



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



GRADO DE PROFESIONALES
EN QUIMICA

PREPARACION DE ALEACIONES Y
COMPUESTOS METALICOS POR ALEADO
MECANICO

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

GEORGINA GARCIA PACHECO



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

- Presidente : Prof. Jesús Gracia Fadrique**
- Vocal : Prof. Víctor Manuel Castaño Meneses**
- Secretario : Prof. Eric Mauricio Rivera Muñoz**
- 1er. Suplente : Prof. María del Rocío Redón de la Fuente**
- 2o. Suplente : Prof. Claudia Angélica García Zacarías**

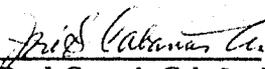
Sitio donde se desarrolló el tema : Laboratorios pesados del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE-IPN.

Asesor del tema



Dr. Víctor M. Castaño M.

Asesor técnico



Dr. J. Gerardo Cabañas M.

Sustentante



Georgina García Pacheco

AGRADECIMIENTO GENERAL

Al llegar a la coronación de mis más profundos anhelos y volviendo la vista hacia el pasado, he sentido el fevoroso deseo de rendir un sincero homenaje a quienes contribuyen en mi formación, sin que la simple brevedad de estas líneas, implique la omisión de personas o instituciones que en cada una de las etapas de mi vida pudieron enriquecerme con sus conocimientos, consejos y apoyo.

Un agradecimiento muy especial

A tí SEÑOR, realmente no encuentro las palabras más adecuadas para expresar todo el amor y la gratitud que te tengo, pero yo sé, que tu lo sabes. Gracias por todo.

Mi profundo agradecimiento y reconocimiento

*Al Dr. Victor M. Castaño M. y al Dr. J. Gerardo Cabañas M.
Por su acertada dirección en el desarrollo de esta tesis, sus valiosas sugerencias, su gran paciencia y sobre todo su gran ejemplo.*

Al H. Jurado:

*Prof. Jesús Gracia Fradique
Prof. Víctor M. Castaño Meneses
Prof. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Prof. Irene Arita Hiroko Watanabe*

Por sus valiosas sugerencias e interés que mostraron en el mejoramiento del presente trabajo.

*A la Facultad de Química-UNAM
Por haberme recibido con los brazos abiertos y darme los conocimientos que me abrirán paso en al vida y aportar buenos profesionistas de la química para engrandecer a México.*

*Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la ESQIE-IPN
Por haberme brindado el apoyo necesario para el desarrollo de esta tesis, pero sobre
todo, por haberme enseñado que el IPN, también es casa de los universitarios.*

*Al "Programa de Apoyo de Becas para Tesis de Licenciatura en Investigación"
Por el apoyo tan valioso que me brindó*

DEDICATORIA

*A la memoria de mi abuelito León Pacheco Torres; porque hasta en tus últimos
momentos, tu mayor preocupación fue mi porvenir.*

*A esa maravillosa mujer que ha dado todo en la vida, mi amada abuelita,
Doña Georgina Soriano Pineda.
Gracias
Te lo debo todo.*

*A mi querida tía Ma. Elena, por su cariño, amistad y apoyo incondicional.
Gracias
Te debo tanto.*

*A tí Juan, mi amor, porque llegaste en el momento más oportuno
para dar a mi vida la felicidad que anhelaba.*

Gracias, por tu amor, amistad y apoyo incondicional en todos los aspectos.

CON TODO MI CARIÑO

A mi tío Toño, por los conocimientos que me brindaste a través de mi vida, por tu cariño y apoyo. Gracias.

A mi tío Félix por todo el cariño y apoyo que siempre me has brindado.

A mi familia en general. Gracias por todo.

A mi familia postiza del IPN; Sonia, Bety, Jorge, Héctor y en especial a Roberto muchas gracias por su apoyo, consejos y conocimientos brindados, pero sobre todo por su sincera AMISTAD.

A la familia Priego, por su amistad y apoyo; en especial a mi queridísima amiga Arlette.

A todos mis amigos y compañeros de la generación 90-94 gracias por todo.

Por último, sólo me resta decirles a todos...

¡ LO LOGRAMOS !

Índice

	Pág.
Introducción	3
1. Capítulo 1. Fundamentos del Alado Mecánico	6
1.1 Acontecimientos que originaron el desarrollo del Alado Mecánico	6
1.2 Proceso de Alado Mecánico	7
1.3 Mecanismo de Alado Mecánico	8
1.3.1 Tipos de molino	11
1.3.2 Control de proceso	15
1.3.3 Temperatura de molienda	16
1.3.4 Atmósfera de molienda	17
1.4 Etapas del proceso del Alado Mecánico en sistemas dúctiles	19
1.4.1 Etapa inicial	19
1.4.2 Etapa intermedia	20
1.4.3 Etapa final	21
1.5 Clasificación de sistemas en el proceso de Alado Mecánico	22
1.5.1 Sistema dúctil/dúctil	22
1.5.2 Sistema dúctil/frágil	22
1.5.3 Sistema frágil/frágil	23
1.6 Modelos que se han desarrollado para el Alado Mecánico	23
1.6.1 Modelo mecánico	23
1.6.2 Modelo cinético	25
1.7 Comercialización	27
1.8 Variaciones del proceso de Alado Mecánico	30

1.9	<i>Ventajas y desventajas del proceso de Aleado Mecánico</i>	31
2.	Capítulo II. Antecedentes de los sistemas Co-Cu y Co-Cr	32
2.1	<i>Características cristalográficas</i>	32
2.1.1	<i>Cobre</i>	32
2.1.2	<i>Cobalto</i>	32
2.1.3	<i>Cromo</i>	33
2.2	<i>Sistema cobalto-cobre</i>	34
2.2.1	<i>Fases en equilibrio</i>	34
2.2.2	<i>Propiedades termodinámicas</i>	35
2.2.3	<i>Coefficiente de difusión</i>	37
2.2.4	<i>Aleaciones del sistema Co-Cu</i>	38
2.2.4.1	<i>Solidificación Rápida</i>	38
2.2.4.2	<i>Deposición desde la Fase de Vapor</i>	39
2.2.4.3	<i>Aleado Mecánico</i>	40
2.3	<i>Sistema cobalto-cromo</i>	42
2.3.1	<i>Fases en equilibrio</i>	42
2.3.2	<i>Propiedades termodinámicas</i>	43
2.3.3	<i>Difusión en el sistema Co-Cr</i>	45
2.3.4	<i>Aleaciones del sistema Co-Cr</i>	45
2.3.4.1	<i>Características generales</i>	45
2.3.4.2	<i>La aleación Co-Cr como biomaterial</i>	46
2.3.4.3	<i>Aleaciones de Co-Cr obtenidas por Aleado Mecánico</i>	49
3.	Capítulo III. Experimentación	53
3.1	<i>Características generales de los constituyentes</i>	53
3.2	<i>Procedimiento general para la obtención de las aleaciones mecánicas</i>	54
3.3	<i>Técnicas de caracterización</i>	56
3.3.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	56
3.3.2	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	57
3.3.3	<i>Microanálisis Químico</i>	57
3.3.4	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	58

3.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido	58
4. Capítulo IV. Resultados y discusión	61
4.1 Caracterización de los elementos puros	61
4.1.1 Difracción de Rayos X	61
4.2 Caracterización de las mezclas Co-20Cu	63
4.2.1 Difracción de Rayos X	63
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido	66
4.2.3 Microanálisis Químico	66
4.3 Caracterización de las mezclas Co-30Cr	69
4.3.1 Difracción de Rayos X	69
4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido	75
4.3.3 Microanálisis Químico	82
4.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido	84
4.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	90
4.3.6 Análisis Químico de O, N y C	93
Conclusiones	95
Apéndice	99
Referencias	110

INTRODUCCIÓN

Actualmente, debido al alto costo de algunos materiales o debido a que sus propiedades ya no son las adecuadas para el tipo de aplicación a que fueron destinados, nace la necesidad de buscar nuevos materiales y compuestos metálicos o bien el mejoramiento de las propiedades de los ya existentes, y por ende nuevas técnicas de preparación que cubran las necesidades económicas, propiedades y especificaciones para ser utilizados satisfactoriamente.

En las últimas décadas varios métodos novedosos han sido aplicados para la preparación de aleaciones metálicas [1], en los cuales se tiene muy presente que entre mejor se comprendan las relaciones entre la estructura y sus propiedades, así se podrán desarrollar mejores materiales. Por ejemplo, controlando la microestructura se han desarrollado muchas aleaciones metálicas y muchos cerámicos de nueva creación [2]. De esta manera se han originado materiales compuestos con propiedades singulares.

La forma en que se procesan los materiales depende e influye a la vez en la estructura y propiedades que se utilizan. Por lo tanto, si se tiene interés en producir un material que presente la forma y propiedades adecuadas, para permitir así, un desempeño satisfactorio durante su vida útil, se debe aprovechar la compleja interrelación ternaria entre estructura interna, procesamiento y propiedades finales del material (fig. 1) [2].

Las condiciones ambientales que se tienen durante el procesamiento y la utilización de un material pueden afectar a éste. Por ejemplo, cuando se funden aleaciones de aluminio y se moldean al aire, se generan poros o inclusiones de gas en la pieza fundida terminada [2].

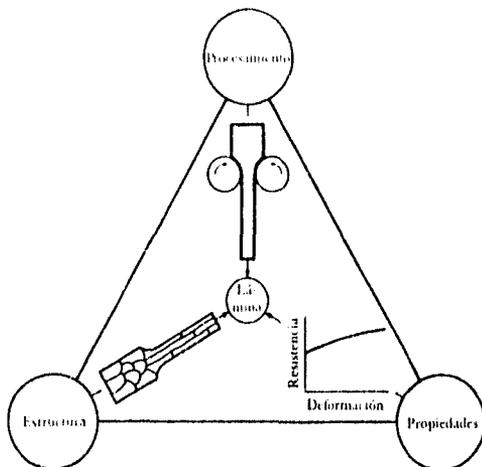


Fig. 1 Interrelación ternaria entre la estructura interna, procesamiento y propiedades finales en la manufactura de un material.

En las últimas tres décadas se ha visto el desarrollo de una nueva generación de técnicas avanzadas en el procesamiento de aleaciones bajo condiciones que se alejan y alejan del equilibrio [1]. Una de estas recientes técnicas es la llamada "solidificación rápida" con la cual se han obtenido materiales que se caracterizan por tener una refinada microestructura, composición homogénea y la ampliación de su solubilidad en estado sólido, entre otras. Además, se han obtenido fases cristalinas metaestables y la producción de vidrios metálicos. Paralelamente a esta técnica características similares han sido producidas por una técnica menos estudiada denominada **ALEADO MECÁNICO (AM)** [3].

OBJETIVO

Obtener las aleaciones metálicas Co-20Cu y Co-30Cr (% atómico) mediante el proceso de aleado mecánico y, por ende, la exploración de esta técnica reciente.

Las razones por las que se tiene interés en la producción de estas aleaciones son las siguientes :

El sistema Co-Cu presenta solubilidad parcial en el estado sólido. Aleaciones sobresaturadas de Co-Cu han sido obtenidas por aleado mecánico y por otras técnicas de procesamiento en un intervalo muy amplio de composiciones. La composición nominal Co-20Cu se seleccionó en base a que experimentalmente no se había estudiado con ella en trabajos anteriores [4-9] y a la similitud con la composición requerida para el sistema Co-Cr.

En lo que corresponde al sistema metálico Co-30Cr, tiene relación con una gran gama de aplicaciones, entre las que destacan la fabricación de herramientas e instrumental quirúrgico [10]. Además, desde el punto de vista biomédico, esta aleación es aplicada en implantes odontológicos, así como en la reconstrucción de estructuras óseas en general.

Tradicionalmente, la aleación cobalto-cromo ha sido obtenida por medios convencionales de fusión y vaciado. El proceso de aleado mecánico representa una alternativa para la fabricación de esta aleación. El interés de obtener la aleación cobalto-cromo por este método radica principalmente en que es fuente potencial de ahorro energético (ahorro de combustibles al no emplear altas temperaturas), no presenta una fuente significativa de contaminación y es una técnica en donde los productos se obtienen de forma relativamente sencilla. Además, es factible obtener estructuras nanocristalinas lo cual implica una mejor resistencia mecánica, característica importante de los materiales usados en la elaboración de aditamentos para implantes e implantes preconstruidos [11].

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DEL ALEADO MECÁNICO

Una de las serias limitaciones de las tecnologías convencionales de producción de aleaciones es la dificultad que presentan ciertos sistemas para ser aleados, debido entre algunas razones a la diferencia que existe en los puntos de fusión de los componentes del sistema [1,2]. Desde el punto de vista termodinámico, existe una relación entre la entalpía de mezclado y la solubilidad en el sistema de aleación [3]. El aleado mecánico en la actualidad es uno de los pocos procesos que permite eliminar las limitaciones que existen en la producción de aleaciones por técnicas convencionales de fusión y vaciado [4,12,13], haciendo posible obtener soluciones sólidas sobresaturadas de dos o más metales inmiscibles en condiciones de equilibrio en estado sólido o líquido [5,14-16].

1.1 ACONTECIMIENTOS QUE ORIGINARON EL DESARROLLO DEL ALEADO MECÁNICO

Desde 1910 se sabía que si se inoculaba un metal con pequeñas cantidades de otro a altas temperaturas se podía mejorar sus propiedades mecánicas. El primero en explorar esta técnica fue W.D. Coolidge [14] introduciendo torio en tungsteno. Posteriormente se derivó la técnica de endurecimiento por dispersión de óxidos (EDO). En esta técnica el metal se inoculaba con sus óxidos. Se realizaron investigaciones para determinar el tiempo y temperaturas adecuadas para lograr el endurecimiento deseado. Sin embargo, existían serias limitaciones para los metales cuyos óxidos tiene punto de fusión bajo, debido a que la inoculación se realiza a altas temperaturas. Lo

anterior condujo a la búsqueda de otro tipo de óxidos más estables a altas temperaturas como son los óxidos de materiales refractarios [17].

La Compañía Internacional de Níquel (INCO) en 1966 tenía el propósito de producir EDO en superaleaciones base níquel como parte de un programa encaminado a aplicaciones de tipo comercial en turbinas de gas. Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios debido a que las partículas de óxido no fueron retenidas en la aleación de la forma esperada [17,18]. Tuvieron que vencer algunos problemas para obtener el EDO en la superaleación base níquel [16]. En 1970 J.S. Benjamin reportó la fabricación de superaleaciones base níquel por aleado mecánico [19]. El término de "*aleado mecánico*" fue dado después de la década de los sesentas por Ewan C. McQueen en una patente para la INCO [17,18].

1.2 PROCESO DE ALEADO MECÁNICO

Como se refirió en los párrafos anteriores, el aleado mecánico se utilizó primeramente para el EDO en superaleaciones base níquel con precipitación de γ y prima, y posteriormente en superaleaciones base hierro y en aleaciones de aluminio [20,21]. En los últimos años, esta técnica ha sido utilizada para la obtención de aleaciones quasicristalinas, materiales amorfos, soluciones sólidas, compuestos intermetálicos y estructuras nanocristalinas [4,13,22]. El aleado mecánico también es empleado para producir compósitos metálicos con microestructuras homogéneas marcadamente refinadas y tamaños de grano menores a 1 μ m [22].

El aleado mecánico comúnmente se realiza por medio de una molienda en seco de elementos puros o prealeados [3.4.11.22], los cuales son sometidos a una deformación intensa consecuencia de los impactos que ocurren dentro del equipo de molienda. Dichos impactos dan origen a la repetida unión en frío (coalescencia) de las partículas y la fractura de las mismas, además de producir el mezclado de éstas conforme aumenta el tiempo de molienda [4.13].

1.3 MECANISMO DEL ALEADO MECÁNICO

El mecanismo de formación de una aleación mecánica involucra [13,21] :

1. Reducción del tamaño de las partículas de los polvos metálicos.
2. Mezclado de las partículas mediante unión en frío y fractura de las mismas.
3. Difusión o reacción para formar aleaciones verdaderas.

Lo anterior ocurre bajo condiciones en la cuales los eventos de unión en frío y fractura son balanceados. Para lograr un balance adecuado entre estos eventos se requiere establecer los parámetros óptimos de operación [13], de tal forma que los componentes entren en un contacto tan estrecho que su interdifusión ocurra más fácilmente debido a la disminución de la distancia de difusión. El proceso difusivo también se ve beneficiado por la generación de defectos cristalinos, principalmente dislocaciones, que constituyen vías más rápidas para la difusión atómica. Todo esto contribuye a la formación de la aleación por reacciones mecanoquímicas durante la molienda de los polvos [4].

La figura 2 muestra esquemáticamente las características de los eventos que se llevan a cabo durante una colisión bola-polvo-bola. Durante la colisión, las partículas de los materiales dúctiles, atrapadas entre las bolas sufren una severa deformación plástica, la cual origina que éstas se alarguen y endurezcan. Asimismo, las partículas de materiales frágiles presentan disminución de tamaño de partícula y endurecimiento por deformación. Aunado a estos eventos, los compósitos de partículas deformados son posteriormente fracturados, ocasionando la creación de nuevas superficies que entran en contacto nuevamente[13].

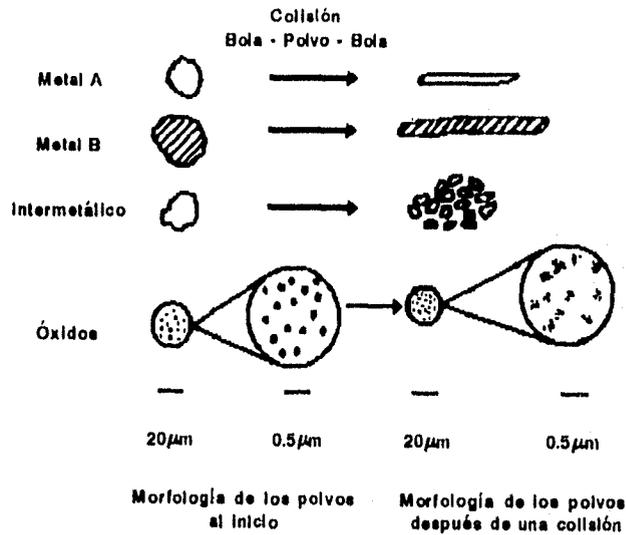


Fig. 2 Características de la colisión entre polvos constituyentes y las bolas.

La competencia entre los eventos de unión en frío y fractura continúa durante el proceso. La colisión entre las bolas puede presentar una variedad de ángulos de impacto diferentes (fig. 3). Esta característica geométrica puede ocasionar un efecto importante en la tendencia relativa para la ocurrencia de los eventos de unión en frío y fractura de las partículas.

El proceso de aleado mecánico inicia por el mezclado de los polvos constituyentes, los cuales pueden presentar tamaños de 1 a 500 μm . Dependiendo del sistema que se vaya a procesar se tendrá uno o más constituyentes dúctiles.

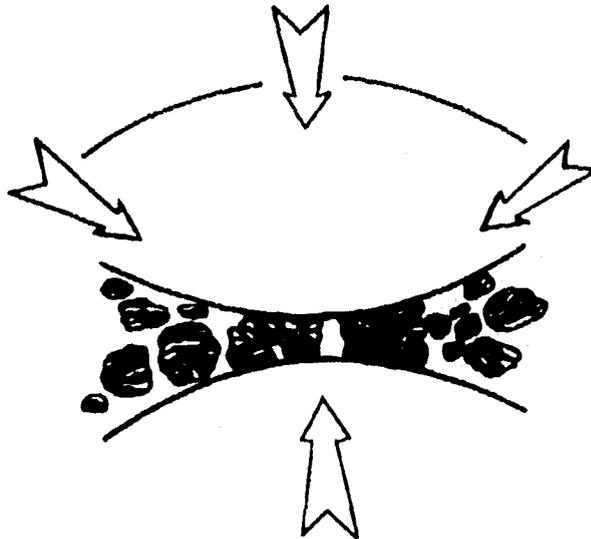


Fig. 3 Representación de eventos unión en frío y fractura que pueden presentarse en función del ángulo de impacto durante el proceso de AM.

La naturaleza de las fases que serán formadas depende de las reacciones mecanoquímicas y factores externos tales como [24] :

- a. Equipo y tiempo de molienda
- b. Relación carga de bolas/peso de la muestra
- c. Atmósfera de molienda
- d. Naturaleza y cantidad adicionada del agente de control de proceso
- e. Temperatura de molienda

1.3.1 Equipo y tiempo de molino

Los tiempos de molienda pueden variar de pocas horas a varios días dependiendo del equipo empleado para el desarrollo del aleado mecánico, de la energía que desarrolle el molino, pero sobre todo del sistema de aleación que se trate [13]. Entre los equipos que se usan para llevar a cabo el aleado mecánico están :

Molino atricionador

Un molino atricionador (fig. 4), es un equipo de molienda que cuenta con un eje rotatorio con aspas que imparten energía cinética a una carga de bolas. Un ejemplo de este tipo de molino es el SZEGVARI. Su capacidad va de $3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (1 galón) a $3.8 \times 10^{-1} \text{ m}^3$ (100 galones) y la flecha central gira a una velocidad superior de 250 r.p.m. [13].

Molino de bolas horizontal

A diferencia del molino atricionador, este tipo de molino gira alrededor de un eje central horizontal (fig. 5). La velocidad de rotación usualmente es menor a la del molino atricionador, limitada por la fuerza centrífuga que ocasiona que las bolas no se despeguen de las caras internas del molino [13].

Molino vibratorio

Un molino vibratorio (fig. 6), es un equipo que vibra en tres direcciones mutuamente perpendiculares, acompañadas de un medio giro, de esta forma, las bolas viajan a lo largo del contenedor. Un ejemplo de este tipo de molino es el SPEX, que es usado cuando se trabaja con pequeñas cantidades de mezcla de polvos (menos de 10 g) [13].

Molino planetario

Este tipo de molino es un equipo con alta energía cinética y una ventaja con respecto a los anteriores es que pueden llevarse a cabo el AM de varios sistemas al mismo tiempo. (fig. 7). Su semejanza con el sistema solar le da su nombre. Sus contenedores giran sobre su propio eje y a su vez alrededor de un punto central por medio de brazos fijos que unen sus centros [23].

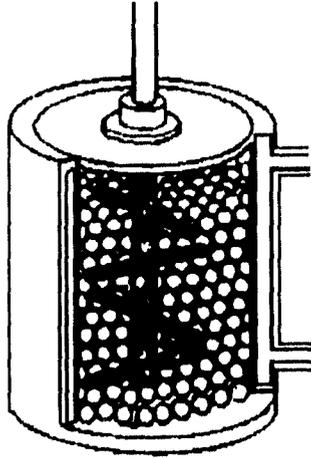


Fig. 4 Molino Atricionador

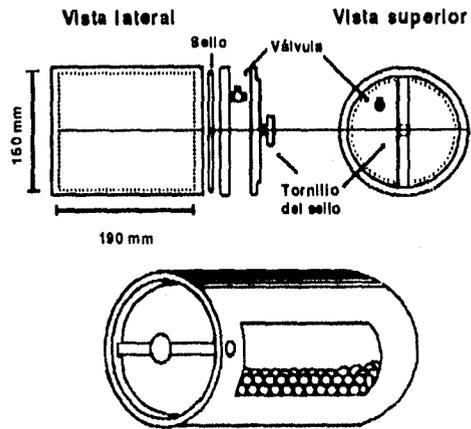


Fig. 5 Molino de Bolas

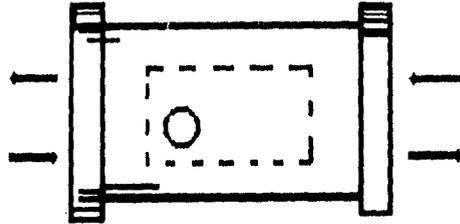


Fig. 6 Molino Vibratorio

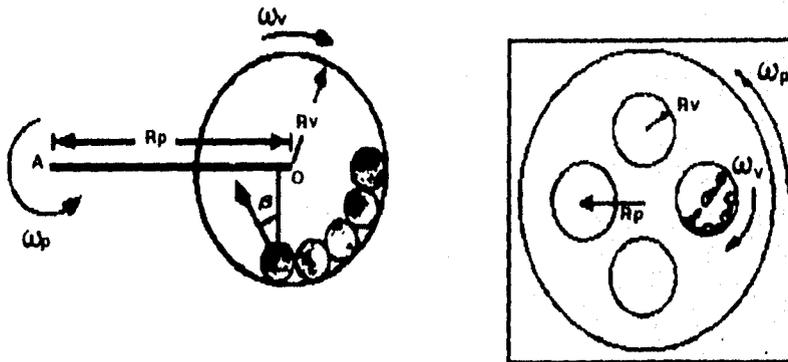


Fig. 7 Molino Planetario

La contaminación de los polvos debida al equipo de molienda se debe especialmente al desgaste de las bolas por los fuertes impactos a que son sometidas entre ellas mismas y con las paredes del molino. En un momento dado, el material desgastado pasa a formar parte de los polvos que están siendo sometidos al proceso de aleado mecánico [11]. Esta contaminación da como resultado concentraciones de al rededor de 5% at. de Fe o más altas en aleaciones de metales refractarios o compuestos que necesitan largos tiempos de molienda [3]. El nivel de contaminación depende del equipo de molienda empleado y las condiciones del proceso. Radlinski et al. [24] observaron que, en general, los niveles de contaminación por Fe se reducen dramáticamente (en un factor de 10) cuando existe un surfactante presente en la mezcla molienda.

1.3.2 Control de proceso

Es muy importante establecer un balance adecuado entre la unión en frío y la fractura para el desarrollo del AM. El desarrollo del balance requerirá de diferentes modificaciones del proceso, dependiendo del sistema involucrado. En algunos sistemas este balance adecuado no puede ocurrir naturalmente. Bajo estas circunstancias, dos técnicas han sido utilizadas para evitar la excesiva unión en frío y promover la fractura (evitar el aglomeramiento). La primera es modificar las superficies de las partículas deformadas por adición de un agente de control de proceso (ACP) [13,17], el cual es comúnmente una sustancia orgánica y su adición depende del sistema involucrado [3,4]. El ACP impide el contacto metal-metal que conduce a soldadura en frío y que, en exceso, puede impedir un desarrollo de proceso satisfactorio. La segunda técnica consiste en el uso de temperaturas criogénicas [5].

Para polvos que tienen la facilidad de unirse en frío, su tamaño de partícula crece rápidamente y su distribución de tamaño depende de la naturaleza y cantidad del ACP, así como del tiempo de molienda [13].

La adición de pequeñas cantidades de algún surfactante puede afectar en algún grado que se lleve a cabo la reacción en estado sólido durante la molienda, en algunos casos dramáticamente. La composición, pureza, tamaño de partícula, forma, reactividad y todo lo concerniente a la estructura y propiedades térmicas, químicas y magnéticas de la molienda de los polvos podría ser afectada, resultando materiales con nuevas propiedades [25].

1.3.3 Temperatura de molienda

De particular interés es el calentamiento en el interior del equipo de molienda inducido en los polvos por la energía cinética desarrollada en el proceso de AM [13]. La temperatura es un factor crítico en el mecanismo de AM, debido a que influye directamente en el proceso difusivo [3,13].

La elevación de la temperatura es una función de la energía cinética de la molienda, por lo tanto, depende del equipo usado para el desarrollo es ésta [3].

La medición de la elevación de la temperatura ha sido realizada empleando termopares y se ha encontrado que la temperatura promedio del molino varía en un intervalo de aproximadamente de 60°C para un molino SPEX y de 220°C para un molino vibratorio [3,13].

1.3.4 Atmósfera de la molienda

La atmósfera de la molienda también es un parámetro importante que hay que controlar en el proceso de AM. Esta influye en la formación de las fases que se obtienen

Cuando una molienda se lleva a cabo en presencia de una atmósfera que contenga oxígeno, pueden ser introducidas grandes cantidades de este elemento en los polvos que se estén aleando y esto puede dar como resultado óxidos de las fases presentes, que en muchas ocasiones son productos no deseables [6]. Una solución inmediata para minimizar estos óxidos es que el proceso de AM se lleve a cabo en presencia de una atmósfera estática o dinámica de gas inerte. En la mayoría de los casos, el argón es el gas utilizado para formar esta atmósfera de trabajo; en otras ocasiones es utilizado el gas nitrógeno.

Ogino et al. [26] encontraron que la atmósfera de molienda tiene una influencia significativa sobre la amorfización del sistema Cr-30%atCu. La mezcla de los polvos de los elementos puros fue amorfizada completamente en una atmósfera de molienda que contenía aire-nitrógeno. Se observó una amorfización parcial con una atmósfera de aire-argón y argón-nitrógeno. Estas combinaciones de gases se experimentaron debido a que la amorfización no se logró en ningún grado con una atmósfera de argón puro.

Se observa claramente la importancia de las reacciones sólido-gas, las cuales son fundamentales durante la formación de sistemas de aleaciones con elementos gaseosos. Sin embargo, pese a la gran relevancia que tienen este tipo de reacciones, han sido muy poco estudiadas [25].

Los polvos metálicos muy finos, especialmente de aquellas aleaciones que contienen elementos reactivos como el aluminio, pueden resultar pirofóricos al ser expuestos bruscamente a la atmósfera o bien podrían absorber grandes cantidades de oxígeno y nitrógeno formando productos no deseables [17].

1.4 ETAPAS DEL PROCESO DE AM EN SISTEMAS METÁLICOS DÚCTILES

1.4.1 Etapa inicial

El estado inicial del proceso de AM se caracteriza principalmente por la formación de compósitos de pequeñas capas de cada uno de los constituyentes, los cuales resultan del intermezclado de las partículas (Fig. 8). El espesor de las capas en los compósitos varía entre 10 y 100 μm . En esta etapa se inicia la disminución del tamaño de los polvos por la fragmentación de los mismos, presentándose algunos indicios de unión en frío en algunos de ellos. La composición química de las partículas del compósito varía significativamente entre partícula y partícula, ya que aún no se alcanza un mezclado homogéneo de los constituyentes en esta etapa [13].

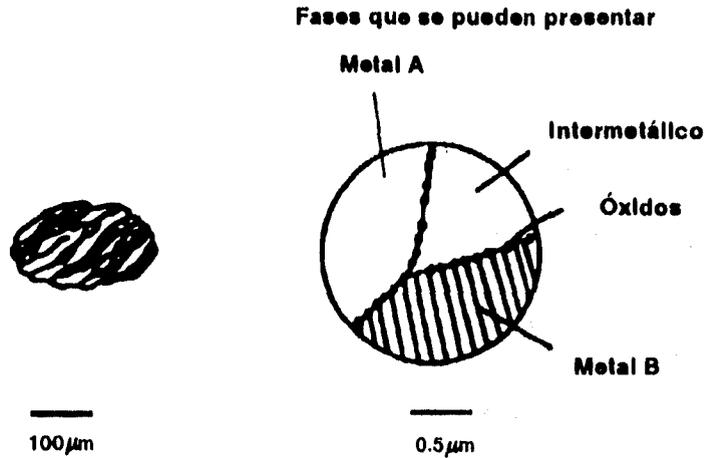


Fig. 8 Estado inicial del proceso de AM en el cual se observa las capas de los compósitos formados en esta etapa.

1.4.2 Etapa intermedia

Las partículas de los compósitos formados durante la etapa inicial del proceso son ahora reducidas de tamaño, asimismo, continúa la unión en frío de las mismas. La característica de la etapa intermedia del proceso consiste en el refinamiento de las estructuras de partículas compuestas hasta que se producen compósitos de láminas finas (fig. 9). En esta etapa se inicia la disolución de los elementos entre sí; consecuentemente, se lleva a cabo la formación de algunas áreas de solución sólida en la matriz de las partículas de polvos. Esto es favorecido por un ligero calentamiento del material y por el incremento de los defectos del material (dislocaciones). Fenómenos como la precipitación puede presentarse en esta etapa, así como la presencia de fases metaestables [13]. La formación de óxidos puede ocurrir en esta etapa si la atmósfera de molienda contiene oxígeno.

Fases que se pueden presentar

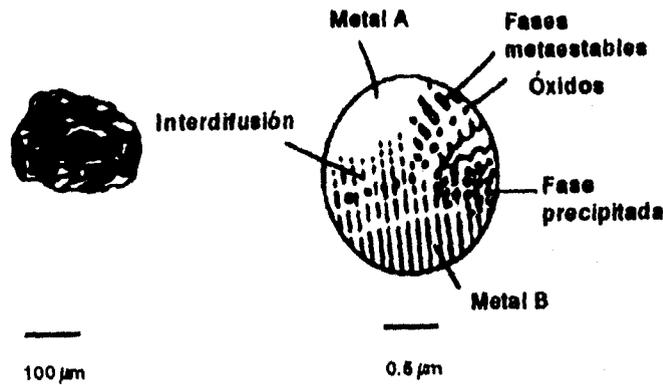


Fig. 9 Etapa intermedia, se muestra la unión en frío de las laminillas y la posible interdifusión de los constituyentes y la formación de nuevas fases.

1.4.3 Etapa final

En esta etapa las laminillas de los compósitos han reducido de tamaño, y el espaciamiento interlaminar disminuye a menos de $1\ \mu\text{m}$. También se presenta una pequeña fracción en volumen de partículas que presentan una alta concentración de alguno de los constituyentes. En particular, la precipitación de las fases de equilibrio se puede llevar a cabo a partir de la solución sólida sobresaturada o, en su defecto, de las fases metaestables presentes (figura 10) (13).

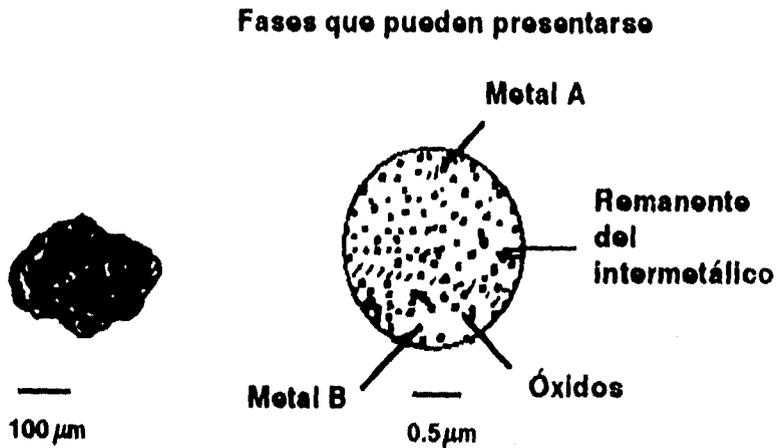


Fig. 10 Etapa final. Disminución de la distancia entre las laminillas. Todas las regiones de las partículas de polvo presentan una composición muy cercana a la composición nominal de la mezcla.

1.5 CLASIFICACIÓN DE SISTEMAS EN EL PROCESO DE AM

C.C. Koch et al. [3]. Establecieron la siguiente una clasificación de los sistemas que se presentan en el proceso de AM.

1.5.1 Sistema dúctil/dúctil

Para este tipo de sistemas que presentan elementos suaves es común el uso de un ACP. Inicialmente, los polvos dúctiles son aplanados formando micro-forjas. La frecuente unión en frío forma un compuesto laminar. En el transcurso de la molienda, estos compósitos son refinados debido a los repetidos eventos de unión en frío y fractura. Esta acción hace que el espacio interlaminar decrezca cada vez más y las laminillas comiencen a enrollarse. En esta etapa el aleado mecánico es promovido por el leve calentamiento que se produce en el molino y por los defectos que se forman en la red debido a la deformación plástica a que son sometidos los polvos. Estas acciones favorecen nuevas rutas de difusión [3].

1.5.2 Sistema dúctil/frágil

Los polvos de materiales duros y frágiles son fragmentados durante la molienda y estos fragmentos son atrapados entre las superficies de los polvos dúctiles. Como resultado de la molienda y las uniones en frío entre los polvos dúctiles hay un encapsulamiento del metal frágil en el dúctil. Finalmente, se obtiene la mezcla íntima de los constituyentes de la mezcla inicial al formarse una fina dispersión del metal frágil en el metal dúctil. Esta es la secuencia del desarrollo microestructural del aleado mecánico en la aleaciones EDO [3,22].

1.5.3 Sistema frágil/frágil

Se esperaría que para este tipo de sistemas el proceso de AM no ocurrieran; simplemente lo que se conseguiría durante la molienda sería la reducción del tamaño de partícula hasta el límite de cominución. Sin embargo, recientemente se ha mostrado que la molienda de componentes frágiles puede producir una aleación homogénea, es decir, que el proceso de AM en niveles atómicos ocurre entre componentes frágiles. Ejemplo de estos sistemas son : Si-Ge (solución sólida), Mn-Bi (compuesto intermetálico), etc. El mecanismo para el AM de componentes frágiles no ha sido comprendido todavía [3,22].

1.6 MODELOS QUE SE HAN DESARROLLADO PARA LA AM

1.6.1 Modelo mecánico

El AM ha sido descrito en la mayoría de las ocasiones en forma cualitativa. Este proceso es complejo y dinámico, siendo sus eventos centrales las colisiones bola-polvo-bola. En años recientes se han elaborado algunos modelos del AM para algunos equipos de molienda comunes. Por ejemplo, Maurice y Courtney [26] desarrollaron un modelo para un molino atricionador. Este modelo toma en cuenta eventos de colisión que involucran especies dúctiles. Las expresiones analíticas a las que llegan son derivadas de fenómenos físicos simples, que proporcionan los cambios de forma, dureza y tamaño de la partícula durante la colisión.

Los modelos desarrollados para procesos complejos no son absolutamente precisos y en ellos se intenta la identificación de parámetros importantes, así como la dependencia de las variables del proceso y variables externas (i.e., densidad, tamaño de grano, etc.). El objetivo del modelo es la simulación mecánica del proceso y la obtención de resultados con un nivel aceptable de precisión que permitan reducir el número de estudios empíricos.

El modelo de Maurice y Courtney [26] está basado en los eventos de colisión, cuando el polvo es atrapado entre dos bolas, definiendo conceptos como el potencial de unión en frío y de fragmentación, los cuales son la fuente de la evolución de la morfología, del tamaño de los polvos y de las velocidades relativas con las cuales se efectúa el desarrollo de la microestructura.

Los modelos pueden ser clasificados como locales o globales. Cuando describe varios efectos (térmico y mecánico) y eventos (deformación, unión en frío y fractura) que se realizan cuando el polvo es atrapado en una colisión de bolas. Y global, porque es genérico en parámetros que son comunes en los equipos de molienda, como velocidad de ángulo de impacto, etc.

Los factores que se tomaron en cuenta para el desarrollo del modelo de Maurice y Courtney son :

1. Geometría de colisión
2. Deformación durante la colisión
3. Mecanismo de unión en frío
4. Mecanismo de fractura

En resumen, este modelo correlaciona las variables de proceso con la morfología y las propiedades de los polvos finales.

1.6.2 Modelo cinético

Aikin y Courtney [28] desarrollaron un modelo cinético para un sistema binario de polvos metálicos insolubles entre sí. En él se analizan los efectos de las condiciones de proceso (i.e., temperatura, relación de carga, etc.) sobre la cinética de formación de la aleación. Ellos dedujeron fenomenológicamente la constante de rapidez k que describe la tendencia de unión en frío y fractura durante el proceso.

Este modelo cinético es un modelo simple, que simula el comportamiento de las especies presentes en el molino atricionador, pero las ecuaciones y análisis son genéricos y pueden ser aplicados a otros molinos. Este modelo fue utilizado para medir las frecuencias relativas de unión y fractura de partículas en los sistemas Cr-Cu y Cu-Nb. Se encontró que estos eventos probabilísticos son esencialmente proporcionales a la relación carga-bolas y a la energía de molienda.

El modelo se basa en la probabilidad de que las partículas de los elementos puros formen un compuesto. Esto puede observarse en forma esquemática en la figura 11, en donde los eventos probabilísticos son fundamentalmente de unión en frío. Los eventos de fractura son ejemplificados en la figura 12. Las probabilidades de unión en frío y fractura dependen de las propiedades del material y características de operación de la molienda (i.e., atmósfera, temperatura, etc.).

La derivación de las expresiones matemáticas proviene de un simple análisis de cambio del número de partículas de cada especie por unidad de tiempo.

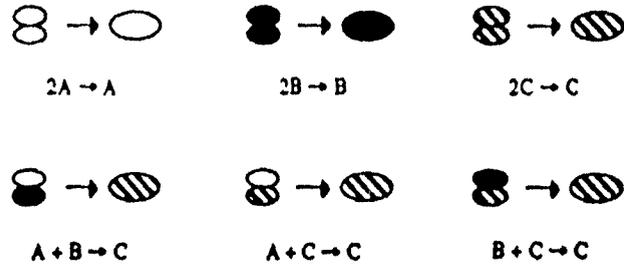


Fig. 11 Eventos de unión en frío durante la molienda. Cuando dos partículas elementales (partículas de A o B) se unen entre sí, el número de partículas elementales en la población del polvo es reducido por uno. Cuando dos partículas elementales diferentes se unen la población de partículas elementales es reducido por uno y la población de la especie aleada (C) se incrementa por uno. Cuando una partícula elemental es unida con una previamente aleada la población de especies elementales es reducida por uno. Cuando dos partículas aleadas se unen, su población es reducida por uno.

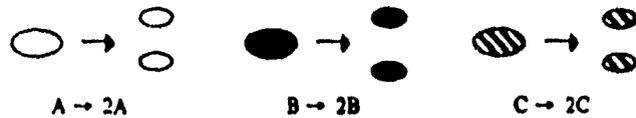


Fig. 12 Eventos de fractura durante la aleación mecánica. Cuando partículas elementales o aleadas son fracturadas, su población se incrementa por uno.

1.7 COMERCIALIZACIÓN (18)

Mientras que el inicio de la investigación sobre AM en 1965 estaba dirigida al EDO en superaleaciones base níquel, el primer mercado comercial apareció en una aleación de Ni-20Cr (% atómico). La primera aplicación fue en aspas y no para turbinas como inicialmente estaba dirigido el proyecto. Como es típico en el descubrimiento de materiales nuevos, el primer mercado fue un hallazgo fortuito. Siete años pasaron desde la invención inicial hasta la aparición del primer mercado. La comercialización comenzó en 1969, con la introducción de plantas de proceso en los Estados Unidos e Inglaterra.

En la figura 14 se da un estimado del capital desembolsado en la investigación de aleaciones mecánicamente aleadas entre 1965 y 1988, en dólares de 1985. La figura demuestra que una significativa cantidad de "dinero paciente" es requerida para desarrollar un proceso innovador de nuevos materiales.

La mayor parte del desembolso entre 1965 y 1973 fue gastado en la investigación de laboratorio en procesos de pequeña escala y en el desarrollo de aleaciones. Una proporción creciente de los gastos antes de 1973 correspondió al desarrollo de plantas que involucraban la producción de grandes cantidades de polvo, con su subsecuente extrusión y optimización los estándares de las operaciones de proceso. El gasto de capital dado en la figura 13 aconteció en 3 etapas, las cuales se muestran en la tabla 1. Después de estas etapas una serie de compras fueron calculadas para satisfacer la demanda comercial.

Tabla no. 1 Capital desembolsado en el desarrollo de la AM [18]

Era	Años	Acontecimiento
1	1965-1968	Compra de molinos atricionadores de tamaño pequeño y mediano para actividades de investigación.
2	1969-1970	Instalación de plantas de manufactura, adquisición de molinos atricionadores y operaciones a escala piloto.
3	1979 →	Adquisición de las primeras máquinas verdaderamente comerciales (grandes molinos de bolas), anticipando la producción comercial para motores de avión.

Un estimado de ventas comerciales de los productos de AM entre 1977 y 1988 está dado en la figura 14. La explosión de la actividad comercial después de 1985 fue debida a la producción simultánea de motores para dos aviones militares. Finalmente, esta figura también da un estimado total de gastos totales y del flujo neto de efectivo para la empresa de las aleaciones mecánicas, desde su inicio en 1965 hasta el año de 1988. Las figuras 13 y 14 están dadas en dólares, sin tomar en cuenta la inflación.

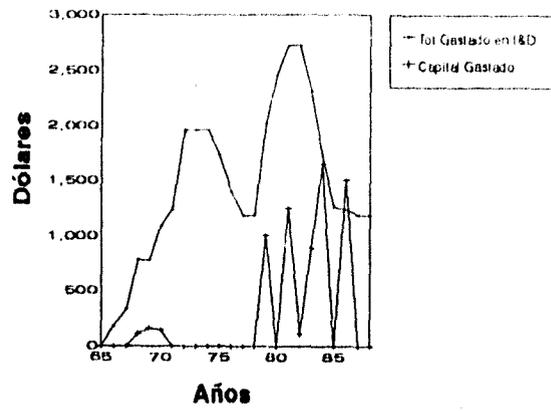


Fig. 13 Aleado Mecánico - Gastos

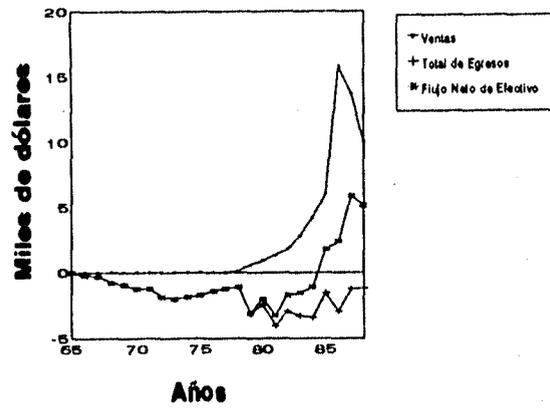


Fig. 14 Aleado Mecánica - Estimado de Flujo Neto de Efectivo

1.8 VARIACIONES DEL PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA [18]

Durante el cuarto de siglo pasado, la investigación del AM procede a lo largo de cuatro etapas, las cuales se dan en la tabla 2. Estas etapas comprenden desde el inicio del desarrollo del AM hasta nuestros días. Con el paso del tiempo se descubrió (al inicio de la década de los 80's), que el AM podía ser aplicado para la obtención de materiales exóticos, cuando obtuvieron los primeros sistemas amorfizados.

Un número de variaciones ha evolucionado el proceso de AM. Por ejemplo, el uso de temperaturas criogénicas para el control del proceso de sistemas de aleaciones de bajo punto de fusión, incluyendo el uso de nitrógeno líquido para adicionarlo directamente al molino. Con el uso de criomoliendas la adición del ACP ha podido ser eliminada del proceso de AM del aluminio.

Los equipos de molienda también han sufrido modificaciones para poder controlar la atmósfera de molienda y la energía cinética. También se han desarrollado dispositivos magnéticos para controlar mejor el movimiento de las bolas en la molienda [18].

Tabla no. 2 Etapas en la investigación del AM

Etapa	Acontecimiento
1	<u>Investigación aplicada</u> : los programas concernientes a la naturaleza del proceso y los equipos en que se desarrolla en el AM son diseñados.
2	<u>Comercialización</u> : el desarrollo es dirigido a la producción de materiales con propiedades físicas y mecánicas específicas, para las cuales algunas de su aplicaciones fueron consideradas.
3	<u>Desarrollo de nuevos materiales</u> : la explotación del AM para la creación de materiales exóticos y el estudio de sus propiedades físicas y termodinámicas.
4	<u>Modelos y simulación</u> : El estudio del proceso que permita reducir parámetros empíricos y predecir resultados satisfactorios.

1.9 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO DE AM

En general, el proceso de AM ofrece muchas ventajas con respecto a las técnicas conocidas en la actualidad para la producción de aleaciones. Las ventajas radican en los rasgos característicos que presentan las aleaciones y compuestos producidos por este proceso. Un ejemplo de lo anterior son las finas nanoestructuras obtenidas, lo que repercute principalmente en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de la aleación en comparación con las obtenidas por métodos convencionales. Otras características importantes de las aleaciones obtenidas por AM es la homogeneidad química que presentan, la cual podría augurar una buena resistencia en medios corrosivos y también presentar mayor resistencia a altas temperaturas [29].

Asimismo, las mezclas de los polvos producidos por AM son más fáciles de sinterizar para la obtención de productos útiles, en comparación con otras técnicas.

Sin embargo, el proceso de AM presenta algunas desventajas, como son : la contaminación de los productos por el desgaste de las bolas y las paredes del molino durante la molienda, la absorción de gases en los polvos durante y después de la molienda, y tiempos largos de moliendas que se requieren en algunos equipos.

CAPITULO II

ANTECEDENTES DE LOS SISTEMAS Co-Cu Y Co-Cr

2.1 ELEMENTOS PUROS [30]

2.1.1 Cobre

La fase Cu tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) (fig. 16a) hasta su temperatura de fusión. A 20°C su parámetro reticular es $a = 3.615 \text{ \AA}$.

2.1.2 Cobalto

El cobalto presenta dos formas alotrópicas. La fase ϵCo (fig. 16b) presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) en un intervalo de temperaturas de 20 a 450°C. A partir de esta temperatura cambia alotrópicamente a la fase αCo (fig. 16a) cuya estructura es fcc. Los parámetros reticulares de ambas fases, a una temperatura de 20°C, son :

$$a_{fcc} = 3.537 \text{ \AA} \text{ y } a_{hcp} = 2.501 \text{ \AA}, \quad c_{hcp} = 4.06 \text{ a } 4.08 \text{ \AA}$$

Normalmente, mezclas de las dos fases coexisten a temperatura ambiente. La estructura cristalina del cobalto está relacionada con su tamaño de grano. Se ha demostrado [28] que la estructura fcc aparentemente es metaestable a una temperatura a bajo de la ambiente con un tamaño de grano muy fino, mientras que para el cobalto con un tamaño de grano grande

la estructura registrada a bajo de 450°C es hexagonal. Para cobalto con un intervalo amplio de tamaño de granos se encontró [10] que ambas estructuras coexisten a una temperatura inferior de 450°C.

2.1.3 Cromo

El cromo presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) (fig.16c) arriba de -190°C. Su parámetro reticular es $a = 2.8839 \text{ \AA}$ a 25°C.

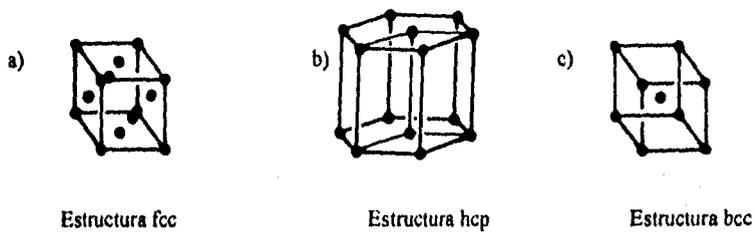


Fig. 15 Estructuras cristalinas, a) cobalto cúbico y cobre, b) cobalto hexagonal y c) cromo.

2.2 SISTEMA COBALTO-COBRE

2.2.1 FASES EN EQUILIBRIO

Este sistema es un ejemplo típico de solubilidad limitada en el estado sólido. En su diagrama de fases (fig. 16), se observa la presencia de tres fases sólidas de equilibrio, las cuales son :

Fase α_{Co} con una solubilidad máxima de 20.9% en peso de cobre a una temperatura de 1640 K (1367°C) .

La fase ϵ_{Co} presenta una solubilidad máxima de 0.4% en peso de cobre en equilibrio a la temperatura de 473 K (200°C).

Fase Cu presenta una solubilidad máxima de 8% en peso de cobalto a una temperatura de 1395 K (1112°C) (30).

Cobalto-Cobre

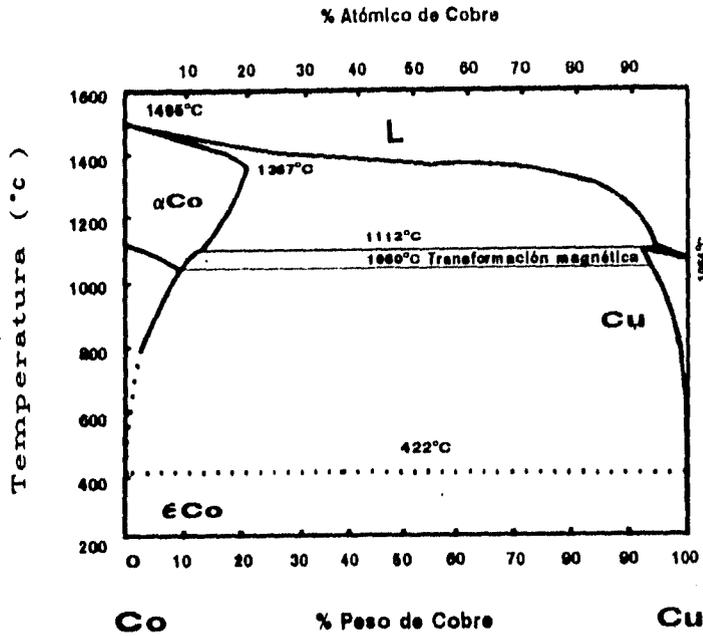


Fig. 16 Diagrama de equilibrio del sistema Co-Cu

2.2.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Desde el punto de vista termodinámico, se conoce que existe una relación entre la entalpía de mezclado del sistema y la solubilidad en el mismo [4,6]. El sistema Co-Cu muestra una solubilidad limitada en el estado sólido, debido a que este sistema presenta una entalpía de mezclado positiva para cualquier composición en la fase sólida; esto se observa en la fig. 17 y la tabla 3 [4].

Tabla no. 3 Entalpía de mezclado de soluciones sólidas de Co-Cu [11]

% atómico de cobre	Entalpía de mezclado (kJ/mol)
83	+4
75	+6
66	+8
62	+9
60	+9
50	+10
40	+9
37	+9
33	+8
25	+6
16	+4

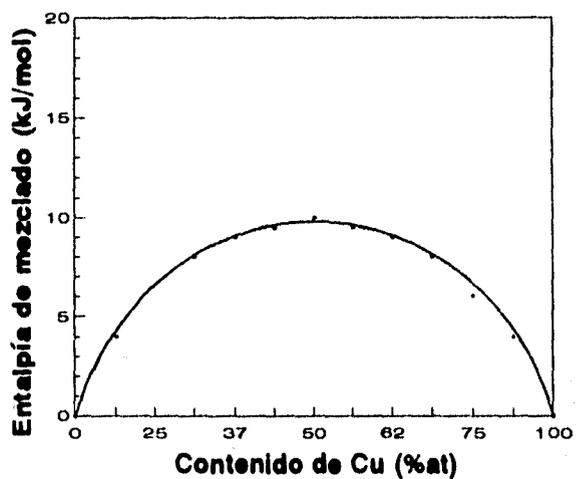


Fig. 17 Entalpía de mezclado del sistema Co-Cu

2.2.3 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

El coeficiente de difusión de cobalto en cobre se determinó en función de la temperatura (7) (640-848 K), y es descrito por :

$$D_{CoCu} = 0.43 \exp (-2.22 \text{ eV}/kT) [=] \text{cm}^2/\text{s}$$

A continuación, en la tabla 4 se muestra algunos datos de la difusión de cobre en cobalto.

Tabla no. 4 Datos del coeficiente de difusión de cobre en el cobalto [32]

Composición (%at) de Cobre	Temperatura (k)	D m ² s ⁻¹ X10 ⁺¹⁶
1.12	1158	0.68
1.75		0.15
2.02		0.22
2.20		0.09
0.98	1273	5.1
1.35		6.4
1.63		3.8
3.21		5.4
4.12		9.6
4.92		3.6

2.2.4 ALEACIONES DEL SISTEMA Co-Cu

Aleaciones del sistema Co-Cu han sido estudiadas por dos razones fundamentales dentro de la investigación básica :

1. Es un sistema caracterizado por una solubilidad imperceptible de un elemento en otro en estado sólido en condiciones de equilibrio a temperatura ambiente [6].

2. Los elementos que constituyen este sistema son abundantes en la naturaleza y , por tanto, su costo es relativamente bajo [3].

Soluciones sólidas sobresaturadas de este sistema se han producido por las siguientes técnicas :

2.2.4.1 Solidificación Rápida

Por medio de este proceso se ha logrado producir fases metaestables de aleaciones Co-Cu [4]. Los resultados mostraron la presencia de 2 fases en el intervalo de composiciones de 17-70% en peso de cobalto [7], ver fig. 18. En este intervalo de composiciones se presenta conjuntamente la fase rica en cobalto y la fase rica en cobre. Las fases mencionadas mostraron un incremento en la solubilidad en comparación con las soluciones en equilibrio.

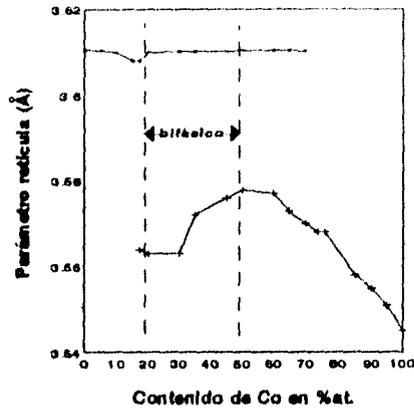


Fig. 18 Variación del parámetro reticular de aleaciones de Co-Cu en función con el contenido de cobalto [7].

Los resultados mostraron que el cobalto presentó un incremento significativo en el parámetro reticular con la adición de cobre en solución. En el caso del cobre, se presentó una disminución del parámetro reticular con el incremento en el contenido de cobalto en la aleación, hasta un contenido de 20%at. de cobalto. Posteriormente se observó un ligero incremento del parámetro reticular en aleaciones bifásicas [7].

2.2.4.2 Deposición desde la fase de vapor.

Los resultados mostraron que se logró obtener una solubilidad total en el intervalo de composiciones de este sistema binario, según lo comprueba también la variación del parámetro reticular con la composición de las aleaciones producidas [9]. Este método es usado para la fabricación de películas delgadas.

Las aleaciones producidas por las técnicas nombradas anteriormente son sistemas metaestables, que durante su recocido pueden sufrir la precipitación del elemento que se encuentra en la menor proporción en la matriz del elemento mayoritario [5].

2.2.4.3 Aleado Mecánico

Aleaciones de este sistema se han producido por aleado mecánico con las siguientes composiciones [4-9]:

Co-15, 25, 50, 65,75 y 85 %peso. de cobre. El parámetro reticular obtenido por Baricco et al. [5] para Co-50Cu (%at) coincide con los reportados por Cabañas et al. [6], aunque el equipo de molienda fue distinto.

Los parámetros reticulares obtenidos por aleado mecánico están de acuerdo con los obtenidos por las técnicas de solidificación rápida y deposición desde la fase de vapor [6]. Ver fig. 19.

En los trabajos reportados [5,7] sobre este sistema, los difractogramas de las mezclas de polvos molidos mostraron la presencia principalmente de Co fcc. Este resultado se contraponen a lo reportado en condiciones de equilibrio [10], en las cuales se tiene la presencia de cobalto hcp. La transformación alotrópica de Co hcp a Co fcc en el proceso de aleado mecánico ocurre en la primeras horas de molienda [5].

Por otra parte, los resultados de microscopía electrónica de transmisión revelaron la presencia de nanoestructuras con tamaños de cristal entre 30 y 150 nm [4,6,7].

Las soluciones sólidas obtenidas por aleado mecánico no mostraron evidencia significativa de contaminación por Fe [7-9]

Los resultados de análisis térmico y tratamientos de recocido mostraron que las soluciones sólidas sobresaturadas metaestables presentan cierta estabilidad térmica en relación a su descomposición en las fases de equilibrio; es decir, que se requiere incrementar la temperatura considerablemente (aproximadamente a 1073 K por un tiempo de 72.2 ks [7]) para lograr la precipitación evidente de Cu o del Co [9].

Algunas observaciones indican que tiempos de molienda inferiores a 720 ks en un molino de bolas, no aseguran una composición homogénea en niveles submicroscópicos, particularmente en mezcla ricas en cobalto [9].

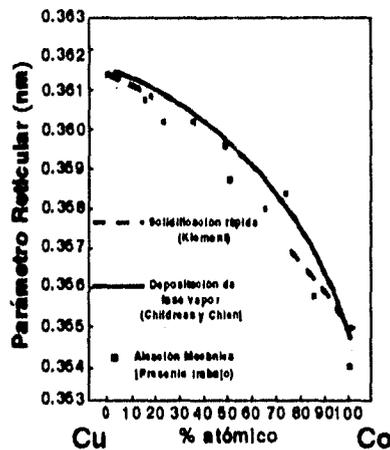


Fig. 19 Valores del parámetro reticular de soluciones sólidas monofásicas Co-Cu [9]

2.3 SISTEMA COBALTO-CROMO

2.3.1 FASES EN EQUILIBRIO

Este sistema presenta inmiscibilidad parcial en el estado sólido. En su diagrama de fases (fig. 20) se observan 5 fases sólidas de equilibrio, las cuales son :

La fase α Co es una solución sólida de Cr en Co y tiene una solubilidad máxima del 35% en peso de cromo a una temperatura de 1310°C.

La fase ϵ Co se forma peritectoidalmente a 960°C, aproximadamente con 38% en peso de cromo. A bajas temperaturas la solución sólida se extiende hasta 12% en peso de cromo.

La solución sólida rica en cromo existe con una solubilidad máxima del 27% en peso de cobalto a una temperatura de 1260°C.

La fase δ -CoCr se forma peritéticamente a 1470°C. Entre 1310 y 1260°C ocurre la transformación a la fase σ -CoCr, la cual es homogénea en un intervalo del 54 al 57% en peso de cromo abajo de 500°C [30].

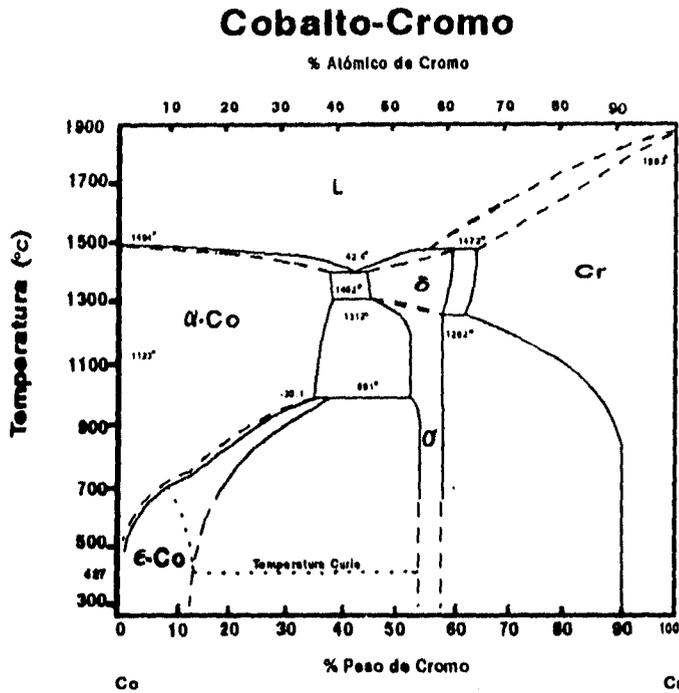


Fig. 20 Diagrama de fases del sistema Co-Cr

2.3.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Las aleaciones del sistema cobalto-cromo presentan una entalpía de mezclado negativa, calculada a partir del modelo de Miedema [1]. A continuación se dan los valores de la entalpía de mezclado en función del contenido en %at. de cobalto (fig. 21) y tabla 5).

Tabla no. 5 Entalpía de mezclado del sistema Co-Cr [31]

%atómico de Cobalto	Entalpía de mezclado (kJ/mol)
0	0
17	-3
25	-4
33	-6
38	-6
40	-6
50	-7
60	-6
63	-6
67	-6
75	-4
83	-3
100	0

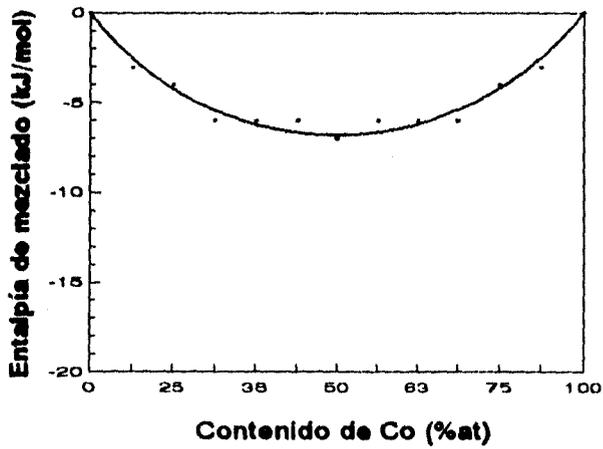


Fig. 21 Entalpía de mezclado del sistema Co-Cr

2.3.3 DIFUSIÓN EN EL SISTEMA COBALTO CROMO⁽³²⁾

Los datos de difusión del cromo en el cobalto se dan la tabla no. 6

Tabla no. 6 Coeficientes de difusión de cromo en cobalto ⁽³²⁾

Contenido de Cromo	Temperatura (K)	D^0 $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Q kJ/mol
0-40%at.	1273-1633	0.443	0.443
0-15.2%peso	1273-1573	8.4×10^{-2}	8.4×10^{-2}
0-28.3%peso	1273-1573	8.0×10^{-2}	8.0×10^{-2}
0-25%at	1273-1573	0.14	0.14

No se han encontrado datos reportados de la difusión de Co en Cr

2.3.4 ALEACIONES DEL SISTEMA Co-Cr

2.3.4.1 Características generales

Las aleaciones del sistema Co-Cr han sido usadas por su extraordinaria resistencia a los ácidos aún de elevada concentración. Se utilizan para la elaboración de herramientas e instrumental quirúrgicos (10), además, tienen una gran importancia en el campo biomédico, específicamente en aditamentos para implantes odontológicos, en reconstrucción de estructuras óseas y en la elaboración de prótesis preconstruidas. Dependiendo de la adición de otros elementos como el níquel y el molibdeno (entre otros), la aleación toma ciertas características específicas.

Por ejemplo, con pequeñas adiciones de molibdeno ($\approx 5\text{at}$) la aleación se torna más resistente mecánicamente.

Las propiedades de las aleaciones de cobalto-cromo son las siguientes:

1. Alta formabilidad y ductilidad
2. Alta dureza y resistencia a la corrosión, ambas a temperaturas elevadas
3. Alta resistencia a la oxidación
4. Alta resistencia mecánica.

Las aleaciones estarán carentes de estas características sin un contenido apreciable de cromo (menor al 20%).

2.3.4.2 La aleación cobalto-cromo como biomaterial

La pérdida de un miembro o parte del organismo es sin duda un grave problema que ha preocupado a la humanidad. Son muchos los esfuerzos que se han realizado para remediar estas pérdidas, desarrollando implantes o prótesis como medios correctivos sustitutos del miembro natural.

La ciencia médica ha conseguido con éxito el transplante de órganos, sustituyendo el órgano dañado por otro igual, perteneciente a otra persona. La ciencia de materiales, por su parte, ha hecho posible sustituir ciertas partes de elementos vivos por implantes inertes (aloplastos) [111]. Los materiales más apropiados para estas funciones han tenido que desarrollarse en términos no sólo de la función que habrán de desarrollar en el organismo, sino también del medio en

que estarán y de su interrelación con el resto del organismo (ii). Hasta antes de 1940 los médicos de la época estaban en contra del uso de este tipo de implantes; sostenían que los trasplantes aloplásticos podían infectarse (iii).

Los criterios de éxito de un implante aloplástico varían ligeramente, dependiendo de su función, particularmente con respecto a la textura del implante. En general, un implante exitoso (iii):

1. No debe producir reacción en los tejidos orgánicos
2. No debe producir tumor
3. Debe ser fácilmente trabajable, sea duro, blando, etc., de acuerdo con las necesidades particulares.

El uso de implantes metálicos se caracterizó por su frecuente fracaso , hasta que se demostró tras largos años de investigación que se producía corrosión a través del proceso de electrólisis en la mayoría de los metales utilizados en ese entonces. Las investigaciones realizadas mostraron que existían tres metales que eran lo suficientemente electropasivos como para ser usados en cirugía (iii); estos son :

1. Vitallium, una aleación de **cobalto-cromo-molibdeno**
2. Tantalio
3. Acero 18-8-SMO, una aleación de acero inoxidable que contiene 18% de cromo, 8% de níquel y un 4% de molibdeno.

Hoy en día hay una gran cantidad de biomateriales de todo tipo. En la tabla no.7 se muestran las aplicaciones de la aleación *cobalto-cromo* en el campo de los implantes y en la figura 22 se muestran los tipos de aditamentos que se ocupan en al reconstrucción de estructuras óseas.

Tabla no. 6 Aplicaciones específicas de la aleación cobalto-cromo dentro del campo biomédico [13].

Dispositivos	Función	Biomaterial
Válvulas cardiacas	Reemplazar las válvulas enfermas	<i>Aleación Co-Cr</i> , injertos porcinos; aleaciones de Ti con silastic o discos de carbón pirolítico.
Placa de hueso, tornillos y alambres	Reparar fracturas	<i>Aleación Co-Cr</i> , acero inoxidable 316L, aleaciones de Ti, fibra compuesta de polisulfona-carbón, fibra compuesta de biovidrio-metal y compuesto de ácido poliláctico-ácido poliglicólico.
Hueso para defectos craneales y prótesis de reconstrucción máxilofacial	Rellenar defectos	<i>Aleación Co-Cr</i> , resina acrílica curada uniformemente, acero inoxidable, lámina de Ta, polietileno, uretano y poliéster cubierto de tereftalato de polietileno recubierto de malla tejida.

Nota : Algunos de los biomateriales son usados y otros están en etapas de investigación.

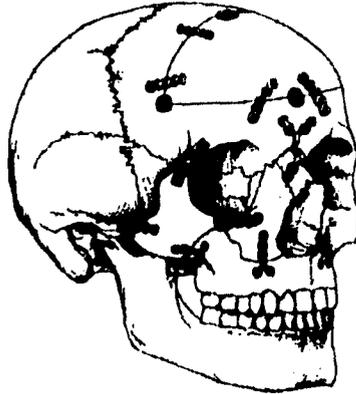


Fig. 22 La aleación *cobalto-cromo* es un biomaterial con el que se obtienen aditamentos para la reconstrucción de estructuras óseas y en prótesis

2.3.4.3 *Aleaciones de cobalto-cromo obtenidas por AM*

Eckert et al. [14] realizaron una experimentación para obtener aleaciones de cobalto con metales de transición, entre los que se encontró el cromo. El aleado mecánico fue desarrollado en un molino planetario bajo atmósfera de argón. Después de la molienda los polvos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y sólo las muestras con contenido de cobalto del 40 al 60% atómico fueron caracterizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estos autores reportaron que la difracción de los polvos molidos durante 60 horas reveló la formación de aleaciones verdaderas sin indicios de amorfización en el intervalo de composiciones de 10 a 90%at. de cobalto.

La difracción de rayos X reveló también la existencia del Cr (bcc) para contenidos de cromo superiores al 40%at y la fase ϵ -Co (hcp) para contenidos de cobalto superiores al 60%at. Con 40 a 60%at de cobalto ambas fases coexisten (fig. 23).

La evolución de d en función del contenido de cobalto se encuentra ilustrada en la fig. 24 [34]. En esta figura se observa que el valor de d para un contenido de cobalto menor al 40%at se incrementa hasta ser muy cercano al valor de cromo puro. Para más de 60%at de cobalto, d decrece hasta el valor de cobalto puro.

Información adicional se obtuvo de la caracterización de la muestra por DSC [32]. Se observó una reacción exotérmica, la cual no fue explicada en base a un cambio estructural, sino por la relajación de los polvos altamente deformados, según lo mostró la DRX posterior de los polvos recocidos hasta 730°C. Sin embargo, para la muestras que contenían entre 40 y 60at%Co, la DRX mostró la aparición de la fase σ -CoCr.

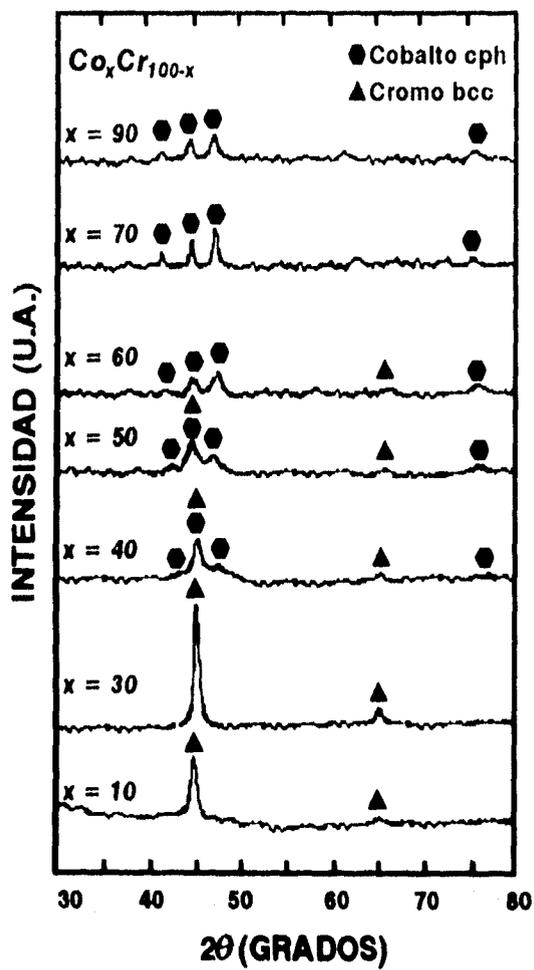


Fig. 23 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de $\text{Co}_x\text{Cr}_{100-x}$ después de 60 horas de aleado mecánico [34].

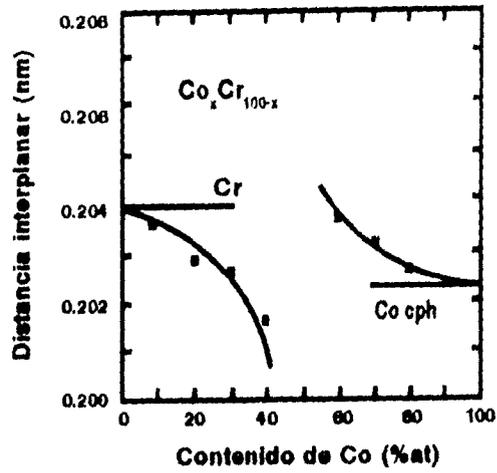


Fig. 24 Evolución de la distancia interplanar del cobalto hexagonal en función del contenido de cobalto [34].

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS POLVOS CONSTITUYENTES

Se produjeron por AM aleaciones a partir de mezclas de elementos puros y prealeados con composiciones nominales Co-20Cu y Co-30Cr (%at). Las características de los polvos utilizados se encuentran descritas en la tabla no. 8 .Su morfología y tamaño se observan en la fig. 25.

Tabla no. 8 Características generales de los polvos de los elementos utilizados en el AM

Elemento	Pureza nominal *	Morfología de la partículas	Tamaño promedio de partícula
Co	99.9%	Nodular	3 μ m
Cu	99.97%	Dendritica	10 μ m
Cr	LAB**	Nodular (sin moler) Láminas irregulares (molido)	140 μ m (sin moler) 40 μ m (molido)

* Referencia según el fabricante

** Cromo con la pureza necesaria para ser utilizado en el laboratorio

**3.2 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE LAS
ALEACIONES MECÁNICAS**

Se colocaron 100g de mezcla en el equipo de molienda sobre una cama de las bolas previamente colocada. La mezcla de polvos se mojó con 20 ml de metanol, agregándose posteriormente la parte restante de las bolas para cubrirla. Las condiciones de proceso dependen del equipo de molienda usado; éstas se encuentran descritas en la tabla no. 9.

**Tabla no. 9 Condiciones de proceso
y características de los equipos usados para AM**

Equipo de molienda	Material de las bolas y del equipo	Diámetro de la bolas	Relación en peso muestra:bolas	Capacidad (litros)	R.P.M.	Atmósfera de trabajo
Molino atricionador SZEGVARI	Acero Inoxidable (AISI 304)	0.34cm	1:36	3.8	350	Flujo de argón
Molino horizontal de bolas	Acero Inoxidable (AISI 304)	1.27cm	1:13	1.5	110	Vacio

Las condiciones de las moliendas realizadas se describen en la tabla no. 10 .

Tabla no. 10 Condiciones de las moliendas realizadas

Muestra	Composición nominal (%at)	Equipo de molienda	Tiempo máximo de molienda (ks)	Características
Co-Cu	80:20	Atricionador	173.	Se partió de elementos puros con las características señaladas en la tabla no. 9.
Co-Cu	80:20	Atricionador	173	Continuación de la molienda anterior.
Co-Cr	70:30	Molino/Atricionador	346	Se partió de elementos puros y ambos se molieron durante 173 ks. en un molino horizontal de bolas para prealearlos (reducir el tamaño de la partícula del cromo). Se pasaron estos polvos prealeados al atricionador y se molieron durante 346 ks adicionales.
Co-Cr	70:30	Atricionador	525	Se partió de elementos puros. El Cr usado para esta molienda se molió previamente en el molino horizontal durante 346 ks para reducir su tamaño de partícula (140 a 40µm).
Co-Cr	70:30	Molino horizontal de bolas	853	Se partió de elementos puros y los tiempos de molienda fueron 432 y 853 ks.

Las muestras molidas posteriormente se caracterizaron por DRX, microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis químico semicuantitativo, microscopía electrónica de transmisión (MET) y DSC. Además se determinaron los contenidos de oxígeno y nitrógeno.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica se uso con la finalidad de conocer la evolución de las fases durante el aleado mecánico y después del tratamiento térmico (recocidos) de los polvos aleados mecánicamente.

La difracción de rayos X se llevó a cabo empleando dos difractómetros. Un difractómetro SIEMENS D5000 y un difractómetro SHIMADZU-XD; en este último se realizaron la mayoría de las caracterizaciones de los polvos. Ambos equipos están equipados con un monocromador de grafito que elimina la radiación $K\beta$ de Cu. En ambos difractómetros se empleó una radiación $K\alpha$ de cobre (cuya longitud de onda corresponde a 1.5405 Å), en un intervalo de ángulo de barrido de 30 a 120°.

Las condiciones de operación a las cuales se obtuvieron los difractogramas se encuentran en la tabla no. 11.

Tabla no. 11 Condiciones de operación de los difractómetros usados para DRX

Condiciones de operación	Difractómetro SHIMADZU	Difractómetro SIEMENS D5000
Velocidad de barrido	2°/min y 4°/min	0.1°/min
Escala	2000 cps	500 cps
Velocidad de la carta	10mm/min y 5mm/min	---

El análisis de los difractogramas de los polvos molidos se realizó determinando la posición del ángulo 2θ del máximo de cada pico indexado. Posteriormente se utilizaron estos datos para el cálculo del parámetro reticular por medio del método de regresión lineal (parámetro reticular vs $\cos^2\theta/\sin\theta$) basado en la ley de Bragg [3].

3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-35CF para conocer la evolución de la morfología y el tamaño de partícula.

Las muestras fueron montadas en portamuestras de grafito en dos formas. En la primera se logró la adhesión de los polvos utilizando una cinta de grafito y en la segunda humedeciendo la superficie de los portamuestras con acetato de amilo.

3.3.3 MICROANÁLISIS QUÍMICO

La técnica de caracterización usada es un método semicuantitativo sin estándares. Para el microanálisis químico se utilizó el microscopio electrónico de barrido con ayuda de un sistema de microanálisis de rayos X (sistema NORAN VOYAGER II), con el fin de determinar la composición final de los productos de aleación mecánica, así como la posible contaminación de los polvos. Para esto se montó una pequeña cantidad de polvo molido (aproximadamente 1 gramo) en probetas de baquelita conductora. Para su observación en el microscopio, los polvos fueron pulidos de modo de llevar a cabo el microanálisis químico en superficies planas. La caracterización se realizó en 6 partículas para el sistema Co-Cu y de 5 a 6 partículas para el sistema Co-Cr.

3.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión fue usada para corroborar preliminarmente los resultados de difracción de rayos X y para evaluar de una manera más directa el tamaño de los cristales en los polvos finales del aleado mecánico.

Para tal efecto se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM 2000-FXII, operado a 200 kV. Las muestras fueron preparadas tomando una cantidad pequeña de polvo (0.5 gramos) que se colocaron en un frasco (de 3 ml), el cual previamente se llenó con alcohol metílico. Se agitó el frasco y con un gotero se tomó una pequeña cantidad y se depositó una gota sobre una rejilla de cobre cubierta con un película de carbono.

El análisis de los patrones de difracción se realizó utilizando la ecuación $Rd_{hkl} = \lambda L$ (36,37) R (radio) representa el radio de los anillos presentes en los patrones de difracción, L (constante de cámara) y λ son constantes para las condiciones de operación usadas. El valor de L se obtiene de cada patrón de difracción y $\lambda = 0.0251\text{Å}$ para el voltaje de 200 kV (36). Se determinaron los valores d_{hkl} y se cotejaron con los de las tarjetas JCPDS para identificar las fases presentes.

3.3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se uso un calorímetro diferencial de barrido SETARAM, modelo DSC92, con la finalidad de observar los cambios de los polvos finales de aleado mecánico al ser sometidos a un calentamiento gradual. Para la obtención del termograma se colocó la muestra de polvos (menos de 100 mg) en un crisol de aluminio que se colocó en el DSC junto al patrón de referencia (otro crisol del mismo material), bajo una atmósfera de argón. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperatura de 25 a 550°C .

Una vez terminado el ciclo calentamiento-enfriamiento, se procedió a repetir el procedimiento con la misma muestra (polvos recocidos). Para obtener el termograma final se restó del primer termograma el segundo.

Los eventos térmicos de las muestras de polvos aleados mecánicamente indican comúnmente una recristalización o cambio de fase, o bien sólo una liberación de esfuerzos en los polvos [38]. Se realizó un análisis de DRX posterior de las muestras para saber a qué se debieron los eventos térmicos.

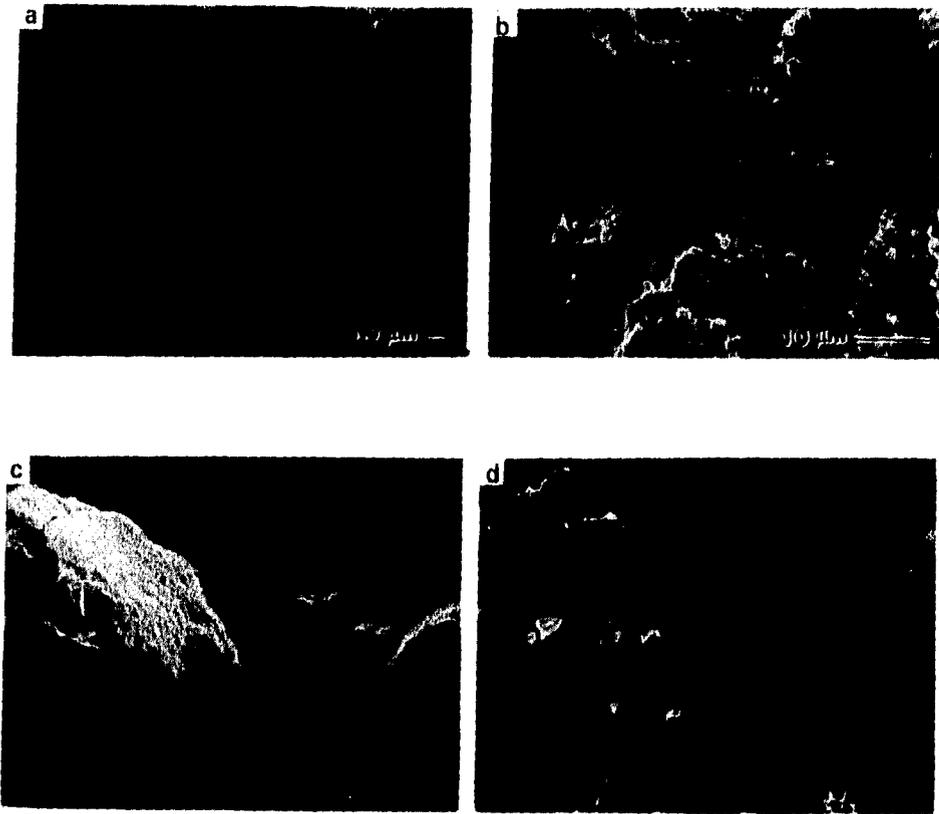


Fig. 25. Tamaño y morfología de los polvos elementales utilizados para el proceso de aleado mecánico, a) Cobalto, b) cobre, c) cromo y d) cromo molido

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS PUROS

4.1.1 Difracción de Rayos X

Los polvos de cobalto, cromo y cobre fueron caracterizados por DRX. Sus patrones de difracción se pueden observar en la fig. 26 y los valores de los parámetros reticulares se encuentran en la tabla 12. El coeficiente de correlación indica que hubo un buen ajuste de los puntos experimentales relación a $\alpha \cos^2\theta/\sin\theta$. Las gráficas en donde se muestra el ajuste de cada cálculo realizado se encuentran recopiladas en el apéndice I. Los valores calculados son razonablemente cercanos a los valores reportados en la literatura. No se realizó el cálculo del parámetro reticular del cobalto hcp debido a que se encuentra en menor proporción respecto al cobalto fcc los picos y por facilidad en el cálculo sólo se calculó el parámetro reticular de las estructuras cúbicas.

Tabla no. 12 Parámetros reticulares calculados de los elementos puros

Elemento	Parámetro reticular (Å)		Coeficiente de correlación
	Teórico	Calculado	
Cobalto fcc	3.5408	3.5447	0.9813
Cobre fcc	3.6107	3.6150	0.9565
Cromo bcc	2.8817	2.8839	0.9922

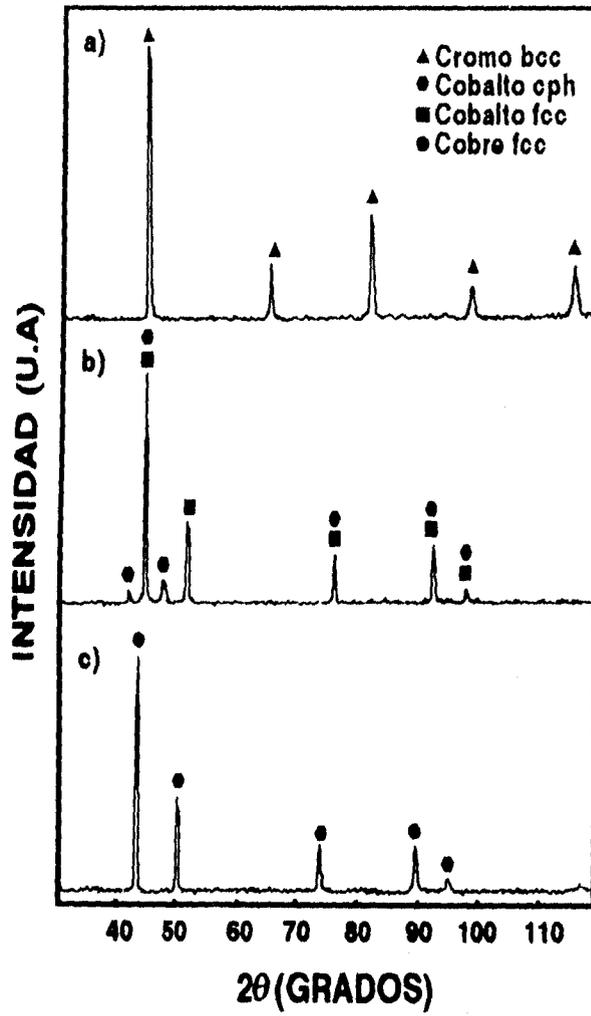


Fig. 26 Patrones de DRX de los elementos puros, a) cromo, b) cobalto y c) cobre

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS Co-20Cu

4.2.1 Difracción de Rayos X

En la fig. 27 se muestran los difractogramas obtenidos de las mezclas molidas. En ellos se observa que los picos de Co y Cu se traslapan, al ocurrir el desplazamiento de los picos de cobalto fcc hacia ángulos menores con respecto a su posición original. Ver tabla 13.

Tabla 13. Variación de los ángulos de los máximos en los picos de difracción (2θ) a diferentes tiempos de molienda.

Plano	Estándar				Co-20Cu	
	Co fcc		Cu fcc		2 θ	
	2 θ	I/I ₀	2 θ	I/I ₀	173 ks	346 ks
(111)	44.2	100	43.2	100	43.3	43.6
(200)	51.2	40	50.7	46	50.7	50.8
(220)	75.9	25	74.1	20	74.8	75.0
(311)	92.2	30	89.9	17	90.9	91.0
(222)	97.7	12	95.1	5		

El cálculo del parámetro reticular del cobalto fcc en las muestras obtenidas por AM muestra un incremento en función del tiempo de molienda, lo cual se explica por la disolución paulatina del cobre en el cobalto. Ver tabla 14. Además, los valores del parámetro reticular son muy semejantes al observado en el mismo sistema para la composición Co-25Cu (%peso) (6). Lo anterior se observa en la fig. 28.

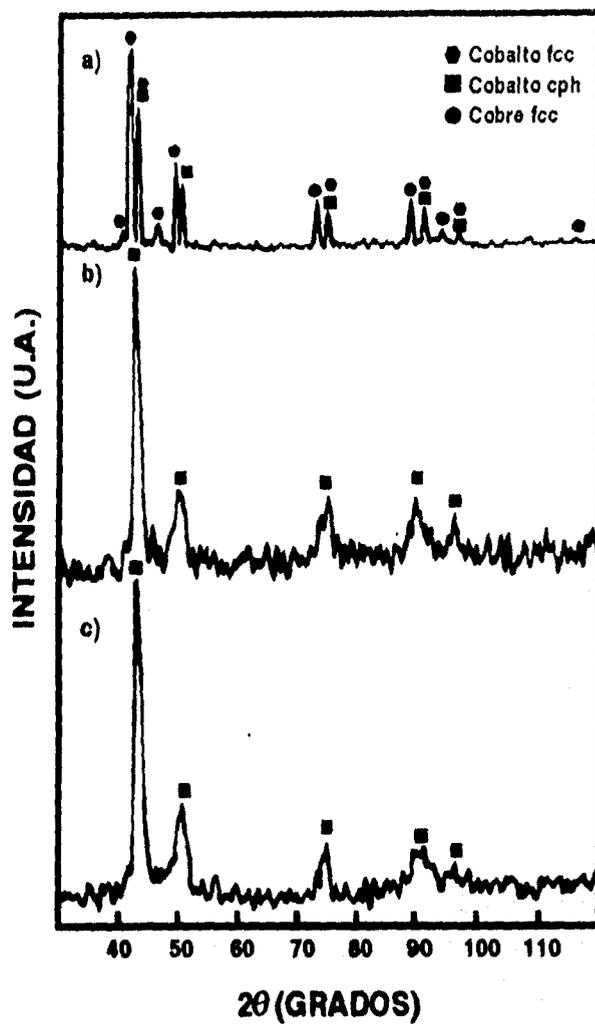


Fig. 27. Patrones de DRX de los polvos de a) Mezcla elemental de Co-20Cu , b) Co-20Cu molido durante 173 ks y c) Co-20Cu molido durante 346 ks

Tabla 14. Parámetro reticular de la fase Co fcc en las mezclas Co-20Cu en función del tiempo de molienda

Tiempos de molienda ks	Parámetro reticular (Å)	Coefficientes de correlación
0	3.5408	0.9813
173	3.568	0.9737
346	3.570	0.9548

Los resultados del cálculo del parámetro reticular concuerdan con los ya determinados en trabajos anteriores [4-9]. Finalmente, se hace notar que en los trabajos previos a éste, las muestras fueron molidas en un molino de bolas, con lo que se verifica que el atricionador es un equipo con el que se obtienen resultados similares en un tiempo de molienda mucho menor.

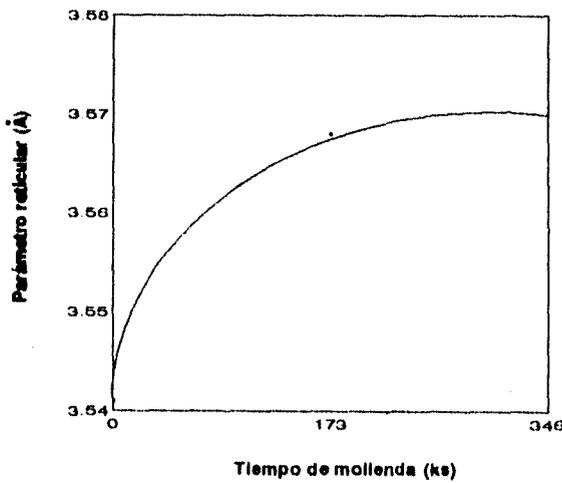


Fig. 28 Parámetros reticulares de la fase Co fcc en las mezclas Co-20Cu en función del tiempo de molienda

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En la fig. 29 se muestran las micrografías de las mezclas molidas durante 173 y 346 ks. En ellas se observa una morfología nodular. El tamaño de partícula observado se encuentra entre 2 y 25 μm para los polvos molidos durante 173 ks y de 1 a 12 μm para los polvos molidos durante 346 ks. La morfología concuerda con la encontrada para Co-25Cu (%peso) (6).

4.2.3 Microanálisis Químico

Los resultados del microanálisis químico de la mezclas de los polvos molidos durante diferentes tiempos de molienda se muestran en las tablas 15 a 17 . Se encontraron indicios de contaminación por Fe en los polvos molidos.

Tabla 15. Resultados del microanálisis químico de la mezcla Co-20Cu molida durante 173 ks.

Partícula	% at Co	% at Cu	% at Fe	Relación Co:Cu	Tamaño μm
1	76.06	22.52	1.42	7.6:2.4	10
2	76.34	23.11	0.55	7.6:2.3	10
3	75.14	22.03	2.83	7.5:2.2	8
4	76.49	22.24	1.27	7.6:2.2	8
5	77.20	21.46	1.34	7.7:2.1	15
6	76.28	23.67	1.41	7.6:2.4	15
7	75.44	23.11	1.46	7.5:2.3	15

* Tamaño aproximado de la partícula analizada

Tabla 16. Resultados del microanálisis químico de la mezcla de Co-20Cu molida durante 346 ks

Partícula	% at Co	% at Cu	% at Fe	Relación Co:Cu	Tamaño μm
1	74.85	23.95	1.20	7.5:2.4	8
2	74.60	24.72	0.68	7.5:2.5	6
3	77.44	21.85	0.71	7.7:2.2	6
4	77.92	21.25	0.84	7.8:2.1	10
5	79.93	19.29	0.78	8.0:1.9	8
6	70.34	29.00	0.66	7.0:2.9	5
7	76.43	22.98	0.59	7.6:2.3	10

* Tamaño aproximado de la partícula analizada

Tabla 17. Valores promedio del microanálisis químico

Tiempo de molienda (ks)	% at Co	% at Cu	% at Fe	Relación promedio Co:Cu
173	76.1	22.4	1.5	7.6:2.2
346	75.9	23.3	0.8	7.6:2.3

El microanálisis químico reveló que la composición de las partículas de las mezclas molidas durante 173 y 346 ks es muy cercana a la composición nominal en cada una de las determinaciones que se hicieron, por lo que no hubo una pérdida relativa mayor de cobalto o cobre; sin embargo, si hubo pérdida global (alrededor del 25% en peso) de la mezcla Co-20Cu durante la molienda. De cualquier forma, las condiciones de molienda fueron suficientemente energéticas para producir una mezcla homogénea en escala microscópica de los elementos cobalto y cobre.

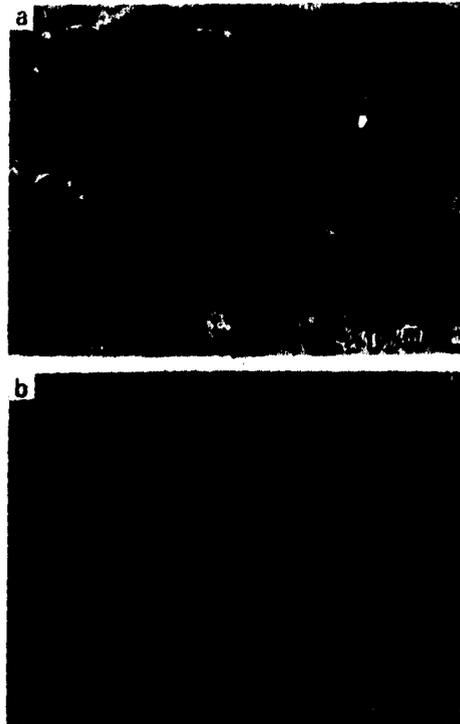


Fig. 29 Micrografías obtenidas del MEB de la mezcla Co-20Cu molida en forma continua en un atricionador por a) 173 ks y b) 346 ks

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS Co-30Cr

4.3.1 Difracción de Rayos X

En la fig. 30 se observan los patrones de DRX de los polvos de cada una de las molindas que se realizaron. Asimismo, en la tabla 18 se encuentran algunas observaciones generales sobre cada molinda y en la tabla 19 se muestran los valores de los parámetros reticulares calculados.

Tabla no. 18 Descripción general de la evolución microestructural de las mezclas de Co-30Cr

Tiempo máximo de molinda (ks)	Descripción general	Fases presentes
853	Polvos de Co-30Cr molidos durante 432 ks (fig. 31a) muestran que el cobalto fcc se esta transformando alotrópicamente a cobalto hcp. También se observa que este tiempo de molinda no fue suficiente para lograr la aleación de estos dos elementos.	Cr y Cobalto hcp
	Polvos de Co-30Cr molidos durante 853 ks (fig. 31b) muestran una deformación mayor de los picos presentes. Es posible que existan dos soluciones sólidas, una del cromo en el cobalto hcp y la otra del cobalto hcp en cromo.	Cr y Co hcp
346	En los polvos de Co-30Cr obtenidos del molino de bolas después de 173 ks de molinda se observa la desaparición del cobalto fcc. Además, se confirma que el cobalto fcc se transformó alotrópicamente en cobalto hcp.	Cr, Co hcp y trazas de Co fcc
	En los polvos molidos 173 ks en el atricionador hubo una mayor combinación del cromo con el cobalto, aunque no se dio completamente la aleación. Se observa la desaparición de los picos del cobalto hcp y reaparecen picos de cobalto fcc.	Cr, Co fcc y trazas de Co hcp
	En los polvos molidos en el atricionador durante 346 ks, se observa la desaparición de algunos picos de cromo, lo cual indica que éste se ha combinado parcialmente con el cobalto.	Cr y Co fcc
525	En los polvos molidos durante 525 ks se observa una mayor combinación del cromo con el cobalto en comparación con las molindas anteriores.	Cr y Co fcc

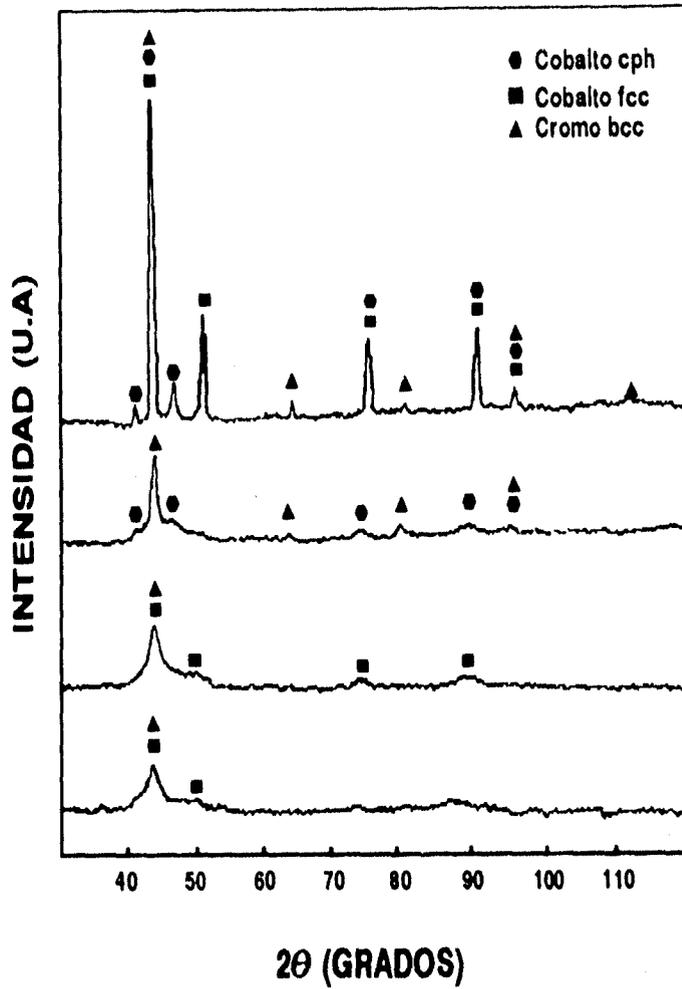


Fig. 30 Patrones de DRX de las mezclas de Co-30Cr molidas durante, a) 0 ks, b) 853 ks en un molino de bolas, y c) 346 ks y d) 525 ks en un atricionador

Una comparación de los patrones de DRX de las mezclas de los polvos Co-30Cr molidas en el molino de bolas con las obtenidas en el atricionador, dan pie a suponer que un tiempo mayor de molienda en el molino de bolas (superior a 853 ks) se podrían conseguir resultados similares, debido a que se observa la misma tendencia; es decir, la formación de un pico muy ancho en la región en donde se encuentran los picos de mayor intensidad de cobalto y cromo (figs. 31b y 23b)

La razón por la cual no se llegaron a los mismos resultados con los equipos empleados, es que el molino de bolas no imparte las condiciones energéticas necesarias para lograr la combinación descada, es decir, que el atricionador es un equipo que imparte mucho mayor energía cinética a las bolas; además, el hecho de que el diámetro de las bolas usadas en el atricionador sea mucho más pequeño permite una área de contacto mucho mayor y como consecuencia hay un número mayor de impactos polvo-bola-polvo y, por tanto, esto hace al atricionador un equipo más eficiente [8].

Por otro lado, el patrón de DRX de la muestra final molida en el molino de bolas es similar a la reportada por Eckert et al. [34] para la composición nominal Co-60Cr (%at.) (fig. 23), mientras que el patrón de DRX que reportan para la composición nominal Co-30Cr (%at.) no es similar a ninguno de los patrones obtenidos en este trabajo. Las razones que pueden explicara este hecho se dan a continuación :

1. Los equipos y tiempo de molienda son distintos. Este punto se refiere a que la naturaleza de las fases formadas por el proceso de aleado mecánico dependen de las reacciones mecanoquímicas que se lleven a cabo, así como de factores externos tales como : relación carga de bolas/ peso de la muestra, atmósfera de molienda, naturaleza y cantidad del agente de control, temperatura de molienda, equipos y tiempos de molienda [17].

2. Eckert et al. [34] no reportan la composición final de los polvos aleados mecánicamente, por lo que no se tiene la seguridad de que los patrones de DRX reportados corresponden a las mezclas de composiciones nominales dadas.

3. Eckert et al. [34] no reportan las características generales de los polvos que emplearon en el proceso de aleado mecánico. La importancia de este punto radica en que, durante la experimentación del presente trabajo, se observó que el tamaño de la partícula juega un papel muy importante durante el proceso de aleado; si el tamaño de partícula es relativamente grande (150 μm) no se logra una buena adhesión de los polvos a las bolas y, por consiguiente, se requerirán condiciones energéticas y tiempos de molienda distintos para lograr la aleación entre los componentes de la mezcla. En cambio, si el tamaño de partículas de los componentes es relativamente pequeño (<50 μm) la adhesión de los polvos a las bolas será buena y se favorecerán los eventos de colisión bola-polvo-bola y, por consiguiente, la aleación de los constituyentes de la mezcla será favorecida.

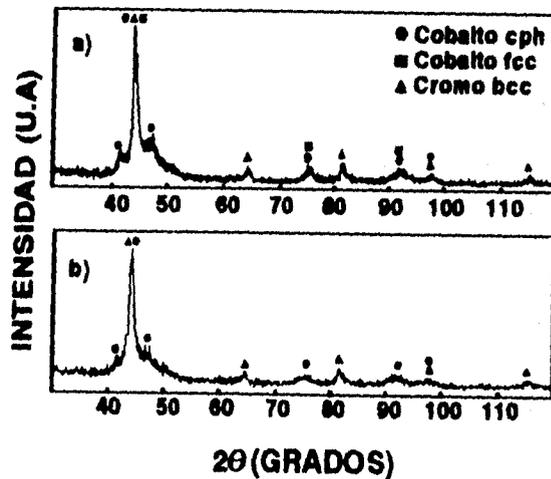


Fig. 31 Patrones de DRX de la mezcla Co-30Cr molida en un molino de bolas durante a) 432 ks y b) 853 ks

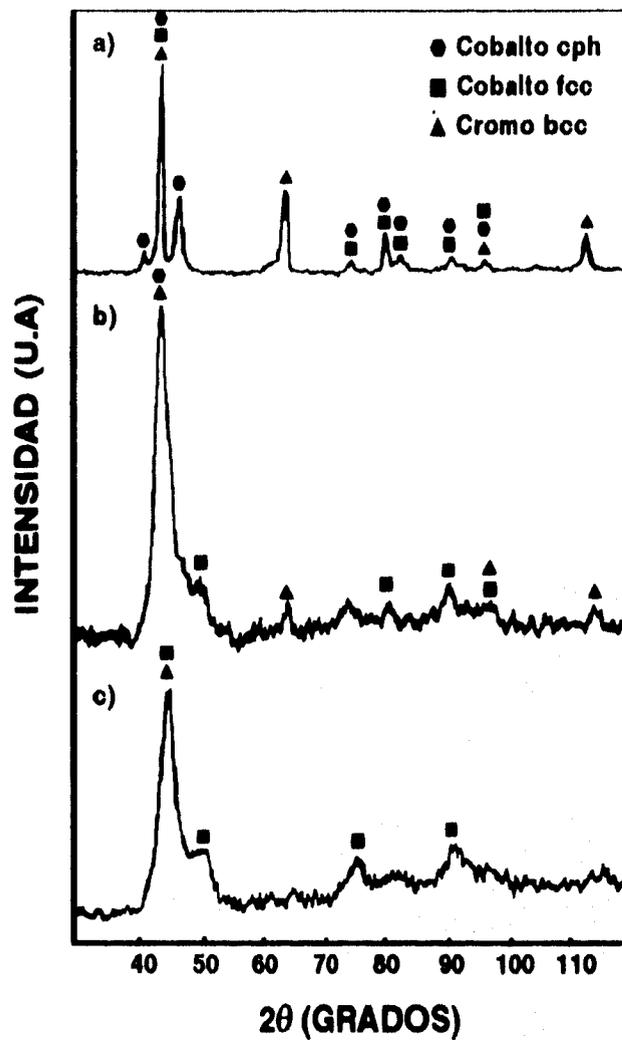


Fig. 32 Patrones de DRX de las mezclas Co-30Cr molidas en forma continua durante a) 173 ks en un molino de bolas, b) 173 ks y c) 346 ks en un atricionador

Tabla no. 19 Valores de los parámetros reticulares calculados para el cromo en las mezclas Co-30Cr

Equipo de molienda	Tiempo de molienda (ks)	Parámetro reticular Å	Coefficiente de correlación
Molino de bolas	432	2.881	0.9604
	+ 853	2.882	0.9942
Molino de bolas Atricionador	173	2.882	0.9922
	+ 173	2.875	0.9766

Las gráficas respectivas para cada cálculo se muestran en la apéndice I. El cromo presenta una tendencia de disminución en el valor de su parámetro reticular en ambas moliendas. Esta disminución no es muy apreciable en la mezcla Co-30Cr molida en el molino de bolas; esto es por que este equipo tiene mucho menor energía y por ello no se obtuvo la aleación deseada. En cambio, para la mezcla molida en el atricionador se observa que hubo un cambio más notorio en el parámetro reticular del cromo debido a que tuvo las condiciones energéticas necesarias para lograr la combinación de los elementos, como se refirió anteriormente.

Por otro lado, la literatura [39] reporta un radio atómico de 1.25 Å para el cobalto y de 1.30 Å para el cromo; esta diferencia de tamaños no es muy grande y tomando en cuenta que el sistema cobalto-cromo exhibe una entalpía de mezclado negativa, se podría pensar que está disminución del parámetro reticular del cromo se debiera a que está formando una solución sólida con el cobalto. De hecho Eckert et al. [14] reportan la formación de soluciones sólidas en un intervalo de 0-40%at. de contenido nominal de cromo en cobalto y otro con un contenido de 0-40%at. de cobalto en cromo.

Para las moliendas de 346 y 525 ks realizadas en el atricionador no se realizó el cálculo de parámetro reticular debido a que sólo muestran un pico de difracción (fig. 30d y 32c).

4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Los resultados de las observaciones del MEB se encuentran recopilados en la tabla 20. En las figs. 33 a 35 se muestran las micrografías de los polvos aleados mecánicamente de cada una de las moliendas que se realizaron. Además, en las figs. 36 y 37 se muestran las distribuciones de tamaño de partículas medidas para la moliendas con tiempos máximos de 346 y 525 ks realizadas en el atricionador.

Tabla no. 20 Morfología y tamaño de partícula de la mezclas Co-30Cr finales

Tiempo máximo de molienda (ks)	Equipo de molienda	Morfología	Tamaño promedio aproximado (μm)	Intervalo de tamaño de partícula
853	Molino de bolas	Granular	2	(0.5-4.5)
-346	Atricionador	Nodular	5	(0.3-14)
525	Atricionador	Nodular	4	(0.9-16)

La determinación de tamaño de partícula se realizó tomando un promedio aritmético entre el largo y el ancho de cada partícula.

La tabla 20 muestra que el tamaño promedio aproximado de partícula de los polvos molidos en el molino de bolas es más pequeño en comparación con los obtenidos en el atricionador. Esto podría ser debido a que el tiempo de molienda fue mayor para los polvos del molino de bolas que para los del atricionador.

En las micrografías de los polvos finales de cada molienda realizada (figs. 33, 34c 35b), se observa una homogeneidad de las partículas, pues ya no se encontró evidencia de tener partículas

IV. Resultados y discusión.

de cobalto y cromo por separado, como si se observa en la muestra de Co-30Cr molida en un molino de bolas durante 173 ks (fig. 33a).

La distribución de tamaño de partícula de la mezcla Co-30Cr molida durante 346 ks (fig. 36) muestra que hay un poco más de dispersión en el tamaño de las partículas en comparación con la distribución de la mezcla de Co-30Cr molida durante 525 ks. Cuantitativamente resulta cierta esta observación, al comparar los valores de la varianza de estas dos distribuciones que se dan en las tablas 21 y 22. Adicionalmente, en estas tablas se muestran los valores de la frecuencia, frecuencia relativa, el tamaño promedio y como se encuentran definidos los intervalos.

Tabla no. 21 Valores de la distribución de tamaño de partícula para la mezcla de Co-30Cr molida durante 346 ks

Intervalo	Frecuencia (no. de partículas)	Frecuencia relativa	Varianza σ^2	Tamaño Promedio (μm)
[0-1)	12	0.036	7.07	5
[1-2)	33	0.099		
[2-3)	78	0.234		
[3-4)	59	0.177		
[4-5)	45	0.135		
[5-6)	43	0.129		
[6-7)	29	0.087		
[7-8)	14	0.042		
[8-9)	4	0.012		
[9-10)	6			
[10-11)	3	0.009		
[11-12)	3	0.009		
[12-13)	2	0.006		
[13-14)	3	0.099		

Tabla no. 22 Valores de la distribución de tamaño de partícula para la mezcla de Co-30Cr molida durante 525 ks

Intervalo	Frecuencia (no. de partículas)	Frecuencia relativa	Varianza σ^2	Tamaño Promedio (μm)
[0-1)	3	0.012	6.5	4
[1-2)	27	0.015		
[2-3)	62	0.242		
[3-4)	64	0.250		
[4-5)	50	0.195		
[5-6)	24	0.094		
[6-7)	15	0.059		
[7-8)	7	0.027		
[8-9)	3	0.012		
[9-10)	1	0.004		
[16-17)	1	0.004		

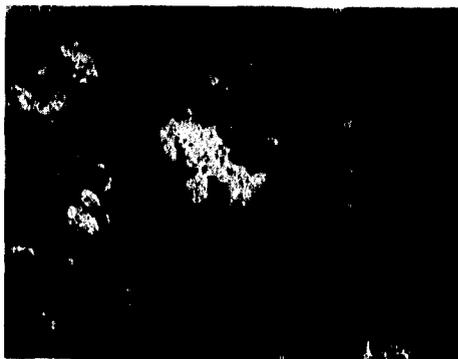


Fig. 33 Micrografía obtenida del MEB de la mezcla Co-30Cr molida en un molino de bolas durante 853 ks

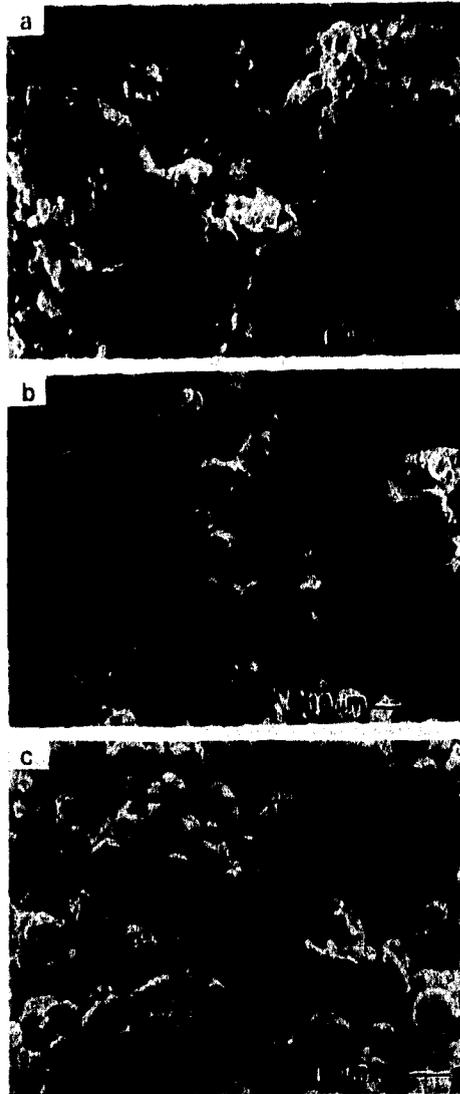


Fig. 34 Micrografías obtenidas del MEB de la mezcla Co-30Cr molida durante, a) 173 ks en un molino de bolas, b) 173 ks y c) 346 ks en un atricionador.

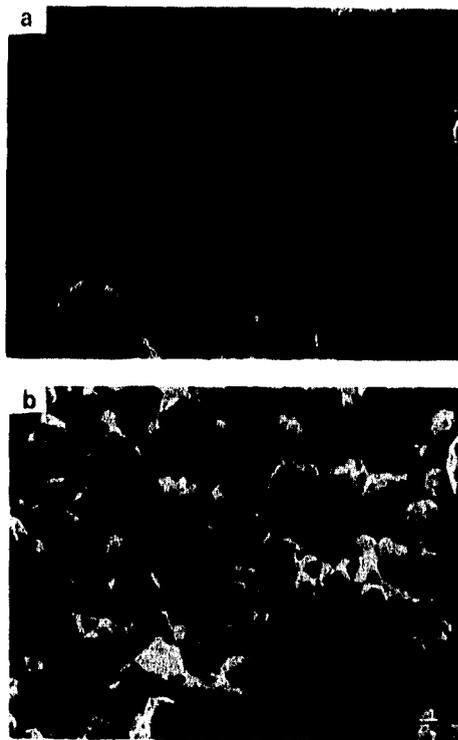


Fig. 35 Micrografías obtenidas del MEB de la mezcla Co-30Cr molida en un atricionador durante, a) 346 ks y 525 ks.

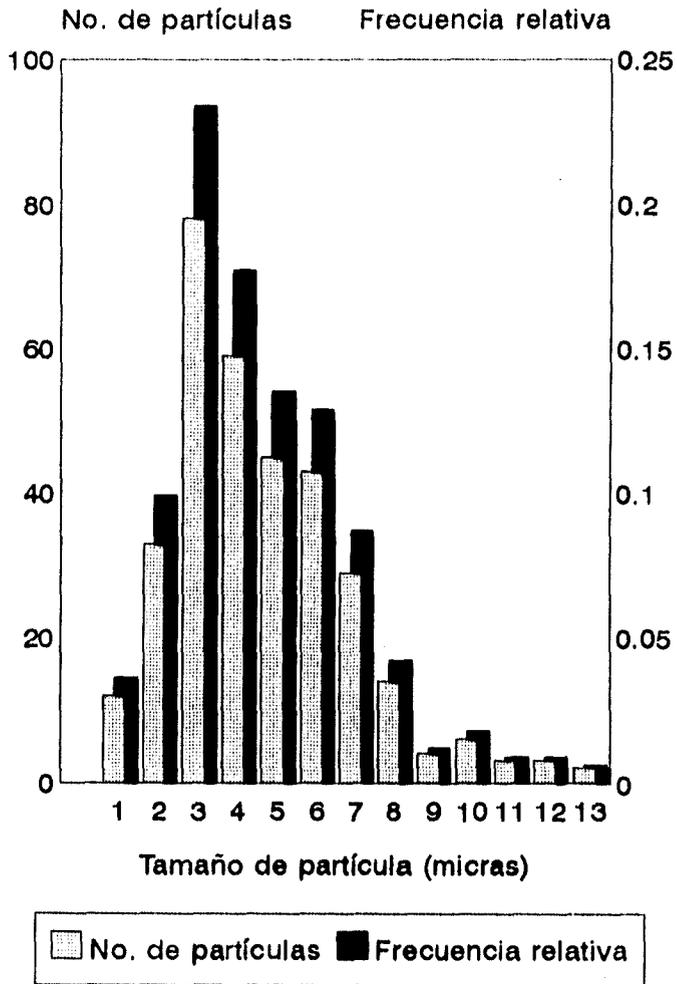


Fig. 36 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla Co-30Cr molida durante 346 ks en un atricionador

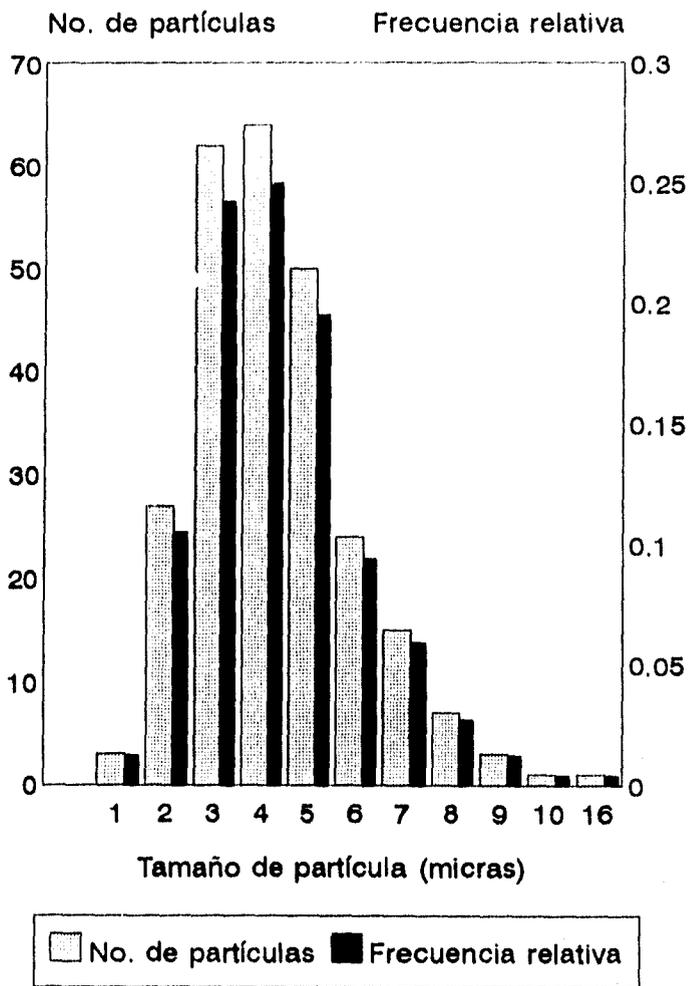


Fig. 37 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla Co-30Cr molido durante 525 ks en un atricionador

4.3.3 Microanálisis Químico

El microanálisis químico reveló que la composición final promedio de los polvos aleados mecánicamente es muy cercana a la composición nominal Co-30Cr en %atómico. Además, también reveló la presencia de contaminación por Fe. En las tablas 23 a 25 se dan los valores obtenidos del microanálisis para cada partícula analizada y en la tabla 26 se dan los valores promedio del microanálisis para cada una de las moliendas realizadas.

Tabla no. 23 Resultados del microanálisis químico para la mezcla Co-30Cr molida durante 853 ks en un molino de bolas.

Partícula	%atCo	%atCr	%atFe	Tamaño* (µm)	Relación Co:Cr
1	70.81	29.19	ND	10	7.1:2.9
2	70.32	27.44	2.24	3	7:2
3	79.19	18.78	2.03	3	7.9:1.9
4	67.52	28.85	3.63	3	6.8:2.9
5	68.98	27.31	3.70	3	6.9:2.7
6	71.03	28.97	ND	10	7.1:2.9

* Tamaño aproximado de la partícula analizada ND = No determinado

Tabla no. 24 Resultados del microanálisis químico para la mezcla Co-30Cr molida durante 346 ks en un atricionador.

Partícula	%atCo	%atCr	Tamaño* (µm)	Relación Co:Cr
1	68.55	31.45	8	6.9:3.1
2	69.61	30.39	8	7:3
3	70.68	29.02	6	7.1:2.9
4	69.52	30.48	6	7:3
5	73.35	26.65	5	7.3:2.7

* Tamaño aproximando de la partícula analizada

Tabla no. 25 Resultados del microanálisis químico para la mezcla Co-30Cr molida durante 525 ks en un atricionador.

Partícula	%atCo	%atCr	Tamaño* (μm)	Relación Co:Cr
1	71.71	28.29	20	7.2:2.8
2	72.68	27.32	25	7.3:2.7
3	72.33	27.67	10	7.2:2.8
4	71.92	28.08	10	7.2:2.8
5	72.30	27.70	15	7.2:2.8

* Tamaño aproximando de la partícula analizada

Tabla no. 26 Valores promedio del microanálisis químico

Tiempo de molienda (ks)	Equipo de molienda	%atCo	%atCr	%atFe	Relación Co:Cr
853	Molino de bolas	71.5	25.6	2.9	7.2:2.6
346	Atricionador	72.43	27.57	Despreciable	7.2:2.8
525	Atricionador	72.19	27.81	Despreciable	7.2:2.8

De la tablas anteriores se observa que en términos generales se logró una homogeneización de las partículas en niveles microscópicos. Este es un resultado satisfactorio para el fin que se persigue, debido a que si se tiene una composición aproximada a la requerida a niveles microscópicos se garantizará que el material consolidado sea homogéneo químicamente.

De lo anterior se desprende que no hubo una pérdida relativa mayor de cobalto o cromo, sin embargo, si hubo pérdida global de las mezclas. Esta pérdida fue de alrededor del 10% en peso para la mezcla Co-30Cr molida en el molino de bolas y alrededor del 30% en peso para las mezclas molidas en el atricionador. Esto es debido a que las bolas del molino son de diámetro mayor y por tanto su superficie de contacto es menor que para las bolas del atricionador que son de diámetro pequeño y por tanto la adición en ellas es mayor lo cual implica mayor pérdida.

En la tabla 23 se señala la presencia de contaminación por Fe, mientras que en las tablas 24 y 25 no se reportan datos acerca de este tipo de contaminación, debido a que se despreció el contenido de Fe.

La contaminación por Fe detectada en la mezcla de Co-30Cr molida en el molino de bolas durante 853 ks se debe, por su parte, al tiempo tan largo que estuvo en funcionamiento dicho equipo, provocando un desgaste de las bolas por el continuo contacto entre ellas mismas y con las paredes del molino.

4.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los termogramas obtenidos de las muestras calentadas hasta una temperatura de 550°C se muestran en la fig. 38. En ella se observa que para la mezcla Co-30Cr molida durante 853 ks hubo dos eventos endotérmicos y uno exotérmico, en cambio para la mezcla Co-30Cr molida durante 525 ks sólo se muestran eventos exotérmicos.

La mezcla Co-30Cr molida durante 853 ks se recoció en el calorímetro a diferentes temperaturas para saber a qué se debieron los eventos térmicos que mostró su termograma. En la fig. 39 se muestran los patrones de DRX de las muestras recocidas. Un procedimiento similar se realizó para las mezclas Co-30Cr molidas en el atricionador y sus patrones de DRX se muestran en las figs. 40 y 41.

Los eventos térmicos tienen los valores aproximados de entalpía indicados en la tabla 28.

Tabla no. 27 Valores de entalpía de los eventos térmicos de las mezclas Co-30Cr

Tiempo máximo de molienda (ks)	No. de evento térmico de la fig. 38	Entalpía	
		mJ	J/g
525	1	4350	190
853	1	-700	-25
	2	-395	-14
	3	1490	53

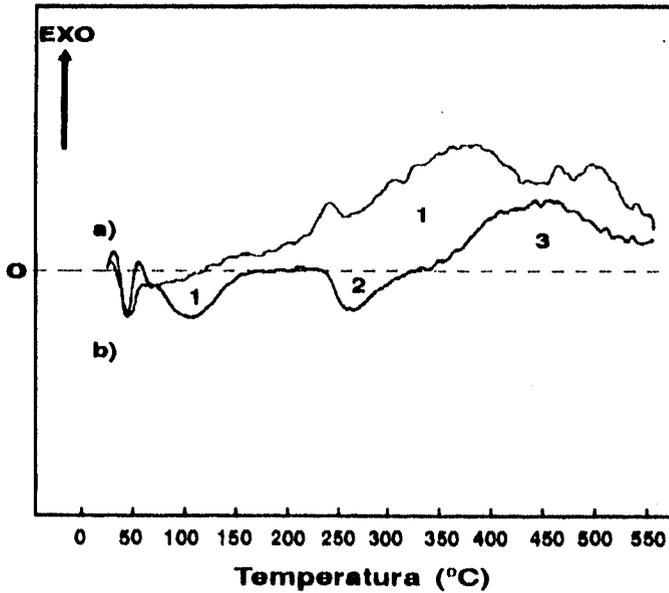


Fig. 38 Termogramas de las mezclas molidas a, a) 525 ks en un atricionador y b) 853 ks en un molino de bolas

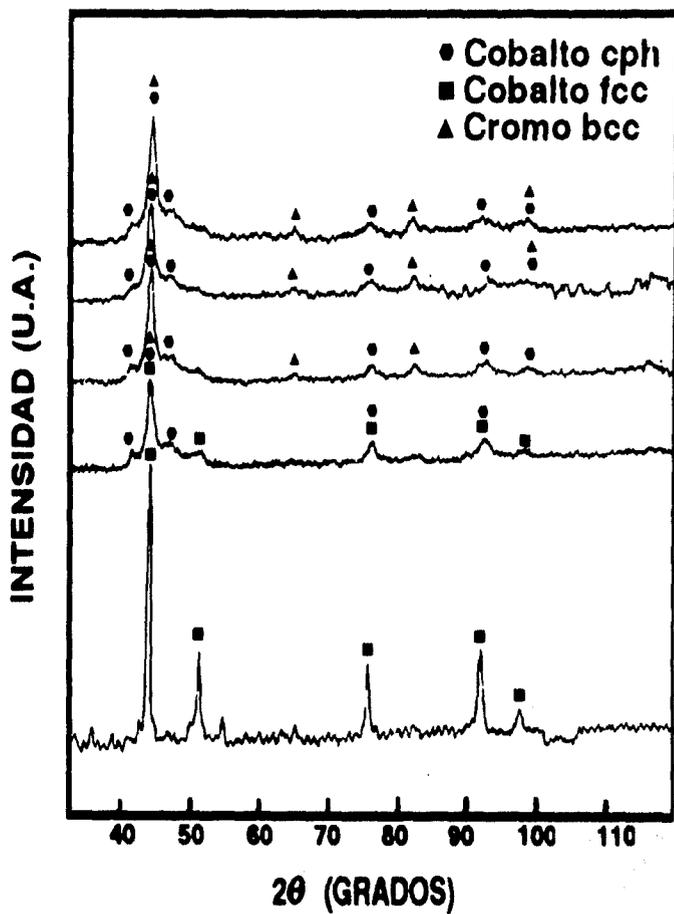


Fig. 39 Patrones de DRX de la mezcla Co-30Cr, a) molida con un tiempo máximo de molienda de 853 ks en un molino de bolas y recocida a, b) 200°C, c) 320°C, d) 550°C y e) 750°C

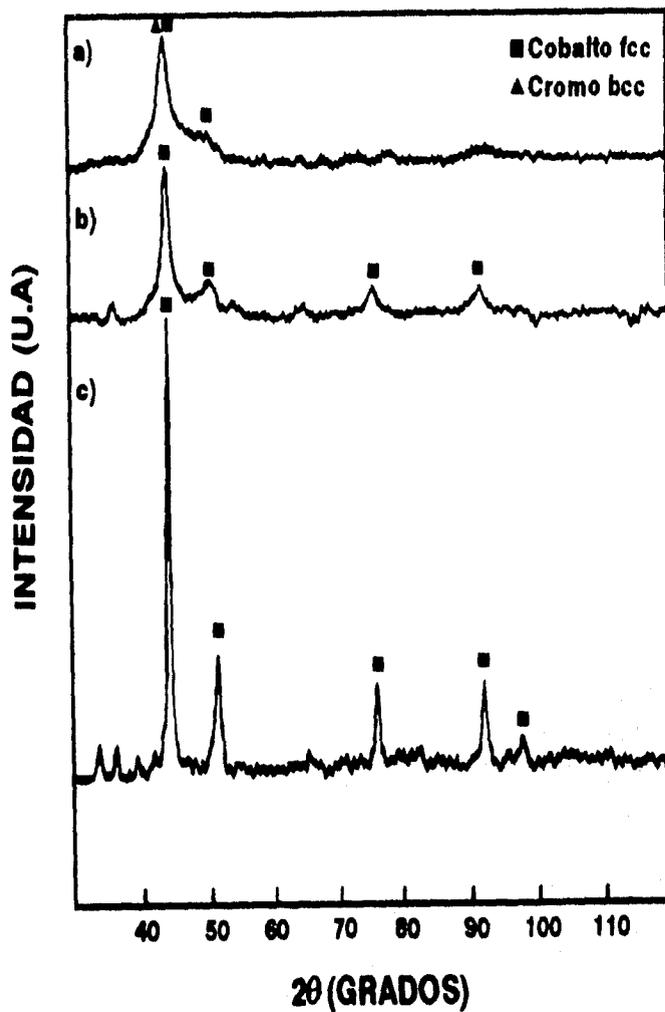


Fig. 40 Patrones de DRX de la mezcla Co-30Cr, a) molida durante un tiempo máximo de molienda de 525 ks y calentada a b) 550°C y c) 750°C

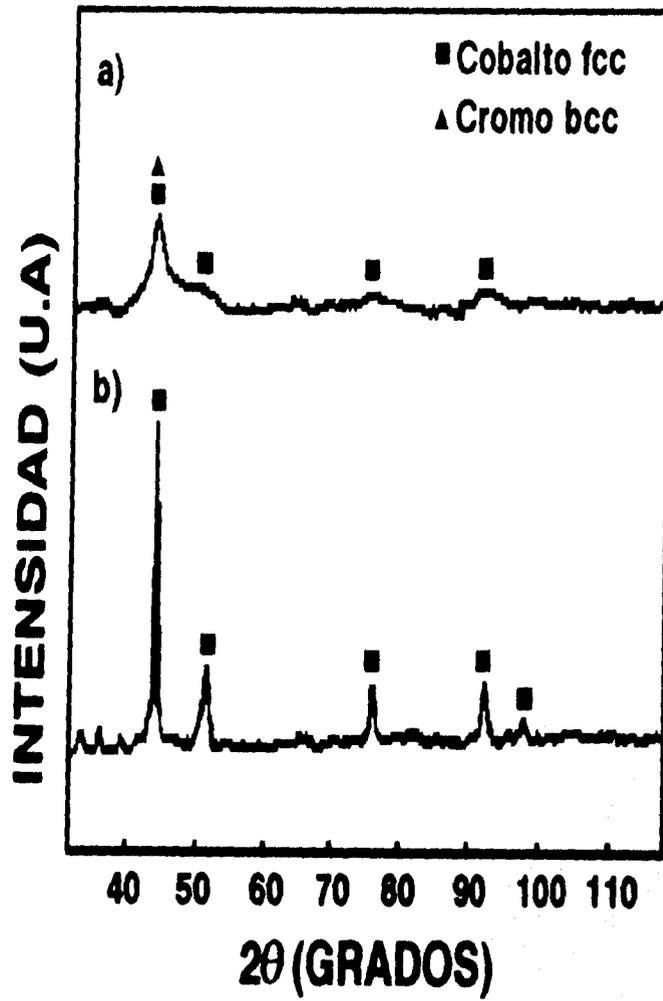


Fig. 41 Patrones de DRX de a, a) mezcla Co-30Cr molida durante 346 ks y b) mezcla Co-30Cr calentada a 750°C

En la fig. 39 se observa que hasta una temperatura de 320°C, los patrones de DRX no han sufrido un cambio significativo, por lo que los eventos endotérmicos que se manifiestan hasta esta temperatura probablemente se deben a la desorción de gases (humedad, O₂ y N₂) y a una relajación de esfuerzos en los polvos. El último evento térmico señalado en el termograma de la fig. 38, posiblemente está relacionado con la recrystalización y crecimiento de grano del Co fcc en la muestra, según se observa en los patrones de DRX correspondientes de esta figura a partir de los 320°C.

En la fig. 40 se observa que a partir de una temperatura de 550°C comienza a aparecer picos de cobalto fcc y a una temperatura de 750°C se observa una recrystalización total de este elemento por lo que probablemente los eventos exotérmicos que se muestran en su termograma (fig. 38) se deben a este hecho; además, de que posiblemente hubo desorción de gases (humedad, O₂ y N₂) y a una relajación de los esfuerzos en los polvos.

En la fig. 41 se observa que después de calentar los polvos de Co-30Cr molidos 346 ks en el atricionador, hay aparentemente una recrystalización y crecimiento de grano del cobalto fcc en la muestra.

En general, las tres mezclas de Co-30Cr finales de cada molienda observan la misma tendencia al ser calentadas a 750°C.

Los parámetros reticulares con respecto al cobalto fcc de las muestras calentadas a 750°C se encuentran recopilados en la tabla 28.

Tabla no. 28 Parámetros reticulares calculados para el cobalto fcc en la mezclas Co-30Cr calentadas a 750°C.

Tiempo de molienda (ks)	Parámetro reticular (Å)	Coefficiente de correlación
0	3.541	0.9813
853	3.546	0.9042
346	3.541	0.9240
525	3.543	0.9106

De la tabla 28 se observa que el parámetro reticular del cobalto fcc aumentó con respecto a su valor original, por lo que probablemente se ha formado una solución sólida en todas las mezclas Co-30Cr que se calentaron a 750°C. Las gráficas correspondientes al cálculo de regresión lineal se encuentran en el apéndice I.

4.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

Por medio de esta técnica se obtuvieron patrones de difracción y micrografías en campo claro y campo oscuro de las mezclas Co-30Cr con tiempos de molienda máximos de 853 ks (fig. 42) y 525 ks (fig. 43).

Del análisis de los patrones de difracción se obtuvo información acerca de las fases presentes y del análisis de las micrografías se obtuvo información acerca del tamaño promedio aproximado del cristal en las mezclas analizadas. Esta información se muestra en la tabla 29.

Tabla no. 29 Resultados finales de la observación por MET

Tiempo máximo de molienda (ks)	Patrones de difracción analizados	Fases presentes	Tamaño de cristal promedio (nm)
853	3	Cr	17
		Cr	
		Cr	
525	1	σ -CoCr	10

De la tabla 29 se observa que para la mezcla Co-30Cr molida por 853 ks los resultados obtenidos de los patrones de difracción no están de acuerdo a lo reportado en el diagrama de equilibrio; en cambio en la mezcla Co-30Cr con tiempo máximo de molienda de 525 ks se encontró la presencia de la fase σ -CoCr. El tamaño de cristalito promedio aproximado es inferior a 20 nm para ambas muestras.

Cabe señalar que lo difuso de los anillos del patrón de difracción de la muestra Co-30Cr molida durante 525 ks (fig. 43b) son evidencia del pequeño tamaño del cristal.

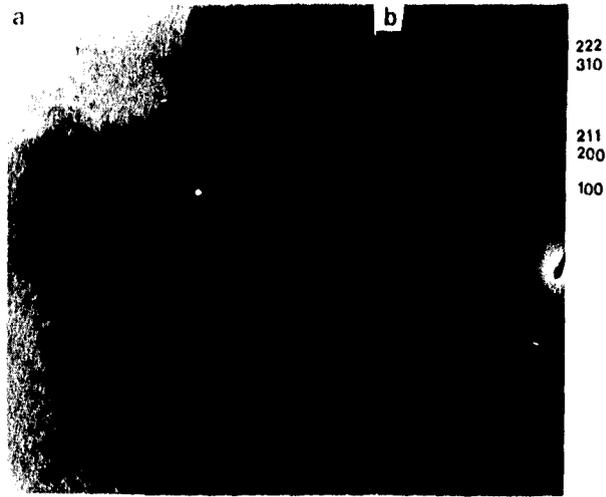


Fig. 42 Resultados obtenidos del MET para la mezcla Co-30Cr con tiempo de molienda de 853 ks; a) micrografia obtenida por la técnica de campo claro y b) patrón de difracción.

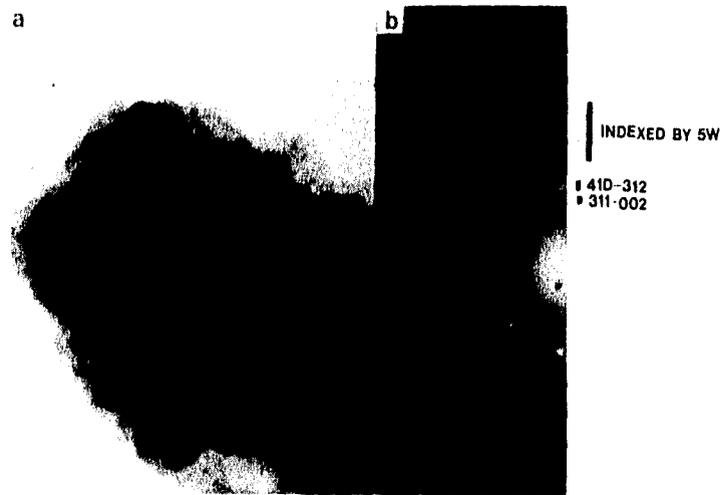


Fig. 43 Resultados obtenidos del MET para la mezcla Co-30Cr con tiempo de molienda de 525 ks; a) micrografia obtenida por la técnica de campo claro y b) patrón de difracción.

4.3.6 Análisis Químico de O, N y C.

Los resultados de la determinación de O, N y C en las mezclas molidas se muestran en la tabla 30.

Tabla no. 30 Resultados del análisis químico de O, N y C

Tiempo de molienda (ks)	Muestra	Contenido de Oxígeno		Contenido de Carbono		Contenido de Nitrógeno	
		%at*	%peso	%at*	%peso	%at*	%peso
0	Cobalto	3.3	0.91	0.35	0.08	0.9	0.28
346	Cromo	ND	ND	6.5	1.57	ND	ND
346	Co-30Cr	ND	ND	4.4	1.03	ND	ND
525	Co-30Cr	14.9	4.90	12	2.03	5.2	1.50
853	Co-30Cr	16.8	5.64	12	2.06	5.4	1.58

ND = No determinado

* Calculado en base a la proporción original de Co-Cr

Los resultados directos de estos análisis químicos son lo que se encuentran en % en peso; el cálculo para convertirlos a %at. es sencillo. Simplemente se calcula la fracción mol de oxígeno, nitrógeno y carbono en la mezcla y se obtiene el porcentaje atómico.

IV. Resultados y discusión.

De la tabla anterior se observa que los contenidos de O, N y C en las muestras finales son elevados. Las mezclas Co-30Cr desde un principio contenían pequeñas cantidades de oxígeno y nitrógeno, estas cantidades se elevaron probablemente al exponer los polvos a la atmósfera. En el caso de la mezcla Co-30Cr molida en el molino de bolas, esta contaminación también resulta de la falta de hermeticidad en el molino de bolas.

A pesar de que el nitrógeno se encuentra en mayor proporción en el aire, la cantidad encontrada fue menor a la del oxígeno, debido a que probablemente este último tiene una disponibilidad a reaccionar mayor que la del nitrógeno.

Por otro lado, la contaminación por carbono es debida a la adición de metanol. La molienda con tiempo máximo de 346 ks tiene un contenido de carbono de aproximadamente la mitad del contenido de carbono que tienen las moliendas con tiempos máximos de 853 y 525 ks; esto es debido a que después de los 20 ml de metanol adicionados inicialmente a la mezcla de los polvos, se adicionó otra cantidad igual a los polvos de estas moliendas durante el proceso de aleado mecánico, mientras que a la de 346 ks no se le adicionó nuevamente.

Conclusiones

Sistema Co-20Cu

Es factible producir aleaciones verdaderas en el sistema Co-Cu mediante el proceso de aleado mecánico, empleando como equipo de trabajo un molino atricionador.

Los resultados obtenidos de los polvos producidos por aleado mecánico muestran que el parámetro reticular de la aleación mecánica de composición nominal Co-20Cu (%at) concuerdan con las determinaciones hecha en mezclas de otras composiciones ya estudiadas, producidas tanto por aleado mecánico como por el proceso de depositación desde la fase de vapor (producción de películas delgadas) y solidificación rápida.

El MEB mostró una morfología nodular para los polvos molidos durante 173 y 346 ks. También se encontró que el tamaño de partícula es función del tiempo de molienda, lo cual corrobora lo reportado en la literatura.

El microanálisis químico reveló una composición homogénea de los polvos molidos durante 173 y 346 ks, la cual es cercana a la composición de la mezcla inicial. También se encontró que los polvos obtenidos tienen un contenido de alrededor del 1.5%at. de Fe, producto del desgaste del medio de molienda.

Sistema Co-30Cr

Es factible obtener una combinación íntima de Co y Cr en el sistema Co-30Cr (%at) por el proceso de aleado mecánico.

Se corroboró en este trabajo que las fases finales que se obtienen por AM dependen de las condiciones y equipo de molienda con que se realiza el proceso. En este caso, se llegaron a diferentes resultados empleando un molino de bolas y un atricionador. La mejor combinación de Co y Cr se obtuvo usando el atricionador como equipo de trabajo, ya que imparte mayores condiciones energéticas para favorecer el aleado de las especies en comparación con el molino de bolas.

El cálculo del parámetro reticular del Cr en los polvos molidos muestra en todos los casos un decremento en su valor. En el caso de los polvos obtenidos en el molino de bolas, este decremento no es tan evidente como para los polvos obtenidos del atricionador. Esto indica de alguna manera la disolución de Co y Cr.

Una observación importante en lo que se refiere a las características de los elementos a alearse es el tamaño de partícula. En este caso particular se encontró que cuando se tiene tamaños de partícula gruesos ($\approx 150\mu\text{m}$) no se lleva a cabo el proceso de AM en el molino atricionador. Por lo tanto se requiere tener tamaños de partícula de alrededor de $50\mu\text{m}$ para lograr una adherencia de los polvos a las bolas y favorecer los eventos de unión en frío entre partículas.

La morfología de los polvos molidos en el atricionador fue nodular, en cambio para los polvos del molino de bolas fue granular, además, de ser más finos éstos últimos.

Un resultado importante es el del microanálisis, el cual reveló una composición similar a la nominal en los polvos finales de las moliendas realizadas. Esto augura una composición homogénea en el material consolidado, debido a que la composición deseada se tiene desde niveles microscópicos. Sin embargo, también reveló contenidos de Fe en los polvos molidos en el molino de bolas, producto del desgaste del medio de molienda.

Los patrones de difracción de algunas partículas obtenidos por MET mostraron para los polvos procesados en el molino de bolas la presencia de la fase Cr; en cambio en los polvos obtenidos del atricionador se encontró la presencia de la fase α -CoCr.

Los termogramas obtenidos por CDB mostraron eventos térmicos, los cuales probablemente se relacionan con la desorción de gases (O, N, y humedad), relajación de esfuerzos en los polvos y la recristalización y el crecimiento de grano. El análisis de los patrones de DRX de los polvos molidos y sometidos a tratamiento térmico aparentemente mostraron una recristalización de la fase Co fcc.

Se detectaron niveles altos de O, N y C por análisis químico. Estos niveles de contaminación podrían ser importantes, teniendo en cuenta que el sistema Co-30Cr es empleado como biomaterial.

La obtención del sistema Co-30Cr es factible obtenerla por AM; sin embargo, una evidente desventaja es la contaminación generalmente por Fe proveniente del equipo de molienda, C proveniente de agente de control, y O, N y humedad provenientes del ambiente. Cabe señalar que este tipo de contaminación también puede venir en algunos casos de los mismos elementos alearse.

En experiencias de trabajos de consolidación de polvos obtenidos por AM, se encuentra que los niveles de contaminación por O y N usualmente decrecen al sinterizarse los polvos, debido a que estos elementos se encuentran mayormente adsorbidos en la superficie de los polvos.

Algunas recomendaciones para minimizar este tipo de contaminación son las siguientes .

1. Buscar otro tipo de material como medio de molienda con mayor resistencia al desgaste
2. Después de parar la molienda, dejar los polvos en reposo con el flujo de argón durante 1 a 2 horas para disminuir la tendencia a reaccionar inmediatamente de ser procesados Previendo de alguna forma la tencia a reaccionar con el O y N del ambiente.
3. Eliminación del agente de control de proceso (metanol) para minimizar la contaminación por C.

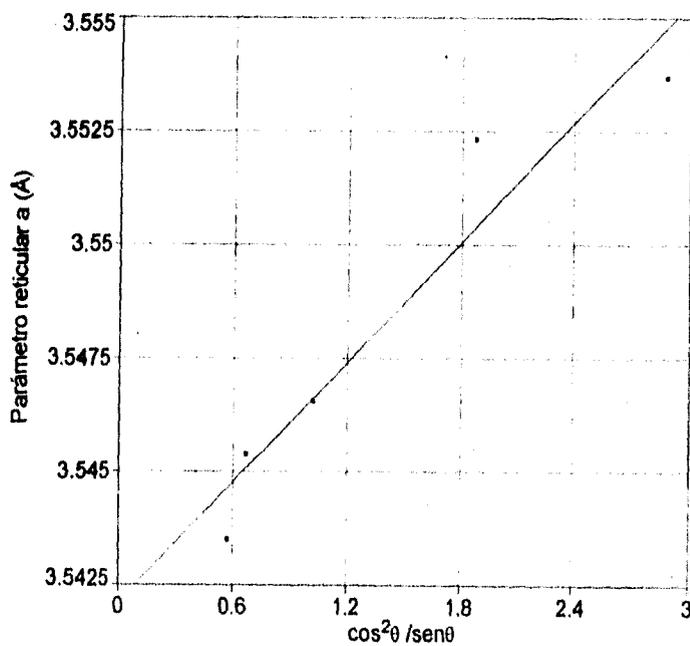
La realización de los dos últimos puntos se puede llevar a cabo inmediatamente y verificar los posibles beneficios. La primera recomendación podría intentarse en un futuro cercano.

Apéndice I

En este apéndice se encuentran la gráficas correspondientes al ajuste de mínimos cuadrados que se realizó para el cálculo del parámetro reticular de los elementos puros cobalto, cromo, y cobre, para las mezclas de Co-20Cu y Co-30Cr aleadas mecánicamente y para las mezclas Co-30Cr calentadas a 750°C.

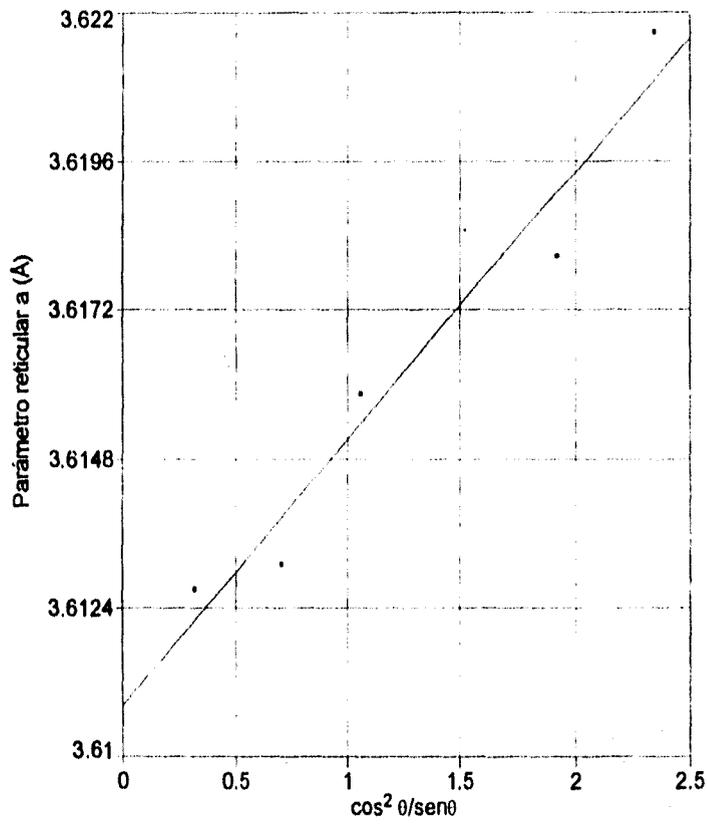
Parámetro reticular del Co

Muestra : Elemento puro



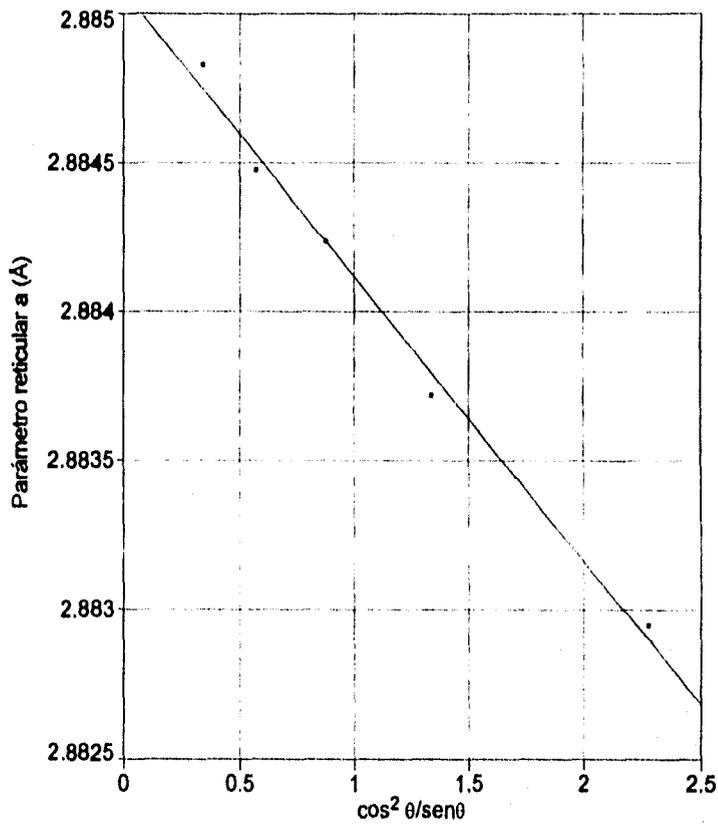
Parámetro reticular del Cu

Muestra : Elemento puro



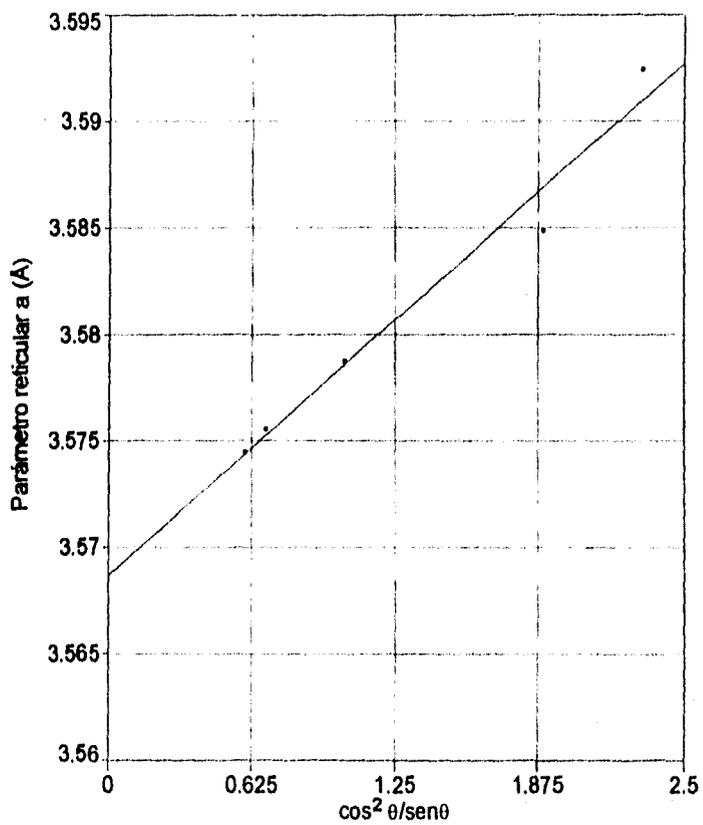
Parámetro reticular del Cr

Muestra : Elemento puro



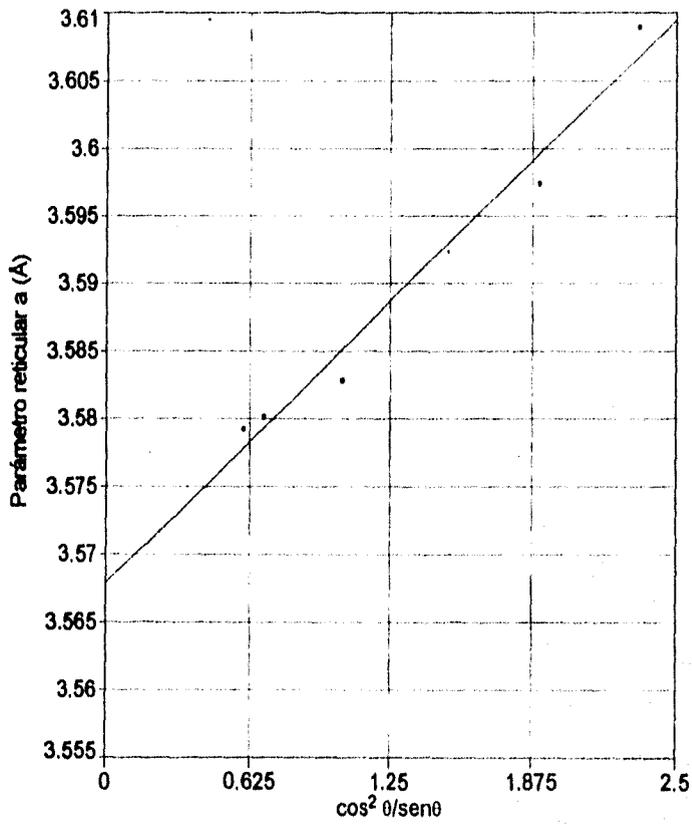
Parámetro reticular del Co

Muestra : Co-20Cu molida durante 346 ks en un atricionador



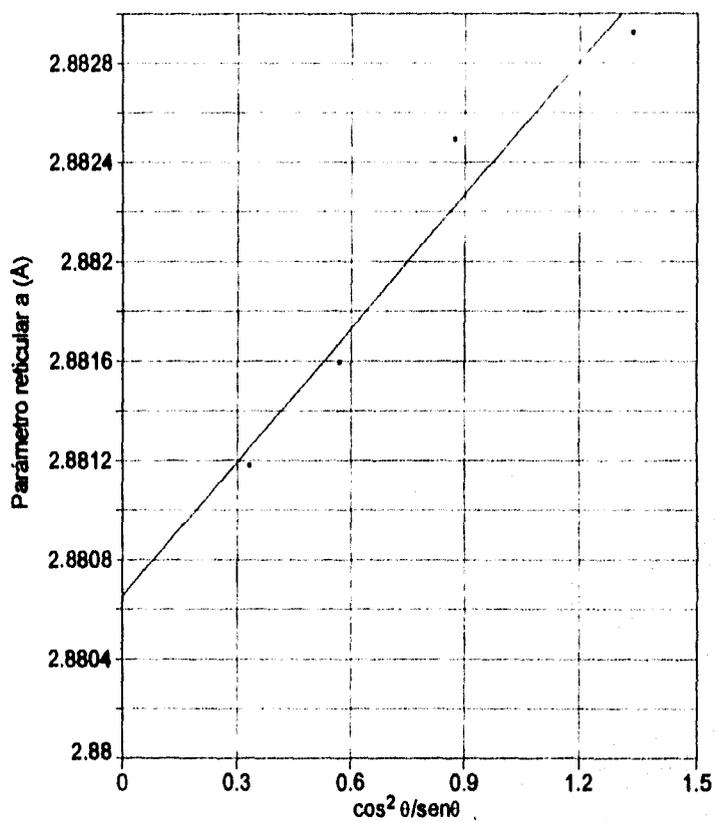
Parámetro reticular del Co

Muestra : Co-20Cu molida durante 173 ks en un molino de bolas



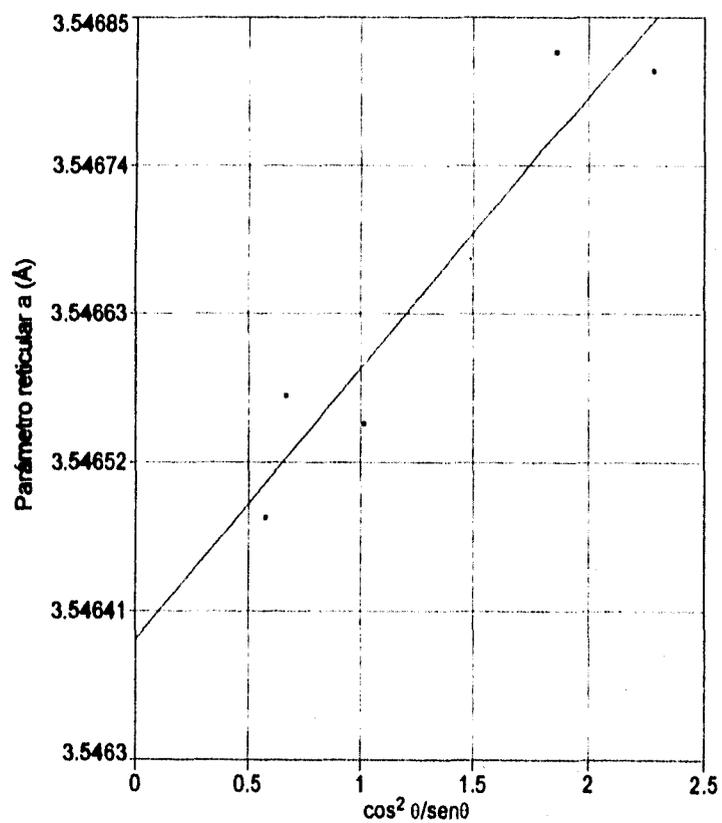
Parámetro reticular del Cr

Muestra : Co-30Cr molida durante 853 ks en un molino de bolas



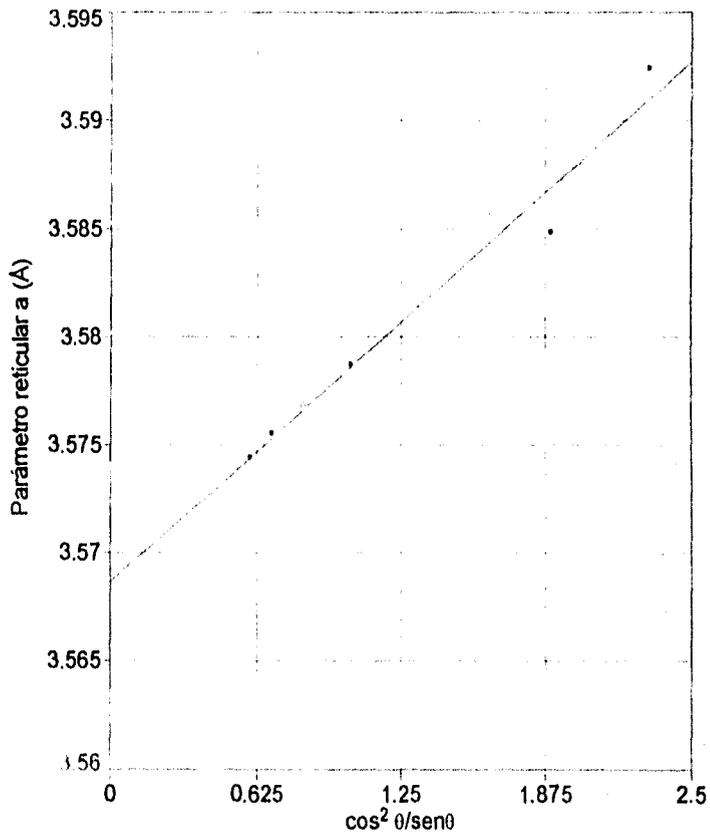
Parámetro reticular del Co

Muestra : Co-30Cr molida durante 853 ks en un molino de bolas y calentada a 750°C



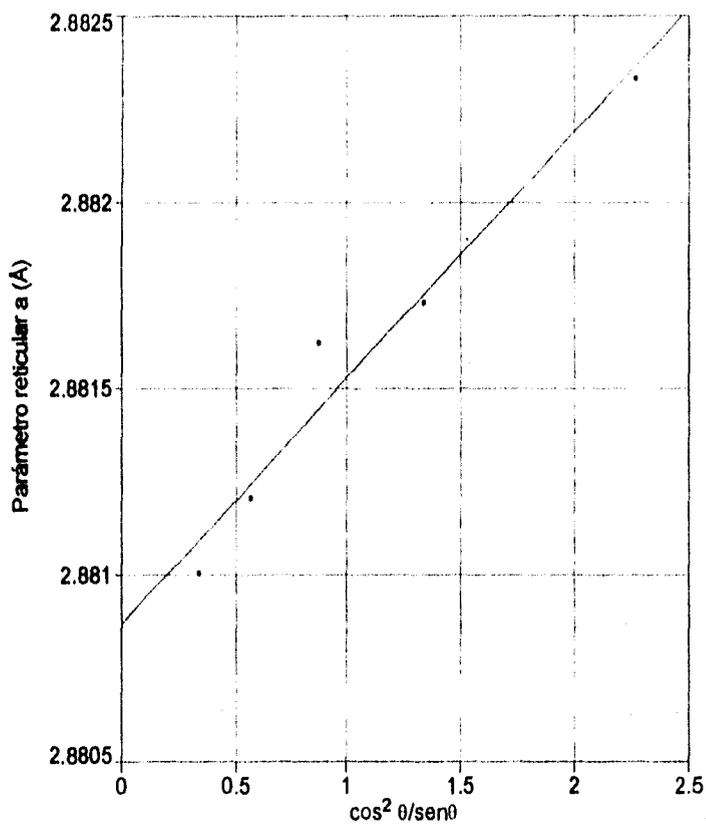
Parámetro reticular del Co

Muestra : Co-20Cu molida durante 346 ks en un atricionador



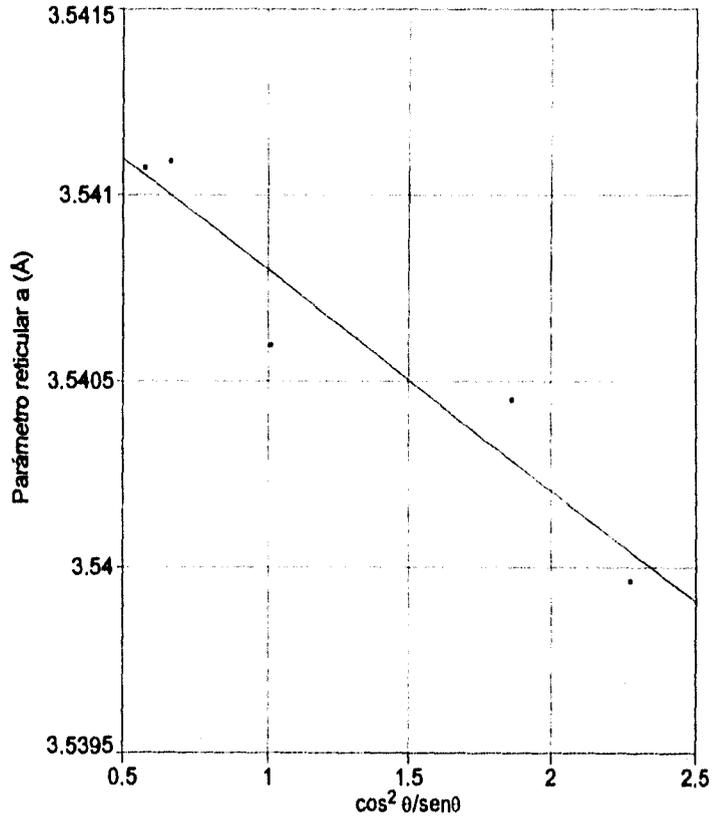
Parámetro reticular del Cr

Muestra : Co-30Cr molida durante 173 ks en un molino de bolas



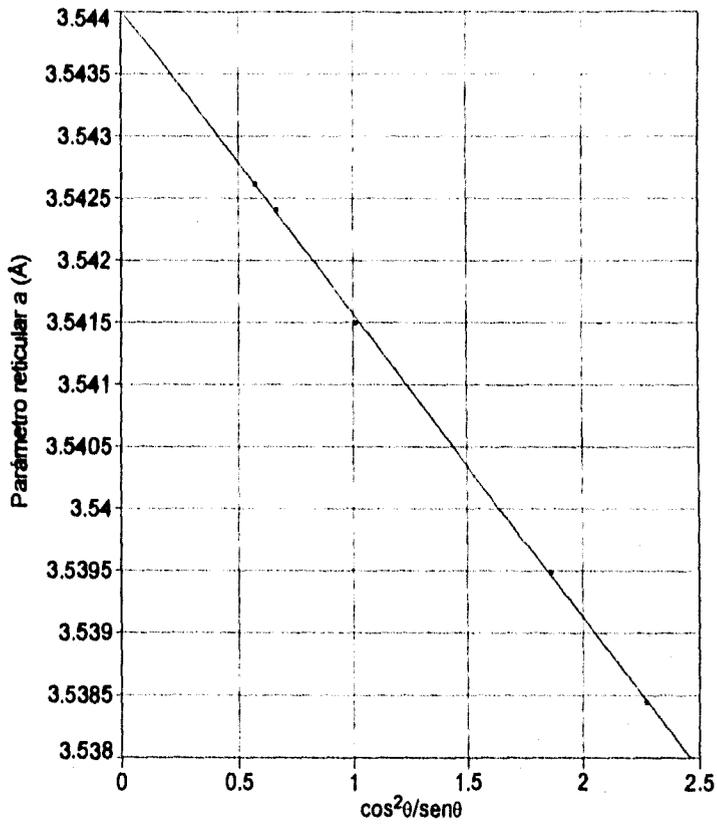
Parámetro reticular del Co

Muestra : Co-30Cr molida durante 346 ks en un atricionador y calentada a 750°C



Parámetro reticular del Co

Mezcla Co-30Cr molida durante 525 ks y calentada a 750°C



Referencias

1. C. Suryanayana y F.H. Froes
Production of nanostructured titanium-base alloys by mechanical alloying
Nanostructured Materials, Vol. 1, pp 191-196, 1992.
2. Donald R. Askelan
La ciencia e ingeniería de los materiales.
Grupo Editorial Iberoamericana, pp 1-5, 1985.
3. C.C. Koch
Materials synthesis by mechanical alloying.
Annu. Rev. Mater. Sci., Vol. 19, pp 121-143, 1989.
4. V.M. López H., J.G. Cabañas M. y J. C. Rendón A.
Aleación mecánica en sistemas binarios.
Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología
En impresión.
5. M. Baricco, N. Cowlam, L. Schifflini, P.P. Macri, R. Frattini y S. Enzo
Copper-Cobalt fcc metastable phase prepared by mechanical alloying
Philosophical Magazine B, Vol. 68, No. 6, pp 957-966, 1993.
6. J.G. Cabañas M., H. Dorantes, V.M. López H., H.A. Calderón y J.M. Hallen L.
Formation of Co-Cu supersaturated solid solutions by mechanical alloying
Materials Science Forum, Vol. 179-181, pp 243-248, 1995
7. J.G. Cabañas M. y V.M. López H.
Copper and cobalt alloys made by mechanical alloying
Materials Transactions JIM, Vol. 36, No. 2, february, 1995
8. J.C. Rendón A.
Fabricación y caracterización de aleaciones mecánicas en sistemas binarios
Tesis de maestría. ESIQIE-IPN, 1994.
9. Héctor Dorantes
Fabricación y caracterización de aleaciones de Co-Cu utilizando el proceso de aleación
mecánica.
Tesis de licenciatura, ESIQIE-IPN, 1993.

10. R. Contreras Contreras
Análisis de aleaciones no ferrosas de Co-Cr
Tesis de licenciatura. Facultad de Química-UNAM, 1981.
11. G.O. Kruger
Cirugía bucomaxilofacial
Ed. Panamericana, 2a. impresión de la 5a. edición, pp 431-445, 1990.
12. Tsuyoshi Itsukaichi
Characterization of Al-Ni-Ti alloys and Re-Fe-N compounds produced by mechanical alloying.
Tesis de doctorado, Toyohashi University of Technology, 1993.
13. J.S. Benjamin y P.S. Gliman
Mechanical Alloying
Annu. Rev. Mater. Sci., Vol. 13, pp 279-300, 1983.
14. J.G. Cabañas M., V.M. López H., H.A. Calderón y J.C. Rendón A.
Mechanical Alloying of Co-Cu powder mixtures
Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 28, pp 645-650, 1993.
15. R.T. Leonard y C.C. Koch.
Nanoscale composites of Si-Sn and Ge-Sn synthesized by Mechanical Attritor
Nanostructured Materials, Vol. 1, pp 471-478, 1992.
16. J.S. Benjamin
Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying.
Metallurgical Transactions, Vol. 1, pp 2943-2951, 1970.
17. E. Arzt y L. Schultz. Editores.
New materials by mechanical alloying techniques.
Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., pp 3-18, 1989.
18. J.S. Benjamin.
Mechanical alloying : history and future potential.
Novel Powder Processing. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials
Vol. 7, pp 155-168, 1992.
19. T. Kosmac y T.H. Courtney
Milling and chemical alloying of inorganic nonmetallics
J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, Jun 1992.

20. R.F. Singer, W.C. Oliver y W.D. Nix.
Identification of dispersion phase created in aluminum during MA.
Metallurgical Transactions, Vol. 11A, pp 1895-1901, 1980.
21. J.B. Kosco y D.A. Koss
Ductile fracture of mechanical alloyed iron-yttria alloys
Metallurgical Transactions, Vol. 24A, pp 681-687, 1993.
22. C.C. Koch
Synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition :
A review
Nanostructured Materials, Vol. 2, pp 109-129, 1993.
23. P.G. McCormick, H. Huang, M.P. Dallimore, J. Ding y J. Pan
The dynamics of mechanical alloying
Proceeding of the 2nd International Conference on structural
Applications of Mechanical Alloying, pp. 45-50
Vancouver, British Columbia, Canada, september 1993.
24. A.P. Radlinski, A. Calka, B.W. Ninham y W.A. Kaczmarek
Application of surface active substances in mechanical alloying
Materials Science and Engineering, Vol. 134A, pp 1346-1349, 1991.
25. Y. Ogino, S. Murayama y T. Yamasaki
Influence of milling atmosphere on amorphization of chromium and Cr-Cu powders by
ball milling.
Journal of Less Common Metals, Vol. 168, pp 221-235, 1991.
26. D. Maurice y T.H. Courtney
Modeling of mechanical alloying : Part I : Deformation, coalescence and
fragmentation mechanisms.
Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 25 A, pp 147-148, 1994.
27. B.J.M. Aikin y T.H. Courtney
The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying
Metallurgical Transactions A, Vol. 24A, pp 647-657, 1993.
28. B.J.M. Aikin, T.H. Courtney y D.R. Maurice
Reaction rates during mechanical alloying
Materials Science and Engineering, Vol 147 A, pp 229-237, 1991.

29. J.J. Fischer, J.J. deBarbadillo y M.J. Shaw
Structural applications of mechanical alloying
Editores F.H. Froes and J.J. de Barbadillo, pp 79-86, ASM International, 1993.
30. Pearson, W.B.
Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys
Vol. 1, pp 500,501, 570 y 571
Vol.2, pp 779 y 854
Ed. Pergamon Press, Oxford, London, 1958 (Vol. 1) y 1967 (Vol 2)
31. A.R. Miedema, P.f. Châtel y F.R. Boer
Cohesion in alloys-Fundamentals of a semi-empirical model
Physica, Vol. 100B, pp 1-28, 1980.
32. Landott-Börnstein
Diffusion in solid metals and alloys
Group III : Crystal and solid state physics
Editor : H. Mehrer. Springer-Verlag, Vol. 26, pp 294-295, 1988.
33. G. Aguilar Sahagún
El hombre y los materiales
Serie : La ciencia desde México
Fondo de cultura económica, No. 69, pp 89-104, 1988.
34. J. Eckert, L. Shultz y K. Urban
Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys.
Journal of the Less-Common Metals, Vol. 166, pp 293-302, 1992.
35. B.D. Cullity
Elements of X-ray diffraction
Addison-Wesley, 2a. ed., pp 397-406, 19
36. P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley y M.J. Whelan
Electron microscopy of thin crystals
Robert E. Krieger Publishing Company, pp 108-113, 1977.
37. J.W. Edington
The operation and calibration of the electron microscope
Philips, pp 8-10

38. M.E. Brow
Introduction to thermal analysis
London Chapman and Hall, New York, pp 1-6, 1988
39. Tabla periódica de elementos