologías, la dureza por lo general se determina entre la relación de una carga aplicada y el área de contacto o huella resultante de un indentador [47]. La dureza se define como la resistencia que opone un material a ser penetrado por un cuerpo más duro, y esta se

realiza mediante una punta o indentador. El ensayo de dureza es utilizado por su simplicidad, de alto rendimiento ya que no destruye la muestra y particularmente útil para evaluar propiedades de los diferentes componentes microestructurales del material [48]. Para determinar la dureza se emplea un indentador de forma de pirámide y base cuadrangular de diamante que tiene un ángulo entre caras específico como se aprecia en la figura 9, bajo una carga predeterminada, contra la superficie del material a ser ensayado y se mide la diagonal resultante de la huella luego de remover la carga, las condiciones de esta prueba son estándar, por lo cual el indentador de punta diamante tendrá un ángulo ( $\alpha$ ) constante de  $136^\circ$ , la carga será de 1 a 120 Kgf y la duración de la carga es de 10 a 15 segundos [49]. La huella al verse desde arriba tiene la forma de un cuadrado. Este procedimiento es apropiado para aceros [50], cermets [51], metales no férricos [52]. La fórmula para medir la dureza es la siguiente:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

Dónde:

P= Carga aplicada en N

D= La medida media de la diagonal d1 y d2 en mm  $d = \frac{d_1+d_2}{2}$

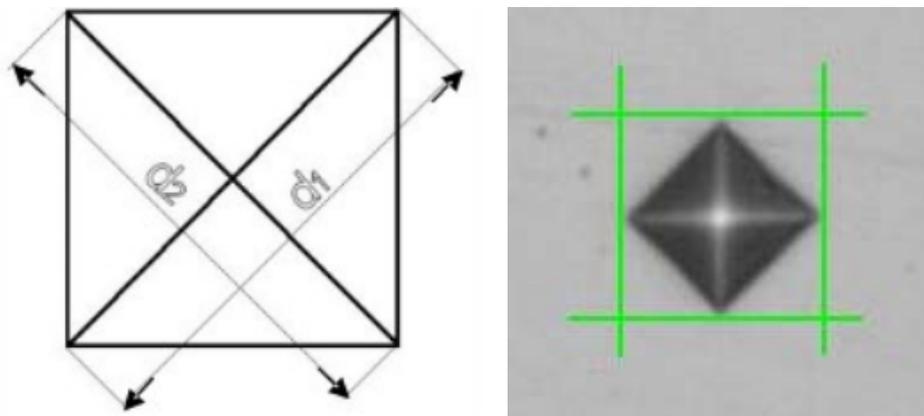


Figura 9. Diagonales y marca de indentación en el material.

## 2.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Desde su descubrimiento y hasta últimos años, la aplicación de la técnica de difracción de rayos X se utiliza con frecuencia para identificar el tipo de material o para el análisis del tamaño y la morfología de las partículas, en la figura 10 se muestra el ejemplo de un equipo de difracción de rayos X [53].



Figura 10. Equipo de difracción de rayos x

La difracción de rayos X es una herramienta de gran alcance y se ha convertido en una técnica muy importante para el análisis de las propiedades y estructuras de los materiales a investigar, esta técnica es muy valiosa ya que permite hacer ensayos no destructivos y la investigación de volúmenes muy pequeños y que proporciona una gran cantidad de información de los mismos con la identificación de fases, medición estadísticamente precisa del tamaño de las partículas además de que estos análisis pueden llevarse a cabo muestras de polvo [53, 54]. Este método mide básicamente los ángulos en los cuales se produce el máximo de intensidades o picos característicos del material cuando una muestra se irradia con rayos X los cuales identifican en específico al elemento [55].

El fundamento de esta técnica establece que cuando el haz de electrones del mismo orden de espaciamiento atómico incide sobre la superficie de la muestra en estudio al metal blanco emitiendo rayos X característicos del material. Los rayos X que

golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados, a este fenómeno se le llama difracción. Un análisis de estos Rayos-X, nos permite conocer la procedencia de los mismos y por tanto determinar la composición elemental de una muestra [56].

## 2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

El concepto y primer diseño de los microscopios electrónicos de barrido vienen de Knoll en 1935, aunque su desarrollo y fabricación hasta alcanzar resoluciones de 100 nm comenzó sobre los años 40. De todos los tipos de microscopios electrónicos nos centraremos en el llamado microscopio electrónico de barrido o SEM (ver figura 11), ya que es el microscopio más utilizado para el análisis microestructural a grandes aumentos [56]. El MEB está regularmente equipado por un EDS (Espectrómetro de energía dispersa) que mediante este análisis complementario se ofrece la composición y estudio de la morfología de la muestra, las distribuciones y tamaño de granos, etc. [57]. Con este mismo se puede realizar un análisis composicional, tras la exposición a electrones retrodispersados de alta energía, los diferentes electrones presentes en la muestra emiten rayos X característicos del material analizado que se pueden observar en una imagen composicional y así mismo un análisis elementales donde la presencia de cada elemento resalta de un color diferente, de esa manera la composición de la muestra puede ser analizada [58].



Figura 11. Microscopio electrónico de barrido

### CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA ELABORACIÓN DE LA ALEACIÓN ZINC-NÍQUEL (Zn-Ni)

En este apartado se describe el proceso de la manufactura y fabricación del material aleado y la caracterización del mismo. Se determina cada paso de la metodología experimental tomando en cuenta cada una de las variables y los parámetros del proceso determinados para la fabricación de la aleación zinc-níquel y de la misma manera son fabricados los materiales sin refuerzo que servirán como blanco de comparación. El objetivo es determinar sus propiedades físicas y mecánicas así como un estudio microestructural con respecto a los materiales sin refuerzo y a la aleación.

Esta metodología se muestra en la figura 12. Y tiene como fin, fabricar aleaciones a partir de un sistema metal-metal basados de la incorporación de nanopartículas de Ni (< 100 nm, 99% de pureza, ALDRICH-USA) en la base Zn (99% de pureza, J.T.Baker). El proceso de fabricación de estos materiales se hace mediante la técnica de molienda mecánica, posteriormente serán caracterizados microestructuralmente y mecánicamente.

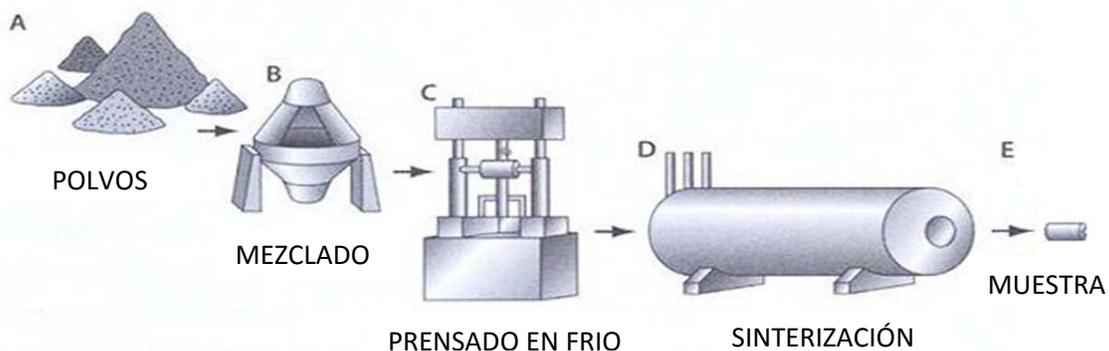


Figura 12. Diagrama del proceso de metalurgia de polvos.

El proyecto de investigación está estructurado por las fases que a continuación se mencionan y posteriormente se describen.

**Fase 1.** Fabricación del material compuesto del sistema Zn-Ni

**Fase 2.** Determinación de la densidad, dureza y módulo de Young, así como su caracterización microestructural por difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido de las aleaciones fabricadas.

En la siguiente figura13, se muestra un diagrama de flujo del proceso de manufactura para la síntesis de la aleación y los materiales puros.

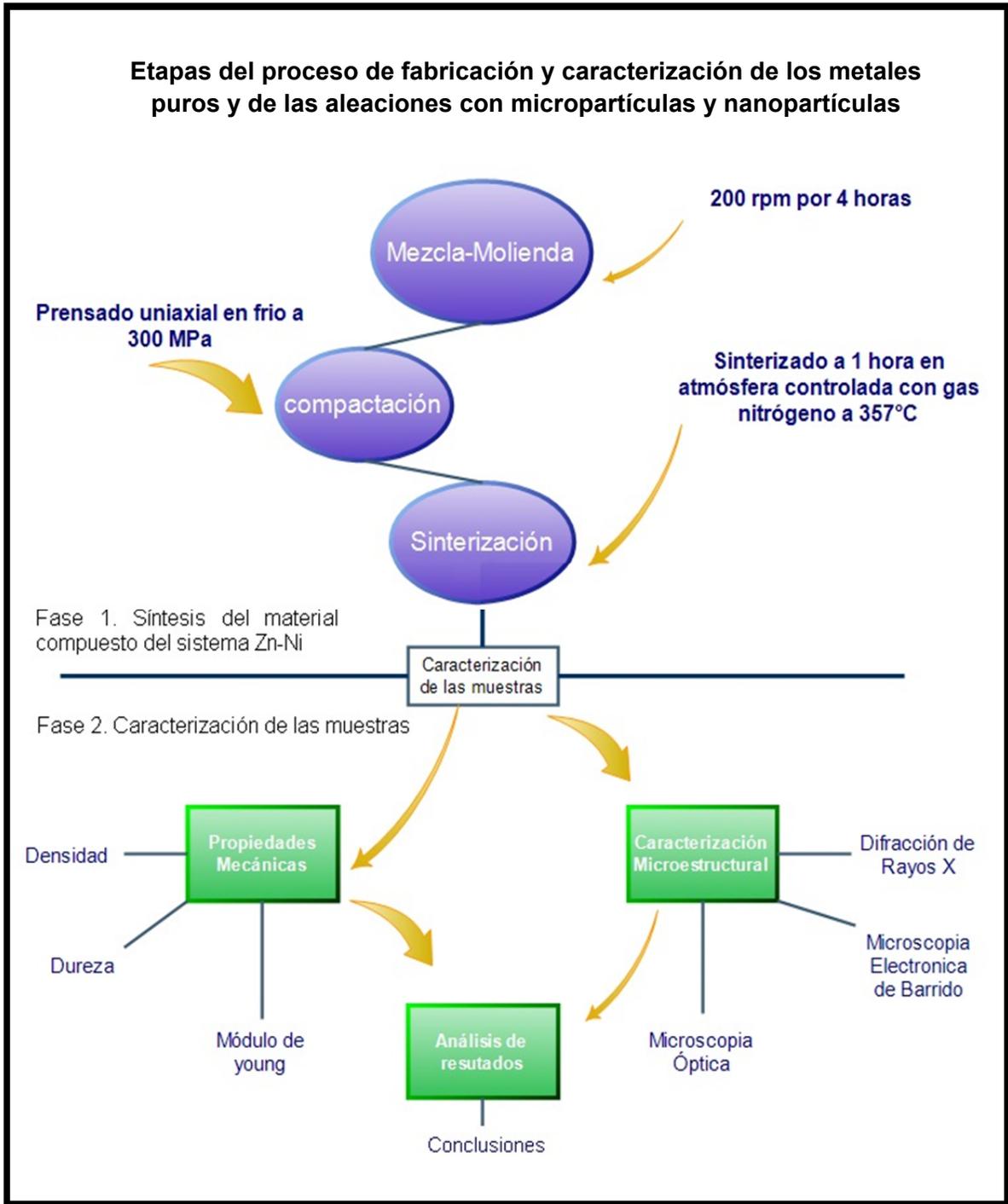


Figura 13. Diagrama de flujo del proceso

### 3.1 FASE 1. FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO DEL SISTEMA Zn-Ni

Esta consiste básicamente en la fabricación del metal según el proceso de manufactura como se observa la figura anterior. En la fase 1 se establece la composición química de la aleación base Zn dopados con diferentes cantidades en porcentaje de Ni (5, 10, 15 y 20% en peso). Bajo este mismo proceso se fabricaran muestras metálicas únicamente de Zn y Ni por separado, servirán como blanco de referencia para analizar los cambios microestructurales y mecánicos de las aleaciones y así poder tener evidencia de los cambios mediante el análisis e interpretación de los resultados con respecto a la aleación.

#### 3.1.1 MEZCLA-MOLIENDA

La mezcla-molienda es el proceso mediante el que se obtiene una mezcla homogénea de los polvos metálicos que forman la composición de cada sistema y que además puede reducir el tamaño de grano. Los polvos se introducen en un contenedor cilíndrico de ágata sellado herméticamente para posteriormente ser sometida a un proceso de molienda, como medio de molienda se usaron bolas de ágata de 10 mm. Este proceso se realizara en un molino planetario de alta energía Pulverisette 6 classic line de la marca FRITSCH como se muestra en la figura 14. Las condiciones de molienda fueron a 200 rpm por 4 horas, con repeticiones de 30 minutos de trabajo y 15 minutos de descanso entre cada repetición. La mezcla-molienda se realiza a una relación de la masa del polvo y medios de molienda de **3:1** en húmedo con alcohol isopropílico con una porción de 80 gotas. El alcohol isopropílico se utiliza como medio de control para evitar aglomeración de partículas, disminuir la fricción entre elementos de molienda y el polvo, así como para inhibir la oxidación del metal.

Después del ciclo de molienda se recuperan los polvos húmedos y posteriormente se someten a un proceso de secado de 80°C por 30 minutos en un horno.

Al respecto de los materiales puros que servirán como blanco de referencia, se someten por el mismo proceso sin la combinación de los mismos, con el fin de elaborarlos con las mismas condiciones del proceso y así poder compararlos con la aleación.



Figura 14. Molino planetario marca Fritsch.

### 3.1.2 COMPACTACIÓN

Después del secado los polvos obtenidos en la mezcla-molienda se sometieron a un prensado uniaxial en frío para obtener muestras cilíndricas de 20 mm de diámetro por 1.5 mm de espesor con la ayuda de un dado de acero inoxidable y una prensa hidráulica de carga máxima de 3 toneladas de la marca (FIICS) como se aprecia en la figura 15. La presión de compactación para la generación de las muestras en verde será de 300 MPa. El propósito de este proceso es compactar el polvo en la forma deseada y determinar las dimensiones finales con la debida consideración a los cambios dimensionales resultantes del proceso de calentamiento, así también poder impartir resistencia adecuada para su posterior manipulación.



Figura 15. Prensa hidráulica

Después de la compactación, las muestras en verde, son manipuladas para determinar la densidad volumétrica o densidad en verde, la cual consiste primeramente en medir las dimensiones de la muestra de espesor y diámetro. El equipo utilizado para este caso es un calibrador digital de la marca Moore & Wright como se muestran en la figura 16.



Figura 16. Báscula y calibrador

Para determinar la densidad volumétrica primero se calcula el área y el volumen con ayuda de las ecuaciones 1 y 2, después se calcula la masa con ayuda de una báscula analítica de precisión 0.001 g de la marca OHAUS, modelo Explorer Pro que

se puede apreciar en la figura anterior, y por último se calcula la densidad volumétrica con ayuda de la ecuaciones 3.

$$A = \frac{\pi d^2}{4} \quad \text{ecuación 1}$$

Dónde:

A es el área a calcular en  $\text{cm}^2$

d es el diámetro de la muestra

$$v = (A)(h) \quad \text{ecuación 2}$$

Dónde:

A es el área calculada en  $\text{cm}^2$

h es la altura de la muestra cm

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{ecuación 3}$$

Dónde:

m es la masa de la muestra gr

v es el volumen de la muestra en  $\text{cm}^3$

### 3.1.3 SINTERIZACIÓN

El proceso de sinterización es uno de los más importantes en este método de fabricación, ya que en este proceso el material compactado alcanza su resistencia y consolidación, gracias al fenómeno difusión en estado sólido que ocurre por efecto de la temperatura, en este tratamiento térmico. Este proceso se aplica a todas las muestras ayudando a consolidarlas de tal manera que se obtiene una pieza uniforme y compacta con la finalidad de alcanzar propiedades distintas a la de los materiales

precursores. Los compactos fueron introducidos en el horno de resistencias y fueron sometidos a un incremento de temperatura en un proceso térmico de sinterizado. La temperatura máxima del proceso será de  $357^{\circ}\text{C}$  a un tiempo de 1 hora en atmósfera controlada con gas nitrógeno el cual brinda protección contra el oxígeno del aire evitando que el material se oxide. La velocidad de calentamiento será de  $11^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y el enfriamiento de las muestras se llevará a cabo en el mismo horno hasta temperatura ambiente, el equipo utilizado es un horno de la marca Naberthem con una capacidad de  $25\text{-}1800^{\circ}\text{C}$  de temperatura de trabajo, cuenta con un controlador de temperatura para efectos cíclicos y está equipado con un aditamento para controlar la atmósfera, como se muestra en la figura 17. En este proceso, la temperatura máxima alcanzada está por debajo del punto de fusión de los material de trabajo (zinc y níquel), las variables de este proceso es la temperatura, el tiempo y la atmósfera del horno.



Figura 17. Horno de la marca Naberthem con capacidad de calentamiento de  $30\text{-}1800^{\circ}\text{C}$

Con respecto al ciclo de calentamiento el cual se muestra en la figura 18, el proceso inicia desde la temperatura ambiente con un incremento de temperatura de duración de 15 minutos hasta alcanzar  $250^{\circ}\text{C}$ , una vez que obtiene esta temperatura se mantiene por 15 minutos, ya transcurrido el tiempo, aumenta la temperatura nuevamente por 15 minutos hasta alcanzar  $357^{\circ}\text{C}$  y se mantiene durante 1 hora para que se pueda homogenizar y provocar el fenómeno de difusión en estado sólido.

Concluido el ciclo de calentamiento, el enfriamiento es dentro del horno lentamente con el propósito de que el material tenga un enfriamiento homogéneo hasta la temperatura ambiente.

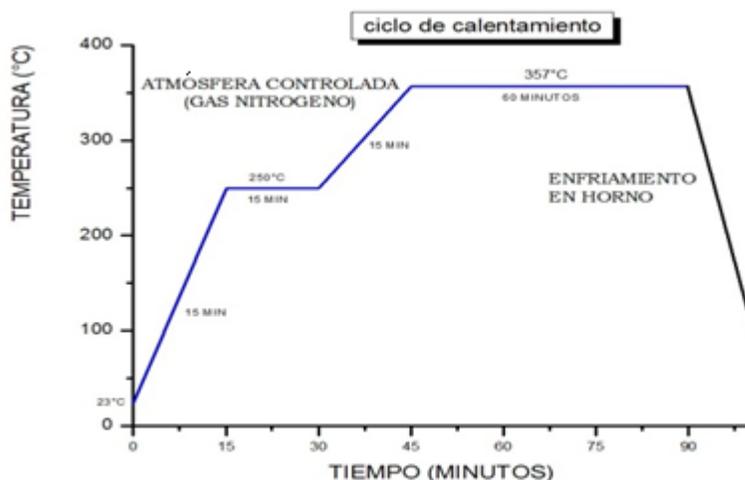


Figura 18. Ciclo de calentamiento.

### 3.2 FASE 2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD VOLUMÉTRICA, DUREZA Y MÓDULO DE YOUNG, ASÍ COMO SU CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS, MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS ALEACIONES FABRICADAS.

Una vez terminado el proceso de síntesis del material, se determinan las propiedades físicas, mecánicas y se realiza el análisis de la caracterización microestructural. El análisis de estas propiedades es importante ya que permite entender el comportamiento que presenta el material debido a la incorporación de las micro y nanopartículas de Ni en la base metálica de Zn con respecto a los materiales puros con la finalidad de hacer una comparación de propiedades adquiridas durante el proceso de los mismos.

### 3.2.1 DENSIDAD Y POROSIDAD

Para la realización de este análisis se utilizó el método de densidad de Arquímedes, el cálculo de este método se hace con el apoyo de balanza analítica OHAUS modelo Explorer Pro de alta sensibilidad, un kit de densidad de la marca OHAUS y un equipo adaptado para generar vacío compuesto por una bomba de vacío, un disecador y un matraz kitasato con agua destilada como se muestra en la figura 19.



Figura 19. Equipo adaptado para generar vacío.

En el procedimiento las pastillas se colocan en un vaso de precipitados dentro del disecador, al matraz kitasato se le vierte 400 mililitros de agua destilada se acciona la bomba de vacío y dejamos que trabaje durante 20 minutos para logrando generar vacío dentro del disecador y desalojar el aire que puedan presentar las muestras metálicas, después se vierte el agua del matraz kitasato en el vaso de precipitados con el fin de cubrir las muestras que se encuentran dentro, el paso siguiente es colocar el kit de densidad en la báscula y tomar los pesos suspendidos y saturados de la muestra como se ve en la figura 20.



Figura 20. Calculo de peso en seco, peso suspendido y peso saturado

Después que se determina el peso en seco  $W_s$ , el peso suspendido  $W_{susp}$  y el peso saturado  $W_{sat}$ , se calcula la densidad experimental a partir del principio de Arquímedes y con ayuda de la ecuación 4.

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_0 - \rho_L) - \rho_L \quad \text{ecuación 4}$$

**Dónde:**

$A =$  *Peso en seco*

$B =$  *Peso suspendido*

$\rho_0 =$  *Densidad del liquido auxiliar (agua destilada)*

$\rho_L =$  *Densidad del aire (0.0012 g/cm<sup>3</sup>)*

### 3.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La función del análisis microestructural es conocer la distribución de las fases y la influencia del material incorporado en el metal base, en este tipo de caracterización se emplean dos técnicas de microscopia distintas, además de análisis de difracción de rayos X y dureza en las cuales se requiere la preparación de la muestra.

### 3.2.2.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRAS POR METALOGRAFÍA

El análisis metalográfico depende del cuidado que se tiene en la preparación de la muestra, el proceso es sencillo pero se constituye de una técnica que se adquiere solamente con práctica constante, la preparación de la muestra para análisis microscópico se divide en 2 partes:

**1.- Desbaste:** La finalidad de esta etapa es preparar la superficie, eliminando capas distorsionadas y así poder obtener una superficie plana. El método más utilizado es colocando un papel abrasivo (lija) sobre un disco giratorio, colocando manualmente la muestra. Ya que la muestra es un material blando, se debe manejar presionando ligeramente, en este proceso se utiliza una pulidora de la marca Le Cube a  $\varnothing$  200mm y de 250 mm, con una velocidad de rotación y giro variable de 150 y 300 rpm como se muestra en la figura 21.



Figura 21. Pulidora de la marca Le Cube

Se utilizan lijas de grano 600 en adelante. Para la lija de número 600, se sostiene en una superficie del disco, la muestra se pasa por el papel abrasivo a mano dejándola en una sola dirección a medida que el papel abrasivo va desbastando la superficie generando rayas en una sola dirección, mientras ocurre esta operación se debe aplicar agua para que esta limpie la superficie del metal, al terminar esta operación

se cambiará de lija a una de menor tamaño de abrasión y ahora la muestra debe desplazarse de tal manera que las rayas hechas por el desbaste anterior, queden perpendicularmente y así poder eliminar las rayas generadas y creando unas más delgadas, esta acción se repite hasta llegar a un papel abrasivo muy delgado creando rayas muy finas en un solo sentido y con superficie plana en ese momento terminamos y la muestra queda lista para la siguiente operación.

### **3.2.2.2 PULIDO**

El objetivo es eliminar toda la raya de la superficie producida por el proceso de desbaste y conseguir una superficie sin rayas, este procesamiento se basa en el uso de un plato cubierto con un paño especial húmedo con una mezcla de agua y óxido de aluminio ( $Al_3O_2$ ) ya que sus propiedades son abrasivas y manteniendo poca presión en la muestra; al principio la muestra se sostiene en una sola dirección sin girarla, hasta que se hayan eliminado la mayoría de rayas ocasionadas por el desbaste, luego se gira con lentitud para reducir a un mínimo el peligro de generar nuevas rayas y así poder tener una superficie en acabado espejo.

### **3.2.2.3 ATAQUE QUÍMICO**

El objetivo de esta técnica es revelar o poner en evidencia la microestructura del metal (constitución y estructura), de una forma sencilla, el cual se hace sumergiendo la muestra en un reactivo adecuado, luego se lava la muestra con agua, se enjuaga en alcohol y se seca con una corriente de aire para después observarlas en un microscopio óptico para su posterior análisis.

En la imagen se debe de observar como varía el aspecto superficial de cada uno de los granos. Se debe evitar el sobre ataque, dado que la superficie se puede manchar y tapar la estructura o producirse manchas de corrosión, en caso de que esto

sucediera se deberá proceder a un nuevo desbaste y pulido (dependiendo del grado de sobre ataque).

Para que el ataque del metal o aleación sea perfecto y muestre claramente los detalles estructurales deseados, es necesario que la composición del reactivo empleado corresponda exactamente a la composición de la probeta y las distintas fases que la constituyen.

### **3.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La microscopía óptica (MO) nos permite observar la distribución de las fases en la superficie del material ya fabricado en diferentes zonas, así como el análisis de la influencia del material de refuerzo en la matriz metálica, se realiza con un microscopio óptico metalográfico invertido de la marca Olympus-GX51 como se aprecia en la figura 22. El análisis se hace a varios tipos de aumentos de lente 5X, 10X, 20X y 50X con la finalidad de observar a más detalle la microestructura en la superficie del material. La microscopía electrónica de barrido (MEB) al igual que la MO permite realizar un análisis microestructural a mayores aumentos, además que por las características y equipamiento del MEB se puede realizar un análisis puntual en diferentes zonas de los materiales manufacturados que permite , hace un análisis EDS de la composición química de los elementos existentes y permite identificar la posible contaminación del material durante el proceso, este análisis de microscopía electrónica de barrido se determina mediante un equipo “JEOL 6300”, modelo JSM a un voltaje de aceleración de 15 kV a una distancia de trabajo de 7.2 mm con un detector de dispersión de rayos X característicos Hitachi (EDS). Los dos análisis se realizan en diferentes zonas haciendo un barrido general de la muestra con la intención de tener un panorama general del material ya fabricado.



Figura 22. Microscopio óptico de la marca Olympus

### 3.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que interactúa con el material, el haz difractado proporciona información útil en relación a la estructura cristalina de las pruebas analizadas. Siendo una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de los materiales para el análisis de composición elemental, este análisis se efectuará con un difractómetro Bruker AXS D8 Advanced usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) en un intervalo de  $2\theta$  desde  $20$  a  $80^\circ$  y con una velocidad de barrido de  $4 \text{ min}^{-1}$ .

### 3.2.5 DUREZA VICKERS

Son pruebas de microdureza, en este ensayo se hace con un indentador con punta diamante el cual origina una penetración de forma piramidal a través de una carga en la superficie del material, tan pequeña que se necesita de un lente óptico a un determinado aumento para poder verla y obtener la medida de la huella. Esta prueba se realizara con un microdurómetro aplicando una carga de  $0.05 \text{ HV}$  que permite penetrar el material generando un huella piramidal a la que se le deben de medir la diagonales de la marca y que por medio de software del mismo equipo se hace el cálculo de la medida de la dureza. El equipo para realizar esta prueba es un microdurómetro de la marca Emco-Test (DuraScan) con girador manual de la torre

de medición incluye 2 lentes adaptadores de 10X y 40X, un indentador de punta diamante, tal como se muestra en la figura 23.



Figura 23. Durómetro de la marca Emco-TEST-DuraScan.

### 3.2.6 MÓDULO DE YOUNG (MÓDULO DE ELASTICIDAD)

Esta propiedad será determinada mediante un procedimiento de prueba no destructiva indirectamente a partir de la medida de la densidad y la velocidad del sonido en las aleaciones fabricadas. Para medir la velocidad del sonido se utiliza un equipo de marca Ultrasonic Thicknees Gauge (Phase II) modelo UTG-2008, como se muestra figura 24.



Figura 24. Ultrasonic Thicknees Gauge (Phase II) modelo

Considerando que la velocidad de propagación del sonido en los sólidos es un dato determinado directamente y que está relacionado por la ecuación 5 es factible la determinación del módulo de Young. 5) *velocidad del sonido* =  $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$

Donde:

E = Modulo de young

$\rho$  = Densidad

## **CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este apartado se discuten y analizan los resultados de las propiedades físicas de densidad, mecánicas de dureza, así como el análisis microestructural de las aleaciones fabricadas de zinc con incorporación de nanopartículas de níquel. Como trabajo adicional se presenta el análisis de las aleaciones Zn-Ni formado a partir de micropartículas de níquel. El análisis comparativo se hace con referencia las muestras de metales puros que fueron fabricados bajo las mismas condiciones de proceso que las aleaciones Zn-Ni. El análisis y discusión de los materiales fabricados se hace al respecto de los diferentes porcentajes de aleaciones manufacturadas en los sistemas base Zn con agregados del 5%, 10%, 15% y 20% en peso del metal níquel.

### **4.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES ZINC-NÍQUEL NANOESTRUCTURADAS Y MICROESTRUCTURADAS BASE ZINC.**

El proceso de fabricación inicia como se mencionó en la metodología, partir de la molienda mecánica de los polvos metálicos que comprenden la formulación química de los compuestos. Esto es, la composición de polvos formada por zinc y níquel para cada una de las composiciones a partir de nanopartículas y micropartículas, al igual que las composiciones elementales son sometidas a un proceso de mezcla-molienda mediante un molino de giro planetario de alta energía a 200 rpm por un tiempo de 4 horas, con repeticiones de 30 minutos y descansos de 15 minutos entre cada repetición. La mezcla-molienda se lleva a cabo dentro de un contenedor de ágata y medios de molienda del mismo material en una relación de 1:3 (por cada gramo de polvos se utilizan tres gramos de medios de molienda) y por cada sistema se utilizan 80 gotas de alcohol isopropílico para humedecer los polvos y controlar el proceso con la intención de evitar aglomeraciones e inhibir la oxidación de los metales por efectos energéticos del proceso de molienda. Después, los polvos son recuperados y

sometidos a un proceso de secado exponiendo el material a una temperatura de 80°C por 30 minutos sin gas. Posteriormente los polvos son compactados en un molde de acero inoxidable de tres piezas aplicando una carga uniaxial en frío de 300 MPa obteniendo muestras cilíndricas del compuesto de aproximadamente 20 mm de diámetro y 1.50 mm de espesor. Después estas muestras son sometidas a un tratamiento térmico de sinterización para lograr la consolidación del material por efectos de difusión en estado sólido y obtener la alineación del material de acuerdo a un ciclo de calentamiento establecido. La sinterización se realiza según el proceso de calentamiento en un horno en donde se eleva la temperatura a 357°C con protección de atmósfera de gas nitrógeno para evitar la oxidación del material, la temperatura se mantiene por una 1 hora. Este proceso de síntesis del material se aplicó a todos los sistemas para tener un punto de comparación con todos los sistemas y así poder hacer un análisis comparativo de los cambios microestructurales, de densidad, dureza y módulo de Young considerando que después de la sinterización los materiales adquieren resistencia y forma por lo que sus propiedades sufren cambios en este proceso logrando así la consolidación del material y la formación de la aleaciones nanoestructuradas y microestructuradas. Es importante recordar que bajo este mismo proceso se fabricaron las muestras blancas de referencia de Zn y Ni puro para tener la referencia de los cambios en las aleaciones.

## **4.2 ANÁLISIS DE MATERIALES Zn y Ni PUROS**

### **4.2.1 Determinación de la densidad y % de porosidad**

La fabricación de los materiales presentan dos pasos importantes: uno en donde las pastillas son compactadas (muestras en verde) y otro en donde los compactos son consolidados durante el proceso sinterizado. En estos dos pasos se puede hacer una comparación de los cambios que han ocurrido a los materiales y donde se observan cambios físicos de color, forma y tamaño. Para esto, se tomaron medidas de 3 muestras por cada sistema en verde y consolidadas respectivamente para tener

referencia de los cambios en la densidad volumétrica. Se tomaron 5 medidas a cada pastilla para obtener un total de 15 mediciones y considerar el promedio estadístico de cada variable que son: diámetro, espesor y masa, con las cuales se determina el área y el volumen de las muestras ya que son indispensables para el cálculo de la densidad. Las medidas de estas variables se presentaran en la tabla 3 abajo correspondientes a las muestras blancas de referencia antes de ser sinterizadas con las cuales se calcula la densidad volumétrica en verde.

**Tabla 3. Densidad volumétrica de las muestras en verde de materiales puros**

Pastilla	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Masa (gr)	Área (cm <sup>2</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Densidad en verde (gr/cm <sup>3</sup> )
Zn	2.003	0.145	2.381	3.151	0.457	5.211
Ni	2.004	0.129	2.35	3.154	0.407	5.776

En la tabla 4 se muestran el valor de la variables para el cálculo de la densidad volumétrica después del proceso de sinterización. Los resultados muestran cambio en esta propiedad en cada material, este cambio se atribuye al cambio del volumen ya que después de la sinterización el volumen aumentan ligeramente comparando los resultados en las tablas 3 y 4, esto hace suponer que el material al ganar volumen disminuye su densidad considerando un masa promedio constante.

**Tabla 4. Densidad volumétrica las muestras sinterizadas de materiales puros**

Material	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Masa (gr)	Área (cm <sup>2</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Densidad volumetrica (gr/cm <sup>3</sup> )
Zn	2.006	0.149	2.381	3.160	0.47	5.056
Ni	2.002	0.13	2.352	3.148	0.41	5.747

En la siguiente tabla 5 se hace una comparación de la densidad teórica, experimental y en verde de las muestras. La densidad teórica se calculó por la regla de las mezclas, la densidad volumétrica en verde se determinó después de ser compactadas y la densidad experimental es calculada por el método de Arquímedes después de la sinterización como se mencionó anteriormente, además se presenta el cálculo del porcentaje de porosidad. En esta tabla 5 se puede apreciar la variación de las densidades después del sinterizado de los metales, considerando la densidad en

verde en la cual los polvos solo son compactados y se encuentran con presencia de poros por lo cual la densidad es baja en comparación a la experimental y la teórica. Se aprecia que la densidad experimental es más alta que la densidad en verde debido a que el material se consolida en el proceso de sinterización en estado sólido. El porcentaje de porosidad del zinc es de 0.208% lo que indica que la presencia de poros es mínima en comparación a las muestras de níquel que presentan un porcentaje de 1.547% el cual es más alto por lo que este material presenta mayor porosidad. Esto demuestra que el material se consolidó en el proceso de sinterizado ya que entre mejor sea la densificación estos valores se acercarían más a la densidad teórica la cual se encuentra por arriba de la experimental indicando que no hay eliminación total de la porosidad de los materiales fabricados.

**Tabla 5. Comparativo de los valores de densidades de los materiales puros Zn y Ni**

Material	Densidad en verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% de porosidad
Zn	5.211	6.482	7.13	0.208
Ni	5.776	7.331	8.90	1.457

La gráfica de la figura 25 permite observar mejor el comportamiento de las densidades, en la cual se aprecia que el valor de la densidad teórica se encuentra por arriba de la densidad experimental. La causa por la cual la densidad teórica es mayor que la experimental es fácil de entender debido a que la densidad teórica establece el valor de la densidad del material sin considerar porosidad y la densidad experimental es obtenida a través de un proceso en el que inevitablemente la porosidad siempre aparecerá. Considerado este aspecto, el porcentaje de densificación alcanzado para el Zn es del 91% y para el Ni es del 82%.

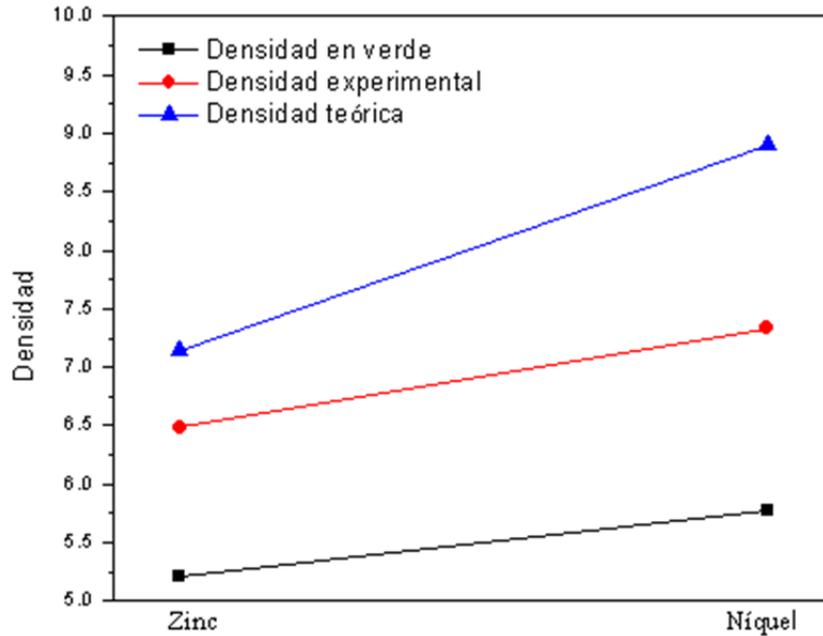


Figura 25. Grafica de densidades del zinc (Zn) y níquel (Ni).

#### 4.2.2 Análisis Microestructural por Microscopía Óptica

A través de la microscopía óptica (MO) se realiza el análisis microestructura de los materiales fabricados. En la figura 26 se muestran las imágenes de zinc tomadas a diferentes aumentos, observe que la fase gris clara corresponde a la matriz del material (Zn) y la fase oscura representa la porosidad del material, la misma porosidad se encuentra aislada en la matriz del material, con forme el aumento de observación es mayor como se aprecia en la figuras 26a), 26b) y 26c) es más clara la existencia diferentes tamaños de grano en la microestructura del material los cuales están distribuidos uniformemente en toda la superficie de la muestra así como también es apreciable la porosidad.

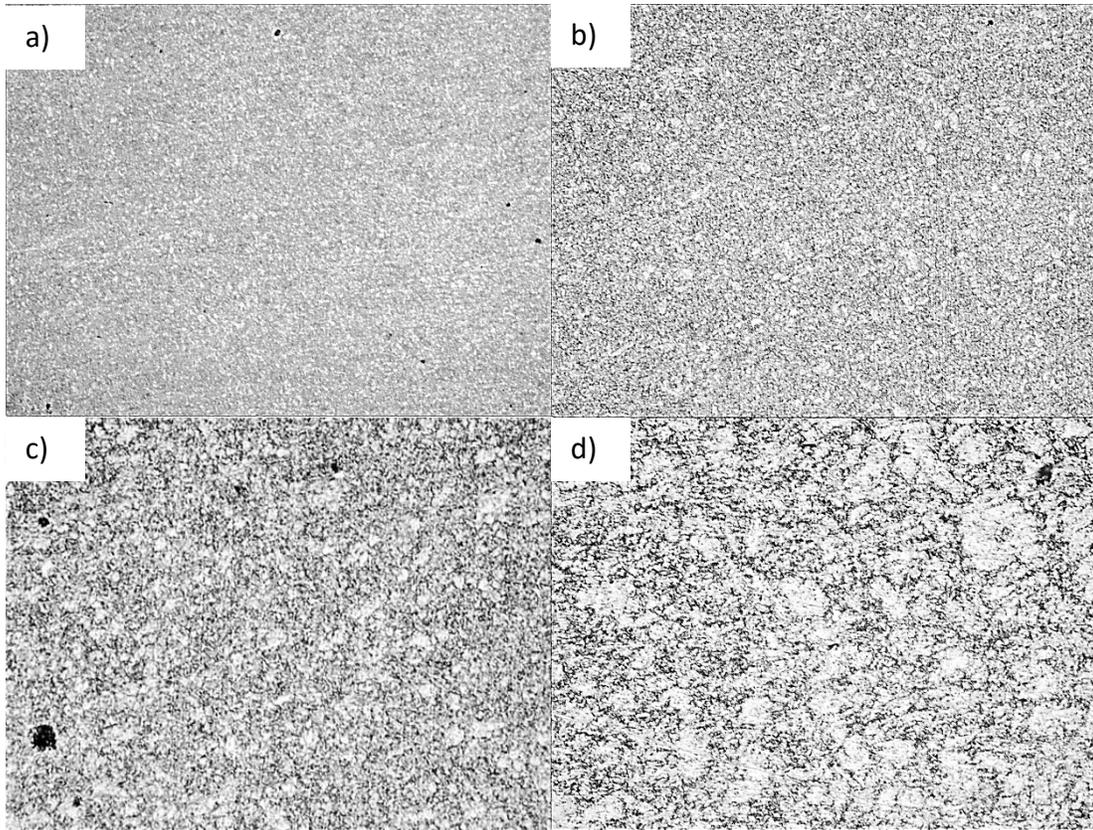


Figura 26. Imágenes de Zinc tomadas a 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente

En la figura 27 se muestran las imágenes de la microestructura del níquel que de igual manera fueron tomadas a diferentes aumentos, se puede identificar como el material presenta dos fases una blanca tiene una presencia homogénea de granos grandes con forma esferas y corresponde al Ni y una fase oscura que representa la porosidad la cual tiene presencia alrededor de los granos y en casi toda la muestra. Al comparar las microestructuras del zinc y níquel nos damos cuenta de que la microestructura es diferente pero homogénea, la del níquel contiene mayor porosidad, la cual se encuentra distribuida alrededor de los granos, la porosidad del zinc es mínima en la muestra. Esto confirma los valores del porcentaje de porosidad calculado antes el cual indica que las muestras de níquel son más porosas que las del zinc.

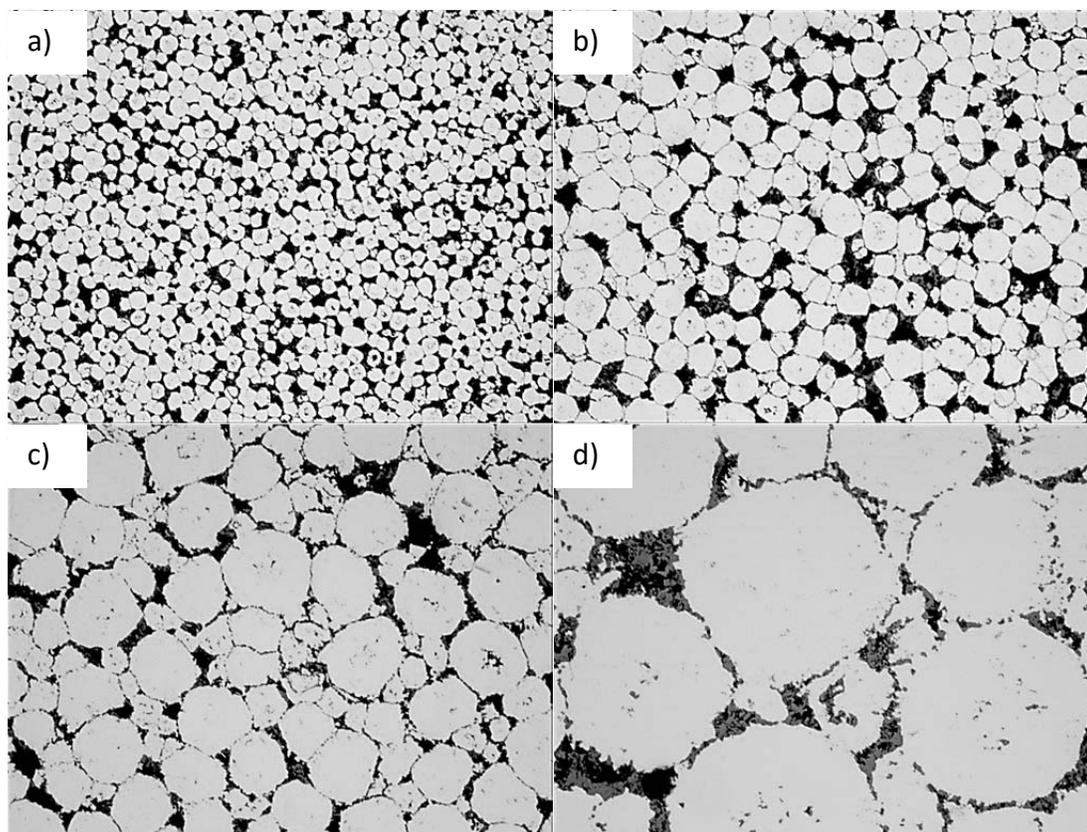


Figura 27. Imágenes de Níquel tomadas a 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente

#### 4.2.3 Análisis Microestructural por Difracción de Rayos X.

En la figura 28 se muestran el difractograma del material después de ser sinterizado del Zinc y de Níquel. A partir del análisis DRX, se determinaron los diferentes planos y el ángulo de cada intensidad obtenido en el difractograma de los materiales apoyados de las cartas JCPDS características de cada material las cuales fueron obtenidas de la base de datos correspondiente. En el difractograma correspondiente al zinc este fue identificado e indexado con la carta Zn #870713, se observa que además de los picos característicos del metal aparecen otros picos de difracción que no pertenecen al zinc, estos picos son identificados como óxido de zinc e indexados con la carta ZnO #891397. La aparición de Zn está asociada a que el material se contaminó durante el proceso de síntesis o por la manipulación de las muestras. El difractograma de níquel fue identificado de acuerdo al espectro característico y se

indexo con la carta Ni #652865, en este difractograma no fue identificado algún elemento contaminante.

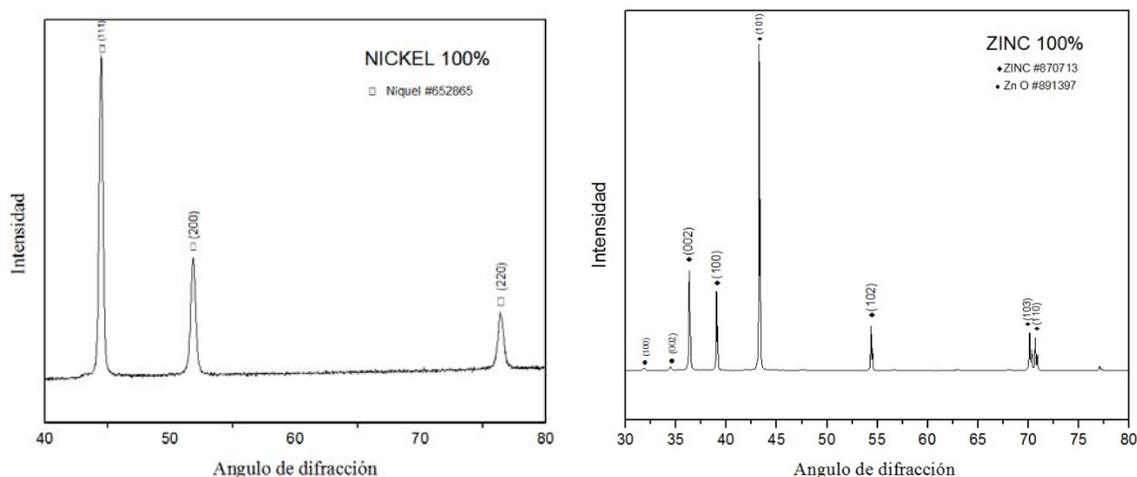


Figura 28. Difractogramas de los elementos níquel y zinc respectivamente.

#### 4.2.4 Dureza Vickers y Módulo de Young

Como ya se dijo en párrafos anteriores, la dureza es la resistencia de un material a la penetración. Esta propiedad fue determinada mediante la aplicación de una carga con un indentador de punta de diamante Vickers sobre la superficie del metal. Este indentador genera un huella geométrica de forma piramidal que el equipo mide la semiautomáticamente y mediante software relaciona las diagonales y la carga aplicada, determinando de forma el valor de la dureza del material. Para la determinación de la dureza se hizo un barrido de las muestras seleccionado aleatoriamente el área de la superficie en cada material y aplicar la carga para determinar la dureza. Esta operación se realiza 10 veces obteniendo diez valores de dureza por muestra dando una cantidad de 30 valores de los cuales se determina la dureza promedio, de acuerdo a la tabla 6 donde se muestran estos valores el zinc tiene un valor promedio de 64.8 HV con una desviación estándar de  $\pm 5$  y la dureza del níquel es de un valor promedio de 117.9 con una desviación estándar de  $\pm 17$

estos valores obtenidos en cada material se encuentran dentro del rango de medida de la dureza según la literatura.

**Tabla 6. Durezas de los elementos zinc y níquel**

Material	Zinc	Níquel
Dureza (HV)	$64.8 \pm 5$	$117.9 \pm 17$

En la figura 29 se muestra un ejemplo de la indentación realizada en la superficie de cada material. La figura de la izquierda corresponde al material Zn, donde se aprecia la huella de la indentación realizada por el durómetro remarcada en el cuadro, asimismo se aprecia en la figura de la derecha la indentación en el material de Ni.

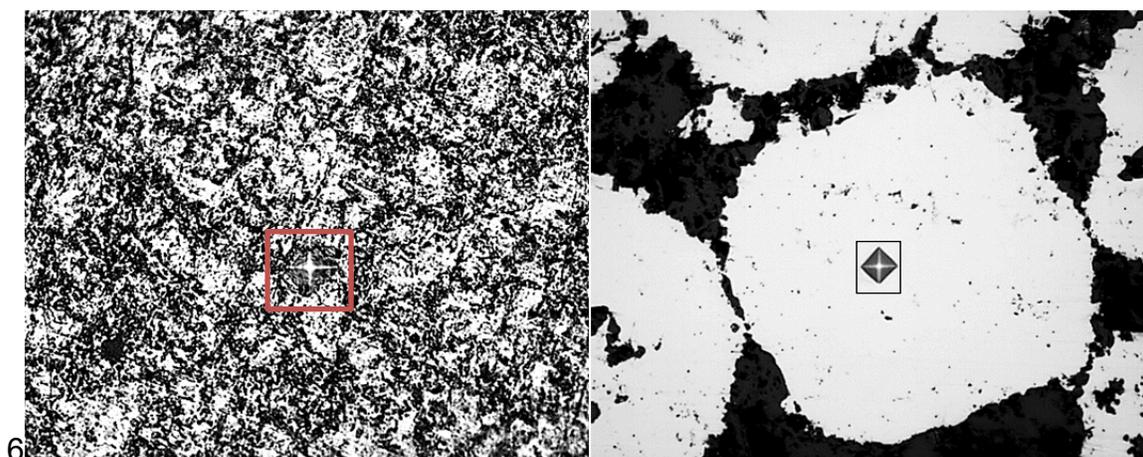


Figura 29. Micrografía de Dureza (HV) con huellas de indentación en zinc y níquel respectivamente.

Por otra parte el Módulo de Young o módulo de elasticidad mide la resistencia del material a la deformación elástica. El cálculo de esta propiedad se hizo indirectamente a través de la fórmula de la ecuación 5 donde se relaciona la velocidad del sonido a través del material, la densidad experimental determinada en el material y el módulo de Young. Mediante un equipo de ultrasonido con las especificaciones ya mencionadas en el desarrollo experimental se midió la velocidad del sonido, datos que se reportan en la tabla 7 y a partir de estos se calcula el módulo de Young. De acuerdo a esta información note que la velocidad del sonido es

mucho mayor en el Zn que en el Ni, estos valores son lógicos considerando que en primer lugar que el material con menor porosidad es el Zn y que la porosidad es un factor en el cual la velocidad del sonido se ve afectada; es decir, si el material tiene mayor porosidad tiene más cantidad de aire en el volumen estudiado por lo que la velocidad del sonido se ve entorpecida en comparación con el sólido, sabiendo que la velocidad del sonido en el aire es de 331 m/s y en cualquier sólido es mucho mayor que esta. De acuerdo a esta interpretación el módulo de Young se ve afectado debido a que esta propiedad es directamente proporcional a la velocidad del sonido, situación por la cual el Ni tiene módulo de Young más bajo que el Zn.

Para la determinación del Módulo de Young se tomaron 7 valores de la velocidad del sonido para cada material elemental elaborado con el fin de determinar un promedio que pudiera ser significativo. Con ayuda de la ecuación 5 se sustituye el valor promedio de la densidad experimental y la velocidad del sonido para así poder calcular el valor del módulo de Young. En la tabla 7 se aprecia como el módulo de Young es mayor en el material zinc con un valor de 82 GPa y una desviación estándar de 4 GPa y el níquel de 19 GPa y una desviación estándar de 1 GPa, con estos resultados es evidente que el valor del módulo de Young cambia por la porosidad ya que el níquel tiene mayor porcentaje.

**Tabla 7. Datos de velocidad del sonido en el material y módulo de Young de los diferentes elementos.**

<b>Compuestos</b>	<b>Zinc</b>	<b>Níquel</b>
<b>Velocidad del sonido (m/s)</b>	3588.3	1718.4
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	82±4	19±1

### **4.3 ANÁLISIS DE LAS ALEACIÓN Zn-Ni FABRICADAS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE Ni EN COMPOSICIÓN DEL 5%, 10%, 15% Y 20% EN PESO.**

Al igual que el caso anterior en este capítulo se discuten y se analizan los resultados obtenidos de los materiales fabricados, en este caso se analizan y discuten los resultados de la densidad, porosidad, microestructura, dureza y Módulo de Young las aleaciones Zn-Ni fabricadas a partir de nanopartículas de Ni.

#### **4.3.1 Densidad y % de Porosidad**

Los sistemas de materiales compuestos fabricados en las composiciones de Zn-5% Ni, Zn-10% Ni, Zn-15% Ni y Zn-20% Ni correspondientes son evaluadas obtenidas de la siguiente forma. Primeramente las pastillas son compactadas, en este proceso se les da forma definida para su futura manipulación mediante la aplicación de la carga de compactación y posteriormente en un segundo paso las pastillas son sinterizadas mediante la aplicación de temperatura en un tratamiento térmico como se mencionó en el desarrollo experimental, en este paso el material por efecto del fenómeno de difusión se consolida obteniendo un material con diferentes características respecto a los materiales puros. En ambos pasos a las muestras se le miden la masa, el espesor y el diámetro e indirectamente se calculara la densidad en verde, así como la densidad experimental por el método de Arquimedes.

En la tabla 8 se muestra los valores promedios de cada variable, diámetro, espesor y masa, la determinación de estas variables es necesaria para calcular el área y el volumen las cuales son necesarias para obtener densidad en verde del material considerando que los materiales no han sido sinterizados. Para medir la densidad se utilizaron 3 pastillas de cada aleación, a cada muestra se le tomaron 5 medidas de cada variable para tener un total de 15 mediciones para obtener un promedio y así calcular la densidad en cada sistema. El incremento de la densidad es debido al aumento de volumen considerado que el promedio la masa es constante, pero este

incremento también se debe a que en el sistema se está aumentando la cantidad de un material más denso como el Ni.

**Tabla 8. Densidad volumétrica en verde de los compactos Zn-Ni nanoestructurados.**

Compactos	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Masa (gr)	Área (cm <sup>2</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Densidad en verde (gr/cm <sup>3</sup> )
Zn-5% Ni	2.010	0.165	2.431	3.172	0.523	4.65
Zn-10% Ni	2.013	0.165	2.455	3.183	0.525	4.68
Zn-15% Ni	2.005	0.165	2.455	3.157	0.521	4.71
Zn-20% Ni	2.007	0.164	2.455	3.165	0.518	4.74

En la siguiente tabla 9 se muestran los resultados de la densidad experimental calculada con por el método de Arquímedes, misma que servirá en la relación para determinar el porcentaje de densificación en cada aleación fabricada. En el análisis la densidad teórica incrementa debido al aumento de un material más denso en el sistema y que representa los valores ideales de la densidad de cada sistema. Los valores de la densidad experimental presentan el mismo comportamiento de crecimiento en función del aumento del porcentaje de Ni, pero siempre por debajo de la densidad experimental, lo que indica que el material no densifica en su totalidad simplemente por la técnica de fabricación empleada ya que esta técnica considera una cantidad de variables que afectan directamente a este factor como el tamaño de partícula de los polvos mezclados, la carga de compactación, la temperatura y tiempo de sinterizado. Considerando que estos parámetros son fijos los resultado reflejan que el material que mejor densifico es la aleación al 5% de Ni considerando que es el material con menor porcentaje de este material en el sistema, ya que el Ni al ser un material con mayor punto de fusión la temperatura para activar el fenómeno de difusión también es mayor y en este trabajo la temperatura de sinterización máxima empleada es de tan solo 357°C muy por debajo de la temperatura de fusión del Ni que es de 1455°C. Este factor también genera que la aleación aumente su porosidad y que es proporcional al incremento de Ni en el sistema.

Tabla 9. Densidades de las aleación nanoestructuradas Zn-Ni

Aleación	Densidad en verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% de densificación	% de porosidad
Zn-5% wt Ni	4.65	6.51	7.22	90.2	1.5
Zn-10% wt Ni	4.68	6.54	7.31	89.5	10.9
Zn-15% wt Ni	4.71	6.58	7.40	88.9	17.6
Zn-20% wt Ni	4.74	6.64	7.48	88.7	19.4

Como ya se sabe la sinterización favorece el proceso de densificación, en la figura 30 se muestra el comportamiento de acuerdo a los datos de la tabla 9. La densidad experimental se mantiene por debajo de la densidad teórica y por arriba de la densidad en verde, comportamiento igual en todos los sistemas.

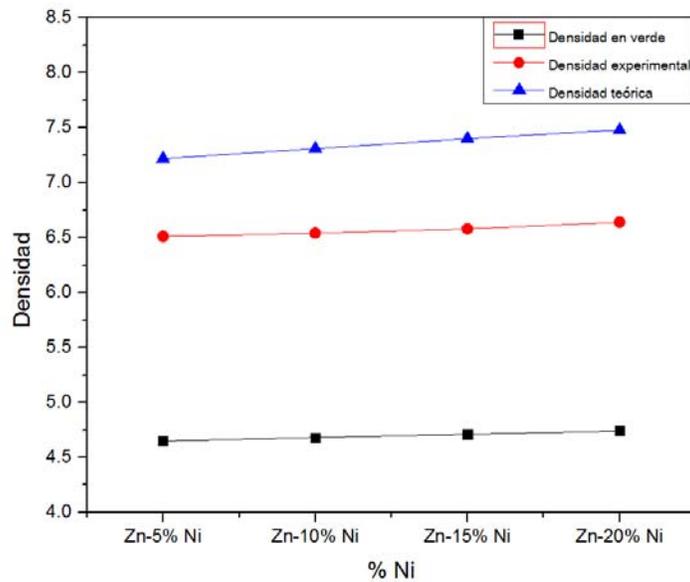


Figura 30. Grafica de densidades de las aleaciones elaboradas.

#### 4.3.2 Análisis Microestructural por Microscopía Óptica

Mediante microscopía óptica se analizaron las diversas fases que componen la microestructura del material fabricado. Para la obtención de las micrografías primeramente las muestras son preparadas metalográficamente y atacadas

quicamente con el reactivo nital para revelar de la microestructura. Con ayuda del microscopio óptico se obtuvieron las microestructuras de las diferentes aleaciones. En la figura 31 se muestran las imágenes de las micrografías correspondientes a las microestructuras de las aleaciones nanoestructuradas tomadas a aumentos del 5X respectivamente con la finalidad de tener un marco de comparación al respecto del cambio microestructural. En estas microestructuras es notable la presencia de 3 fases, la primera es la matriz del material que corresponde a la fase gris oscura, una segunda fase gris clara que posiblemente es la fase Ni o la fase aleada Zn-Ni y que a estos aumentos y por este análisis no es posible identificar y la fase oscura que corresponde a la porosidad del material. Note en la figura 2a) como la presencia de poros en la aleación Zn- 5%Ni es casi nula al respecto del restos de las microestructuras de las figuras 2b), 2c) y 2d) de las aleaciones Zn-10%Ni, Zn-15%Ni y Zn-20%Ni respectivamente. El incremento de la porosidad de estos materiales ya fue mencionado en el apartado anterior y el análisis es congruente con lo observado en la microestructura y el porcentaje de densificación.

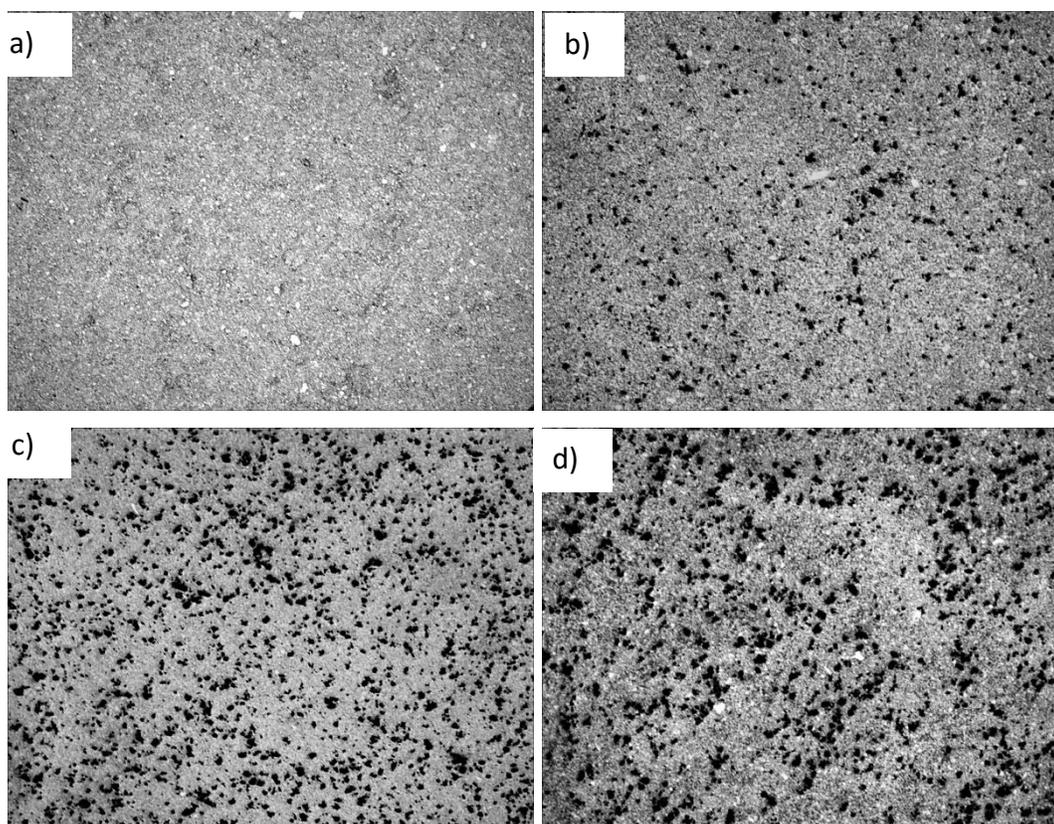


Figura 31. Micrografías a 5X de las aleación nanoestructuradas Zn-Ni

En la figura 32 se muestran las microestructuras a 50X de las aleaciones de todos sistemas fabricados respectivamente. En estas imágenes se puede apreciar los granos y su forma del Zn que son la matriz del material, es notable la segunda fase correspondiente al Ni como la fase más clara y la fase de los poros, pero también se aprecia una cuarta fase que no era posible de observar en las micrografías de la figura 30. Esta fase se puede apreciar mejor en las microestructuras de las imágenes 31c) y 31d), note que hay una fase que rodea a la zona gris clara (Ni) que la mantiene aislada, esta fase que rodea se presume corresponde al fase aleada Zn-Ni formada durante el proceso de sinterización y que se podrá corroborar en el análisis de DRX.

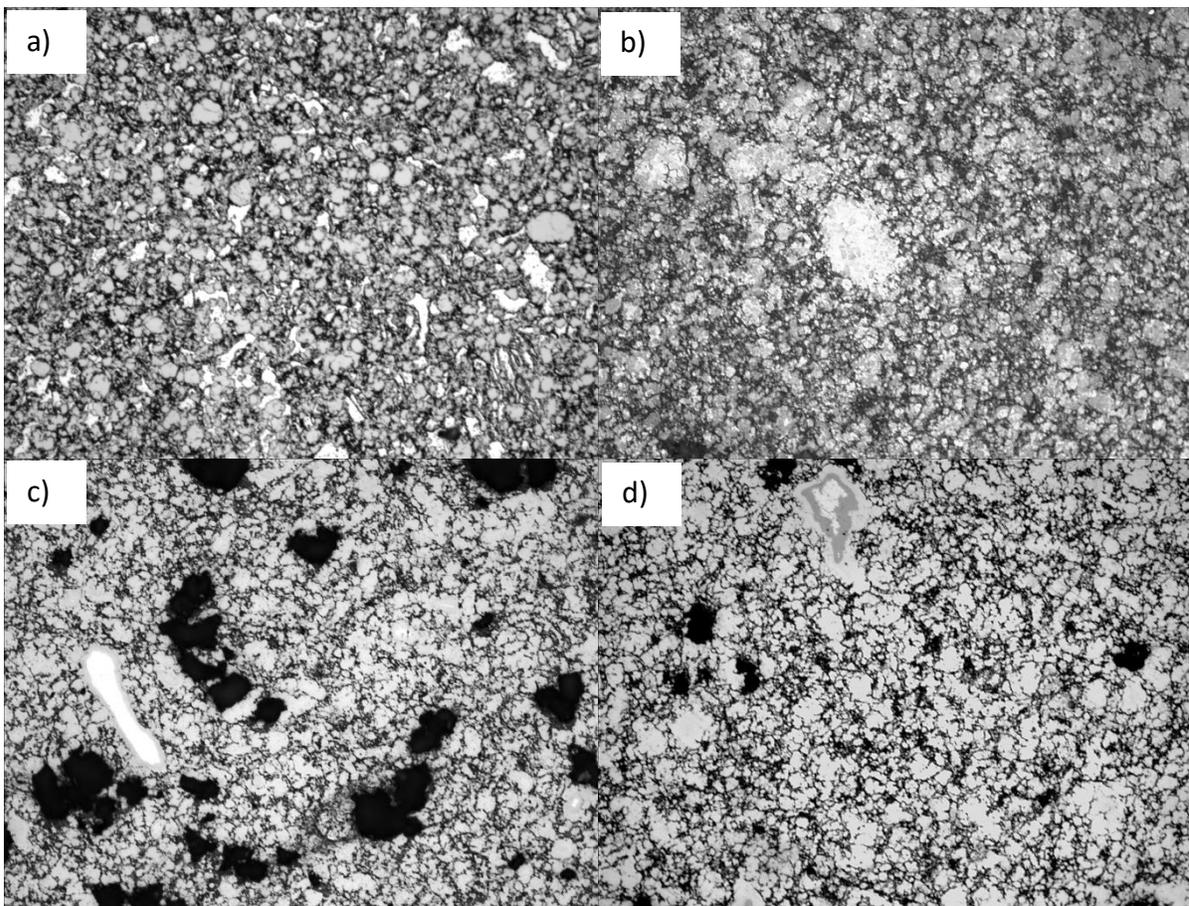
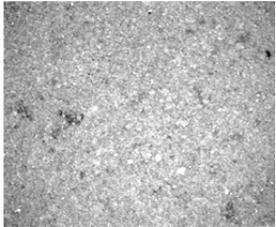
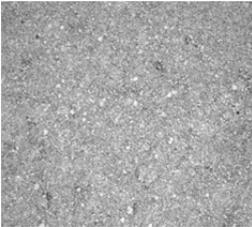
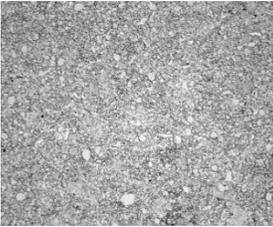
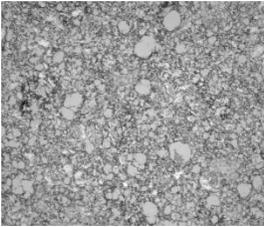
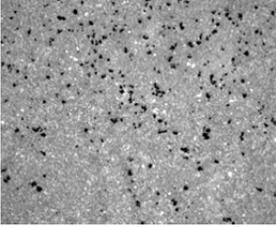
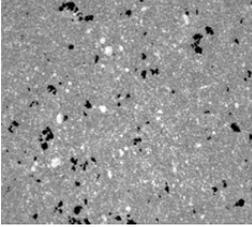
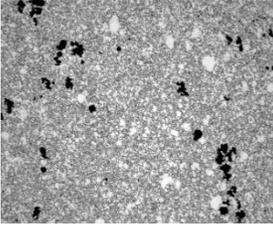
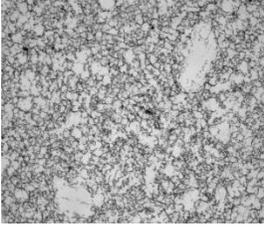
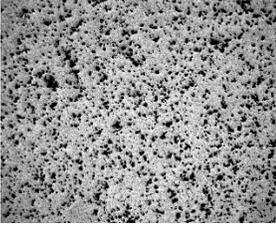
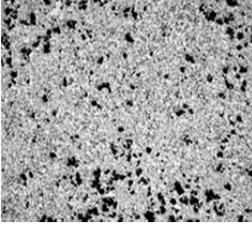
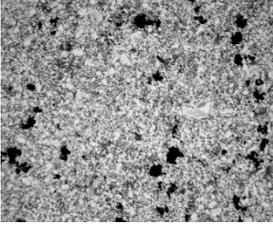
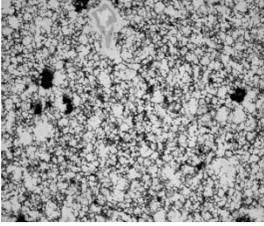
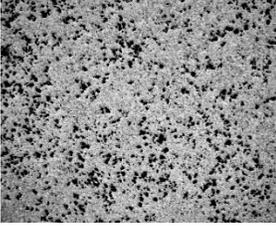
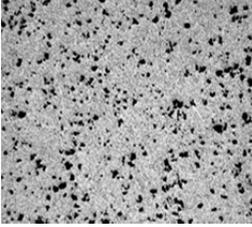
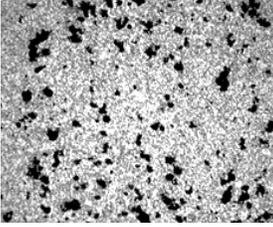
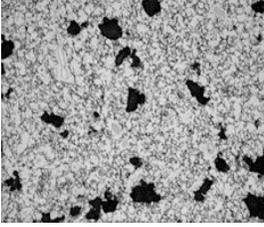


Figura 32. Micrografías a 50X de las aleaciones nanoestructuradas Zn-Ni

En este sentido en la tabla 10 se puede apreciar los principales cambios microestructurales que presentan las distintas aleaciones a diferentes aumentos como la porosidad y las fase de Zn y Ni.

**Tabla 10. Comparación de las microestructuras de las aleaciones Zn-Ni nanoestructuradas.**

	5X	10X	20X	50X
Ni 5%				
Ni 10%				
Ni 15%				
Ni 20%				

#### 4.3.3 Análisis Microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS

Después de que las muestras fueron analizadas por microscopia óptica, se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Esta técnica permite observar la microestructura de los materiales a mayores aumentos, aspecto que limita a la MO. El MEB por lo general está equipado con un EDS que permite hacer

un escaneo y un análisis puntual para identificar los elementos presentes en la microestructura de los materiales. En la figura 33 se presenta la microestructura de la aleación Zn-10% Ni, en esta microestructura se realizan tres análisis locales que se identifican por su respectiva numeración así como el espectro resultante en cada uno de ellos identificados como pt1, pt2 y pt3. El resultado general de la identificación de los elementos en cada análisis puntual dice que los elementos identificados corresponden a Zn y Ni; es decir, según este análisis en todo el sistema existe Zn y Ni distribuidos sin dejar de considerar que el Ni aumenta como variable de estudio en el sistema. En este tipo de análisis solo se identifican los elementos presentes y aunque no confirma la presencia de la fase aleada se contempla la probable existencia de la misma.

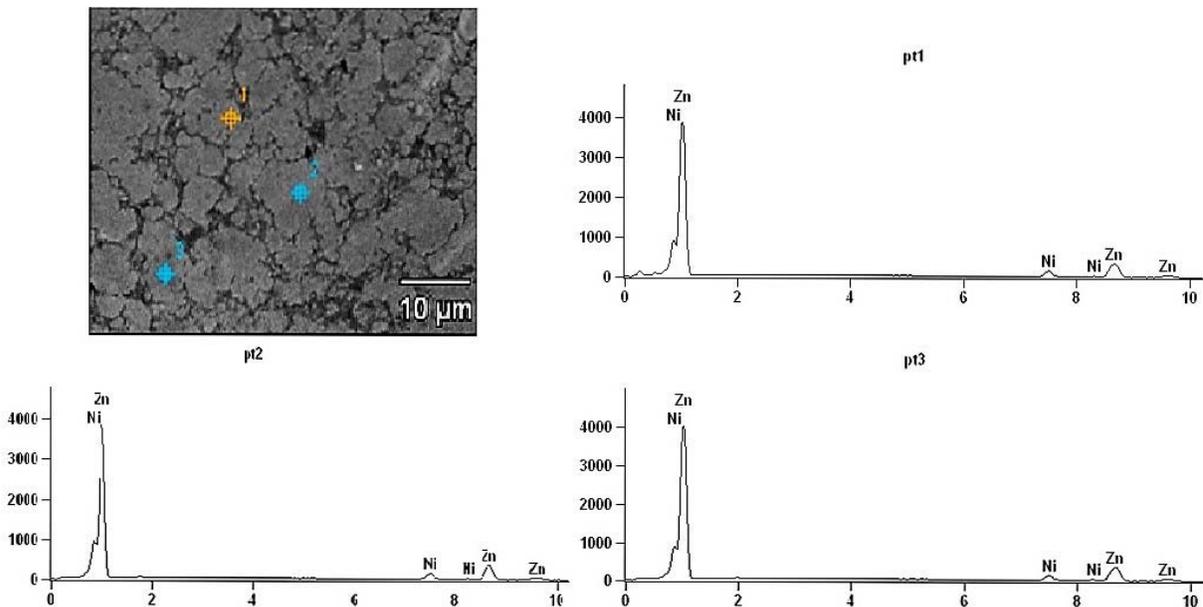


Figura 33. Análisis EDS de la microestructura de la aleación Zn-10% Ni

En la figura 34 se presentan los mapeos elementales de la aleación Zn-10% Ni. Con estos mapeos se identifican los elementos y la forma de su distribución de los elementos que forman al material, los mapeos se realizan a las misma magnificaciones para hacer una comparación de distribución. Se aprecia claramente

que la mayor composición del material está compuesta por zinc y que se encuentra distribuido homogéneamente en todo el material, también podemos ver que el níquel se encuentra disperso en la mayor parte, aunque en menor cantidad ya que es el que aporta el menor porcentaje en la composición y por ultimo encontramos presencia de oxígeno que corresponde a la porosidad del material fabricado.

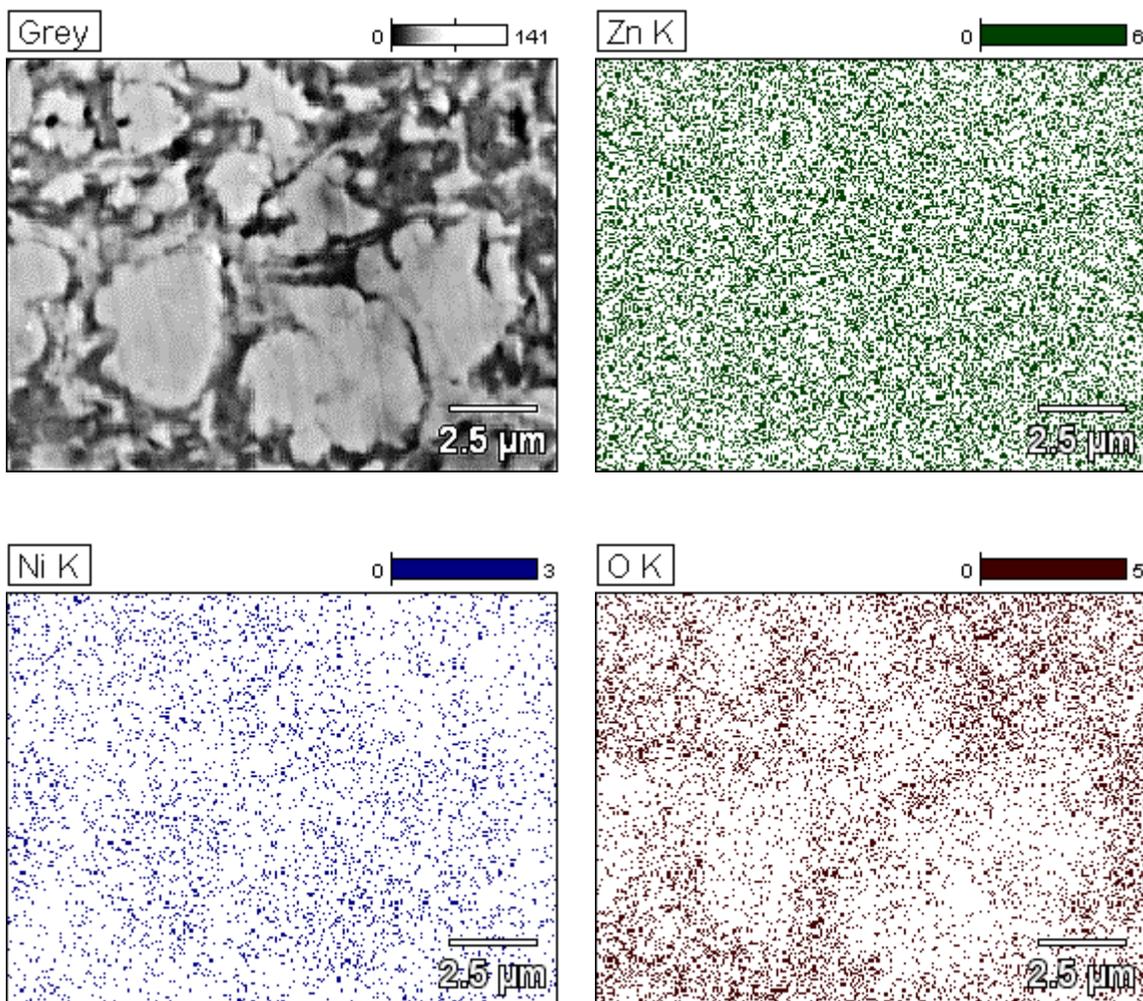


Figura 34. Análisis elemental, mapeo de zonas para obtener la distribución del material de la aleación Zn-10% Ni

#### 4.3.4 Análisis Microestructural por Difracción de Rayos X.

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X para los materiales fabricados con nanopartículas en sus distintas composiciones obtenidos después de la

sinterización, se muestran en la figura 35. Este análisis al igual que el EDS identifica los elementos en el material, pero también identifica los posibles compuestos formados durante el proceso partiendo del conocimiento de la composición elemental del material. Los espectros característicos obtenidos por DRX de los diferentes materiales fabricados son presentados en la figura abajo, con apoyo de las cartas JCPDS se identificaron los patrones de difracción en los materiales. En este análisis se identificó el compuesto intermetálico de la fase aleada Zn-Ni identificándolo como NiZn #1002019 la cual fue indexada en el pico más alto en todos los sistemas y que se encuentra en el ángulo  $43.75^\circ$ , de la misma manera se identificó e indexo el  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$  #0651252 en su pico más alto en el ángulo  $42.94^\circ$  el cual es el de mayor intensidad según la carta y con presencia en todos los sistemas elaborados,  $\text{NiZn}_3$  #471019 se indexo con su pico más alto en  $43.31^\circ$  el cual en las aleaciones de 15 y 20% de níquel es el más alto,  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  #060653 su pico más alto fue indexado en el ángulo  $54.35^\circ$  el cual de igual manera se encuentra en todos los sistemas elaborados,  $\delta\text{-NiZn}$  #100209 esta fase tiene su intensidad más alta en el sistema de 5% níquel y fue indexada en el ángulo  $43.24^\circ$  siendo el de mayor intensidad,  $\gamma\text{-ZnNi}$  # 655310 esta fase aparece en los sistemas 10, 15 y 20% de níquel y es una de las que tiene mayor número de intensidades, fue indexada en su pico más alto en el ángulo  $75.13^\circ$  y  $\text{ZnO}$  #891397 el cual pertenece a la contaminación de los sistemas por la manipulación del material durante el proceso, aunque se utilizó agentes de control en la molienda y atmósfera controlada en la sinterización no se pudo evitar la contaminación de la muestra. Los picos característicos nos indican transformaciones de fase en el material por lo cual se determina mediante la ruta de proceso de fabricación empleada es factible la obtención de compuestos intermetálico, y que es llamado así ya que cumple con las características de los mismos al no estar compuesto por una sola fase.

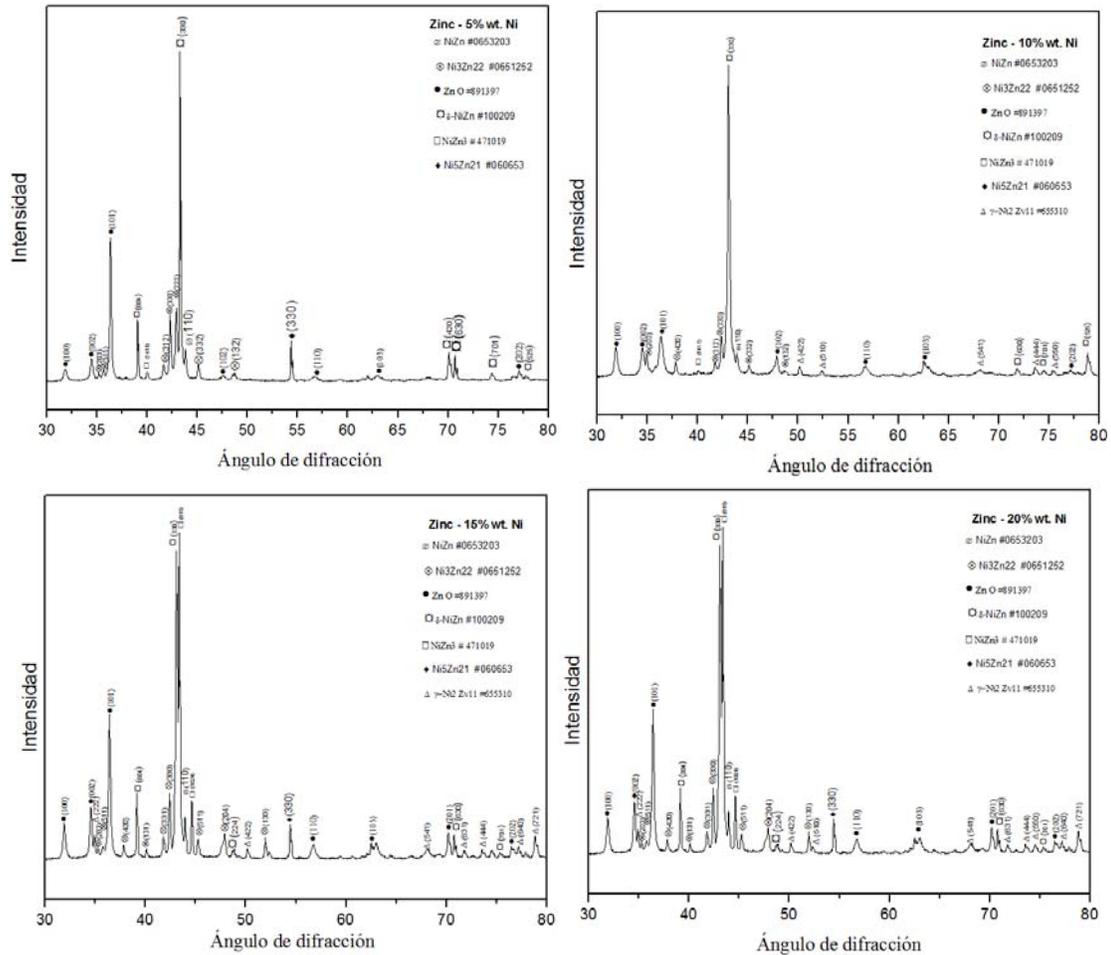


Figura 35. Espectros DRX de las muestras molidas y sinterizadas de Zn al 5%, 10%, 15% y 20% de Ni (% en peso).

#### 4.3.5 Dureza Vickers

La dureza es una de las propiedades que se utiliza para la comparación de los resultados obtenidos en los materiales, ya que tiene correlación en el comportamiento de otros como la resistencia al desgaste y también es importante para evaluar los componentes de la microestructura. Esta propiedad es determinada a partir de la dureza vickers (HV) propuesta y estudiada en capítulos anteriores, en la cual se aplica una fuerza a la superficie del material generando una huella provocada por un indentador punta diamante, el equipo mide esa marca de forma piramidal y hace una relación de los ángulos con las diagonales determinando de forma

inmediata la dureza del material. Para la determinación de esta variable se analizaron 3 muestras de cada composición a cada muestra se le tomo 10 valores dando un valor de 30 mediciones de dureza en cada zona, considerando que las aleaciones presentaban una distribución de 3 diferentes formas y tamaños de grano en los que se hizo un barrido y se determinó el valor promedio de la dureza en cada tamaño de grano y en cada sistema de aleación. Los granos chicos tienden a incrementar su dureza con forme aumenta la composición en níquel y su valor promedio más alto es en el sistema del 20% a comparación de los granos medianos que su dureza disminuye con forme aumenta la composición en níquel y su valor promedio se encuentra en sistema de 5% níquel y por último los granos grandes que mantienen un comportamiento similar en todos los sistemas considerando la desviación en cada valor determinado de la dureza como se muestra en la siguiente tabla 11.

**Tabla 11. Microdureza de las aleaciones nanoestructuradas**

Dureza (HV)	Zn-5%Ni	Zn-10%Ni	Zn-15%Ni	Zn-20%Ni
<b>Granos chicos</b>	74.87 ± 10	80.52 ± 14	115.3 ± 21	121.49 ± 14
<b>Granos medianos</b>	284.10 ± 11	252.3 ± 34	230.7 ± 43	215.1 ± 20
<b>Granos grandes</b>	341.3 ± 23	398.2 ± 38	373.4 ± 60	334.7 ± 20

Con el fin de tener un valor de la dureza en cada uno de los sistema de aleaciones fabricados se calcularon los promedios de las medidas de dureza de los granos por sistema como se aprecia en la siguiente tabla 12, en donde su dureza promedio de aproximadamente 233HV para el sistema Zn-5%Ni, 244 HV para Zn-10%Ni, 240 HV para Zn-15%Ni y de 224 HV. Los valores promedios obtenidos al ser comparados con los valores de dureza del níquel y zinc elementales son totalmente diferentes, esto es por la formación de las fases intermetálicas del material que se obtuvieron después del sinterizado, por lo cual las características de dureza cambian.

Tabla 12. Dureza promedio de la aleación nanoestructuradas

Sistema	Zn-5%Ni	Zn-10%Ni	Zn-15%Ni	Zn-20%Ni
Dureza (HV)	233	244	240	224

En la Figura 36 se observa la variación de la dureza con respecto a las indentaciones de los tamaños de granos, obtenidos a partir de los datos experimentales.

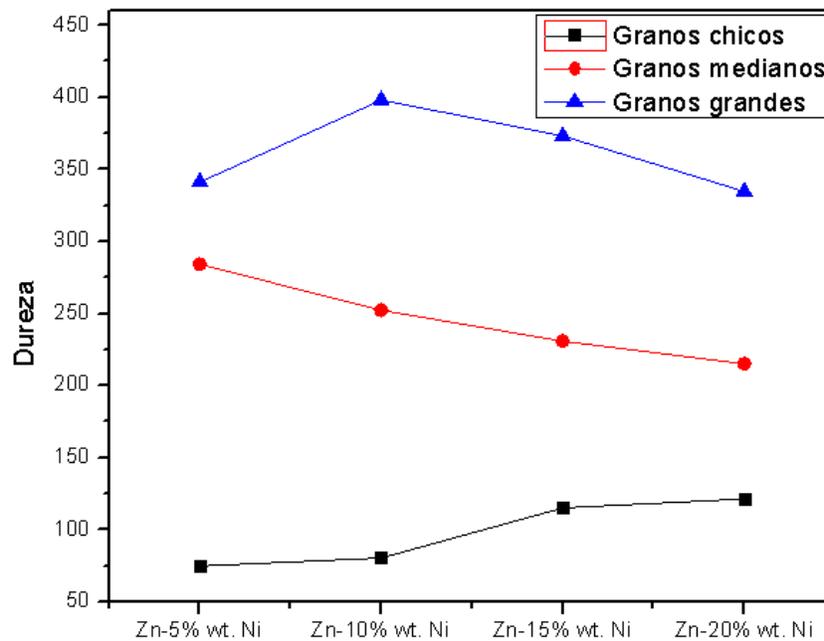


Figura 36. Grafica de la dureza de los sistemas con nanopartículas Zn-5%, 10%, 15% y 20% wt. Ni

#### 4.3.6 Módulo de Young

El módulo de Young está relacionado con variables físicas del material como la densidad, la velocidad del sonido en el material, la temperatura, presión etc. Para determinar el módulo de Young primero medimos la velocidad del sonido en el material fabricado, en cada una de las muestras tomando 7 medidas y determinando un resultado promedio, después con ayuda de la fórmula de la velocidad del sonido y la densidad experimental en cada sistema se hace el cálculo de esta propiedad. Los resultados se muestran en la tabla 13 donde se nota una tendencia en el aumento en

el valor de la velocidad del sonido en el material con respecto al incremento del % de Ni en el sistema y la misma manera aumenta el módulo de Young respectivamente.

**Tabla 13. Módulo de Young de los diferentes materiales fabricados.**

<b>Aleaciones</b>	<b>Zn-5%Ni</b>	<b>Zn-10%Ni</b>	<b>Zn-15%Ni</b>	<b>Zn-20%Ni</b>
<b>Velocidad del sonido (m/s)</b>	1627	1673	2073	2378.1
<b>Módulo de Young (MPa)</b>	17±3	17±1	27±1	36±3

#### **4.4 ANÁLISIS DE LAS ALEACIÓN Zn-Ni FABRICADAS A PARTIR DE MICROPARTÍCULAS DE Ni EN COMPOSICIÓN DEL 5%, 10%, 15% Y 20% EN PESO.**

En este apartado se analizan los resultados obtenidos en los materiales fabricados con micropartículas de níquel en la base del material compuesta de zinc, a partir de la metodología propuesta en capítulos anteriores la cual inicia en la síntesis y va hasta la caracterización de sus propiedades mecánicas y físicas del material fabricado.

##### **4.4.1 Densidad y % de Porosidad**

El cálculo de la densidad volumétrica es importante porque es la primera prueba que nos da indicios de los cambios físicos de las muestras antes y después del sinterizado. En la siguiente tabla 14 se muestran los valores obtenidos de los materiales solamente compactados de las variables de peso, diámetro y espesor que son necesarios para determinar el área y el volumen de las muestras en verde, estos valores nos sirven para determinar la densidad en verde partir de la relación masa sobre volumen.

Tabla 14. Densidad en verde de la aleación microestructuradas

Aleaciones	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Masa (gr)	Área (cm <sup>2</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Densidad en verde (gr/cm <sup>3</sup> )
Zn-5% Ni	2.012	0.139	2.415	3.180	0.443	5.451
Zn-10% Ni	2.014	0.149	2.418	3.185	0.475	5.111
Zn-15% Ni	2.015	0.154	2.461	3.190	0.492	5.021
Zn-20% Ni	2.013	0.142	2.387	3.181	0.451	5.296

En la tabla 15 se muestran los resultados de la densidad experimental obtenida por el principio de Arquimedes después del proceso de sinterizado. Con estos datos y con los cálculos de la densidad teórica es posible determinar el porcentaje de densificación observando un decremento en la densificación directamente proporcional al incremento del Ni en el sistema. Esta disminución está ligado a afectos de la sinterización por fenómeno de la difusión ya que la difusión del Ni es más lenta que la del Zn considerando la alta temperatura del Ni con respecto al Zn, factor ligado también al incremento de la porosidad.

Tabla 15. Densidades de las aleación microestructuradas Zn-Ni

Aleación	Densidad en verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% de densificación	% de porosidad
Zn-5% wt Ni	5.451	6.52	7.22	90.3	1.8
Zn-10% wt Ni	5.111	6.54	7.31	89.5	7.1
Zn-15% wt Ni	5.021	6.57	7.40	87.9	14.4
Zn-20% wt Ni	5.296	6.61	7.48	86.3	19.2

En la gráfica de la figura 37 se aprecia el comportamiento de las densidades en verde, experimental y teórica y es notable que la densidad experimental se vaya alejando de la densidad teórica. Este factor provoca que el porcentaje de densificación disminuya al incrementar el Ni en el sistema.

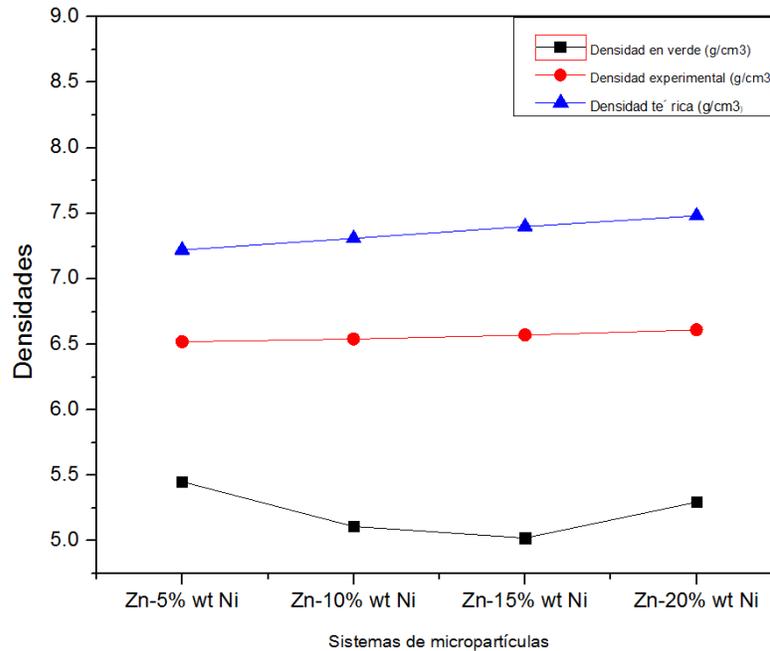


Figura 37. Gráfica de comparación de densidades para las aleaciones microestructuradas

#### 4.4.2 Análisis Microestructural por Microscopía Óptica

El análisis microestructural a partir de microscopía óptica consistió en el análisis de las muestras la cuales ya se habían preparado metalográficamente. En este apartado se analiza la aleación Zn-20%Ni más representativa con la intención de identificar y verificar las fases y puntos de referencia que nos permita apreciar y tener una perspectiva general del análisis microestructural. En la Figura 38 se muestran las imágenes tomadas de la aleación sinterizada a 357°C por 1 hora, en particular en las figuras 38 c) y 38 d) observe que se puede apreciar 3 fases en el material, la fase gris clara del material base zinc por tener la mayor cantidad de material, la fase gris oscura donde se aprecian en formas de esferas las cuales se intuyen que sean de níquel ya que estas incrementan conforme se incrementa el porcentaje de níquel en los materiales fabricados y una fase blanca que se encuentra en la periferia de los granos y que da indicios de que posiblemente sea la aleación, de igual manera muestra porosidad presente en el material, no se encuentra distribuido

uniformemente en el material y tampoco tiene forma específica por lo cual podemos ver poros redondo o alargados de acuerdo a esta imagen.

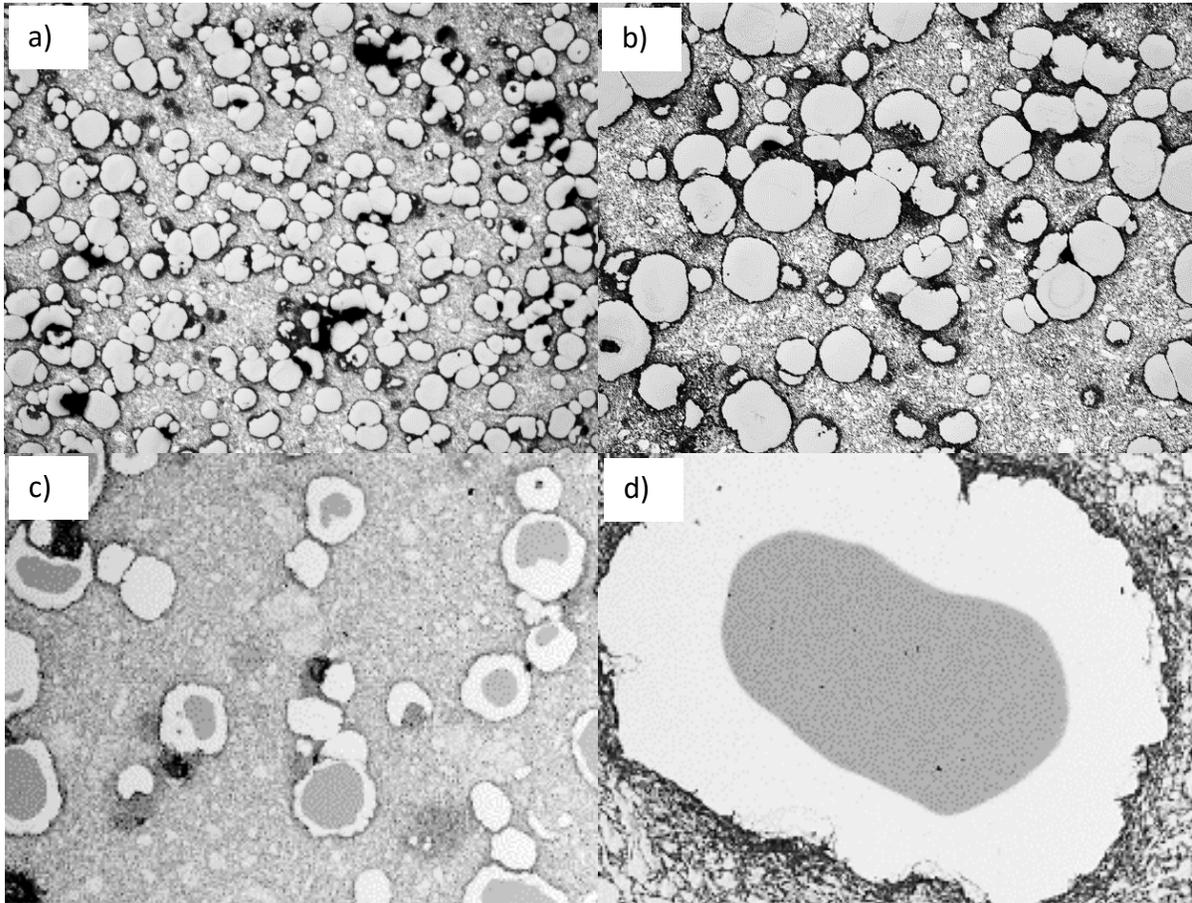
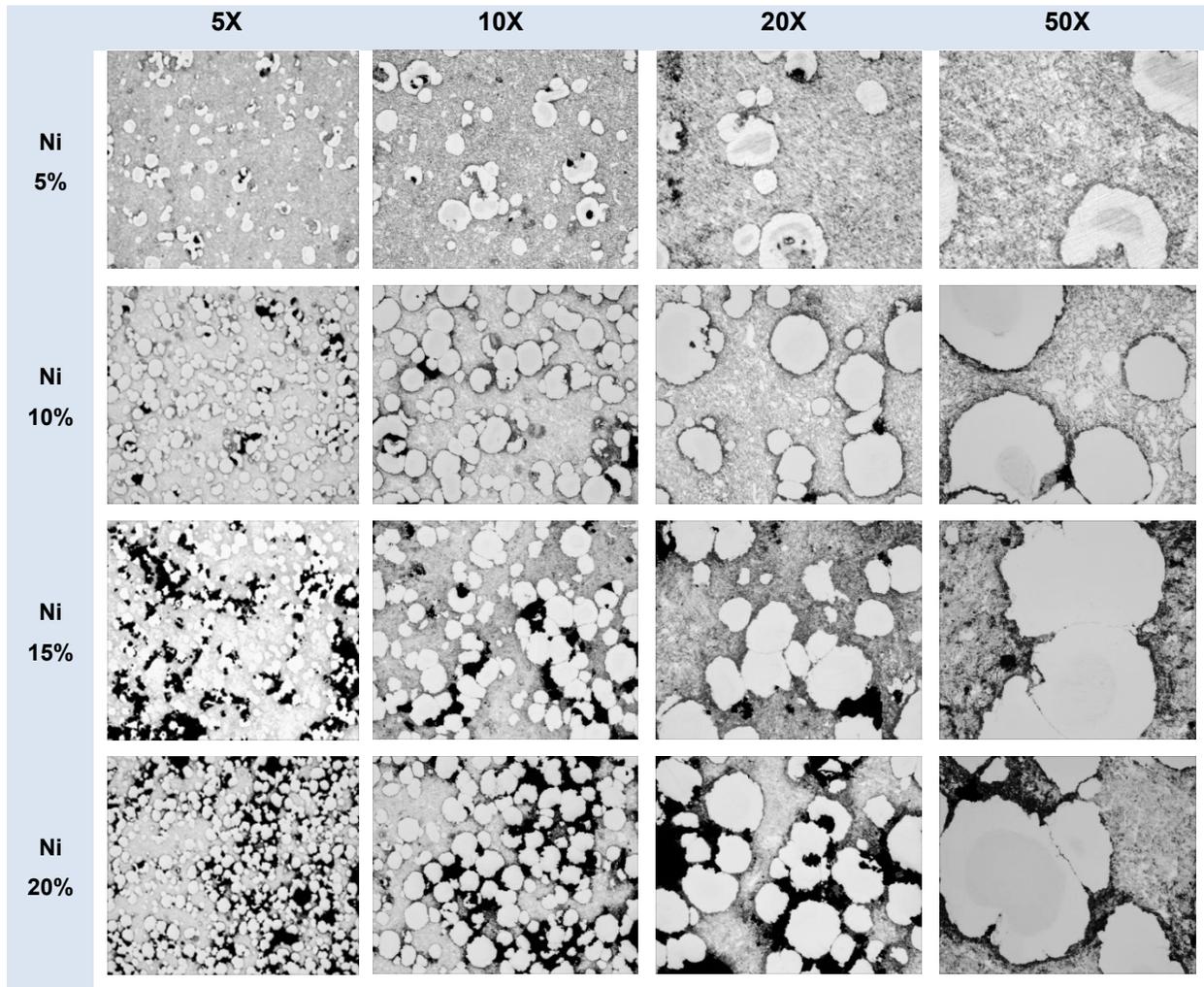


Figura 38. Microestructura de la aleación Zn-20%Ni obtenida a 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente

En la siguiente tabla 16 se hace una comparación de las micrografías de los materiales fabricados a 5, 10, 15 y 20% en níquel, en esta comparación se nota cómo influye el incremento del níquel en los materiales fabricados, como se había mencionado se tiene un material ya consolidado con presencia de 3 fases y porosidad en la matriz de formas irregulares, al comparar todas las microestructuras se puede observar que en todas ellas hay un incremento de grano en forma de esferas y presentan una apariencia de nucleación conforme se incrementa el

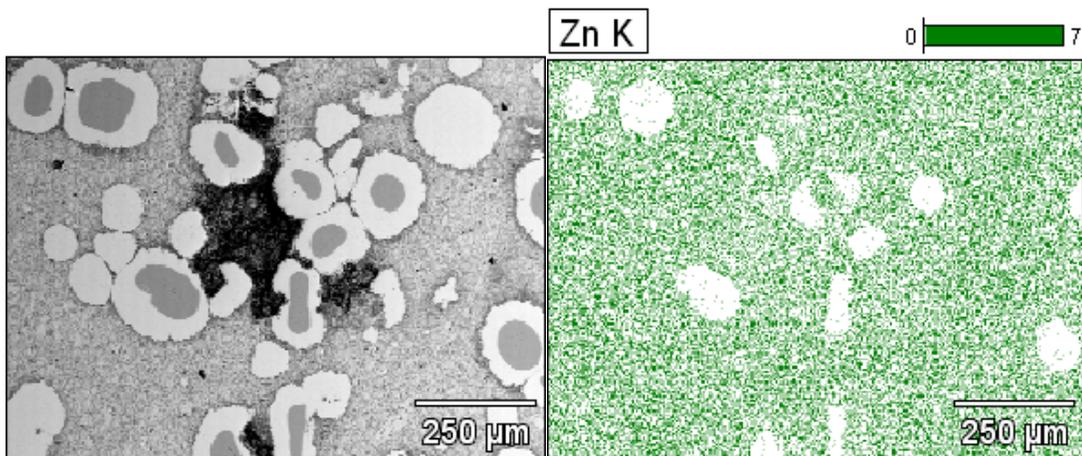
porcentaje de níquel, al aumentar la presencia de estas esferas nucleadas a la par incrementa la porosidad en la muestra, en este mismo sentido y con respecto al aumento de níquel, la porosidad presente aumenta gradualmente ya que este comportamiento está ligado a que la microestructura del níquel puro, el cual presenta mucha porosidad con granos circulares en forma de esfera pero sin la periferia.

Tabla 16. Comparación de las microestructuras de las aleaciones Zn-Ni microestructuradas.



#### 4.4.3 Análisis Microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante este análisis se pudo obtener información de la superficie de la aleación que nos permite especular la composición de cada fase así como la distribución de los elementos en el área analizada. Se realizaron mapeos elementales (EDS) en los sistemas de aleación Zn-Ni a cada fase del material y análisis puntuales para identificar la distribución de los elementos en el material. En este estudio se presentan los mapeos elementales de las aleación Zn-10%Ni en la figura 38, donde se puede observar la distribución del elemento base zinc y el cual se identifica en mayor cantidad abarcando mayor espacio en el material, de igual manera observamos como el níquel está distribuido en el centro de los granos esféricos y en la periferia de los mismos dando así un indicio de que esa periferia pueda ser la aleación ya que nos muestra distribución de los dos elementos que posiblemente puedan estar aleados. Por ultimo este mapeo de igual manera detecta la presencia de contaminación por oxígeno el cual es normal porque a pesar de que se utilizó una atmósfera controlada en el proceso de sinterización el material fue manipulado y estuvo expuesto al ambiente. En la figura 39 se muestra el mapeo elemental de una zona analizada por esta técnica, aunque este mapeo es del material elaborado a el 10% de níquel, se observó que los demás mantienen las mismas características.



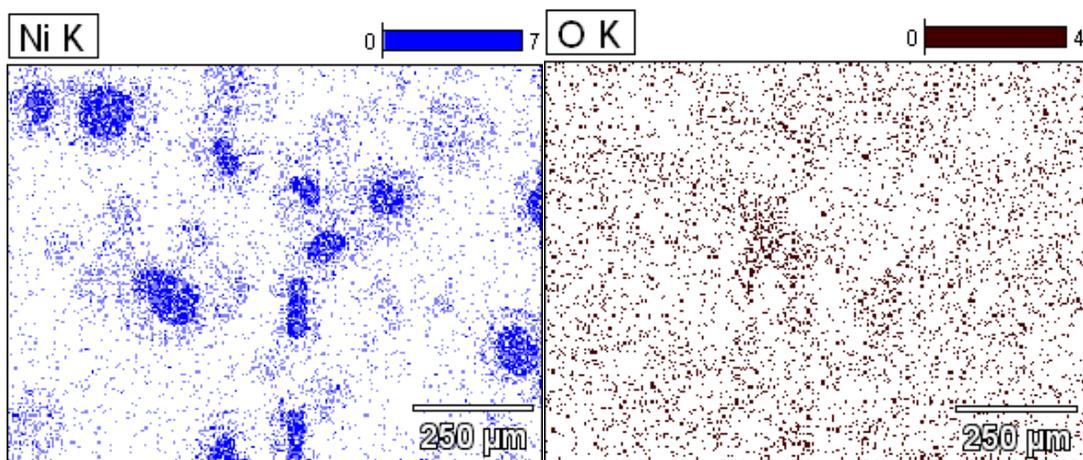


Figura 39. Mapeo elemental o imágenes de distribución de elementos de la aleación Zn-10%Ni.

Se realizó un análisis puntual EDS en las tres fases del material como se muestra en la figura 40 en la microestructura de la aleación Zn-10%Ni. En esta microestructura se analizan las tres fases y se marcaron como 1, 2 y 3. En la fase de la marca 1 se identifica Ni que corresponde a la zona aislada, en la fase marcada con el número 3 se identifica Zn y la fase identificada con el número 2 que se presume es la aleación se identifican los elementos zinc y níquel.

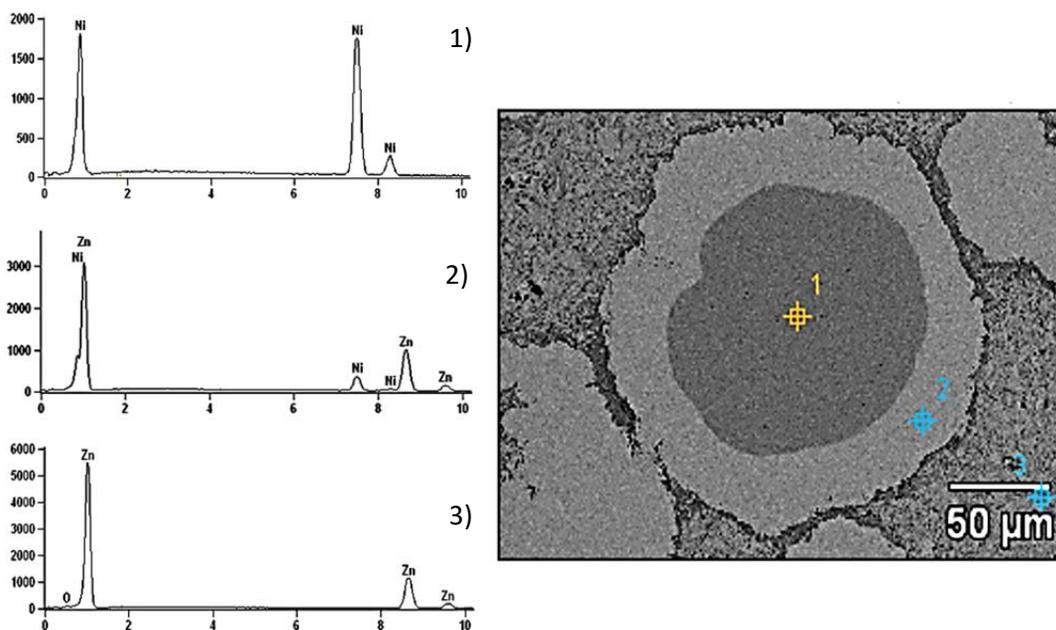


Figura 40. Microestructura y espectros EDS del sistema Zn-10%Ni.

#### 4.4.4 Análisis Microestructural por Difracción de Rayos X

En la figura 41 se presentan los patrones o espectros de difracción obtenidos como resultados de los análisis de las muestras de la aleación Zn- 5, 10, 15 y 20% Ni (% en peso) molidos y sinterizados, los cuales fueron indexados con las cartas JCPDS, adicionalmente se han marcado los planos de cada pico característico. En los 4 espectros de los diferentes sistemas se identifica la presencia de Zn y se indexo con la carta #870713 en donde podemos ver que el pico más intenso se encuentra en un ángulo  $2\theta$   $43.39^\circ$ , así mismo, el Ni y se indexo con la carta #652865 con su pico más intenso en el ángulo  $2\theta$   $44.62^\circ$  y por último el óxido de zinc se indexo con la carta #891397 con el pico más intenso en el ángulo  $2\theta$   $52.49^\circ$  y que se identificó en los polvos molidos así como en los materiales fabricados. En estos espectros se identifica y corrobora la formación de las fases aleadas  $\gamma$ -ZnNi y  $\delta$ -ZnNi. La formación de la fase  $\delta$ - ZnNi se indexo con la carta #100209 en su pico más alto a un ángulo de difracción de  $43.16^\circ$  y solo se formó en las muestras que están elaboradas con el 5% de peso en níquel, pero cuando se va aumentando el material níquel a 10, 15 y 20% en la composición del peso de las muestras fabricadas cambia la fase y se idéntica la fase  $\gamma$ -ZnNi indexada con la carta #0655310 en su pico más alto y con un ángulo de difracción de  $43.08^\circ$ , además de la aparición de nuevos picos de la aleación los cuales se indexaron la carta Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub> #0651250 en su punto más alto con ángulo de difracción  $42.82^\circ$ . La aparición de ZnO fue inevitable aunque con poca presencia y es indicativo que aunque en el proceso se trató de controlar la oxidación del material, el oxígeno si logro contaminar la muestra lo cual está asociado a la manipulación de las pastillas en todo el proceso de síntesis, por otro lado, la desaparición de las intensidades del níquel y los movimientos de las intensidades del zinc transformándose en fases diferentes nos indica que el material es un compuesto intermetálico ya que muestra características de los mismos.

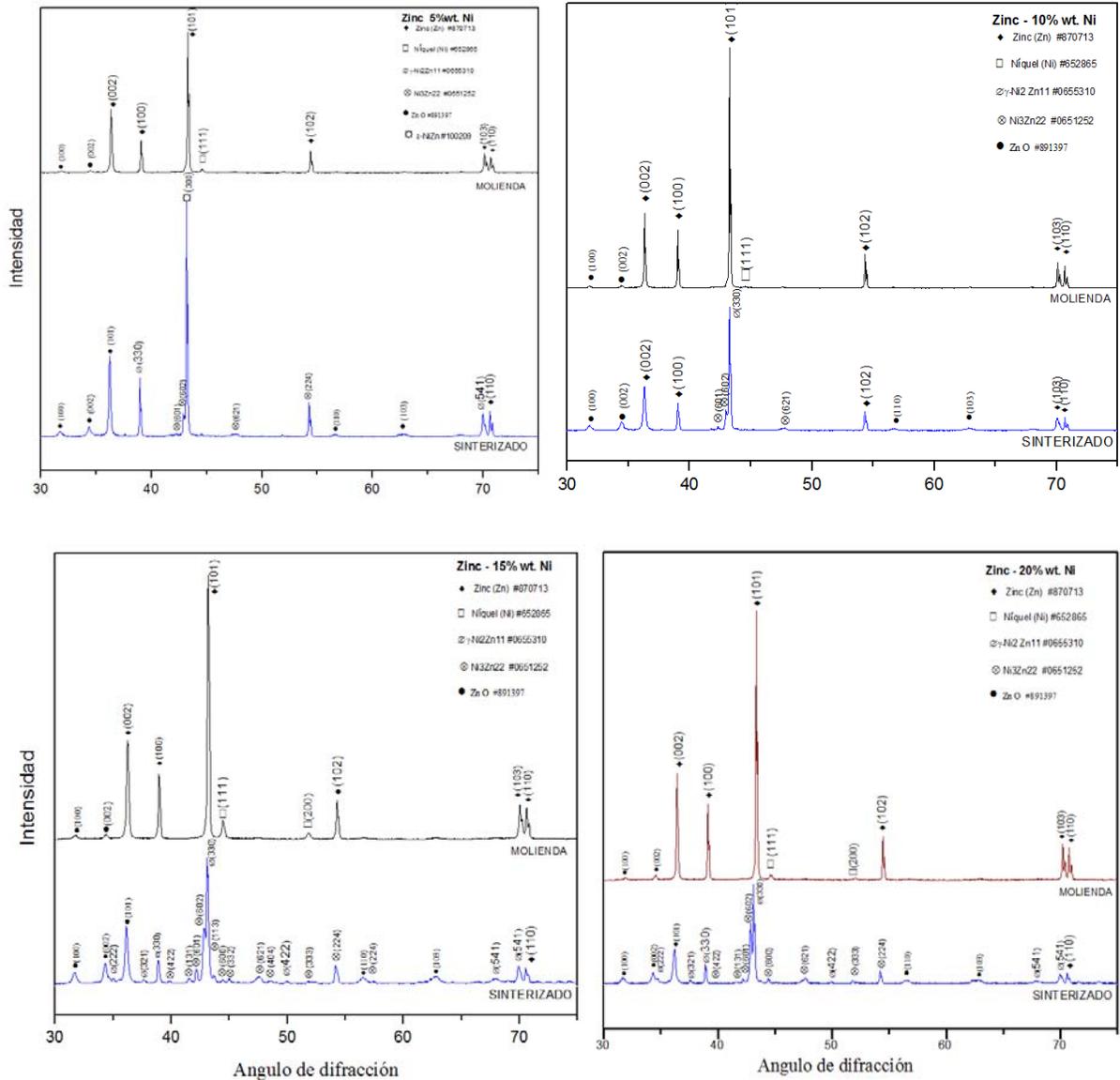


Figura 41. Espectros DRX de las muestras molidas y sinterizadas de Zn al 5%, 10%, 15% y 20% de Ni (% en peso).

#### 4.4.5 Dureza Vickers

Se utilizaron 3 muestras por sistema que fueron sometidas a medición por el método de microdureza Vickers ya que es ampliamente utilizado para evaluar propiedades mecánicas de dureza, en un microdurómetro como ya se había comentado en capítulos anteriores, las indentaciones se hicieron en cada fase del material ya que

presentan un comportamiento diferente, después de hacer un barrido de la muestra se toman áreas al azar aplicando una carga de 0.01 HV y tomando 10 valores por cada una de las fases para así determinar el valor promedio y su desviación estándar. En la figura 42 se muestra como ejemplo e identificación las áreas donde se hicieron las indentaciones del material para la determinación de la dureza; es decir, la zona a) corresponde a la fase de la matriz del material identificada como Zn, la zona b) es la zona de la fase aleada y la zona c) es la fase que corresponde a Ni.

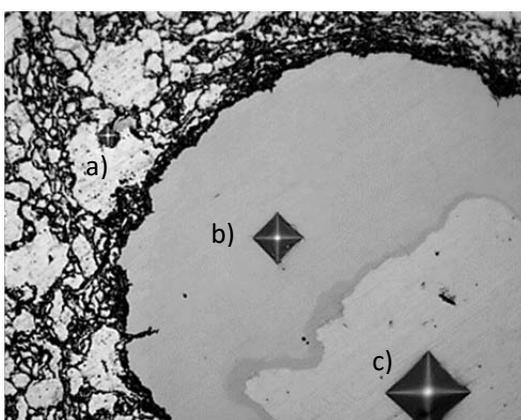


Figura 42. Se muestra un ejemplo de las indentaciones en las 3 diferentes fases, a) fase zinc, b) fase intermetálica y c) fase níquel.

En este sentido en la tabla 17 se muestran los valores obtenidos de dureza del material. Se determinó la microdureza en cada fase y se observa que es similar o mantiene un promedio con respecto a la dureza de cada elemento en todos los sistemas, esto se debe a que el proceso de síntesis es el mismo; es decir, las variables como temperatura y tiempo de sinterización fueron controladas y lo único que incremento fue el porcentaje en peso del níquel.

**Tabla 17. Microdureza de los materiales fabricados a partir de micropartículas de Ni**

Material	Zn-5% wt. Ni	Zn-10% wt. Ni	Zn-15% wt. Ni	Zn-20% wt. Ni
<b>Zn</b>	61.45 ± 2	64.5 ± 3	63.4 ± 4	61.1 ± 4
<b>Ni</b>	179 ± 9	171 ± 16	165.7 ± 11	163.2 ± 6
<b>Zn-Ni</b>	421.11 ± 22	414.8 ± 17	404.6 ± 33	415.1 ± 21

En la tabla 18 se hace una comparación de los valores promedios obtenidos en las aleaciones considerando el promedio de las fases en cada sistema.

**Tabla 18. Dureza promedio de la aleación microestructuradas**

Sistema	Zn-5%Ni	Zn-10%Ni	Zn-15%Ni	Zn-20%Ni
Dureza (HV)	220	217	211	213

En la Figura 43, se muestra el comportamiento de la dureza. Observe existe un cambio considerable entre la dureza de los metales c) zinc y b) níquel a comparación del valor de la a) aleación, este incremento particularmente se puede atribuir a la difusión que hubo el proceso de sinterización formando una nueva fase, ya que al incrementar el contenido de níquel solo aumentaron los granos en forma de esferas rodeadas con una aleación pero se mantuvo el valor promedio de su microdureza.

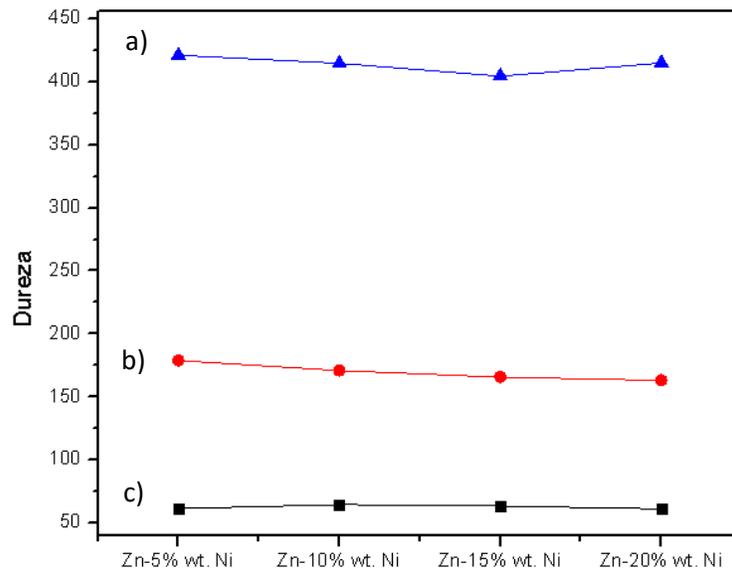


Figura 43. Grafica de dureza de la aleación Zn- 5, 10, 15 y 20% wt Ni (% en peso).

En general esto significa que el aumento del porcentaje de níquel en el material lo único que aumentaría son los granos esféricos con un comportamiento de nucleación pero conservarían la misma dureza promedio en cada fase. Este comportamiento

incurre en que al aumentar más zonas aleadas al incrementar el porcentaje de Ni y estas zonas al tener más dureza el material aumentaría su dureza como sistema.

#### 4.4.6 Módulo de Young

Para hacer el cálculo del módulo de Young primero tenemos que determinar la velocidad del sonido, el cual se obtiene por medio de un equipo que hace pasar una señal ultrasónica por el material determinando así la velocidad del sonido en el material, para esto se necesita el dato del espesor de las muestras que van a ser blanco de análisis. En tabla 19 se muestra el valor promedio de la velocidad del sonido en cada sistema y que arrojan los valores del módulo de Young respectivo en cada sistema. Para este cálculo se tomaron 7 valores de la velocidad del sonido en cada material con el fin de determinar un promedio que pudiera ser significativo. Con ayuda de la ecuación 5 se sustituye el valor promedio de la densidad experimental y la velocidad del sonido para así poder calcular el valor del módulo de Young. De acuerdo a la ecuación 5 el módulo de Young disminuye al disminuir la velocidad del sonido en los sólidos, en la tabla se aprecia que en las aleaciones del 5 y 15% de níquel aumenta el módulo de Young y en las aleaciones de 10 y 20% en níquel baja.

**Tabla 19. Módulo de Young de las diferentes aleaciones microestructuradas.**

Compuestos	Zn-5%Ni	Zn-10%Ni	Zn-15%Ni	Zn-20%Ni
Velocidad del sonido (m/s)	3506	3169.43	3514.87	2985
Módulo de Young (MPa)	79±4	66±2	74±4	57±3

## 4.5 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS ALEACIONES MICRO y NANO ESTRUCTURADAS.

### 4.5.1 Densidad y % de Porosidad

En los sistemas estudiados se realizó el cálculo de densidad experimental por el método de Arquímedes para todos los casos, los dos sistemas estudiados tienen un comportamiento con poca variación, en la siguiente figura 44 se muestra el comportamiento de las densidades experimentales de los materiales fabricados.

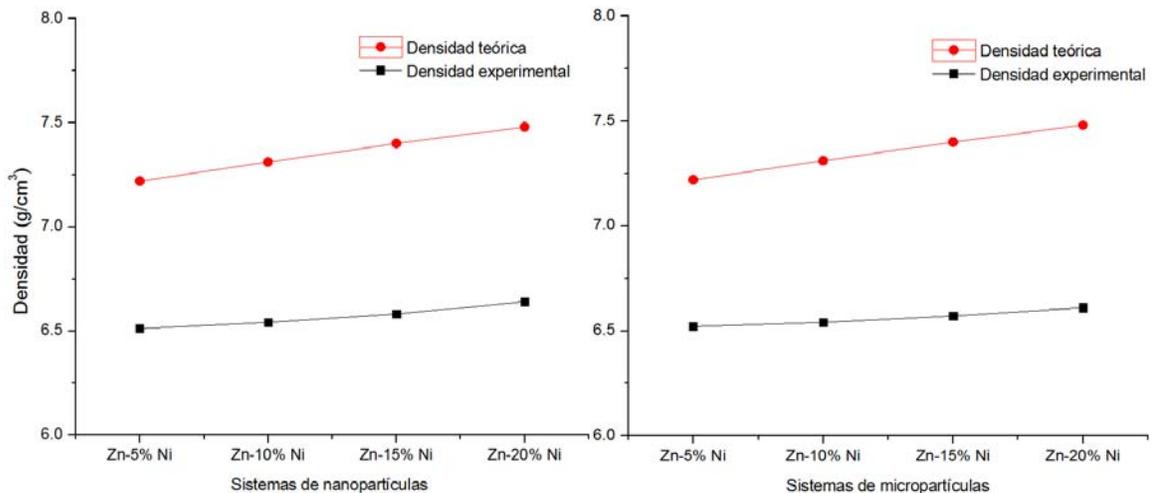


Figura 44. Gráfica de comparación de densidades para las aleaciones nano y microestructuradas respectivamente.

El material que alcanza la mayor densidad experimental después de la sinterización es el sistema elaborado con micropartículas Zn-5% Ni el cual presenta un densidad experimental de  $6.52 \text{ g/cm}^3$ , un porcentaje de densificación del 90.3% y un porcentaje de porosidad mínimo de 1.8% a comparación del sistema el nanopartículas Zn-5% Ni con una densidad experimental de  $6.51 \text{ g/cm}^3$ , un porcentaje de densificación de 90.2% y un porcentaje de porosidad de 1.5%. Se cree que el elemento aleante influye en la densidad experimental a través su incremento del porcentaje en peso de la aleación porque las aleaciones que tienen mayor

cantidad de níquel son las que tienen menor porcentaje de densificación y así mismo presentan menor densidad experimental con respecto a la teórica y mayor porcentaje de porosidad, esa tendencia se nota en los dos sistemas. La técnica de compactación causa un importante reducción de poros, genera contacto entre las partículas formando cuellos lo cual hace que se los poros reduzcan de tamaño durante la sinterización mediante un proceso de difusión y el cual influye en la densificación del material. Este proceso es importante porque entre más cerca estén los valores de la densidad experimental a la densidad teórica indicarían que hay menos porosidad en el material fabricado.

Al analizar el comportamiento de las densidades de los sistemas, en la cual se aprecia que el valor de la densidad teórica se encuentra por arriba de la densidad experimental en todos los casos, es fácil de entender debido a que la densidad teórica establece el valor de la densidad del material sin considerar porosidad y la densidad experimental es obtenida a través de un proceso en el que inevitablemente la porosidad siempre aparecerá. Considerado este aspecto, el porcentaje de densificación más bajo fue en el sistema de micropartículas se encuentra en la aleación Zn-20% Ni es del 86.3% y para el sistema de nanopartículas Zn-20% Ni es del 88.7%.

#### **4.5.2 Análisis Microestructural**

En la figura 45 se aprecian las microestructuras por microscopía óptica de los sistemas fabricados con los materiales elementales, además de los materiales fabricados a partir de micro y nanopartículas de la aleación Zn-20%Ni como ejemplo de comparación. En estas microestructuras se observa porosidad mínima en las muestras puras de Zn con respecto a la muestra pura de níquel aunque el proceso de síntesis es el mismo, también se puede apreciar que la microestructura de las aleaciones de micro y nanopartículas son muy diferentes en su microestructura, en las aleaciones fabricadas de micropartículas figura 4 c) se observan granos grandes y nucleados en forma de esferas los cuales están distribuidos en todo el material los

mismos que van incrementando su presencia en relación con el porcentaje de níquel como se analizó en capítulos anteriores al mismo tiempo que también incrementa la porosidad, en esta misma figura 4 c) se pueden observar 3 fases diferentes en las cuales una de ella da indicios de la formación de la fase aleada ya que en la comparación con las microscopias obtenidas de los materiales elementales figura 2 b) no se aprecia una fase similar. Por otra lado en la figura 4 d) correspondiente a la aleación fabricada a partir de nanopartículas presenta dos fases, una fase gris clara la cual está constituida por la mayor parte del material y una fase gris oscura la cual solo se puede apreciar solo a mayores aumentos lo cual es importante resaltar porque esta fase da indicios de la creación del nuevo material, en esta misma imagen es notable que la microestructura es más fina y es principalmente debido a que las partirlas de inicio son más pequeñas del orden de los nanómetros comparando con las microestructuras de las aleaciones fabricadas a partir de macropartículas de Ni.

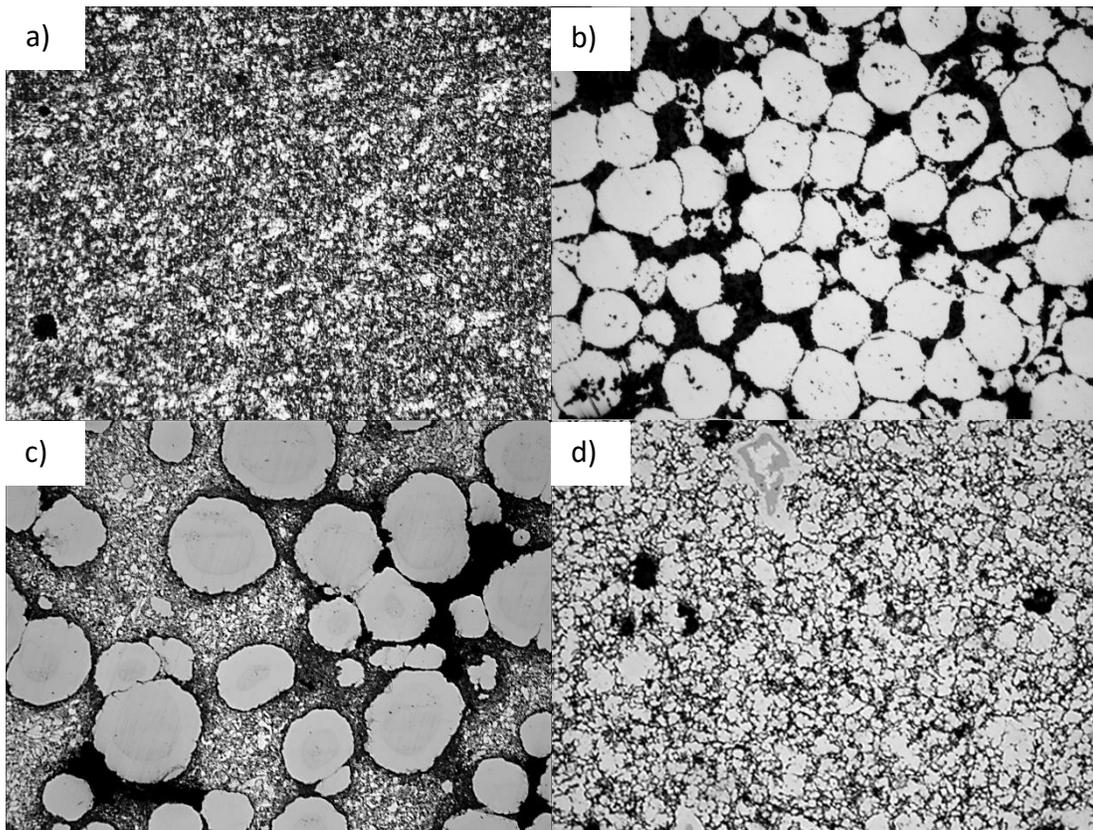


Figura 45. Microestructura: 45a) y 45 b) materiales puros Zn y Ni, 45 c) y 45 d) aleaciones de micro y nanopartículas Zn-20%Ni obtenida a 20X respectivamente.

Por otro lado los sistemas de micro y nanopartículas fueron analizados por microscopia electrónica de barrido como se muestra en la siguiente figura 46, en donde se pueden apreciar e identificar los elementos que constituyen las aleaciones a través de mapeos elementales y análisis puntuales, los mapeos elementales sugieren que en el sistema de micropartículas la parte del material que rodea los granos grandes está compuesta por la aleación ya que se encuentra distribuido zinc y níquel en esa zona, en comparación al sistema de nanopartículas que donde la aleación es homogénea ya que presenta distribución del material en toda la muestra.

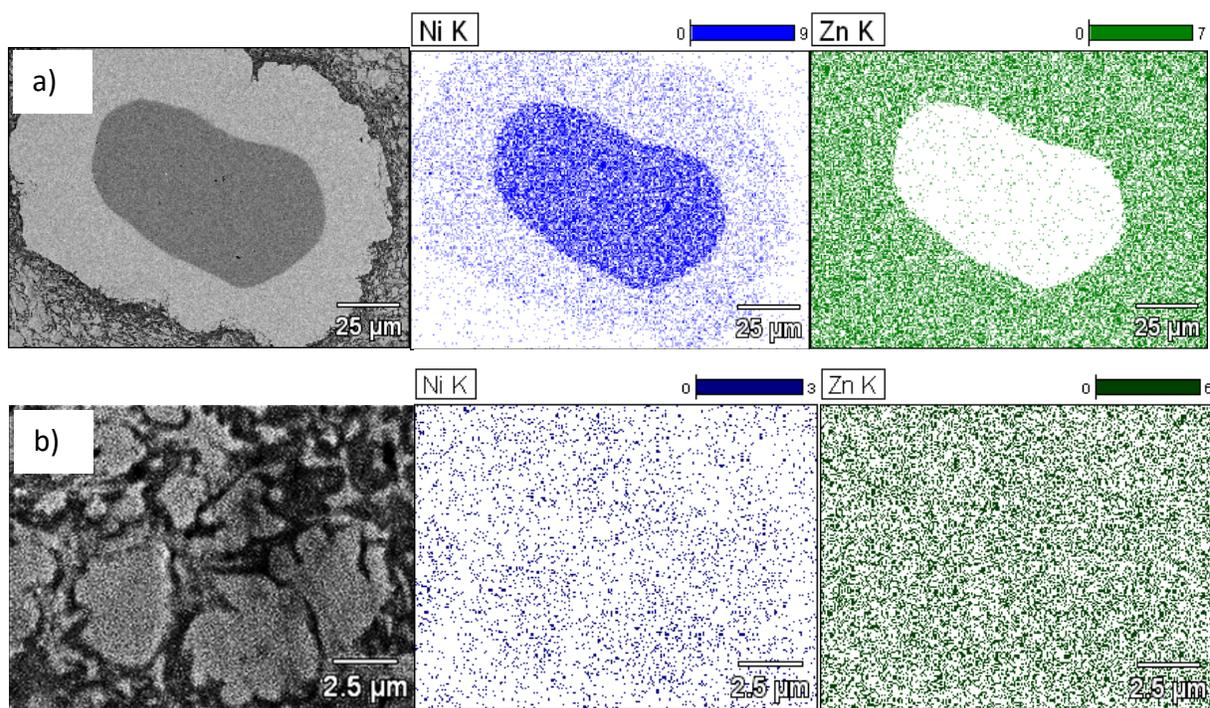


Figura 46. Mapeo elemental o imágenes de distribución de elementos de las aleaciones de micro y nanopartículas Zn-10%Ni figuras 46 a) y 46 b) respectivamente.

En la figura 47 se presenta las microestructuras de las aleaciones a las que se les realizó un análisis EDS, en estas microestructuras de las aleaciones de micro y nanopartículas Zn-10%Ni se realizan tres análisis puntuales a cada sistema y se utilizó los mismos porcentajes en níquel para fines comparativos, identificados por su respectiva aleación así como el espectro resultante en cada uno de ellos identificados como pt1, pt2 y pt3. En general la identificación de los elementos en

cada análisis puntual dice que los elementos identificados corresponden a Zn y Ni en la aleación del sistema elaborado con nanopartículas; es decir, según este análisis en todo el sistema existe Zn y Ni distribuidos homogéneamente, sin dejar de considerar que el Ni aumenta como variable de estudio en el sistema, en comparación a la aleación de micropartículas donde se hace el análisis en las tres fases del material de la microestructura, la fase de la marca 1 se identifica Ni que corresponde a la zona aislada y que se encuentra en el centro de los granos grandes, en la fase marcada con el número 3 se identifica Zn que corresponde a la base del material y la fase identificada con el número 2 la cual especulamos es la aleación donde se identifican los elementos zinc y níquel. Como ya se comentó en capítulos anteriores en este tipo de análisis solo se identifican los elementos presentes y aunque no confirma la presencia de la fase aleada se contempla la probable existencia de la misma.

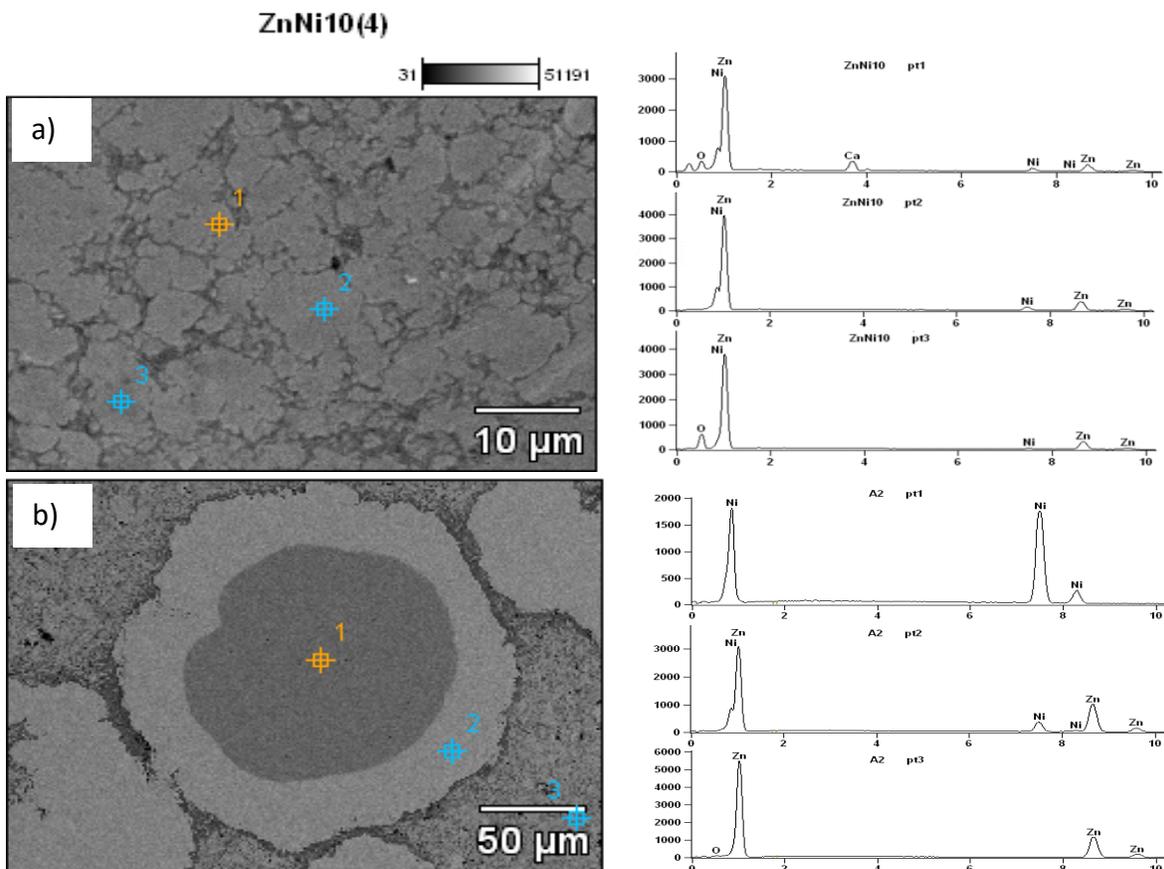


Figura 47. Microestructura y espectros EDS del sistema Zn-10%Ni para los sistemas nano y micropartículas figuras 47 a) y 47 b) respectivamente.

En la figura 48 se muestran los espectros DRX de las aleaciones de micro y nanopartículas en porcentaje del 5 y 15% de los dos sistemas como referencia de comparación. En los espectros se indexaron los elementos y compuestos identificados con las cartas JCPDS. En estos espectros se identifican 4 fases Zn-Ni en los dos sistemas después de la sinterización, en el sistema del 5% en níquel se encuentra la fase  $\delta$ -ZnNi en los dos sistemas en los cuales su intensidad es la más alta, existe un comportamiento similar en las aleaciones puesto que en los sistemas del 10%, 15% y 20% se observa una transformación de fase a  $\gamma$ -ZnNi, la cual se convierte en la intensidad más alta. Se encontraron intensidades características de ZnO lo cual se asocia a la manipulación de la muestra ya que durante todo el proceso se tardo de evitar la oxidación.

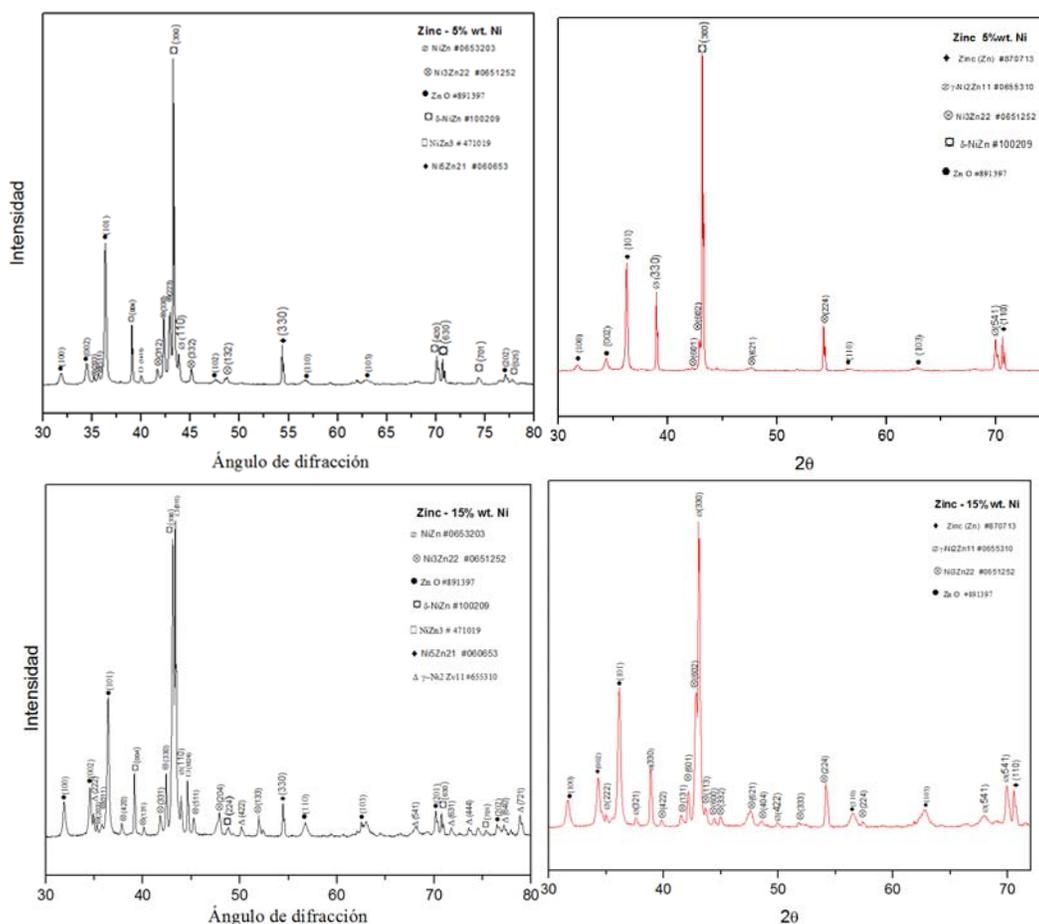


Figura 48. Espectros DRX de los sistemas nano y micropartículas después de la sinterización de Zn al 5% y 15% de Ni (% en peso) respectivamente.

### 4.5.3 Dureza y Módulo de Young

El comportamiento de la microdureza de los materiales fabricados presenta promedios de durezas diferentes en los dos sistemas analizados, aunque se hace un análisis en diferentes zonas de la muestra para identificar y obtener un panorama general del valor de la dureza. En la figura 49 se muestran los promedios de los resultados de las durezas de los materiales, se observa que el comportamiento de la dureza está ligado a cada fase del material. En el sistema de nano partículas la dureza de la fase gris claro o elemento base del material fabricado su dureza promedio es de 63.5HV con una desviación de  $\pm 3$ HV, en la parte del centro del grano donde se encuentra la mayor concentración del níquel se registró una dureza promedio de 168.8HV con una desviación de  $\pm 10$ HV y en la parte periferia del grano donde se ubica la fase de la aleación se obtuvo una dureza promedio de 415.3HV con una desviación promedio de  $\pm 20$ HV, en comparación con el sistema de nanopartículas en el que se tomaron medidas en tamaños de granos ya que no mostraba las mismas fases que el sistema de micropartículas, en los granos grande se obtuvo un valor promedio de 361.9HV y una desviación promedio de 35.2HV, en los granos medianos se obtuvo un valor de dureza promedio de 245.5HV con una desviación de  $\pm 27$ HV y en los granos chicos se registró una dureza promedio de 98.4 con una desviación promedio de  $\pm 14$ HV, la dureza promedio de los granos grandes en la aleación de nanopartículas es muy similar a la de la fase intermetálica de la aleación de micropartículas ya que son las partes de los materiales que presentan mayor dureza.

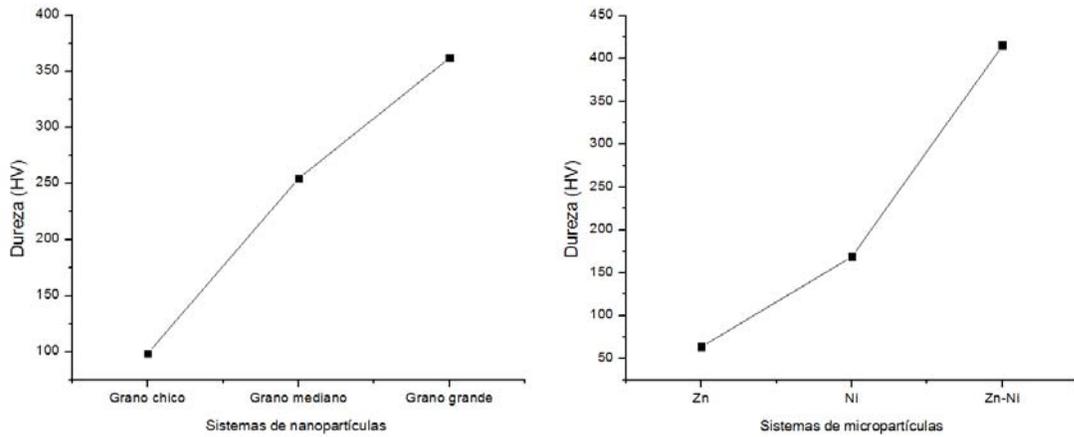


Figura 49. Comparación de graficas de dureza en los sistemas micro y nanoestructurados respectivamente.

En la figura 50 se muestran los resultados del comportamiento del módulo de Young. En los sistemas nanoestructurados con relación al incremento del % de Ni el módulo de Young aumenta aunque en los sistemas del 5 y 10% no es muy notorio el incremento pero si en el 15 y 20% y comparando con el sistema de la aleaciones fabricadas a partir de micropartículas esta propiedad tiende a disminuir.

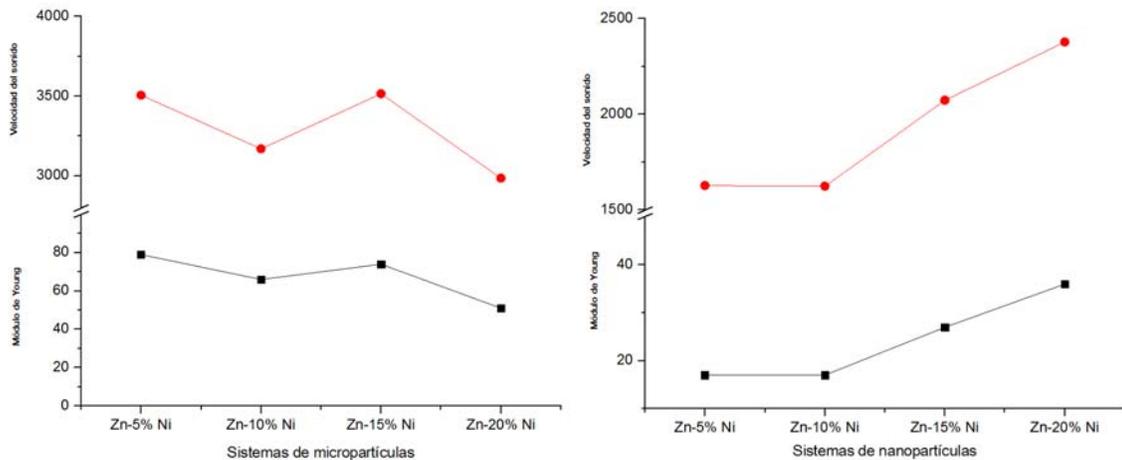


Figura 50. Comparación de graficas del módulo de Young y velocidad del sonido en los sistemas micro y nanoestructurados respectivamente.

## 5 CONCLUSIÓN.

Se presentaran las conclusiones referentes al análisis de los materiales fabricados y se comparara la influencia de los distintos sistemas desarrollados en el presente trabajo, para las aleaciones micro y nanoestructuradas.

Fue factible la fabricación de los materiales compuestos a partir de la técnica de molienda mecánica para porcentajes de Ni (5, 10, 15 y 20%) en peso, considerando que el proceso de sinterizado en atmósfera controlada se logró la fabricación de las aleaciones satisfactoriamente dando la formación de aleaciones intermetálicas en los todos los sistemas procesados, de la misma manera fue factible la obtención de los materiales elementales que sirvieron como blanco de comparación durante el análisis de los resultados.

En la microestructura, el sistema fabricado con nanopartículas de níquel se observaron granos irregulares de diferentes tamaño con una distribución homogénea, además se identifican 2 fases una de color gris clara en el material y la segunda de color gris oscuro la cual se aprecia en aumentos de 50X, además de la presencia de porosidad la cual aumenta con forme incrementa el níquel en el material. En cuanto a la aleación generada con micropartículas se muestra la presencia de 3 fases, la fase gris clara pertenece a el zinc, la gris oscura a el níquel y la fase blanca a ala aleación, además de la presencia de granos distribuidos uniformemente.

Mediante el análisis de difracción de rayos X se pudo determinar la composición del material donde presenta fases intermetálicas en las composiciones de materiales fabricados a partir de nano y micro partículas. En los difractogramas de los diferentes sistemas se aprecia la desaparición de picos característicos del níquel después del sinterizado al igual del movimiento de los picos característicos del zinc y de la aparición de nuevos picos característicos de la aleación. Se identificó que durante el proceso se contamina el material ya que en los difractogramas se observaron picos de óxido de zinc.

Se encontró que existen notables diferencias entre la dureza Vickers en las aleaciones, en las aleaciones microestructuradas se presentan 3 tipos de durezas, una de ellas pertenece a la aleación ya su dureza promedio es más alta que las otras medidas, las mismas que presenta valores promedios a las durezas de los materiales elementales, en cuestión a la aleación nanoestructurada se hicieron medidas en diferentes áreas ya que presentaba variaciones del valor de la dureza considerables que estaban caracterizadas por el tamaño de grano.

Se determinó el módulo de Young y se confirmó la diferencia en la variación de esta propiedad debido a la diferente estructura de los materiales elementales donde se ve la disminución por la porosidad del material estudiado. El comportamiento observado en las aleaciones fabricadas fue que al aumentar la velocidad del sonido en el material de la misma manera aumenta el módulo de Young.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. Riente Paiva Paola “NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL: FORMACIÓN DE ENLACES CARBONO-CARBONO Y TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO” Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Julio del 2009.
2. Monge Miguel “NANOPARTÍCULAS DE PLATA: MÉTODOS DE SÍNTESIS EN DISOLUCIÓN Y PROPIEDADES BACTERICIDAS” Artículo, Real Sociedad Española de Química, 2008. Pág. 33-41
3. Mackowski Sebastian “METALLIC NANOPARTICLES COUPLED WITH PHOTOSYNTHETIC COMPLEXES” Artículo, Institute of Physics, Nicolaus Copernicus University, Torun Poland, april, 2012. Pág. 1-28
4. William F. Smith “Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales” 4ta edición, The McGraw-Hill, 2004 págs 1-40
5. Mahmud Zulema Ángela, Alanis Irene “EFECTO DE LOS ADITIVOS EN EL DESEMPEÑO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ZINC-NÍQUEL” Artículo, Asociación Argentina de Materiales, Julio, 2009.
6. Ing. Enrique Escobedo Hernández, Ing. Luis Alberto Zamora Campos. “MODELADO DINÁMICO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE” Tesis de maestría, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET), Agosto (2006).
7. Álvaro Tonatihu Yoder López. “EL HIDROGENO COMO FUENTE ALTERNA DE ENERGÍA” Tesis Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional (IPN), marzo (2007).
8. Lozano Cardona Wendy “ENERGÍAS RENOVABLES” Artículo, ProMéxico, México D.F. 2013
9. Mijangos Carmen, Serafín M José “NUEVOS MATERIALES EN LA SOCIEDAD DEL SIGLO XX” Revista de Divulgación, Consejo de Divulgaciones Científicas, Madrid, 2007.
10. William D. Callister. “Ciencia e Ingeniería de los Materiales” Editorial Reverte S. A. Department of Materials Science and Engineering, the University of Utha.
11. Aragón José A. “FORMACIÓN DE LA ALEACIÓN Zn-21.6%Al-2.0%Cu POR PULVIMETALURGIA: EFECTO DEL LUBRICANTE EN LAS BRIQUETAS”

- Artículo, Univ. Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Departamento de Materiales, México D.F. 2008.
12. Rocha R. Enrique "PROCESAMIENTO DE SUPERALEACIONES BASE NÍQUEL POR METALURGIA DE POLVOS" Artículo, Departamento de Mecatrónica, Universidad Politécnica de Victoria, Tamaulipas, México.
  13. Ulises Piratoba, Enrique Vera, Cesar Ortiz. "CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL, ELECTROQUÍMICA Y DE COMPOSICIÓN DE ALEACIONES ZINC NÍQUEL ELECTRODEPOSITADAS" Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Medellín, Noviembre de 2008. p. 217-221.
  14. Refugio-García, Elizabeth; Miranda-Hernández, José G.; Velázquez-Barrón, Noé; Rodríguez-García, José A.; Rocha-Rangel, Enrique "MICRODUREZA DE LA SUPERALEACIÓN NICKELVAC (N-90) MANUFACTURADA POR PULVIMETALURGIA" Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 4, núm. 2, abril-junio, 2013, pp. 43-50. Executive Business School. La Serena, Chile
  15. Carolina Llano Uribe. "EL PROTECTOR ESENCIAL DEL METAL" Materiales, N.- 18, Metal Actual, 2008, págs. 17-22
  16. Ricardo Rodríguez Yee. "EL NÍQUEL EN COLOMBIA" Unidad de Planeación Minero Energética. Ministerio de Minas y Energía. Colombia, noviembre 2009, págs. 10-12
  17. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. "NÍQUEL (Nickel) CAS # 7440-02-0" División de Toxicología. ATSDR. agosto 2005, págs. 1-2
  18. Michel Nash "Nickel-zinc batteries: a halfway house with no compromise" PowerGenix, June 30, 2015.
  19. Hernández O. de La Rosa F., Bedolla A, Patiño Carachure C., Rosas G. "COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL DE ALEACIONES AINi FABRICADAS POR COLADA Y SOMETIDAS A MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA ENERGÍA" Artículo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Morelia Michoacán, México, 20 de febrero de 2013
  20. Mikell P. Groover "FUNDAMENTALS OF MODERN MANUFACTURING Materials, Processes and Systems" Prentice Hall, 1ª Ed. 1997, págs. 110-111.
  21. U. D. Hunicke, P. Adeva, W. Kowalski, P. Acosta, G. Schulz, K. H. Mundt, "INVESTIGACIÓN DE A MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LA ALEACIÓN INTERMETÁLICA Ni<sub>3</sub>Al P/M CONSOLIDADA POR HIP BAJO DIFERENTES PARÁMETROS DE COMPACTACIÓN" artículo, Revista de Metalurgia, Madrid, 2001.

22. N. S. Stoloff, V. K. Sikka, "PHYSICAL METALLURGY AND PROCESSING OF INTERMETALLIC COMPOUNDS" Chapman Hall, 1ª Ed. New York, 1996.
23. Fleischer Robert L. "INTERMETALLIC COMPOUNDS FOR HIGH-TEMPERATURE STRUCTURAL USE" Artículo, General Electric Research and Development Center, Schenectady, New York, 1992.
24. Carolina Llano Uribe. "EL PROTECTOR ESENCIAL DEL METAL" Revista Materiales, N.- 18, Metal Actual, 2008, págs. 17-22
25. Gunnar Nordberg. "METALES: PROPIEDADES QUIMICAS Y TOXICIDAD" 3ª edición de la Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, 2001. Cap. 63 pág. 50-55
26. Ricardo Rodríguez Yee. "El Níquel en Colombia" Unidad de Planeación Minero Energética. Ministerio de Minas y Energía. Colombia, noviembre 2009, págs. 10-12
27. Cárdenas Fernández Javier, Díaz Del Castillo Rodríguez Felipe. "SUPERALEACIONES" Libro, Universidad Nacional Autónoma De México, Edo. de México 2015
28. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. "Níquel (Nickel) CAS # 7440-02-0" División de Toxicología. ATSDR. agosto 2005, págs. 1-2
29. L. Lii and M. O. Lai. "MECHANICAL ALLOYING" libro, Springer Science Business Media New York, 1998, págs. 1-65
30. C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling" Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, USA, págs. 1-60
31. Campos Vaquero Beatriz. "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  POR MOLIENDA MECÁNICA" tesis, Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Leganés, 2011.
32. Thakur Prasad Yadav, Ram Manohar Yadav, Dinesh Pratap Singh. "Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites" artículo, Nanoscience and Nanotechnology, Department of Physics, The University of Liverpool, Liverpool 2012.
33. Ramírez Martínez Roberto. "EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE BOLA EN LA MOLIENDA DE Cu, CuO Y EL ALEADO MECÁNICO DE Cu-15% ATÓMICO DE AL EN UN MOLINO HORIZONTAL DE BOLAS" Tesis de ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hgo, febrero 2006.
34. Núñez González Beatriz. "Influencia de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización por descarga eléctrica pulsada de cerámicos de ultra-altas temperaturas basados en ZrC" Tesis Doctoral, Departamento de

- Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, Universidad De Extremadura, Badajoz, 2013.
35. J. Solà, J. Llumà, J. Jorba. "ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE MOLIENDA EN LAS PROPIEDADES DEL POLVO DE ALUMINIO NANOCRISTALINO" Artículo, Dep. Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, EUETIB, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, 2010.
  36. Dolores Riera, Prado José Manuel. "UNIAXIAL COMPRESSION TESTS OF METAL POWDER COMPACTS" Artículo, Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Barcelona, Spain, 2016.
  37. Aldo R. Boccaccini, Eugene A. Olevsky. "ANISOTROPIC SHRINKAGE DURING SINTERING OF GLASS-POWDER COMPACTS UNDER UNIAXIAL STRESSES: QUALITATIVE ASSESSMENT OF EXPERIMENTAL EVIDENCE" Artículo Postdoctoral, Metallurgical And Materials Transactions, Volume 28a, Institute for Mechanics and Materials, University of California, San Diego May 5, 1997.
  38. Anze Shui, Zenji Kato, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida, Keizo Uematsu. "SINTERING DEFORMATION CAUSED BY PARTICLE ORIENTATION IN UNIAXIALLY AND ISOSTATICALLY PRESSED ALUMINA COMPACTS" Artículo, Journal of the European Ceramic Society, April 2001.
  39. Camilo Marín villar, "Pulvimetalurgia En Busca de Nuevos Materiales", Artículo, Revista Metal Actual. (Diciembre, 2010), págs. 4-9
  40. Ainhoa Moreno Sánchez "Desarrollo de aceros sinterizados con nanofibras de carbono"; Proyecto Fin de Carrera Ingeniero Industrial, Escuela Politécnica Superior, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, (Julio 2011).
  41. Julieta Alonso Santos "Desarrollo microestructural durante la unión de alúmina ( $Al_2O_3/Nb$ ) por difusión en fase líquida" Tesis de Licenciatura en Ingeniería Químico, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Facultad de Ingeniería Química, (Julio 2012).
  42. American Society for Metals "Metals Handbook. Powder Metallurgy Terms and Definitios. Vol 7" (1998) Págs12- 13
  43. Daniel García Oribe, "Compactación en caliente de polvo de ZinalcoMR" Tesis Licenciatura de Ing. En Ciencia de Materiales, Universidad del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, (Julio 2006)
  44. Hui Yang, Martin A.M. Gijs. "Optical microscopy using a glass microsphere for metrology of sub-wavelength nanostructures" Artículo, Revista Elsevier B.V. Microelectronic Engineering, Abril 2015.
  45. Masanobu Iwanaga. "Hyperlens-array-implemented optical microscopy" Artículo, Revista AIP Applied Physics Letters (2014).

46. M. Vaez Iravani, R. Toledo Crow "Phase contrast and amplitude pseudoheterodyne interference near field scanning optical microscopy" Artículo, Revista AIP Applied Physics Letters (1993).
47. D. Chicot, M.YetnaN'Jock, F.Roudet, X.Decoopman, M.H.Staia, E.S. Puchi Cabrera. "Some improvements for determining the hardness of homogeneous materials from the work of indentation" Artículo, Revista Elsevier B.V. International Journal of Mechanical Sciences, 2015.
48. Seung Kyun Kang, Young Cheon Kim, Jin WooLee, Dongil Kwonc, Ju Young Kim. "Effect of contact angle on contact morphology and Vickers hardness Measurement in instrumented indentation testing" Artículo, Revista Elsevier B.V. International Journal of Mechanical Sciences, 2013.
49. ASTM E 92-82 "STANDARD TEST METHOD FOR VICKERS HARDNESS OF METALLIC MATERIALS", ASTM International, consultado el Mayo 2016, <http://www.astm.org/Standards/D4318.htm>.
50. Andrés Pérez Reyes. "Relación entre curvas de indentación y curvas de tracción en aleaciones Al-Sn con diferentes tratamientos termomecánicos" Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.
51. Magaly Arriaga Pérez. "Fabricación de Materiales Avanzados Base Mullita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) Reforzadas con Partículas de Plata (Ag) CERMETS". Protocolo de Tesis. Centro Universitario UAEM valle de México, abril (2014).
52. Haein Choi-Yim, Donghua Xu, William L. Johnson "Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni-Nb-Sn and Ni-Nb-Sn -X (X= B,Fe,Cu ) alloy systems" Artículo, Revista Elsevier B.V. International Journal of Mechanical Sciences, 2002.
53. Y. Waseda A. Muramatsu. "Morphology Control of Materials and Nanoparticles" libro, Springer Series in materials science, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University, Japon. 1st edition 2004.
54. Ada L. Ryland. "X-RAY DIFFRACTION" Artículo, Polychemicals Department, Wilmington, Delaware.
55. C. H. Gur. "Investigation of the influence of specimen geometry on quench behaviour of steels by X-ray determination of surface residual stresses" " Artículo, Revista Elsevier B.V. International Journal of Mechanical Sciences, 2002.
56. Donald R. Askeland. "Ciencia E Ingeniería de Los Materiales" Internacional Thomson editores, tercera edición (1998), págs. 65-68.
57. V. Fuster, F. J. Castro, G. Urretavizcaya "Síntesis de espinela de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) por molienda mecánica" Artículo, Consejo Nacional De Investigaciones Científicas Y Técnicas, Jornadas Sam, Conamet, Simposio de Materia 2003.

58. González Arenas Gerardo. "caracterización microestructural de aleaciones Zn-22%Al-2%Cu, Zn-22%Al-4%Cu y Zn-22%Al-2%Cu-2%Ag envejecidas isotérmicamente" Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Agosto 2013.