



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN Mg_2Ni NANOCRISTALINO
POR ALEADO MECÁNICO Y SU CARACTERIZACIÓN
MEDIANTE DRX Y MEB

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MANOLO RODRIGO GARCÍA NÚÑEZ

ASESOR: DR. JOSÉ LUIS ITURBE GARCÍA

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2007.



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.

A mis padres:

TOMAS Y ROSA MARIA

Porque gracias a sus enseñanzas,
amor y apoyo han sabido guiar mi camino;
ya que cada día que termina,
comprendo más el significado de sus palabras.

A mis hermanos:

LIZBETH, JULIO CÉSAR Y AYLIN

Por su gran apoyo, confianza y
cariño
en todos los momentos difíciles
de mi vida.

A mi hijo y compañera:

ETHAN Y LUISANNA

Por que el milagro de su existencia
es el motor que
ilumina y alegra mi vida.

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme acogido en su seno, enseñado el significado de la vida e impulsado a continuar con la lucha constante de aprender.

A todo el profesorado que influyó ya fuera directa o indirectamente en mi formación profesional.

A mis Tíos los Doctores José Luis Iturbe García y Beatriz Eugenia López Muñoz por ser antes que nada grandes personas y amigos.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por el apoyo otorgado en la realización de este proyecto. A la Química Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido por su valiosa colaboración en los análisis EDS. Al Ing. Manuel Espinosa del Laboratorio de Difracción de Rayos X por sus valiosos consejos en los análisis de DRX. Al Técnico Cristino Rodríguez del Departamento de Química por su colaboración en los análisis de TGA y por esa simpatía que lo caracteriza.

Al Doctor Roberto Vargas García de la ESQUIE – IPN por su colaboración en los análisis de DRX.

A todos y cada uno de mis familiares quienes me apoyaron en lograr lo que soy.

A mis amigos de ayer, hoy y siempre: Carlos A., Efraín, Javier, Claudia, Fernando y Nadia, Raúl, Leonel, Luis A. y Mary, Rigoberto, Mateo, Arturo Z., Orlando, Miriam, Tomás, Pablo, Yuritzí, Jorge, Dalila, Balmore, Nick, Arturo T., Gris, Julio C., Carlos P., Sonia, y en especial a mis compadres José Luis y Anayeli.

A mi ex compañero quien siempre será recordado y q.e.p.d. Agustín.

A todos mil gracias.

*¿Quién eres tú para no ser grande en esta vida?
sin embargo,
recuerda que en el lugar donde te encuentres,
sé noble
porque un día el suelo que pisas te cubrirá.*

CONTENIDO:

RESUMEN	vii
1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- ALEACIONES	3
1.1.1.- CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES	4
1.1.1.1.- Monofásicas	4
1.1.1.2.- Bifásicas	6
1.1.1.3.- Polifásicas	6
1.1.2.- PREPARACIÓN DE ALEACIONES	7
1.1.2.1.- Método del crisol	7
1.1.2.2.- Fusión por arco eléctrico	7
1.1.2.3.- Fusión por inducción	8
1.1.2.4.- Aleado Mecánico	8
1.1.2.4.1.- Obtención de grano nanométrico	9
1.1.2.4.2.- Mecanismo de refinamiento de grano	10
1.1.2.4.3.- Ventajas y desventajas del proceso	11
1.1.2.4.4.- Optimización del proceso	12
1.1.2.4.5.- Hidruros Metálicos	13
1.1.2.4.6.- Intermetálico Mg ₂ Ni	15
1.2.- CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN	17
1.2.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	17
1.2.1.1.- Índices de Miller	18
1.2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	20
2. PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1 MATERIAS PRIMAS Y SU PREPARACIÓN PARA LA MOLIENDA	22
2.2 SÍNTESIS DEL INTERMETÁLICO Mg₂NI MEDIANTE AM	23
2.3 CARACTERIZACIÓN POR DRX Y MEB	26

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS SERIES DE MUESTRAS	28
3.1.1 PRIMERA SERIE	28
3.1.2 SEGUNDA SERIE	33
3.1.3 TERCERA SERIE	40
3.2 HIDROGENACIÓN Y TGA	54
4. CONCLUSIONES	55
5. RECOMENDACIONES	56
REFERENCIAS	57
APÉNDICE	60
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	60

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la preparación de la aleación Mg_2Ni mediante la técnica de aleado mecánico (AM), se realizaron experimentos individuales para obtener las condiciones óptimas en su procesamiento; para conocer su evolución paso a paso se caracterizó por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). También a una muestra se le aplicó un análisis termogravimétrico para conocer la cantidad de hidrógeno que era capaz de almacenar.

Se partió de mezclas de polvos elementales de Mg y Ni, siguiendo una relación estequiométrica 2:1. Los resultados mostraron que de 8 a 10 horas de molienda se obtuvo la aleación con tamaño de grano nanométrico, siendo un tiempo relativamente corto ya que diferentes autores reportan su obtención hasta en 100 horas. Mediante DRX y MEB se determinó su estructura, composición química y morfología; observándose una gran cantidad de defectos generados en la estructura cristalina de la aleación, mismos que dieron lugar a una favorable cinética de absorción-desorción de hidrógeno, ya que a una muestra se le aplicó un análisis termogravimétrico para conocer la cantidad de hidrógeno que era capaz de almacenar, y presentó 2.1 % en peso de hidrógeno, lo cual es significativamente considerable comparado con valores obtenidos en experimentos anteriores.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el avance en la ciencia de los materiales ha contribuido en gran medida en el desarrollo de bienes tan comunes que van desde un simple alfiler hasta sofisticado equipo aeroespacial; este avance se ha manifestado principalmente en la búsqueda tanto de materiales con propiedades inusuales como de nuevos métodos de procesamiento.

Con respecto a los materiales metálicos, las exigencias de la técnica moderna son cada día mayor y no se limitan a una sola propiedad, sino que lo más simple es exigir un conjunto completo de propiedades distintas y además, muchas veces éstas se han de lograr de manera determinada para no perjudicar la estabilidad del material. La mayor variedad y amplitud de propiedades se logra por medio de las aleaciones, que son metales a los que se añaden intencionadamente cantidades mayores o menores de otros elementos, con el propósito de modificar en determinado sentido, sus propiedades que cuando se encontraban en estado puro [1].

Por otra parte el tamaño de grano nanométrico (menor a 100 nm) es muy importante en la creación de nuevos materiales metálicos, ya que el material nanoestructurado presenta propiedades inusuales (mecánicas: resistencia, elongación, etc.; y físicas: autodifusividad, calor específico, etc.) comparado con el material de grano grueso (convencional). Para fabricar este tipo de materiales con características especiales y producirlos en una forma

relativamente sencilla, se usa el proceso de aleado mecánico (AM); el cual requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición, además de que es más seguro y menos contaminante, aunque su producción por el momento esté limitada a nivel planta piloto [2].

Dando un giro completamente y no por ello menos importante, hoy en día países altamente desarrollados están apostando por el uso del hidrógeno como una alternativa viable para reducir el nivel de CO₂ en la atmósfera; por lo cual ésta es una de las razones más importantes por las cuales se investiga en materiales denominados almacenadores, capaces de incorporar el hidrógeno en su estructura en forma reversible y factible desde el punto de vista tecnológico y comercial.

El objetivo del presente trabajo es la obtención de la aleación Mg₂Ni con tamaño de grano nanométrico, con las mejores condiciones en su procesamiento vía aleado mecánico; así como su caracterización mediante el empleo de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido; para su uso como almacenamiento de hidrógeno.

Para cumplir con el objetivo propuesto para la realización de esta tesis, se estructuró de la siguiente forma.

En el capítulo uno se presenta los fundamentos básicos de las aleaciones, su clasificación y preparación en forma convencional y mediante un método de vanguardia como lo es el AM; además se muestran las etapas del refinamiento de grano, así como las ventajas y desventajas de este último proceso. Finalmente se presenta una breve introducción sobre los hidruros metálicos; también se presentan los fundamentos de las técnicas de caracterización como la DRX y la MEB.

En el capítulo dos se muestra la secuencia experimental seguida desde la preparación de las materias primas, hasta su caracterización mediante el análisis estructural por DRX y MEB de muestras molidas a diferentes tiempos.

En el capítulo tres se presenta el análisis de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización para cada una de las series de muestras; también se muestra el resultado de la hidrogenación a una muestra y de su análisis termogravimétrico correspondiente.

Al final se presentan las conclusiones a las que se llegaron, así también las recomendaciones para futuros trabajos. Del mismo modo se muestra una lista de tablas y figuras en el apéndice.

1.1. – ALEACIONES.

Una particularidad del estado metálico es que los metales sólo pueden disolverse sin reacción química en otros metales; sin embargo, al aparecer la disolución de los metales como una simple mezcla, es una excepción el que el metal añadido a otro para formar la aleación mantenga sus propiedades, pues lo más frecuente es que el metal que se alee aporte a la masa metálica propiedades distintas de las que posee en estado libre.

Debido a sus diferentes propiedades, hoy en día las aleaciones son empleadas en: resistencias eléctricas, motores de reacción, álabes, turbocompresores de motores de aviación, aviones experimentales, reactores nucleares, submarinos, en plantas de vapor, equipo petroquímico y otras

aplicaciones a alta temperatura [3]. Sin embargo, actualmente el éxito en el desarrollo de nuevas aleaciones depende fuertemente del mejoramiento de sus características estructurales, las cuales deben ser diferentes a las obtenidas por los métodos convencionales.

1.1.1. - CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES.

Como regla general, las aleaciones se obtienen en estado líquido por fusión de sus elementos, pero algunas aleaciones se forman también en estado sólido por medio de la difusión de sus elementos. Los elementos necesarios para formar una aleación se llaman constituyentes o componentes.

Existen varias maneras de clasificar a las aleaciones; por ejemplo, según el número de componentes, las aleaciones se dividen en binarias, ternarias, etc. Sin embargo diversos autores coinciden en una forma muy particular de acuerdo a su estructura:

1.1.1.1. - MONOFÁSICAS.

Estas aleaciones tienen una estructura homogénea, es decir uniforme y pueden ser: disoluciones sólidas sustitucionales; ó disoluciones sólidas intersticiales; ó aleaciones intermedias.

Las disoluciones sólidas sustitucionales son las que tienen algunos átomos sustituidos por otros de distinta naturaleza. La modificación de las

propiedades de un metal, e inclusive la desaparición de alguna de ellas, solo se consiguen si los átomos del soluto penetran en la estructura reticular del disolvente, quedando completamente empaquetados; es decir, si se verifica la disolución.

La característica esencial de las disoluciones sólidas intersticiales es que uno de los átomos sea pequeño en relación con el otro. Los únicos átomos intersticiales que se pueden disolver en los metales son el hidrógeno, carbono, nitrógeno y boro, y la formación de este tipo de disoluciones va acompañada siempre de una dilatación de la red.

En un sistema binario lo más común es que los componentes se disuelvan mutuamente en cantidades apreciables y entonces se forma una disolución sólida llamada primaria, por tener la característica de mantener el retículo metálico del disolvente sin distorsión desproporcionada; estas disoluciones primarias incluyen la serie continua de disoluciones y las de solubilidad restringida (eutécticas y peritéticas); por ejemplo: el sistema de aleaciones de Pb - Sb, el sistema de aleaciones de Cu - Ni, el sistema de aleaciones de Fe - C [4], el sistema de aleaciones de Au - Ag [5], etc.

Ahora bien, si dos metales son parcialmente solubles, las aleaciones de los extremos serán primarias y las aleaciones intermedias estarán integradas por dos primarias o por mezclas eutécticas o peritéticas, además presentarán composiciones químicas intermedias y estructuras cristalinas diferentes. A las aleaciones intermedias se les denominan fases intermedias, también conocidas como compuestos intermetálicos o disoluciones sólidas según sea el caso.

Los compuestos intermetálicos generalmente se forman por metales químicamente distintos y en su manera de combinarse obedecen a las

reglas de valencia química; como suelen tener fuerte enlace (iónico o covalente), sus propiedades son esencialmente no metálicas; por lo general muestran una deficiente ductilidad, fragilidad, elevada dureza, pobre conductividad eléctrica y pueden tener una estructura cristalina compleja; por ejemplo: Mg_2Pb , Cu_2Se , Mg_2Sn , etc.

1.1.1.2. – BIFÁSICAS.

Las aleaciones bifásicas están formadas por la combinación de dos fases, ya sea un metal puro y una disolución sólida, o un metal puro y una aleación intermedia, o una disolución sólida y una aleación intermedia; por ejemplo: $Fe - Fe_3C$; $\alpha - (\alpha+Bi) Pb$; etc.

1.1.1.3. – POLIFÁSICAS.

Como su nombre lo indica son aleaciones constituidas por más de dos fases, también llamadas mezcla de estructuras y puede ser cualquier combinación de fases sólidas; por ejemplo: sistemas $Al - Mg - Zn$, $Cu - Mg - Si$, $Cu - Ni - Sn$, etc.

1.1.2. – PREPARACIÓN DE ALEACIONES.

Los métodos de preparación de las aleaciones difieren entre sí, por las características de los componentes que las constituyen, y por ende del uso al que estén destinadas [6]. Entre los métodos tradicionales para la síntesis de aleaciones se encuentran:

1.1.2.1. – MÉTODO DEL CRISOL.

Este método es el procedimiento de fusión más simple, es empleado para la elaboración de pequeñas fundiciones de metales con bajo punto de fusión como el aluminio y el plomo. Estos crisoles se fabrican de grafito aglomerado con arcilla y son calentados con gas o carbón.

1.1.2.2. – FUSIÓN POR ARCO ELÉCTRICO.

Este tipo de horno se utiliza principalmente para fabricar grandes cantidades de acero y otras aleaciones de elevado punto de fusión, y también en el ámbito de investigación; aunque aquí su uso, obviamente es para la obtención de pequeñas cantidades. En los hornos de arco se utilizan electrodos de grafito o carbón; el calor es generado por la corriente eléctrica al pasar a través del aire que separa los electrodos del baño; los electrodos se van consumiendo durante el proceso y deben avanzar a medida que el horno va trabajando.

1.1.2.3. – FUSIÓN POR INDUCCIÓN.

El calor producido en un horno de inducción radica en el hecho de que si una corriente alterna pasa por una bobina con un núcleo metálico en el centro, dicho núcleo se calienta por las corrientes parásitas inducidas en él. En este tipo de horno el metal fundido se halla en forma de un anillo, y la corriente inducida fluye a su alrededor, calentándolo de esta manera más rápidamente. Al igual que el de arco, el horno de inducción se utiliza para fabricar aleaciones de elevado punto de fusión; por ejemplo, latón en gran escala.

El principal problema en el funcionamiento de estos hornos es la dificultad en la obtención de muestras de composiciones reproducibles, ya que por lo general los metales fundidos se oxidan o queman bastante.

1.1.2.4. – ALEADO MECÁNICO.

El aleado mecánico (AM) es la formación de aleaciones mediante el uso de una fuerza externa; es decir, la combinación a escala atómica de dos o más metales sólidos, se realiza por la acción de una fuerza compresiva, lo que involucra la repetida deformación, soldadura en frío y fractura continua de las partículas al estar sujetas a una molienda constante hasta llevarlas a tamaños tan pequeños como se requieran, dependiendo del tipo de molino y de los elementos de molienda.

El proceso de aleado mecánico fue inventado en los laboratorios de The International Nickel Co, a finales de los años 60 después de casi una década

de trabajo. Este proceso surgió debido a la necesidad de obtener una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas; es decir, la aleación base níquel debería tener partículas de segunda fase (ThO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3) finamente dispersas. Los métodos de fabricación existentes en ese tiempo no permitían obtener dicho tipo de microestructura; sin embargo, con el AM fue posible obtenerla. Este hecho atrajo la atención de los investigadores de todo el mundo y de esta manera se impulsó el desarrollo de los nuevos materiales fabricados por este método.

1.1.2.4.1. – OBTENCIÓN DE GRANO NANOMÉTRICO.

Una área por demás interesante es el estudio de aquellos materiales metálicos que presentan características estructurales novedosas, así como propiedades inusuales con respecto a los fabricados por métodos convencionales; por lo que desde hace unos diez años se empezó a experimentar con la producción de materiales con cristales cada vez más finos, hasta que se llegó al régimen de los nanómetros; es decir, una mil millonésima parte de un metro (1×10^{-9}), dando origen a los materiales nanocristalinos.

Al empezar a producir y caracterizar sus propiedades, se descubrieron cosas muy interesantes; por ejemplo, es típico en los metales que mientras más finos son sus cristales, el material es más resistente mecánicamente, e inclusive puede ser más dúctil; éste tipo de propiedades inusuales comprueba que el tamaño de cristal influye inversamente en las propiedades del material. Lo anterior se debe a la gran proporción de átomos localizados en los límites de los granos nanométricos, en comparación con la proporción de los átomos localizados en el interior de los granos; así también el volumen que ocupan los átomos localizados en los límites de grano, se cree que tiene un valor no despreciable, comparado con aquel que ocupan los átomos en el interior de los granos.

1.1.2.4.2. – MECANISMO DE REFINAMIENTO DE GRANO.

En la práctica, el AM se consigue mezclando polvos finos de diferentes metales; la mezcla es introducida en un dispositivo empleado para

molienda, donde las partículas en polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniéndose una combinación a escala atómica.

A continuación se describen los principales pasos del mecanismo del proceso de aleado mecánico [7]:

- 1) En todo proceso de aleado mecánico, existen dos tipos de eventos durante la formación de la aleación, éstos son de unión y de fragmentación.
- 2) Durante el proceso de aleado mecánico, los polvos pueden quedar atrapados ya sea entre un par de bolas chocando ó entre una bola y la pared del contenedor.
- 3) Para los polvos que son atrapados entre el choque de las bolas, éstos experimentan una intensa deformación plástica, originando partículas en forma de capas (hojuelas).
- 4) Si una hojuela se encuentra libre de partículas, es decir, libre de más polvo, se dice que tiene un área superficial limpia (cara).
- 5) Cuando dos hojuelas atómicamente se superponen cara a cara se produce entonces el evento de unión (soldadura en frío).
- 6) Sin embargo, debido a la alta velocidad de deformación plástica y a la acumulación de deformaciones (hojuelas), acompañadas de las colisiones por las bolas; provocan la fragmentación de las partículas.
- 7) El resultado de repetidos eventos de unión y eventos de fragmentación, produce el refinamiento microestructural del material.

- 8) La competencia entre los eventos de unión y los eventos de fragmentación continúan durante todo el proceso de aleado mecánico, por lo que para lograr una exitosa aleación es conveniente un balance entre estos eventos.

1.1.2.4.3. – VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO.

La naturaleza nanocristalina de los productos del aleado mecánico no es la única ventaja que puede ofrecer este proceso en la preparación de materiales metálicos con características estructurales novedosas; otra ventaja notable es la gran cantidad de defectos reticulares que se generan en la estructura cristalina de los materiales; por ejemplo, para el caso de materiales almacenadores de hidrógeno, promueven una sencilla activación del material, rápida difusión del hidrógeno dentro de ellos y la posibilidad siempre presente de producir materiales metaestables, con lo que se eliminan limitantes sobre la composición química o la estructura del material deseado [8].

El aleado mecánico presenta algunas desventajas como son: la contaminación de los productos por el desgaste de los medios de molienda y de las paredes del contenedor durante el proceso de molienda; el producto generalmente es un polvo y puede absorber fácilmente gases durante y después de la molienda; e inclusive los polvos pueden ser pirofóricos, es decir que se inflaman espontáneamente en presencia de aire; también existe en cierto grado pérdida de material que queda adherido a las paredes del contenedor o a los medios de molienda; tiempos largos de molienda que se requieran para algunos sistemas; entre otros.

1.1.2.4.4. – OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.

Se ha sugerido que el tamaño de grano nanométrico en los materiales procesados por molienda se logra a través de eventos repetitivos de deformación, soldadura en frío y fractura; sin embargo aún no se tiene un conocimiento completo de la interacción de tales eventos, debido principalmente a la naturaleza compleja del proceso mismo.

Un estudio muy completo sobre este tema se encontró en un trabajo realizado en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE-DIM) [2]; en el cual establecen que el refinamiento del tamaño de grano depende tanto del sistema metálico como del equipo de molienda y las condiciones de procesamiento empleadas.

Además establecen que los sistemas que tengan al menos un elemento dúctil como constituyente en una aleación y, que además no presenten el fenómeno de adherencia de los polvos a los medios de molienda, presentan el mecanismo de refinamiento de grano observado para el sistema Cu – 15% at – Al; es decir que, el refinamiento de grano ocurre durante la deformación de las partículas fragmentadas submicrométricas bajo condiciones dinámicas.

Por otro lado existen dos técnicas que han sido propuestas para reducir los eventos de unión y promover los eventos de fragmentación [9]:

La primera técnica consiste en modificar la superficie de las partículas que se están deformando, mediante la adición de un agente de control que impida que

las capas limpias (hojuelas) tengan el contacto necesario para unirse y de esta manera prevalezcan los eventos de fragmentación.

La segunda técnica consiste en modificar el modo de deformación de las hojuelas mediante el enfriamiento de la cámara de molienda (contenedor), ya que de esta manera las hojuelas se fracturan antes de formar grandes acumulaciones.

1.1.2.4.5. – HIDRUROS METÁLICOS.

A partir de la crisis petrolera de los años 70's y los esfuerzos ambientalistas de las últimas tres décadas, se intensificó la búsqueda y el desarrollo de nuevas formas de producir y almacenar energía de manera económicamente competitiva y disminuyendo el impacto ambiental; de esta manera, el hidrógeno surgió como una alternativa viable ya que fue considerado uno de los combustibles más prometedores del futuro por no ser contaminante, completamente reciclable, y poseer energía más alta en relación con otros combustibles; desde entonces se han realizado muchos esfuerzos destinados a su utilización como vector de energía y en especial a su almacenamiento en condiciones aceptables de seguridad.

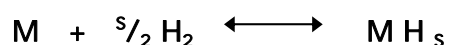
Actualmente el uso de hidruros metálicos está recibiendo cada vez más atención, ya que en todos ellos se ha observado la absorción de elevadas cantidades de hidrógeno en forma reversible [10], brindando un modo efectivo y seguro para acumular hidrógeno. Entre las principales ventajas de almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos incluyen alta eficiencia en volumen,

relativa facilidad de recuperación, capacidad indefinida de almacenaje sin pérdida de hidrógeno, alto grado de seguridad, entre otras [11].

Sin embargo, a pesar de que son muchas las aleaciones y compuestos candidatos a utilizarse como almacenadores de hidrógeno, la imposición para su uso en forma masiva no sólo se halla restringida por factores económicos, sino que aún quedan cuestiones científicas y tecnológicas por resolver ya que en la actualidad no existe un compuesto que sea altamente eficiente. Es por ello que para desarrollar una economía basada en hidrógeno es necesario romper con paradigmas tales como " el hidrógeno es igual a peligro " y conocer el desarrollo de sistemas seguros y rentables de almacenamiento [12].

Los hidruros metálicos como su nombre lo indica poseen propiedades metálicas, pero a diferencia de los metales, los hidruros metálicos son muy frágiles. Muchos metales forman este tipo de compuestos, esencialmente por la posibilidad del átomo de hidrógeno de ocupar sitios intersticiales en redes metálicas, debido a su pequeño tamaño.

El uso de hidruros metálicos es un método extraordinariamente seguro para el almacenamiento de hidrógeno, ya que son generalmente estables debajo de sus temperaturas de disociación; éstos son formados reversible y exotérmicamente mediante una interacción directa de los metales o componentes intermetálicos (M) con el hidrógeno a temperaturas y presiones moderadas de acuerdo a la reacción:



Donde s representa cualquier número entero, además que el efecto de enfriamiento suprime cualquier pérdida si se desarrolla una fuga en el sistema de almacenamiento.

Durante casi tres décadas se han investigado una gran variedad de compuestos intermetálicos para aplicarlos en el área de almacenamiento de hidrógeno; entre los sistemas convencionales de interés industrial actual se encuentran compuestos intermetálicos del tipo AB, AB₂ y AB₅ (aleaciones de hierro – titanio; magnesio – níquel y lantano – níquel, respectivamente). Sin embargo uno de los problemas más serios con estos materiales, es que no absorben hidrógeno bajo condiciones normales de presión y temperatura, por lo cual tienen que ser activados previamente a su etapa de hidrogenación. El proceso de activación es sumamente complicado, ya que requiere de repetidos calentamientos a temperaturas y presiones altas, lo que involucra un aumento considerable en los requerimientos de energía.

1.1.2.4.6. -INTERMETÁLICO Mg₂Ni.

El magnesio es un medio excelente de almacenamiento de hidrógeno, ya que puede almacenar cerca del 7.7% en peso de hidrógeno, más que cualquier otro metal o aleación; sin embargo la cinética de absorción - desorción de hidrógeno es muy lenta; debido a esto, es necesario un catalizador que acelere la reacción y que además evite la oxidación del magnesio. Estudios realizados con níquel muestran que este catalizador es absolutamente eficaz, puesto que al dispersarse está finamente en contacto íntimo con la fase pura del magnesio [13].

El sistema magnesio - níquel muestra dos intermetálicos: Mg_2Ni y $MgNi_2$; la fase $MgNi_2$ no forma hidruros en condiciones normales de temperatura y presión; en cambio el intermetálico Mg_2Ni es de estructura hexagonal y forma un hidruro Mg_2NiH_4 [14].

La preparación del intermetálico Mg_2Ni presenta el problema de la diferencia en los puntos de fusión de sus componentes y la alta volatilidad del magnesio. A esto debe sumarse la fusión peritética que sufre el intermetálico, lo que dificulta la obtención de muestras homogéneas y de composición reproducible; por ello que se han reemplazado los métodos tradicionales de obtención tales como fusión por inducción y fusión por arco eléctrico por el método de aleado mecánico.

El compuesto Mg_2Ni nanocristalino es un buen candidato para almacenar hidrógeno, ya que posee una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 3.6% en peso y la temperatura requerida para la desorción del hidrógeno es de 250 ° C [15].

1.2. – CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN.

El deseo de ver las partes que conforman los objetos es inherente a la curiosidad humana, lo que incluye el querer analizarlos a escala microscópica; es por ello que cada uno de nosotros siempre ha mostrado fascinación cuando observa la naturaleza a través de una lupa, un microscopio o cualquier instrumento que permita observar con mayor detalle los objetos pequeños.

El primer instrumento de detección con que cuenta el ser humano es su propio aparato visual. El ojo humano es un aparato óptico de gran complejidad con resolución de aproximadamente 0.1 mm.; es decir objetos separados por distancias menores a ésta no lo podemos distinguir con nuestra vista. Si es necesario observar algo con resolución menor a milímetros, estamos obligados a recurrir a algún instrumento óptico que nos ayude. Si queremos ver separaciones del orden de 1×10^{-10} m. tenemos que recurrir entonces a un microscopio electrónico.

1.2.1. – DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más potentes para determinar las estructuras de los sólidos. Además indica las diferentes fases formadas en un mismo material. Se puede utilizar no sólo para determinar la separación de las capas de átomos, sino también para determinar las situaciones de los átomos entre esas capas [16].

Una ecuación muy importante en difracción es conocida como la ley de Bragg, la cual indica la condición para que exista interferencia constructiva de la radiación incidente después que ha interactuado con la muestra; de acuerdo a la siguiente expresión matemática:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

Donde d es la distancia entre las capas de la red en la dirección de incidencia y θ es el ángulo entre el haz incidente λ y la superficie del cristal. Figura 2.4.

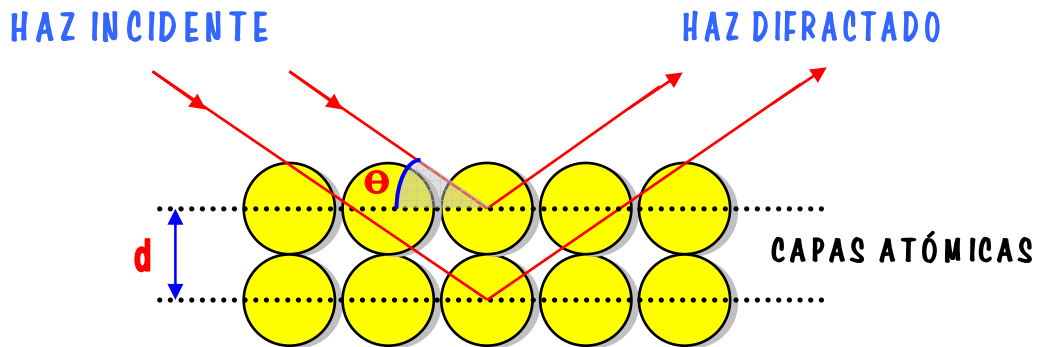


FIGURA 1.1. – Arreglo geométrico para demostrar la ley de Bragg.

1.2.1.1. – ÍNDICES DE MILLER.

El estudio de los cristales presenta la necesidad de utilizar símbolos convencionales para describir la orientación de éstos en el espacio. Así, para identificar en un cristal los planos y direcciones cristalográficas de interés, se

utilizan los llamados índices de Miller, los cuales no son más que números enteros simples. Las direcciones se denotan por $[u\ v\ w]$ y los planos por $(h\ k\ l)$, ambos referidos a un sistema de coordenadas fijo.

Los índices de Miller para planos cristalográficos se obtienen de la intersección que forman los planos con los ejes coordenados, pero en este caso éstos son proporcionales no a los números que denotan la intersección, sino a sus recíprocos. Por lo tanto los índices de Miller para los planos son los números enteros más pequeños que tengan la misma relación que estos recíprocos. Por ejemplo, en la figura 1.2 tenemos que las intersecciones con los ejes x , y , y z son 1, 3, y 2, respectivamente. Entonces sus recíprocos son $1/1$, $1/3$ y $1/2$. Por lo que los enteros buscados son 6, 2 y 3 y sus índices de Miller son (623) .

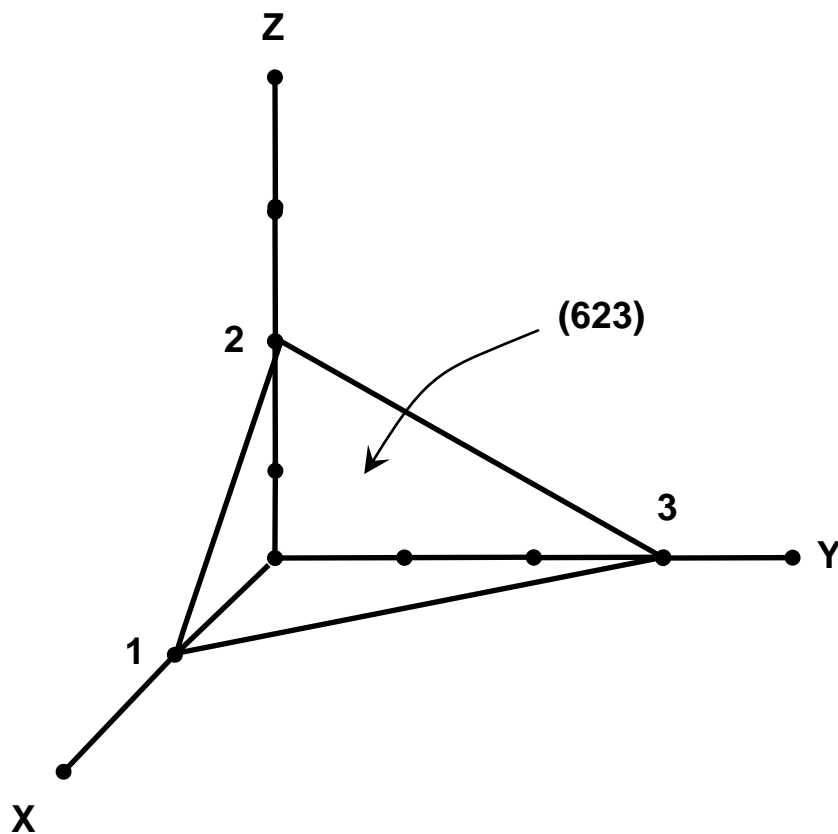


FIGURA 1.2. – Representación de los Índices de Miller en el sistema cartesiano del plano (623) .

1.2.2. – MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) puede dar información en términos elementales, como un sistema de televisión de circuito cerrado donde el objeto observado (muestra), es iluminado por una mancha de electrones en constante movimiento emitidos al calentarse un filamento generalmente de tungsteno (cátodo), situado dentro del cañón electrónico de la parte superior de la columna del microscopio. La forma de funcionamiento más empleada en el MEB es por el método de rayos X, los cuales al ser generados cuando el haz de electrones choca con la muestra son detectados, analizados y utilizados para formar una señal, estos rayos X son característicos de cada elemento lo que facilita su identificación.

En la técnica de análisis químico mediante el empleo de un espectrómetro dispersor de energía (EDS), se usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, el cual al momento de su interacción con los rayos X, produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico; así conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra [17].

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

Con la finalidad de obtener las mejores condiciones de procesamiento que permitieran lograr la preparación del intermetálico Mg_2Ni nanocristalino, se procedió a sintetizar el compuesto de acuerdo a la secuencia experimental que se muestra en el siguiente diagrama de bloques (figura 2.1).

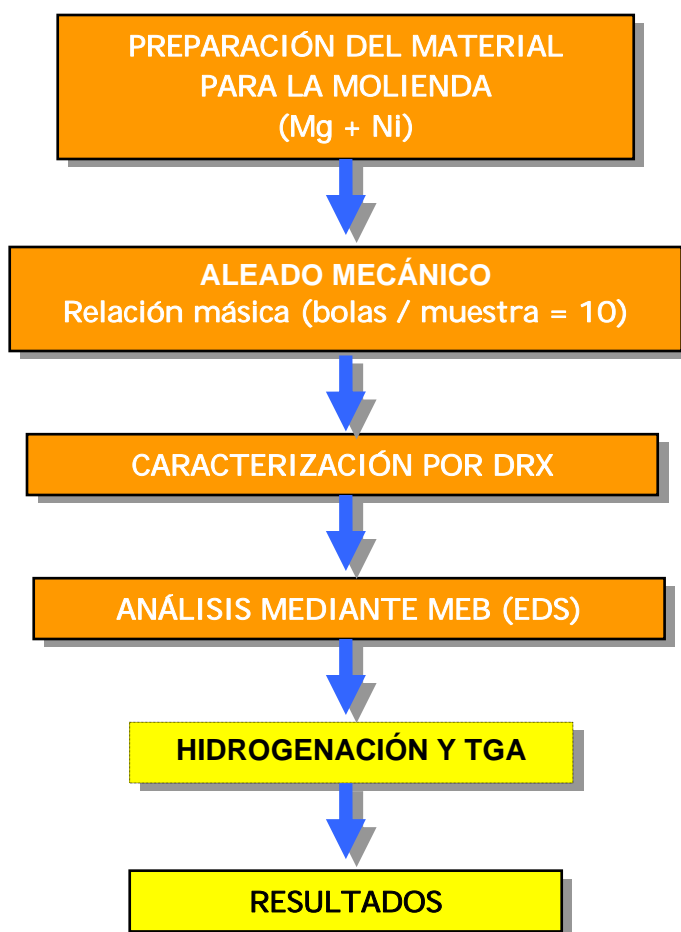


FIGURA 2.1. - Diagrama de bloques de la secuencia experimental.

El diagrama anterior se dividió de la siguiente manera: en primer lugar se preparó el material para la molienda; posteriormente se realizó el proceso de aleado mecánico y finalmente se caracterizaron y analizaron muestras en función del tiempo de molienda mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido respectivamente. Una vez obtenido la aleación en las mejores condiciones de procesamiento mediante aleado mecánico, a una muestra de la aleación se le aplicó el proceso de hidrogenación, seguido de un análisis termogravimétrico para conocer la cantidad de hidrógeno adsorbido en el material.

TABLA 2.1 Propiedades físicas de los polvos empleados [18].

PROPIEDADES FÍSICAS	ELEMENTOS	
	Mg	Ni
Densidad (g / cm ³)	1.74	8.91
Punto de fusión (° C)	650	1453
Peso molecular (g / g mol)	24.312	58.710
Punto de ebullición (° C)	1090	2732

2.1. – MATERIAS PRIMAS Y SU PREPARACIÓN PARA LA MOLIENDA.

Los elementos utilizados en la realización del presente trabajo fueron polvos elementales de Mg y Ni de alta pureza (99.5 % aprox.), con un

tamaño de partícula aproximado de 10 μm para cada elemento. La ventaja de emplear polvos con tamaño estructuralmente refinado fue para alcanzar en un menor tiempo el tamaño nanométrico adecuado para la aleación. Los polvos de cada metal fueron de la marca "MERCK"; se identificaron por difracción de rayos X para saber si estaban libres de impurezas. En la tabla 2.1 se muestran las principales propiedades físicas de cada uno.

En primer lugar se preparó el intermetálico de magnesio y níquel siguiendo una relación estequiométrica de 2:1. También se usaron 0.5 mL de alcohol metílico como agente de control para homogenizar los polvos y con ello aumentar la eficiencia del proceso. La finalidad de añadir un lubricante en la mezcla de polvos es incrementar la fluidez del sistema, ya que se reduce la fricción dentro del contenedor de molienda [6].

2.2. – SÍNTESIS DEL INTERMETÁLICO Mg_2Ni MEDIANTE AM.

Se usó un molino de bolas del tipo vibratorio, operando a alta energía (1745 r.p.m.). El molino se diseñó y se construyó en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) [19], el cual se muestra en la figura 2.2. Este molino difiere de los equipos comerciales en cuanto a ciertas partes que lo conforman; una pieza fundamental es la longitud del brazo, el cual es aproximadamente un centímetro más largo que los convencionales. Con esta modificación aumenta la energía cinética de los medios de molienda en el interior del contenedor, logrando la reducción del tiempo en la preparación de compuestos intermetálicos. El contenedor y las bolas que se emplearon fueron de acero endurecido; utilizando tres tamaños distintos de los medios de

molienda, con diámetros de 1.23, 1.09 y 0.62 cm. Con una distribución de tamaño de las bolas aumenta la cantidad de contactos de impacto lo que permite una mayor eficiencia en la molienda [2]. La relación másica (R) bolas / polvo fue igual a 10. Existen métodos para calcular una carga racionada de bolas [20]; sin embargo las fórmulas propuestas dan resultados razonables para molinos industriales, no así con los de laboratorio. Es por ello que se tomó el criterio seguido por técnicas realizadas con anterioridad en el ININ [9], además de que estudios del AM de la mezcla de Mg y Ni muestran que la velocidad de formación del intermetálico Mg_2Ni depende fuertemente de los parámetros de molienda aplicados.

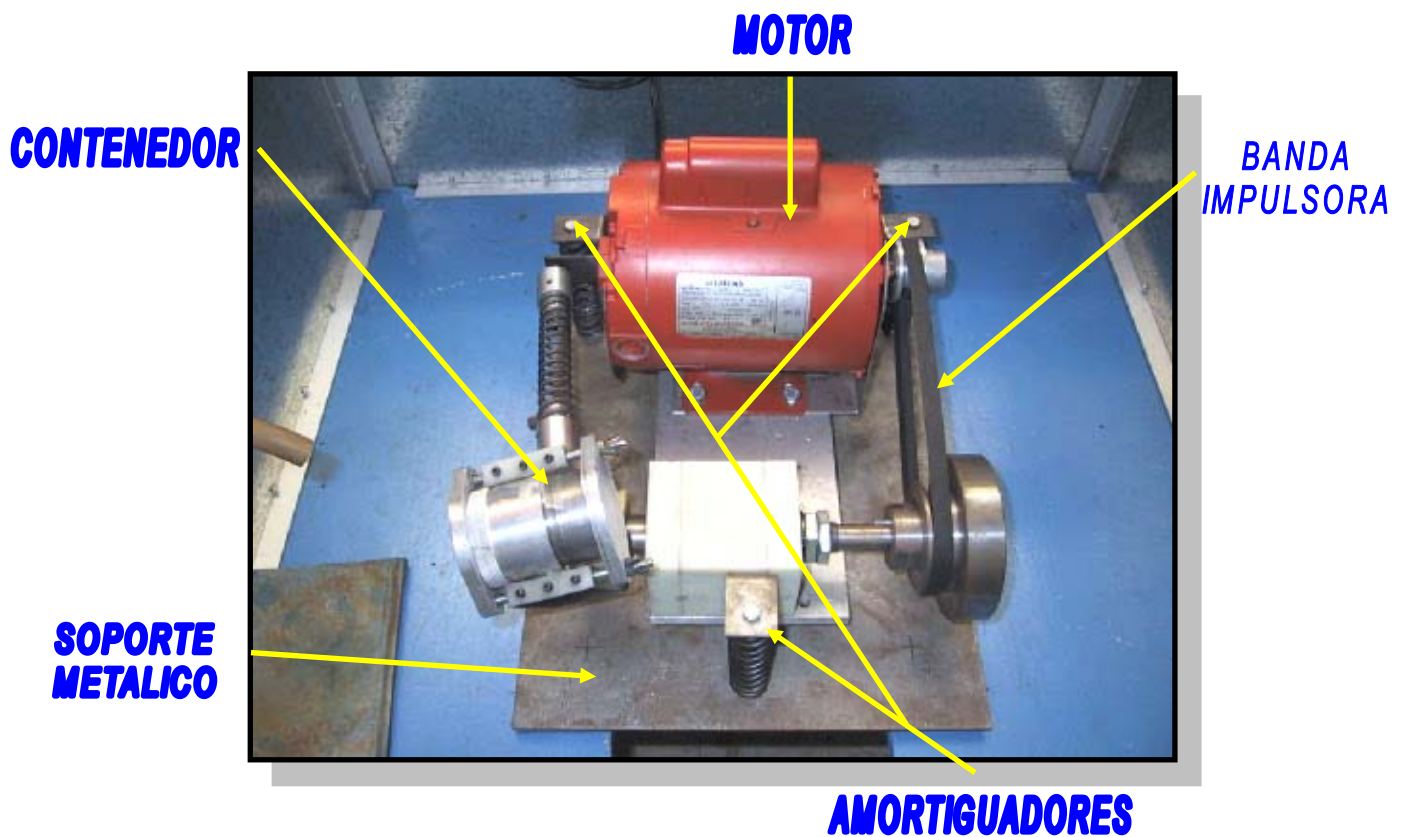


FIGURA 2.2 Molino de bolas tipo vibratorio empleado en el AM, construido en el ININ.

Se efectuaron moliendas independientes a 40 y 10 horas (dos series de la primera y una de la segunda, dependiendo de los resultados). En las series con 40 horas de molienda, se tomaron muestras cada 10 horas para realizar los análisis correspondientes de caracterización (difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido), en la primera serie de experimentos a partir de 20 horas, y para la segunda serie a partir de las primeras 10 horas de molienda. Es de mencionar que en la primera serie se llevaron a cabo experimentos por separado, además no se efectuaron cambios de los medios de molienda; y para la segunda serie se cambiaron cada 10 horas, con el fin de evitar la formación de impurezas debido al desgaste por el alto impacto entre los medios y el contenedor. Finalmente se realizó la tercera serie de experimentos, cada 2 horas se caracterizó el material hasta llegar a un tiempo de molienda de 10 horas; los medios de molienda en esta serie se mantuvieron hasta el final del proceso.

El material y el equipo de molienda utilizado se manejaron cuidadosamente bajo una atmósfera de argón de alta pureza, empleando en todos los experimentos una pequeña caja de guantes hecha de "lucita" (diseñada y construida en el ININ [21], con la finalidad de ahorrar gas inerte y para futuros proyectos; figura 2.3); este dispositivo se usó con el fin de evitar la menor presencia de aire en el sistema y con ello su oxidación.

Debido a que fueron periodos largos de tiempo, el proceso de síntesis se realizó con pocas horas de molienda al día, además se controló el calentamiento del sistema para evitar desgaste en las piezas por exceso de fricción, con una corriente de aire a presión cerca del contenedor.



FIGURA 2.3. Caja de guantes empleada en el manejo de muestras, construida en el ININ.

2.3. – CARACTERIZACIÓN POR DRX Y MEB.

Durante el proceso de síntesis de la aleación Mg_2Ni se fue monitoreando la formación de la misma mediante el análisis estructural de muestras molidas a diferentes tiempos, utilizando un difractómetro marca SIEMENS D5000 usando una radiación ($K\alpha$) de Cu. Las muestras se entregaron al técnico encargado del laboratorio de DRX.

Tanto la morfología como la composición química de muestras molidas a diferentes tiempos se determinaron empleando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 6300 equipado con un sistema de microanálisis EDS. Las muestras se entregaron al técnico encargado del laboratorio de MEB.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. – CARACTERIZACIÓN DE LAS SERIES DE MUESTRAS.

Se caracterizaron y analizaron muestras de los diferentes experimentos realizados en cada una de las series; los difractogramas de rayos X indican la intensidad de las fases difractadas contra el ángulo de difracción. Las fases presentes fueron identificadas consultando la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (JCPDS por sus siglas en inglés) [22].

3.1.1. – PRIMERA SERIE.

En la figura 3.1 se presenta el difractograma de rayos X que corresponde a una muestra de magnesio + níquel molida por AM durante 20 horas; en ella se observa que además de la formación de la aleación Mg_2Ni en relación con sus principales máximos de difracción ($hkl = 003, 105, 200$ y 203), se ve la presencia de fases de Mg y Ni ($hkl = 101$ y 111 , respectivamente); y la fase de mayor intensidad formada desde las primeras horas de molienda del carburo de magnesio-níquel $MgNi_3C_{0.75}$ ($hkl = 100, 111$ y 200). El origen de la fase del carburo se atribuyó principalmente al alcohol metílico (0.5 mL)

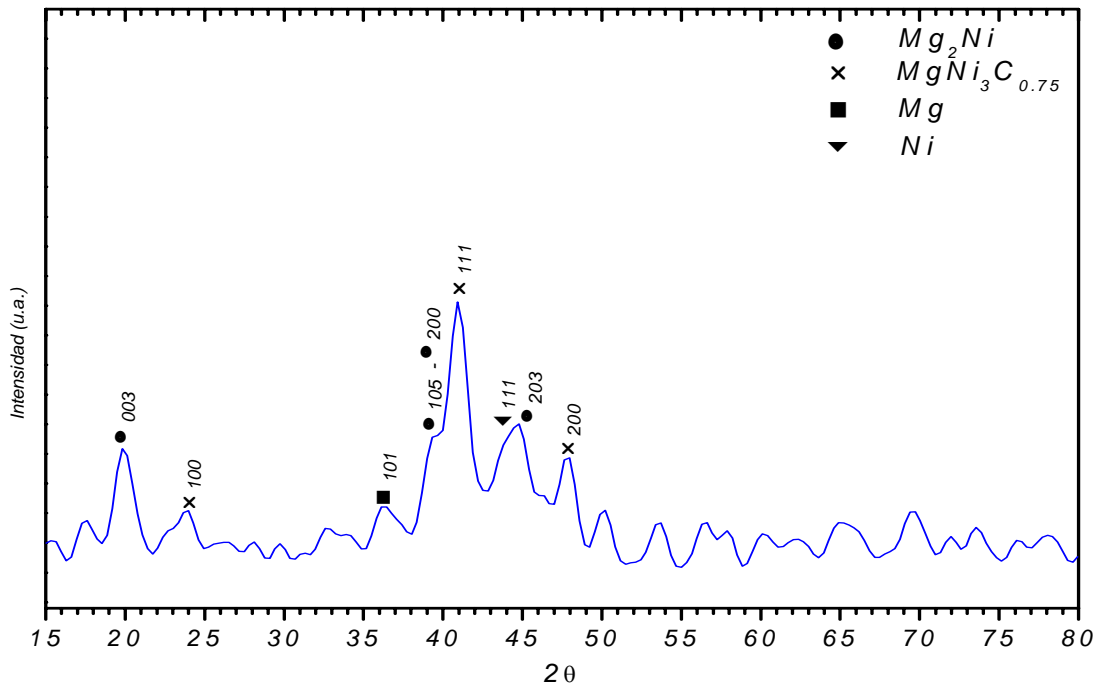


FIGURA 3.1. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 20 horas por AM.

empleado como agente de control en la preparación de los polvos, ya que los carburos metálicos se forman en el límite de grano y aún en el grano cuando existe suficiente cantidad de carbono en el sistema alear, y al ser más duros que la matriz de la aleación, afectan las propiedades de la misma [3]. Es de señalar que la inusual anchura de los máximos de difracción se debió entre otros factores (divergencia del haz incidente y del haz difractado, sección del haz incidente, apertura del detector, curvatura de la muestra [23]); principalmente a lo heterogéneo de la muestra y al tamaño de grano alcanzado; es decir, a consecuencia de la presencia de múltiples fases, la muestra presentó varias composiciones, y sabiendo que los parámetros de celda están en función de estas últimas, la elongación del máximo fue en la dirección del vector de la red cristalina recíproca, presentando un máximo más ancho. Por otro lado, a

Tabla 3.1. – Ángulos de Bragg de las fases presentes en las muestras obtenidas de las series de experimentos.

Fases	Ángulo de difracción (2θ)	Intensidad (%)	Índices de Miller (h k l)	No. de archivo JCPDS
Mg ₂ Ni	19.668	18	1 0 0	35-1225
Mg ₂ Ni	20.119	55	0 0 3	35-1225
Mg ₂ Ni	20.786	30	1 0 0	35-1225
Mg ₂ Ni	23.856	14	1 0 2	35-1225
Mg ₂ Ni	37.058	50	1 1 2	35-1225
Mg ₂ Ni	39.456	50	1 0 5	35-1225
Mg ₂ Ni	39.930	65	2 0 0	35-1225
Mg ₂ Ni	40.894	25	0 0 6	35-1225
Mg ₂ Ni	45.116	100	2 0 3	35-1225
Mg	32.194	25	1 0 0	35-821
Mg	34.399	36	0 0 2	35-821
Mg	36.620	100	1 0 1	35-821
Mg	47.829	15	1 0 2	35-821
Mg	57.375	12	1 1 0	35-821
Mg	63.058	16	1 0 3	35-821
Mg	68.633	13	1 1 2	35-821
Mg	69.998	8	2 0 1	35-821
Ni	44.508	100	1 1 1	4-850
Ni	51.847	42	2 0 0	4-850
Ni	76.372	21	2 2 0	4-850
MgNi ₃ C _{0.75}	23.517	24	1 0 0	28-624
MgNi ₃ C _{0.75}	41.345	100	1 1 1	28-624
MgNi ₃ C _{0.75}	48.104	48	2 0 0	28-624
MgNi ₃ C _{0.75}	70.420	18	2 2 0	28-624
Mg _{0.4} Ni _{0.6} O	37.121	40	1 1 1	34-410
Mg _{0.4} Ni _{0.6} O	43.146	100	2 0 0	34-410
Mg _{0.4} Ni _{0.6} O	62.634	35	2 2 0	34-410

menor tamaño de grano mayor número de imperfecciones en la superficie de la muestra, y éstas produjeron un incremento de la amplitud del máximo en las direcciones paralelas a la superficie, ocultando los picos de menor intensidad.

En la tabla 3.1 están representados los ángulos de Bragg para cada fase presente en los difractogramas con sus correspondientes planos reticulares (índices de Miller), sus máximos de intensidad en porcentaje y el número de archivo JCPDS. Cabe aclarar que el criterio seguido para la identificación de cada una de las fases incluyó sus principales máximos de difracción.

Comparando el difractograma de rayos X de la muestra de Mg + Ni con 30 horas de molienda (figura 3.2) con el de la muestra con solo 20 horas

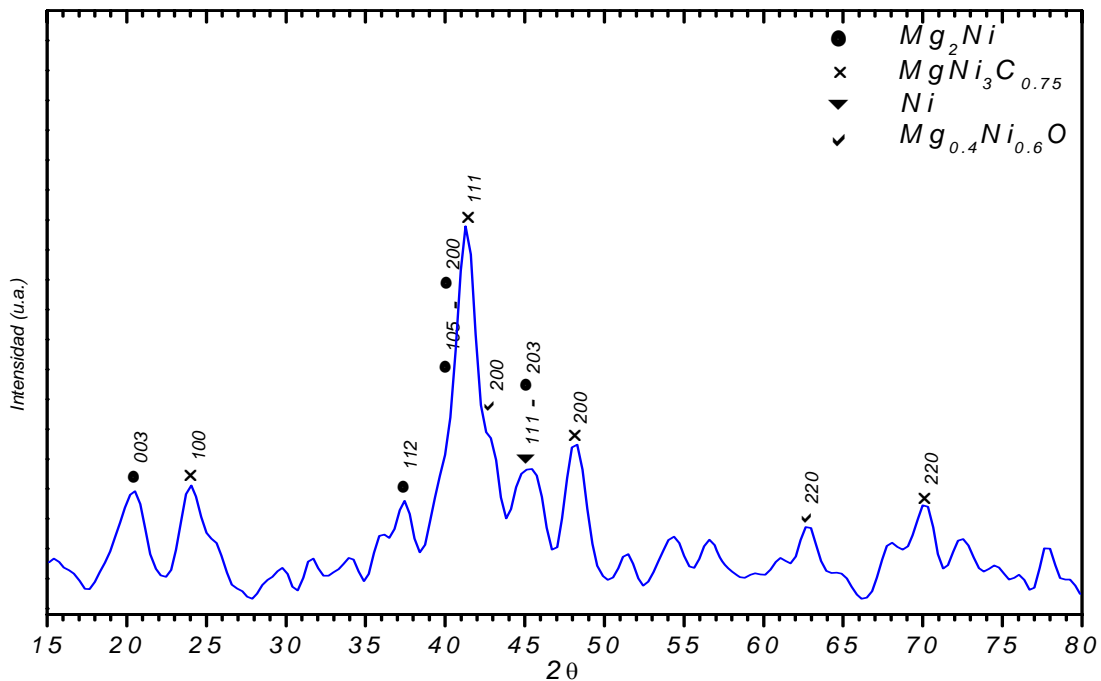


FIGURA 3.2. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 30 horas por AM.

(figura 3.1), se observa la aparición de un nuevo máximo de difracción correspondiente a la fase Mg_2Ni ($hkl = 112$), aunado con los ya existentes desde las primeras 20 horas de molienda; también se hace notar la ausencia de la fase Mg, lo que hace suponer que ha reaccionado por completo; no así con la fase Ni, ya que aún está presente su principal máximo de difracción ($hkl = 111$). El origen de la fase carburo como se había mencionado anteriormente, fue por el volumen empleado como agente de control en la preparación de los polvos, y en este caso también por el desgaste de los medios de molienda; por otra parte, la aparición de la fase óxido se atribuyó a la presencia de aire en el sistema, debido a una inadecuada manipulación del mismo; ya sea, en el momento de la preparación de los polvos, o durante la toma de la muestra para su caracterización, o al colocarla en el equipo de difracción para caracterizarla, o

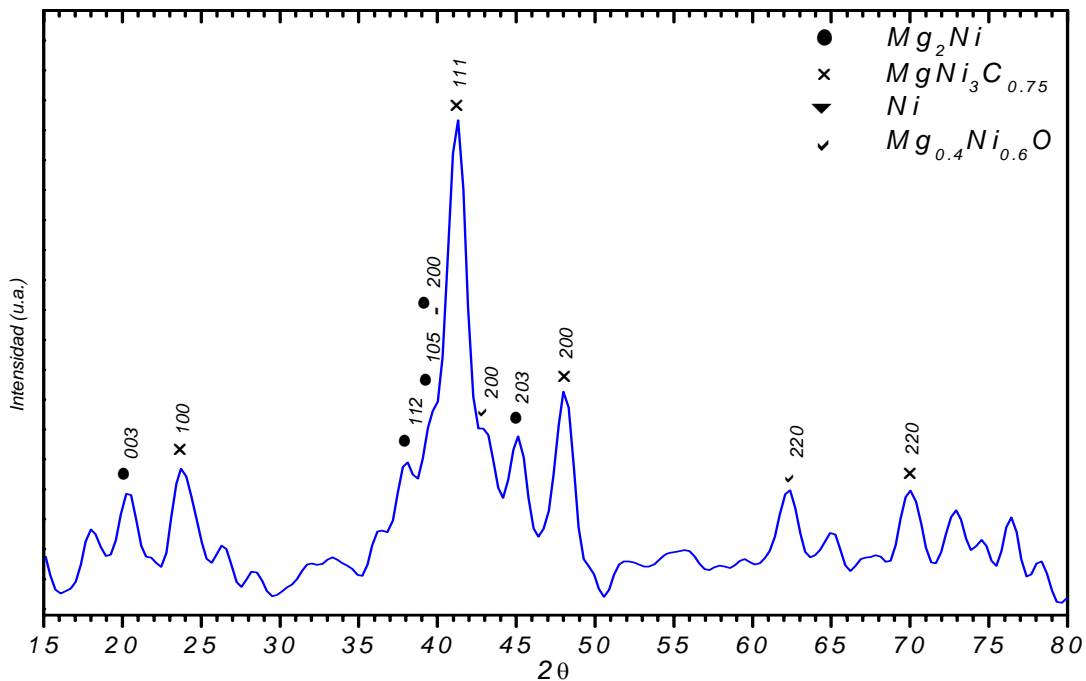


FIGURA 3.3. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 40 horas por AM.

la combinación de todas las anteriores; dado también que la aleación Mg_2Ni es muy susceptible de formar una capa de óxido sobre su superficie[27].

En la figura 3.3 se observa el difractograma de rayos X de una muestra de Mg - Ni con 40 horas de molienda; en él se aprecia la conservación de los máximos de difracción para las fases presentes desde el difractograma de rayos X con 30 horas de molienda (figura 3.2), excepto por la notable característica de que al aumentar el tiempo de molienda en el sistema, la fase del carburo se volvió más cristalina y por ello el aumento en intensidad y finura de sus máximos de difracción. También se observa que los elementos de partida han desaparecido, ya que ambas fases reaccionaron completamente.

En esta primera serie de experimentos, cabe señalar que además de la evolución de la aleación Mg_2Ni y de la formación de fases no esperadas ($MgNi_3C_{0.75}$ y $Mg_{0.4}Ni_{0.6}O$), se presentó un patrón muy particular en todos los resultados, la formación de pequeñas incrustaciones sobre las paredes del contenedor del molino, y la formación de una "costra" de material en el fondo del mismo; notables cada vez que se tomó la muestra correspondiente para su caracterización. Fue por ello que en la siguiente serie de experimentos, para optimizar el proceso de molienda se tomó la precaución de cambiar los medios de molienda cada determinado tiempo.

3.1.2. – SEGUNDA SERIE.

A esta segunda serie de experimentos se le aplicaron algunas modificaciones en el procesamiento de los polvos; primeramente se disminuyó a la mitad el volumen de alcohol metílico (0.25 mL) empleado en la preparación

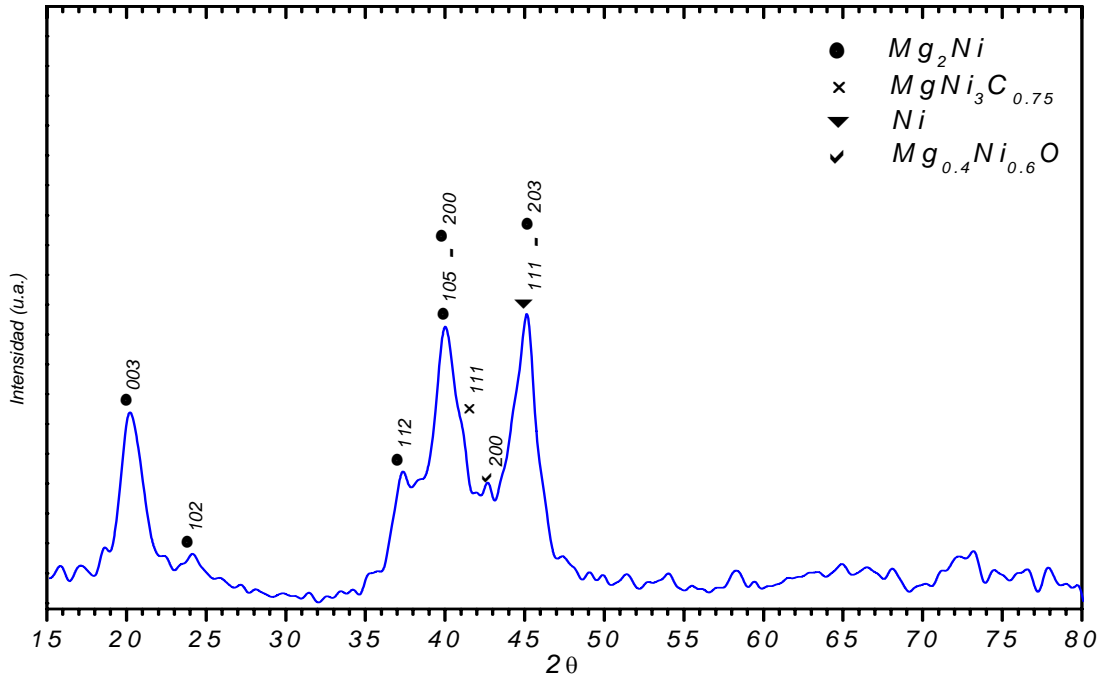


FIGURA 3.4. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 10 horas por AM.

del compuesto; posteriormente se empleó un cambio de bolas cada 10 horas de molienda; aunado a un enfriamiento inducido al sistema y un cambio de orientación del contenedor, ambas cada 2.5 horas (a partir de las primeras 10 horas de molienda); finalmente la caracterización de las muestras se realizó desde las primeras 10 horas de procesamiento.

En la figura 3.4 se observa el difractograma de rayos X correspondiente a una muestra de Mg + Ni molida por AM durante 10 horas; en primer lugar se observa la disminución en intensidad de los máximos de difracción de la fase carburo $MgNi_3C_{0.75}$ (principalmente en $hkl = 111$), con respecto a la primera serie de experimentos y el aumento en intensidad del pico

principal correspondiente a la aleación Mg_2Ni de acuerdo al ángulo de su difracción en $2\theta = 45.116$ (identificado con el número de archivo JCPDS 35-1225). La notable diferencia fue debido a la disminución de volumen de alcohol metílico empleado en la preparación del compuesto.

También se observa la formación en su totalidad de la aleación Mg_2Ni con sus principales máximos de difracción ($hkl = 003, 102, 112, 105, 200$ y 203), aún prevaleciendo el principal pico de la fase Ni ($hkl = 111$); lo cual significa que este elemento de partida no ha reaccionado completamente o que se han formado otras fases. Ambas situaciones no se observan bien definidas en el difractograma, debido a la inusual anchura que presentan los máximos.

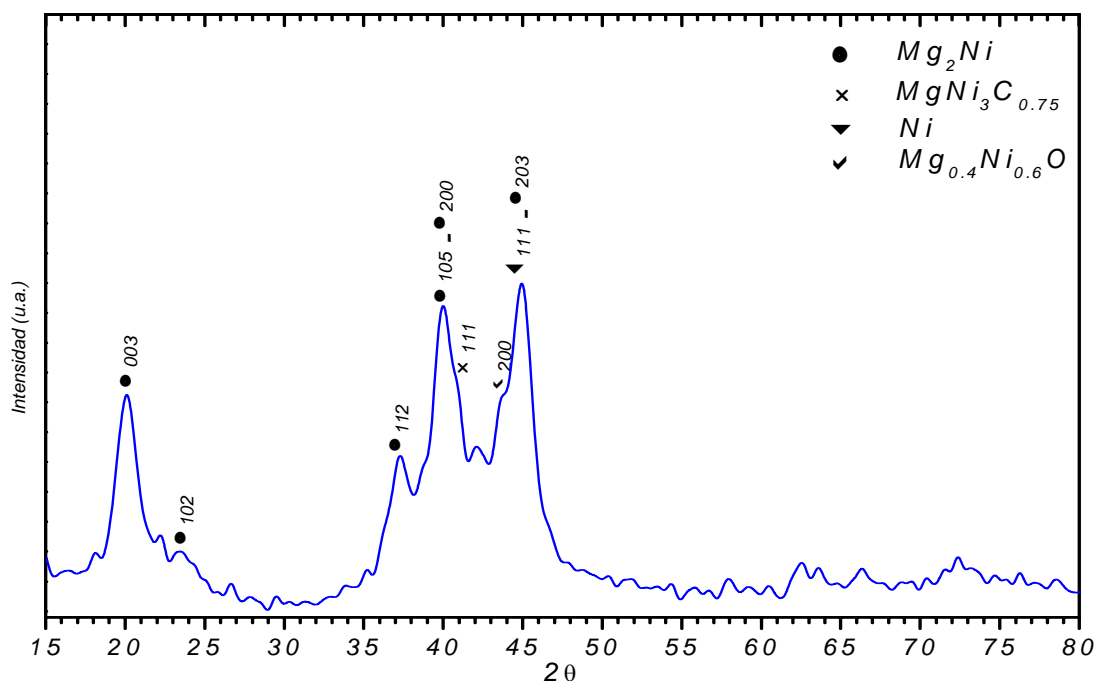


FIGURA 3.5. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 20 horas por AM.

A pesar de que los polvos se procesaron por 10 horas más, el difractograma de rayos X correspondiente a una muestra de Mg + Ni procesada por AM durante 20 horas (figura 3.5) resultó ser muy similar al difractograma de rayos X anterior (figura 3.4). Sin embargo en la figura 3.5 los máximos de difracción están más definidos para la fase Mg_2Ni , y no así para la fase $MgNi_3C_{0.75}$; este contraste se debió al resultado del cambio de los medios de molienda al empezar el experimento, y a la reducción del alcohol metílico empleado; ya que al no existir suficiente cantidad de carbono en el sistema no se logró la formación del carburo; la presencia de la fase óxido se debió a una probable manipulación inadecuada del sistema pudiendo haber entrado aire al contenedor.

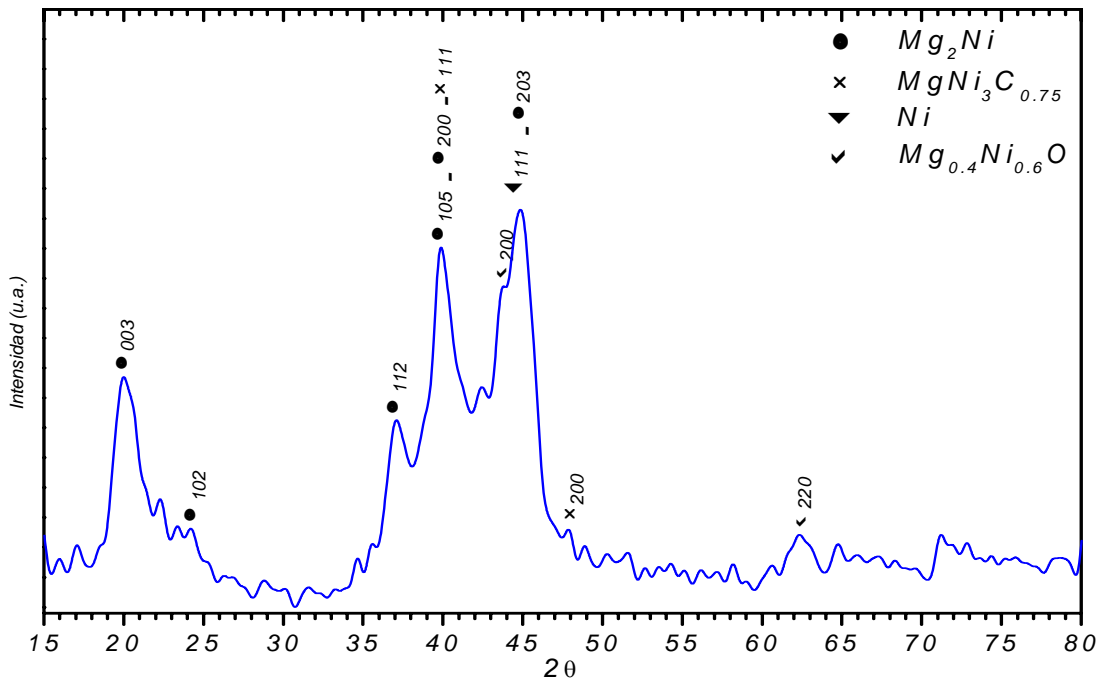


FIGURA 3.6. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 30 horas por AM.

En la caracterización de las muestras de Mg + Ni preparadas durante 30 y 40 horas por AM (figura 3.6 y 3.7 respectivamente), se observa que la fase del carburo $MgNi_3C_{0.75}$ pese a un ligero incremento en intensidad y a la aparición de un nuevo máximo de difracción ($hkl = 200$), prácticamente permaneció invariable con respecto a los difractogramas de 10 y 20 horas de molienda (figura 3.4 y 3.5 respectivamente). Tal comportamiento fue generado por el cambio de los medios de molienda al iniciar cada experimento de esta serie; corroborándose de esta manera, la causa principal de la formación de la fase carburo en este sistema. También en los difractogramas se puede observar que los máximos de difracción de la fase Mg_2Ni son idénticos a los presentados desde el difractograma obtenido de la muestra con 10 horas de molienda, con un ligero aumento en intensidad de algunos picos ($hkl = 102$ y 112); lo que se

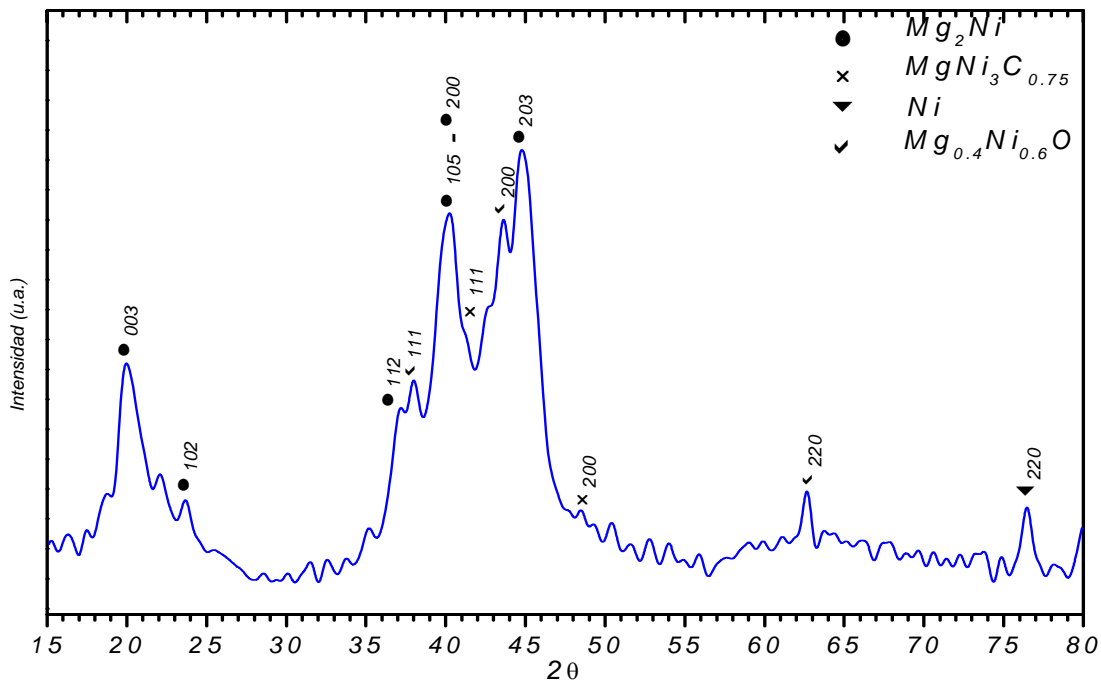


FIGURA 3.7. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 40 horas por AM.

deduce que a las 10 horas de molienda, la fase Mg_2Ni ya se había formado (de acuerdo a sus principales máximos de difracción), y durante el tiempo restante de molienda en esta serie, solamente fue la contaminación probable dentro del sistema debido a la presencia de aire; lo anterior se observa claramente en la figura 3.7, ya que la aparición de un nuevo máximo de difracción de la fase óxido $Mg_{0.4}Ni_{0.6}O$ lo constata.

En este último difractograma de la segunda serie de experimentos (figura 3.7), se aprecia una particularidad muy relevante en cuanto a la formación de la fase óxido $Mg_{0.4}Ni_{0.6}O$; se observan tres máximos de difracción; lo anterior nos hizo deducir que al continuar el proceso de molienda, las partículas quedaron expuestas nuevamente a la fragmentación continua ejercida por las bolas de acero, refinando cada vez más el tamaño de grano; de esta manera el oxígeno presente como impureza en el sistema durante estas 10 horas más de procesamiento, reaccionó de alguna forma en una mayor área superficial de la aleación Mg_2Ni , generando picos mejor definidos y de mayor intensidad de la fase $Mg_{0.4}Ni_{0.6}O$. También en la figura 3.7 se observa un pico de la fase Ni en $2\theta = 76.372$ de acuerdo con el número de archivo JCPDS 4-850, el cual en los anteriores difractogramas no era notorio; por lo que se llegó a dos hipótesis: la primera fue que al aumentar el tiempo de molienda las partículas se fueron refinando cada vez más, a tal grado que al ser caracterizada la muestra, la interacción del haz incidente de electrones sobre su superficie fue más puntual de forma que pudo ser detectado este máximo (cabe mencionar que el pico principal de la fase Ni en $2\theta = 44.508$ ya no apareció); y la segunda hipótesis planteada y de mayor credibilidad, fue que el pico no corresponda a la fase Ni, sino que sea un desfaseamiento de otra fase; este suceso es muy probable de ocurrir en esta técnica de caracterización, de esta forma la fase más cercana y atinada es el óxido $Mg_{0.4}Ni_{0.6}O$, la cual tiene un ángulo de difracción en $2\theta = 75.094$ según el número de archivo JCPDS 34-410.

En esta serie de experimentos se observó la formación de la aleación Mg_2Ni y la ausencia del carburo $MgNi_3C_{0.75}$ a las 10 horas de molienda; fue por ello que para conocer más acerca de esta observación de interés, se aplicó un microanálisis de energía dispersa EDS, obteniendo el espectro de la figura 3.8, en el se aprecian las diferentes intensidades de los elementos presentes, haciéndose notar muy ligeramente el carbón y el oxígeno; estas impurezas se obtuvieron principalmente del agente de control empleado en la preparación del compuesto y debido a la oxidación de la superficie de la muestra al ser manipulada para su caracterización.

Es de mencionar que en esta segunda serie de experimentos, además de la evolución de la aleación Mg_2Ni y de la ausencia de la fase carburo $MgNi_3C_{0.75}$ (Como se había presentado en la primera serie); una vez más al tomar las muestras correspondientes para su caracterización, se presentó la formación de

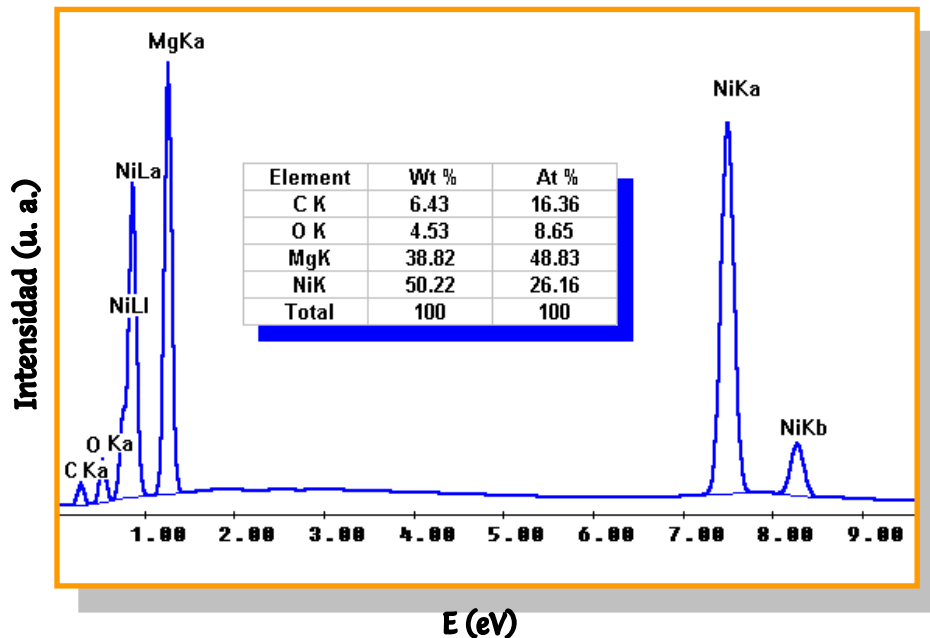


FIGURA 3.8. - Espectro y análisis EDS para polvos de magnesio+níquel con 10 horas de molienda por AM.

pequeñas incrustaciones sobre las paredes del contenedor del molino y la formación de la "costra" de material en el fondo de éste.

3.1.3. – TERCERA SERIE.

Para esta tercer serie de experimentos solamente se empleó un tiempo de molienda de 10 horas, aplicando las siguientes modificaciones como medidas de optimización del proceso de AM: se mantuvo el volumen de alcohol metílico empleado en la preparación del compuesto en la serie anterior (0.25 mL), además se aplicó enfriamiento inducido al sistema y un cambio de

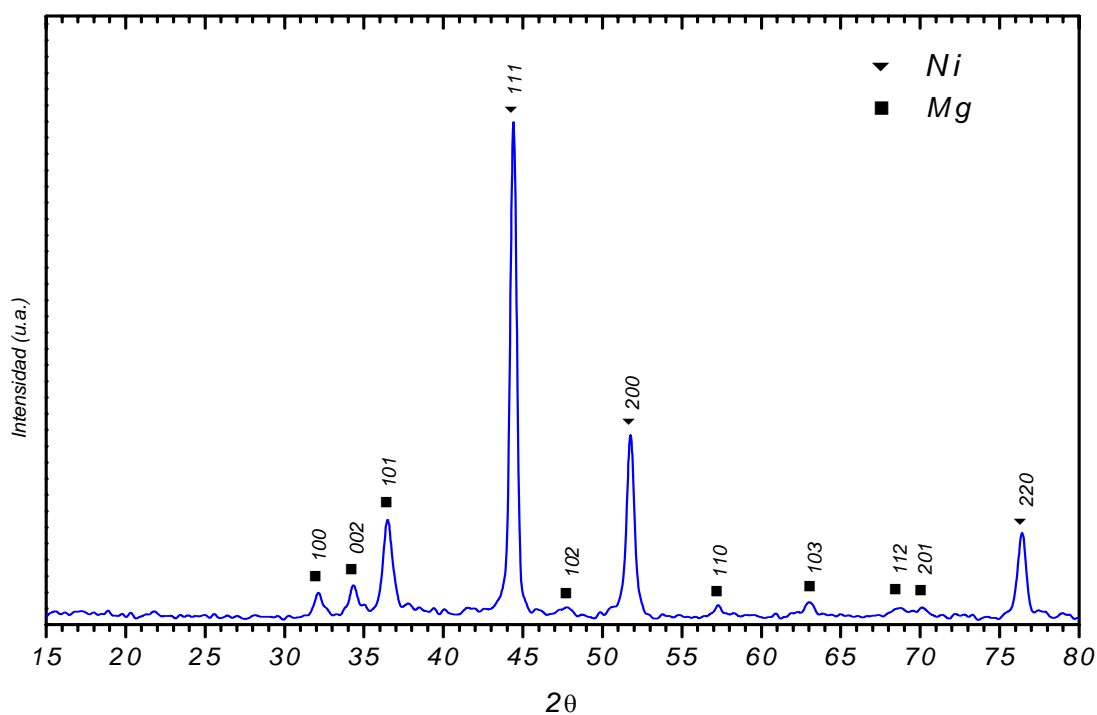


FIGURA 3.9. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 2 horas por AM.

orientación del contenedor, ambas modificaciones se realizaron cada 60 minutos; y cada 2 horas de molienda se despegó el material adherido. La caracterización de las muestras se realizó cada 2 horas, para conocer en detalle la evolución de la formación del compuesto Mg_2Ni .

En la figura 3.9 se observa el difractograma de rayos X para una muestra de Mg + Ni aleadas durante 2 horas de molienda; en ella se aprecia claramente que los elementos de partida no han reaccionado, ya que los principales máximos de difracción permanecieron sin variación alguna para cada uno de los elementos de partida ($hkl = 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112$ y 201 del Mg y $111, 200$ y 220 para el Ni, respectivamente).

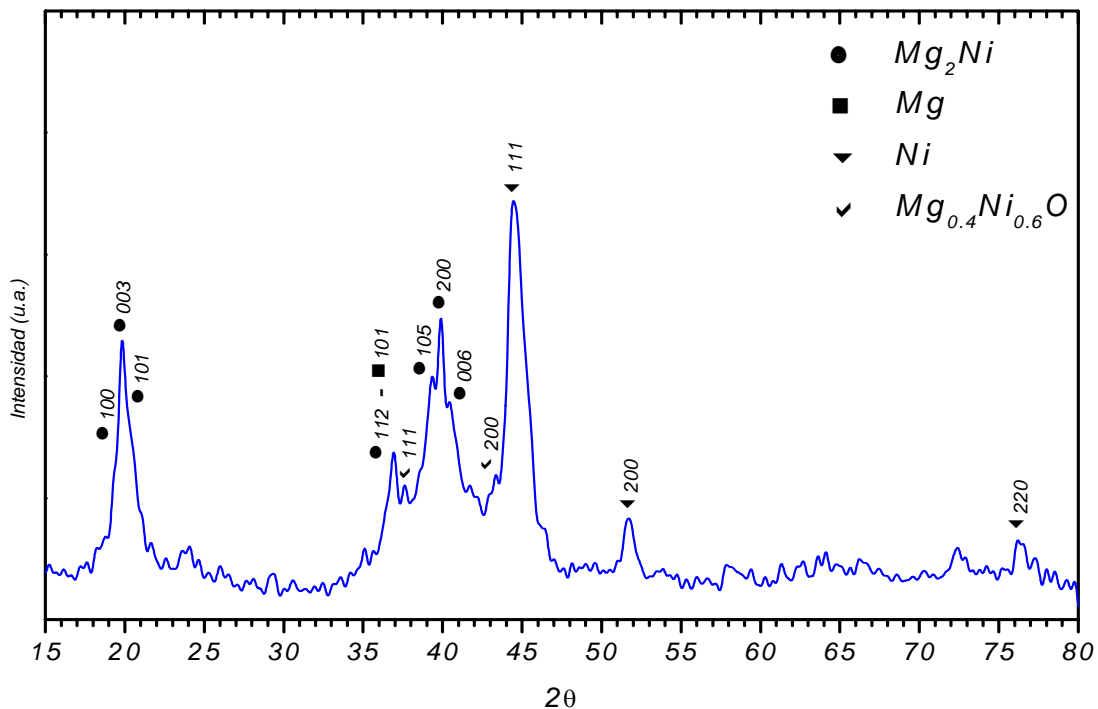


FIGURA 3.10. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 4 horas por AM.

A las 4 horas de molienda los polvos de Mg + Ni empezaron a reaccionar, de tal forma que en el difractograma de rayos X (figura 3.10), se puede apreciar el inicio de la formación del intermetálico Mg_2Ni en sus principales máximos de difracción ($hkl = 100, 003, 101, 112, 105, 200, 006$ y 203); no obstante aún se encuentran máximos de difracción de los elementos base ($hkl = 101$ de la fase Mg y $hkl = 111, 200$ y 220 para la fase Ni); también son notables picos de la fase óxido $Mg_{0.4}Ni_{0.6}O$ ($hkl = 111$ y 200) debido a la presencia de oxígeno en el sistema.

En la figura 3.11 se aprecia el difractograma de rayos X correspondiente a una muestra de Mg - Ni con 6 horas de AM; en ella se aprecia el principal pico de la fase Mg_2Ni ($hkl = 203$) con mayor claridad que en las

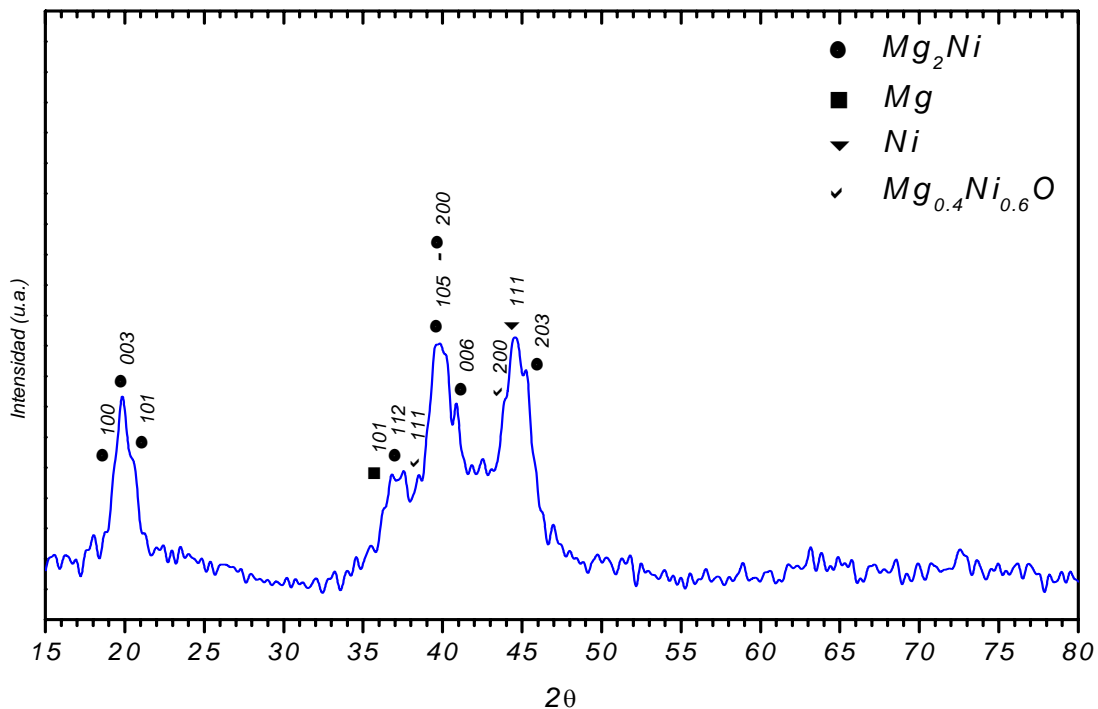


FIGURA 3.11. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 6 horas por AM.

figuras anteriores; sin embargo, aún prevalecen trazas de las fases Mg y Ni que no han reaccionado ($hkl = 101$ y 111 respectivamente).

A las 8 horas de molienda es posible observar en el difractograma de rayos X (figura 3.12) la formación de la fase Mg_2Ni de acuerdo con sus principales máximos de difracción, ya que los elementos de partida han desaparecido casi por completo, quedando residuos de estos elementos que no reaccionaron. Lo anterior se corroboró en la figura 3.13, la cual representa el difractograma de rayos X correspondiente a una muestra de Mg + Ni con 10 horas de molienda; en ella se observa que a pesar de la presencia del principal pico de la fase Ni ($hkl = 111$), los máximos correspondientes de la fase Mg_2Ni

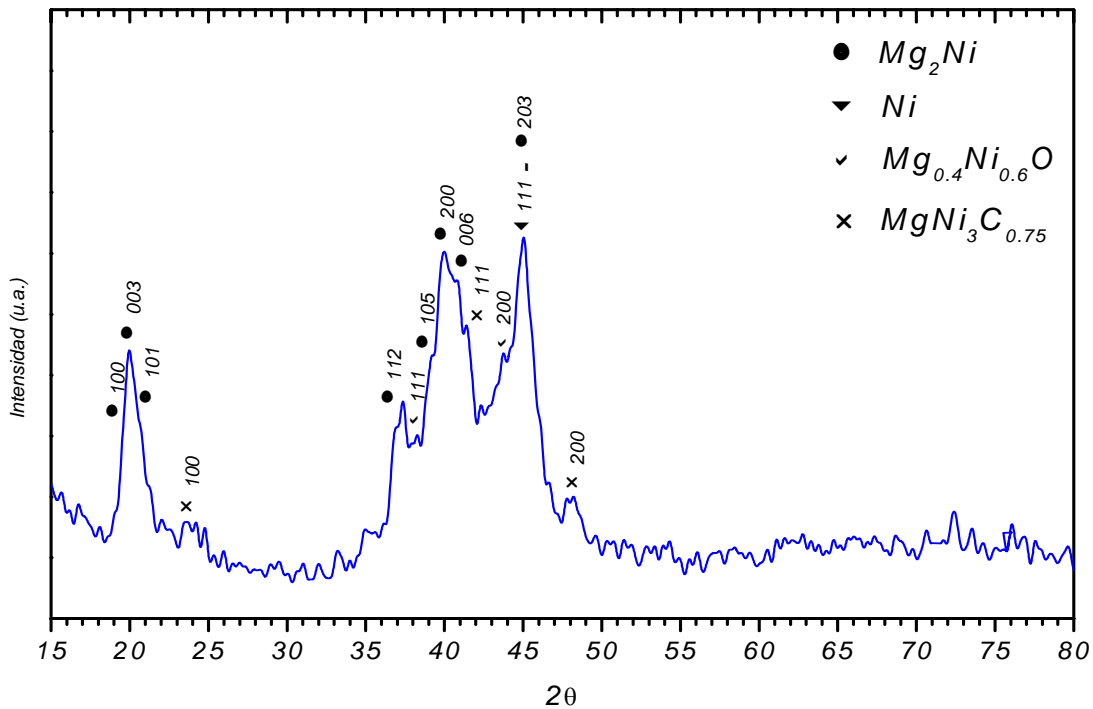


FIGURA 3.12. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 8 horas por AM.

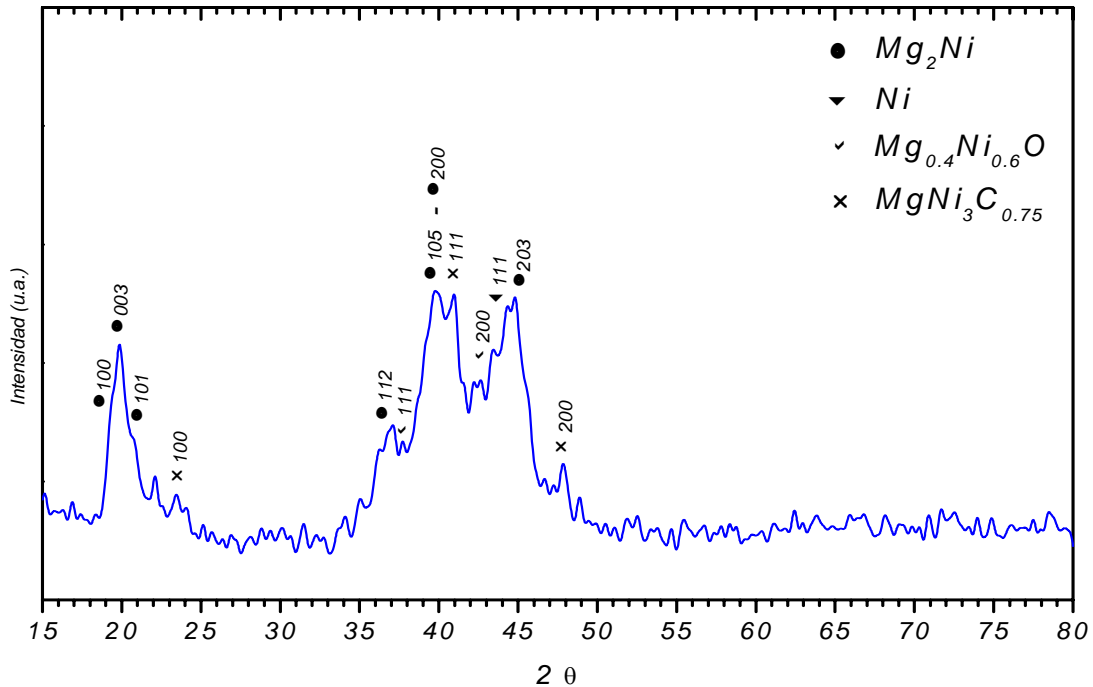


FIGURA 3.13. - Difractograma de rayos X de una muestra de magnesio+níquel molida 10 horas por AM.

no variaron significativamente de los máximos con sólo 8 horas de molienda (figura 3.12); también se aprecian picos mejor definidos para la fase $MgNi_3C_{0.75}$, lo que significó que durante estas últimas 2 horas de AM, el sistema se contaminó tal vez debido al desgaste de los medios de molienda.

En esta tercera serie de experimentos, además de la obtención de la aleación Mg_2Ni en sólo 8 horas de AM y la ausencia de la fase carburo $MgNi_3C_{0.75}$; nuevamente se presentó la formación de incrustaciones sobre las paredes del contenedor del molino y en el fondo de éste.

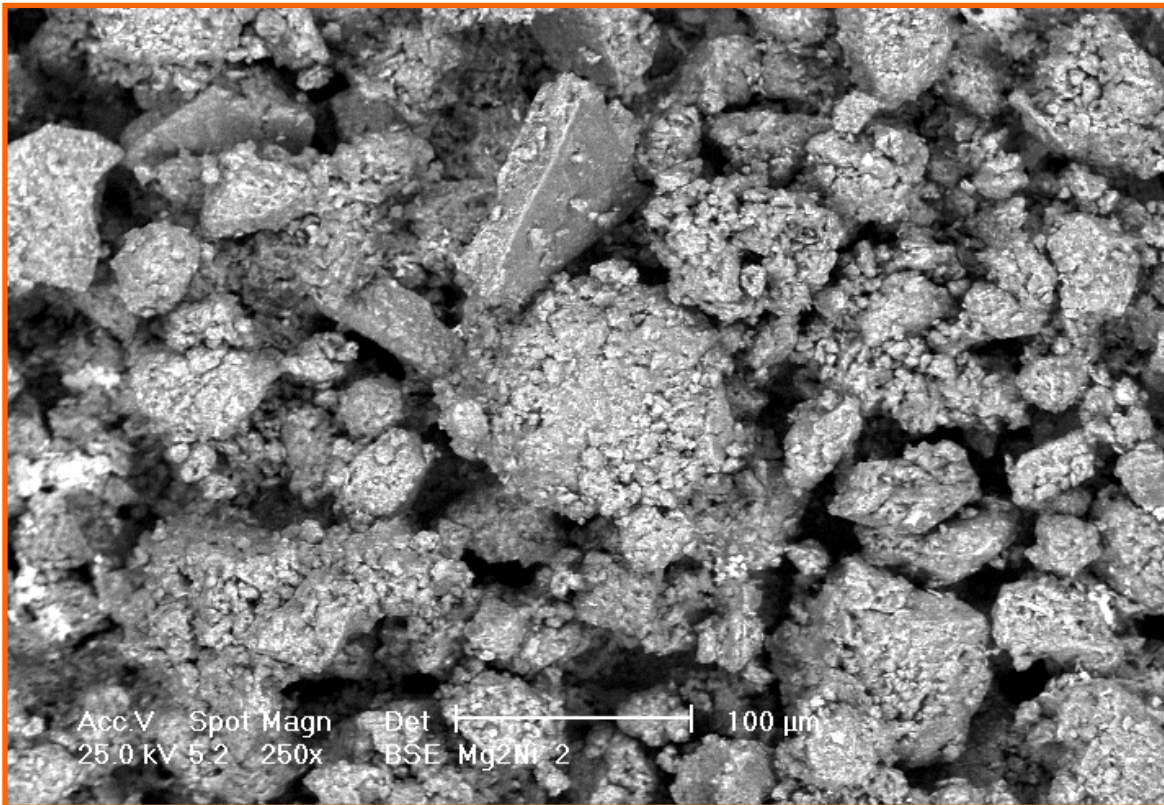


FIGURA 3.14 - A. – Imagen de polvos de magnesio+níquel con 2 horas de AM obtenida por MEB.

No cabe duda que esta serie fue de gran interés, pues debido al seguimiento de la formación del intermetálico Mg_2Ni cada 2 horas, se pudo apreciar a detalle su evolución; por ello, a muestras aleadas cada 2 horas se les tomaron micrografías mediante MEB para visualizar su morfología y conocer el tamaño aproximado de las partículas; también se les aplicó un microanálisis de energía dispersa EDS con el fin de conocer los componentes y la relación estequiométrica del intermetálico magnesio-níquel preparado por AM.

En la figura 3.14 (A, B, C y D) se muestran imágenes de MEB de polvos de Mg + Ni procesados hasta 8 horas por AM. A las 2 horas de molienda se observa que la morfología de las partículas es muy irregular, ya que existen aglomerados que alcanzan las 100 micras de longitud (figura 3.14 - A); para las 4 horas de molienda se observa que el tamaño de las partículas disminuyó notoriamente, observándose también partículas relativamente grandes, producto de los eventos de fragmentación de las mismas (figura 3.14 - B).

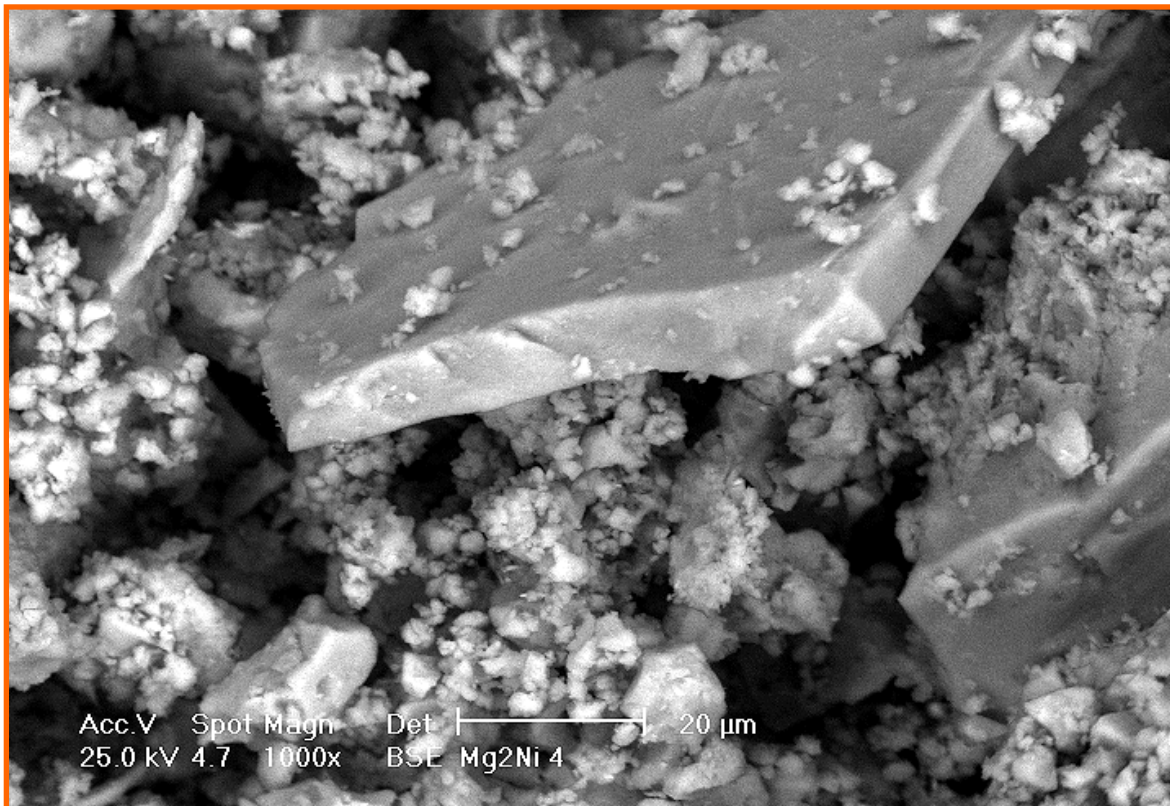


FIGURA 3.14 - B. – Imagen de polvos de magnesio+níquel con 4 horas de AM obtenida por MEB.

En las 6 y 8 horas de AM (figuras 3.14 - C y 3.14 - D respectivamente), se aprecia una relativa uniformidad en el tamaño de las partículas, ya que existen cristales que van desde 0.5 hasta 10 micras de longitud.

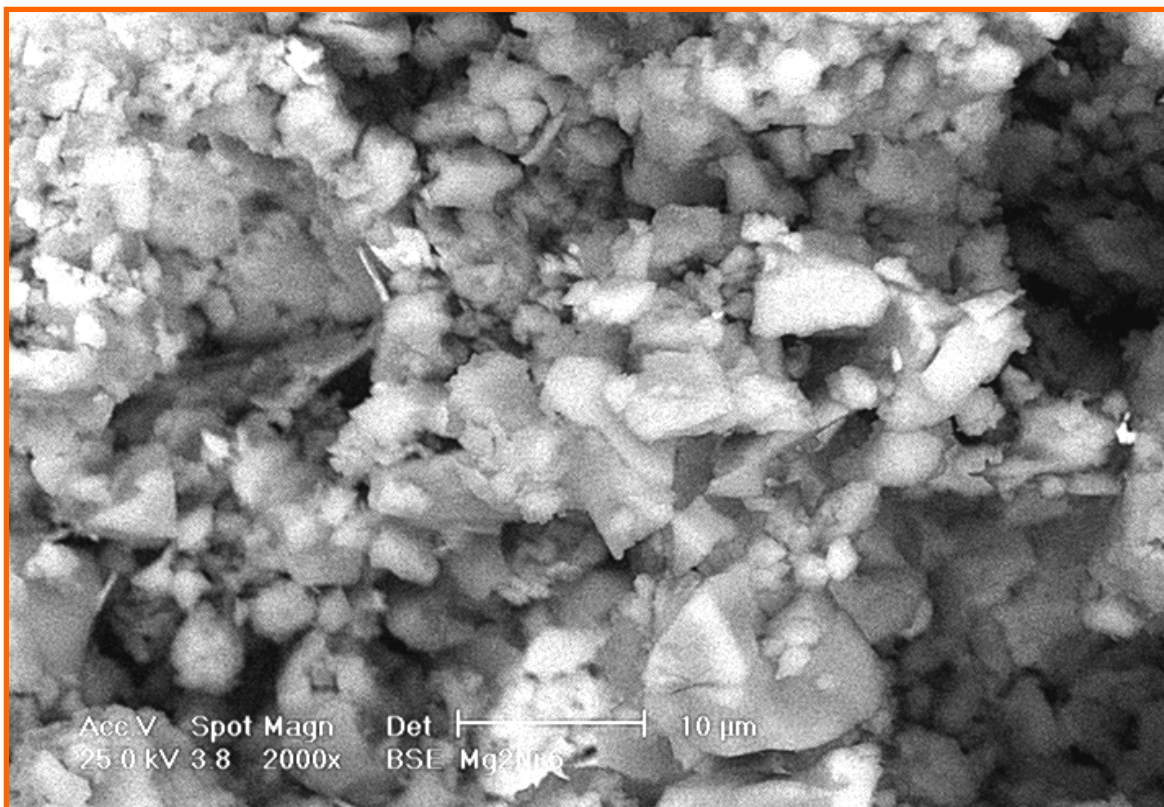
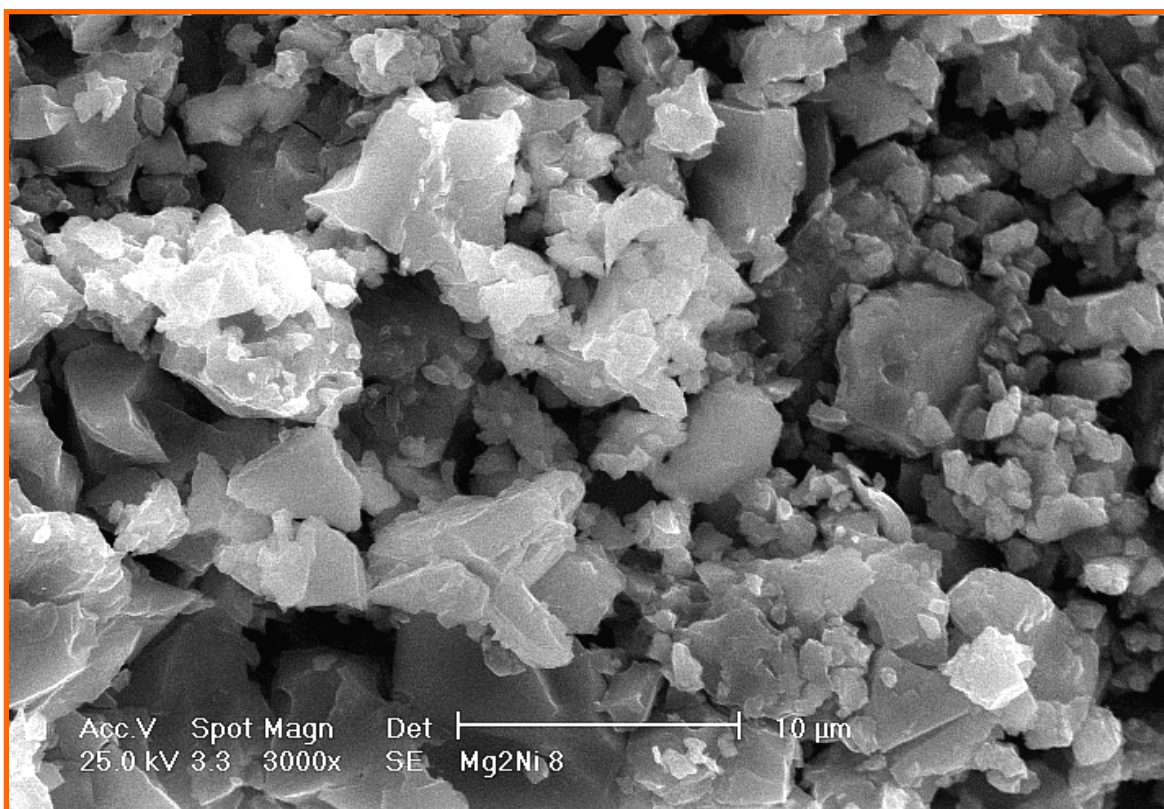


FIGURA 3.14 - C y D. - Imágenes de polvos de magnesio+níquel con 6 y 8 horas de AM (MEB).



Lo anterior hizo constatar que efectivamente el refinamiento del tamaño de grano ocurre por la deformación de las partículas al ser fragmentadas continuamente por los medios de molienda bajo condiciones dinámicas constantes.

TABLA 3.2. – Análisis Químico EDS de muestras de polvos de magnesio+níquel con 2, 4, 6 y 8 horas de AM.

ELEMENTOS	TIEMPOS							
	2 horas		4 horas		6 horas		8 horas	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
C	4.24	11.09	3.19	9.27	3.46	9.92	4.06	11.62
O	3.80	7.45	3.22	7.04	3.09	6.67	3.49	7.51
Mg	42.68	55.11	33.31	47.84	34.37	48.73	32.20	45.56
Ni	49.28	26.35	60.28	35.85	59.08	34.68	60.25	35.31
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100
Rel. Estequiométrica.		2.09		1.33		1.40		1.29

El microanálisis EDS realizado a los polvos de Mg + Ni con 2, 4, 6 y 8 horas de procesamiento mediante AM se presenta en la tabla 3.2; como se mencionó anteriormente, el carbono y el oxígeno se encontraron presentes como impurezas debido principalmente al agente de control, al desgaste de los medios de molienda y a la posible oxidación de la superficie de las muestras; lo cual repercutió notoriamente en la relación estequiométrica esperada, y por ende en la obtención de muestras de composición reproducible (como se aprecia en la última fila de la tabla 3.2); también esta variación se atribuyó a

que el análisis EDS se realizó en forma muy general; es decir, no se llevó a cabo puntualmente; además de que es una técnica semi-cuantitativa y sólo representa un estimado en porcentaje de los elementos presentes en la muestra.



FIGURA 3.15 – A. – Imagen de los polvos de magnesio+níquel con 10 horas de AM obtenida por MEB.

En la figuras 3.15 (A y B) se muestran dos micrografías de polvos de Mg + Ni, ambas con 10 horas de procesamiento por AM, obtenidas por MEB; en ellas se aprecian los eventos de unión, en los cuales las partículas en forma de “hojuelas” se superponen unas a otras hasta formar aglomerados que

alcanzan las 50 micras de longitud; sin embargo, los cristales que los conforman tienen un tamaño de grano muy variado que van desde las 10 micras hasta los 100 nanómetros de longitud, producto de los eventos de fragmentación.

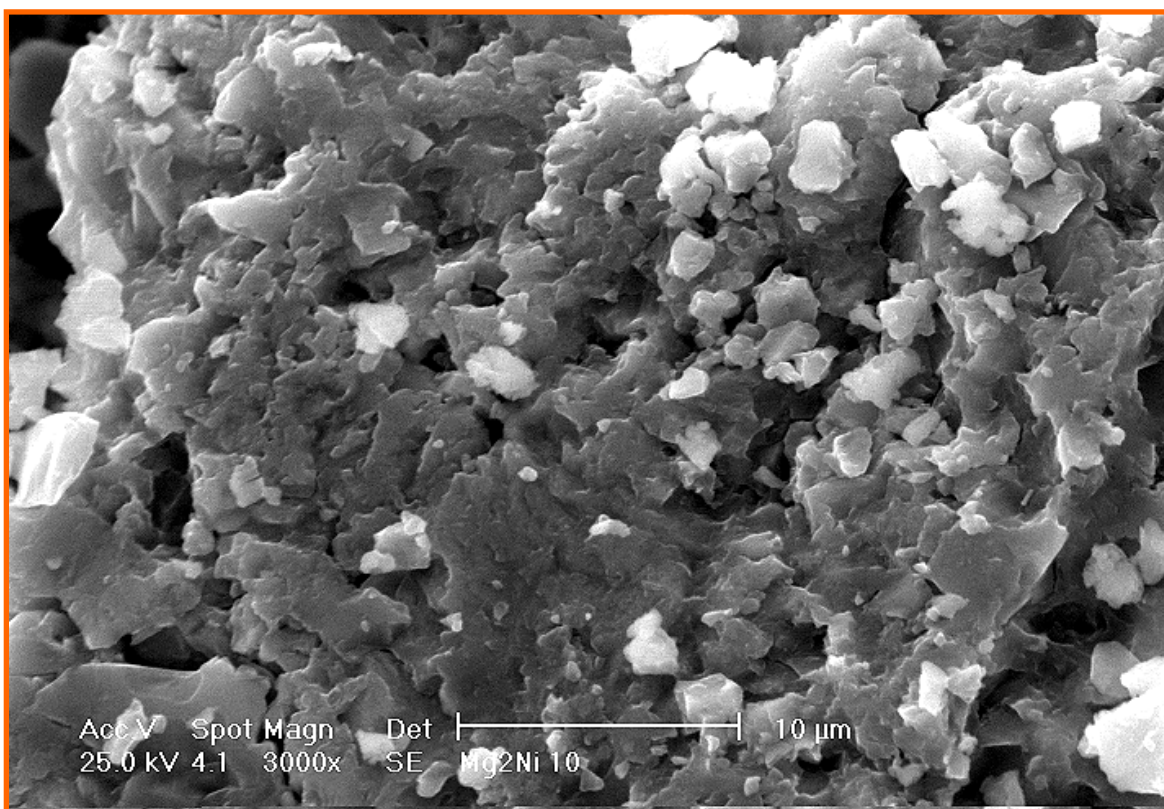


FIGURA 3.15 - B. - Imagen de los polvos de magnesio+níquel con 10 horas de AM obtenida por MEB.

En la figura 3.16 se presenta el espectro y el análisis químico EDS realizado a una muestra en polvo de Mg + Ni con 10 horas de molienda por AM;

como había de esperarse, la presencia de fases de carbono y oxígeno en la muestra repercutieron notablemente en la composición estequiométrica final. Además la sensibilidad del equipo fue muy notoria, ya que al comparar el microanálisis EDS con el presentado en la figura 3.8 se observa una pequeña variación en porcentaje de carbono y oxígeno, y no así para la secuencia de resultados presentados cada 2 horas (tabla 3.2).

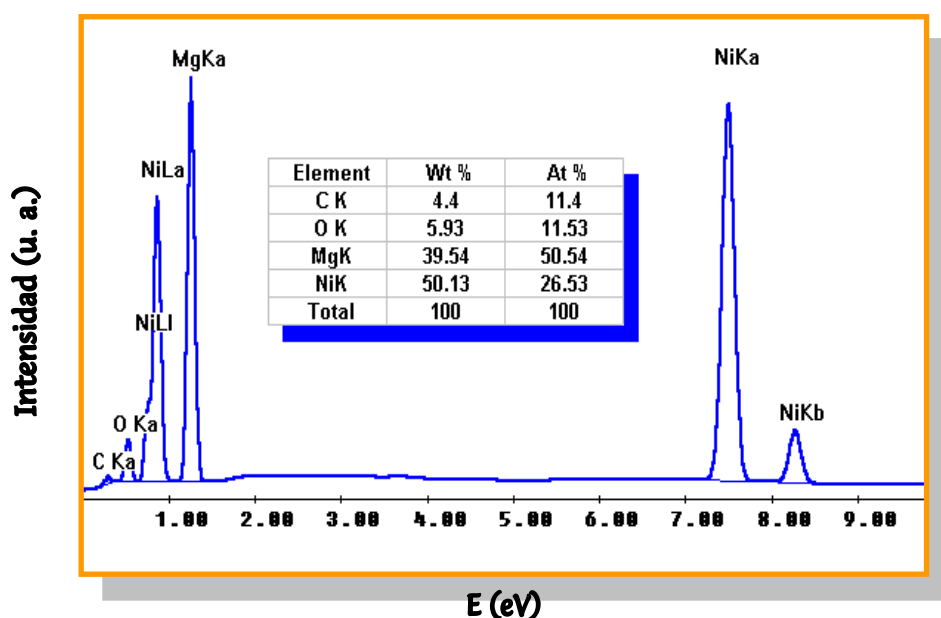


FIGURA 3.16. - Espectro y análisis EDS para polvos de magnesio+níquel con 10 horas de molienda por AM.

Debido a la incertidumbre generada por los diferentes resultados de los análisis, y para tener un mayor criterio que tomar en cuanto a la variación de la relación estequiométrica alcanzada para la muestra con 10 horas de procesamiento por AM, se conformó una pastilla de polvo de Mg + Ni (figura 3.17 - a) y posteriormente se analizaron diferentes zonas de la misma.

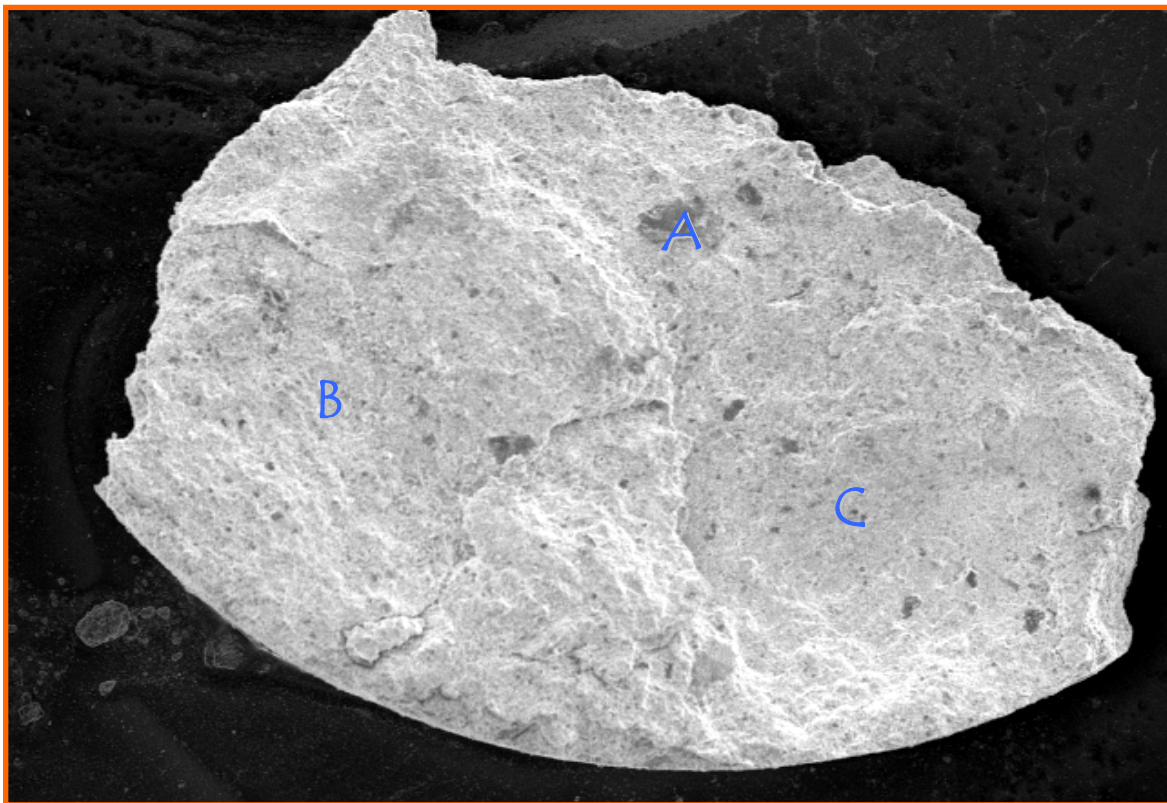
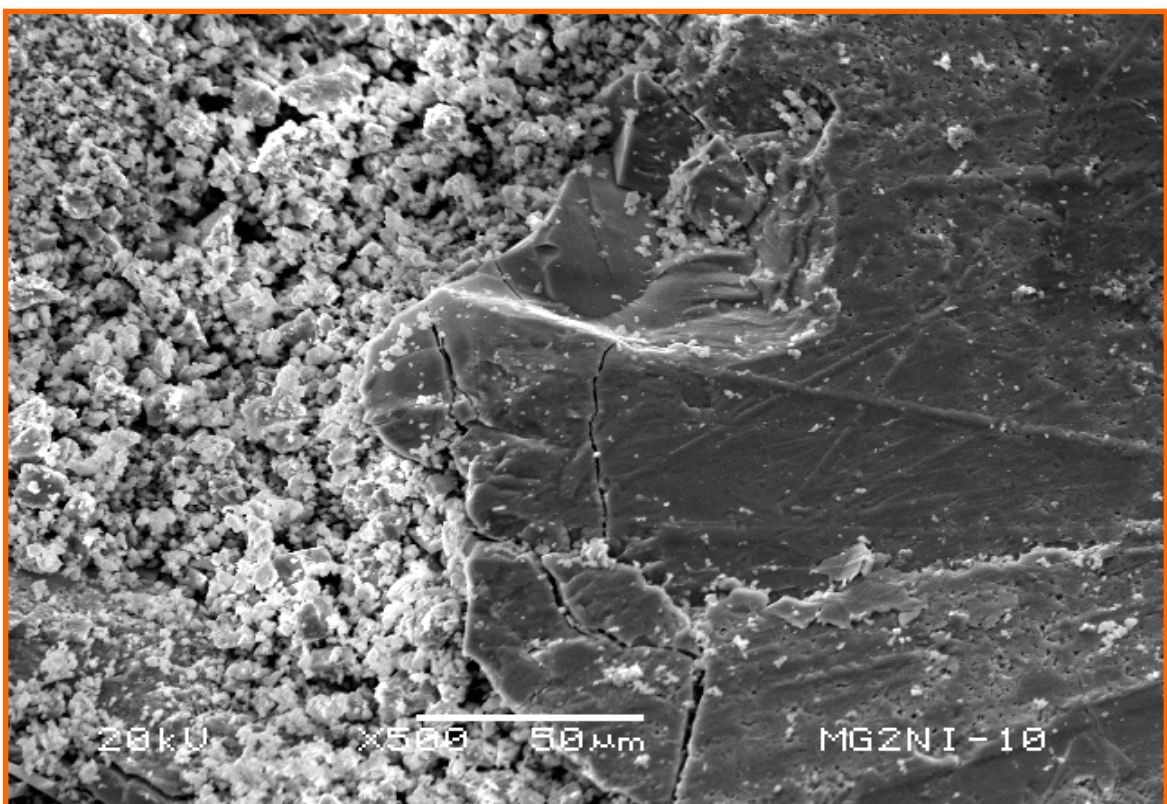


FIGURA 3.17 (a y b). – Micrografías de pastilla y zona A de magnesio+níquel con 10 horas de AM obtenidas por MEB.



Los análisis se efectuaron individualmente para cada fase; es decir, se cuantificaron por separado Mg + Ni; Mg + Ni + C; Mg + Ni + O; y Mg + Ni + C + O; finalmente se tomó el promedio por zona, el cual se presenta en la tabla 3.3.

TABLA 3.3. – Análisis Químico EDS para diferentes zonas de una muestra en pastilla de magnesio+níquel con 10 horas de molienda por AM.

ELEMENTOS	ZONAS					
	A		B		C	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
C	5.80	14.70	5.21	14.10	5.45	14.57
O	5.78	11.00	5.45	11.09	6.67	13.38
Mg	38.81	48.59	32.32	43.23	30.96	40.91
Ni	49.61	25.71	57.02	31.58	56.92	31.14
TOTAL	100	100	100	100	100	100
RELACIÓN. ESTEQUIOMÉTRICA.		1.88		1.37		1.31

Nuevamente resultó evidente la variación de la relación estequiométrica en la muestra de Mg + Ni en pastilla; debido principalmente a los elementos presentes como impurezas (C y O); sin embargo, no fue la única razón para tal comportamiento, ya que también puede atribuirse a la pérdida de magnesio durante el procesamiento de los polvos por ser el elemento más suave del sistema. Lo anterior se hizo evidente en las micrografías obtenidas por MEB (figura 3.17), ya que en la imagen por zonas (3.17 a) se pueden observar puntos o manchas negras, las cuales al hacerles una amplificación (3.17 b) se aprecian estructuras bastante grandes en comparación con los demás cristales; estas estructuras se podrían confundir con la formación de aglomeraciones, producto de los eventos de unión; sin embargo, el microanálisis EDS muestra que se trata de partículas que quedaron incrustadas sobre las

paredes del contenedor, haciéndose notar por su composición estequiométrica y por su gran tamaño (mayor a 50 micras). Por otra parte, la variación de las composiciones finales también se atribuyó a la sensibilidad del equipo utilizado; ya que al analizar las muestras con tamaño de grano muy pequeño, es difícil tener un valor preciso, por más puntual que sea este análisis.

De esta manera, lo destacado en esta tercera serie de experimentos es la obtención del intermetálico Mg_2Ni en un tiempo no mayor a 10 horas, empleando las mejores condiciones de procesamiento alcanzadas para el sistema $Mg + Ni$.

3.2. – HIDROGENACIÓN Y TGA.

A una muestra en polvo del intermetálico Mg_2Ni aleada durante 10 horas de molienda, se le aplicó el proceso de hidrogenación, para posteriormente cuantificar mediante un análisis termogravimétrico la cantidad de hidrógeno almacenado; cabe mencionar que a pesar de que no se aplicaron las condiciones óptimas en dichos procesos, la muestra presentó una elevada cantidad de hidrógeno almacenado de 2.1% en peso, sin ninguna activación previa; haciéndose evidente la importancia de aplicar las mejores condiciones durante el proceso de formación de la aleación.

De lo anterior se puede decir que el compuesto preparado por AM utilizando el tiempo reportado (menor a 10 horas) fue el intermetálico Mg_2Ni nanocrystalino, como se comprobó al reaccionar con hidrógeno, ya que formó el hidruro correspondiente.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- Se logró identificar, analizar y aplicar las condiciones óptimas para el procesamiento vía Aleado Mecánico del sistema Mg + Ni, obteniéndose el intermetálico Mg₂Ni con importantes características.
 - En un tiempo corto de 8 a 10 horas de molienda.
 - Con tamaño de grano nanométrico.
 - Presentando una favorable cinética de absorción-desorción de hidrógeno.

Con lo anterior, se concluye el desarrollo de un nuevo material metálico con propiedades únicas y a un bajo costo, para ser altamente considerado como un medio seguro de almacenamiento de hidrógeno.

CAPÍTULO 5

RECOMENDACIONES.

A sabiendas de tu interés por ahondar en este tema, hago explícitas las siguientes recomendaciones:

- La formación del carburo $\text{MgNi}_3\text{C}_{0.75}$ y del óxido $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$ presentes en la mayoría de los experimentos se reducen considerablemente con una adecuada manipulación del sistema; en primer lugar disminuyendo el agente de control al 50 % de concentración en la preparación de materiales y cambiando los medios de molienda cada 2 horas. En segundo lugar manteniendo el sistema bajo atmósfera inerte, para así evitar el contacto con el aire.
- Una vez obtenido el intermetálico Mg_2Ni , se tendrá que analizar a fondo la cinética de adsorción y desorción de hidrógeno, identificando todas las variables que intervienen en el proceso y su interrelación, para con ello alcanzar máximos porcentajes de absorción de hidrógeno y así hacerlo aún más rentable.

REFERENCIAS:

1. - Morral F. R., y otros, 1982. Metalurgia general, España. 649 - 681.
2. - Guerrero P. J.; 1999. Formación del grano nanométrico en los productos de Aleado Mecánico. Tesis Doctoral inédita, E.S.I.Q.I.E. – I.P.N.
3. - Zaluski L., Zaluska A., and et al. 1995. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi. Journal of Alloys and Compounds. 217. 295 – 300.
4. - Zamora R. L., 1997. Relación tratamiento térmico – propiedades mecánicas de una superaleación base níquel, Tesis inédita de Maestría, I.T.M.
5. - Malishev A., y otros. 1994. Tecnología de los metales. México. 66 – 82.
6. - Avner S. H., 1988. Introducción a la metalurgia física. 2ª Ed. México. 154 – 161.
7. - Cabañas M. G., 1997. El aleado mecánico y los materiales nanocristalinos; La Academia, Sep.- Oct. (<http://www.hemerodigital.unam.mx/ANUIES>).
8. - Maurice D. R., and Courtney T. H., 1990. Physics of mechanical alloying: A first report. Metallurgical Transactions "A". 21. 289 – 303.
9. - Palacios L. A. F., 2001. Preparación por aleado mecánico de aleaciones Mg – Ni y Mg – Ni - Cu para el almacenamiento de hidrógeno, Tesis inédita de maestría, E.S.I.Q.I.E. – I.P.N.
10. – Maeland A. J.; and et al. 2003. Approaches to increasing gravimetric hydrogen storage capacities of solid hydrogen storage materials, Int. Journal Hydrogen Energy. 28. 821 – 824.
11. – Zaluski L., Zaluska J. O., Ström – Olsen. 1995. Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg₂Ni formed by mechanically alloying. Journal of Alloys and Compounds. 217. 245 – 249.
12. – Gasque Laura., 2006. ¿Cómo ves? Año 8, No. 93. Agosto México. 10-14.
13. – Wasz M. L., Schwarz R. B., Srinivasan S., and Kumar M. P. S. 1995. Sn –

- substituted LaNi_5 alloys for metal hydride electrodes. In Mater. Res. Soc. Symp. Proc.; 393. 237 – 242.
14. – Ordoñez S., García G., Serafini D., and San Martín A. 2002. Mg based alloys obtained by mechanical alloying. Mat. S. F. 299. 300. 478 – 485.
15. – Holtz R. L., and Imam M. A., 1997. Hydrogen storage capacity of submicron magnesium nickel alloys. Journal of Materials Science. 32. 2267 - 2274.
16. – Lea M. S., Burke J. R., 1999. Física: La naturaleza de las cosas. International Thompson Editores. Vol. 1 México. 550.
17. – Yacamán M. J., Reyes G. J. 1995. Microscopía electrónica: Una visión del microcosmos. Fondo de Cultura Económica. México. 43 – 44.
18. – Perry et al. 1995. Manual del Ingeniero Químico. I, Mc Graw Hill, México.
19. - Martínez J. B., Iturbe G. J. L., Castañeda J. G., 2002. Diseño y fabricación de un sistema de aleado mecánico para preparar compuestos intermetálicos, nanocristalinos amorfos y cuasicristalinos. Informe Técnico CB – 022 – 02. Octubre. ININ.
20. - Bond,; 1943. Trans. AM. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. 153. 373.
21. – Iturbe G. J. L., López M. B. E., 2003. Diseño y construcción de una pequeña caja de guantes para el tratamiento de aleaciones metálicas. Informe Técnico CB – 011 – 03. Junio. ININ.
22. - Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys (JCPDS). 1991
23. – Solans X., Alcobé X., Bassas J. 1995. Difractometría de alta resolución. Cristalografía: Nuevas tendencias. Madrid. 77 – 84.

REFERENCIAS RECOMENDABLES:

- El-Eskandarany M. S., 2001. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials, Naves Publications, New York, U.S.A. 16 – 19.
- Elmsey J., 1988. The elements, 3rd ed. Oxford, UK: Oxford University Press.
- Ewald R., 1996. Requirements for advanced mobile storage systems; Hydrogen Energy Progress XI. Vol. 2, 1407 – 1415.
- Gürsu S., and et al. 1994. Review of slush hydrogen production and utilization technologies; Int. Journal Hydrogen Energy, Vol. 19. No. 6, 491 – 496.
- Rivera M, M.; 2002. Estudio electroquímico de adsorción de hidrógeno en electrodos de espuma de níquel, aleaciones metálicas basadas en níquel y en silicio cristalino. Tesis inédita de Maestría, U.N.A.M.
- Au M., Wu J., Wang Q. 1995. The hydrogen storage properties and the mechanism of the hydriding process of some multi – component magnesium – base hydrogen storage alloys. Int. J. Hydrogen Energy. 20. No. 2. 141 – 150.

APÉNDICE:

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS:

FIGURA:

1.1 - Arreglo geométrico para demostrar la ley de Bragg.....	(18).
1.2 - Representación de los Índices de Miller en el sistema cartesiano del plano (6 2 3).....	(19).
2.1 - Diagrama de bloques de la secuencia experimental.....	(21).
2.2 - Molino de bolas tipo vibratorio empleado en el AM.....	(24).
2.3 - Caja de vacío empleada en el manejo de muestras.....	(26).
3.1 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 20 horas por AM.....	(29).
3.2 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 30 horas por AM.....	(31).
3.3 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 40 horas por AM.....	(32).
3.4 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 10 horas por AM.....	(34).
3.5 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 20 horas por AM.....	(35).
3.6 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 30 horas por AM.....	(36).
3.7 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 40 horas por AM.....	(37).
3.8 - Espectro y análisis EDS para polvos de Mg + Ni con 10 horas de molienda por AM.....	(39).
3.9 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 2 horas por AM.....	(40).
3.10 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 4 horas por AM.....	(41).
3.11 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 6 horas por AM.....	(42).
3.12 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 8 horas por AM.....	(43).
3.13 - Difractograma de rayos X de una muestra de Mg + Ni molida 10 horas por AM.....	(44).
3.14 - Imágenes de polvos de Mg + Ni con 2, 4, 6 y 8 horas de AM analizadas por MEB.....	(45 a 47).
3.15 - Imágenes de los polvos de Mg + Ni con 10 horas de AM analizadas por MEB.....	(49 a 50).
3.16 - Espectro y análisis EDS de polvos de Mg + Ni con 10 horas de molienda por AM.....	(51).
3.17 - Micrografías de pastilla y zona A de Mg + Ni con 10 horas de AM analizadas por MEB.....	(52).

TABLA:

2.1 - Propiedades físicas de los polvos empleados.....	(22).
3.1 - Ángulos de Bragg de las fases presentes en las muestras obtenidas de las series de Experimentos.....	(30).
3.2 - Análisis químico EDS de polvos de Mg + Ni con 2, 4, 6 y 8 horas de AM.....	(48).
3.3 - Análisis químico EDS para diferentes zonas de una muestra en pastilla de Mg + Ni con 10 horas de molienda por AM.....	(53).