



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – METALURGIA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BASE Fe,
PRODUCIDAS POR MOLIENDA MECÁNICA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ERIK GARCIA DE LEÓN MONTER

TUTOR PRINCIPAL
DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO, IIM-UMSNH
COMITÉ TUTOR
DR. MARCO AURELIO RAMÍREZ ARGAEZ, UNAM
DR. CARLOS ANGELES CHÁVEZ, IMP

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: DR. RAMIRO PEREZ CAMPOS
Secretario: DR. MARCO AURELIO RAMÍREZ ARGAEZ
Vocal: DR. HEBERTO BALMORI RAMÍREZ
1^{er}. Suplente: DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ
2^{d o}. Suplente: DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Laboratorio de molienda mecánica del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, bajo la dirección del Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo.

FIRMA

Parte de los resultados aquí descritos fueron presentados en las siguientes reuniones científicas, han generado 2 publicaciones y forman parte de otra.

Reuniones científicas:

- Presentación del trabajo “Producción de hidrógeno por molienda mecánica en húmedo del intermetálico FeAl” en el XXXI encuentro nacional AMIDIQ, realizado los días 4 al 7 de mayo en Huatulco, Oaxaca.
- Participación en el XXX encuentro nacional de la AMIDIQ, con la presentación “Caracterización de nano estructuras FeAl obtenidas por molienda mecánica”, que se llevó a cabo del 19 al 22 de mayo del 2009
- Participación en el XVII International Materials Research Congress 2008 con la ponencia: “FeAl SYNTHESIS OF NANOPARTICLES BY WET-MILLING.”. realizado en Cancún Quintana Roo del 17 – 21 de agosto del 2008.
- Participación en el XXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ, realizado del 13 al 16 de mayo de 2008 en Puerto Vallarta, Jalisco con la charla “Síntesis de nanopartículas de FeAl utilizando molienda mecánica en húmedo”.
- Participación en el VII taller nacional de estudiantes de posgrado de física y ciencias de materiales. Con el trabajo “Mecano síntesis en húmedo de nano partículas de FeAl”, llevado a cabo en las instalaciones de la benemérita universidad autónoma de Puebla del 11 al 13 de marzo 2008

Publicaciones:

E. García de León, O. Téllez-Vázquez, C. Patiño-Carachure, C. Ángeles-Chávez, G. Rosas. EVALUATION OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN FeAl ASSISTED BY MECHANICAL MILLING. Acta Microscopica Vol. 22, No. 3, pp. 262 – 268, 2013 (Apéndice D)

E. García de León, O. Téllez-Vázquez, C. Patiño-Carachure, G. Rosas. DSC-TGA HYDROGEN EVALUATION DURING MECHANICAL MILLING OF ALFE INTERMETALLIC. Materials Science Forum Vol. 755, pp 105-110 2013 (Apéndice D)

A. Torres-Islas , E. García de León, S. Serna, G. Rosas APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE EIE Y RPLAL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE POLVOS DE FeAl EN SUSPENSIÓN REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ. Indizada en Chemical Abstracts, EBSCO, SciELO y Latindex VOLUMEN 75 N° 2 ABRIL - JUNIO 2009

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de obtener los conocimientos necesarios para un mejor desarrollo profesional.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado

Al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por todo el apoyo brindado durante mi formación académica, por brindarme su confianza y amistad.

A mi comité tutorial Dr. Marco Aurelio Ramírez Argaez y Dr. Carlos Ángeles Chávez, por sus sugerencias y comentarios durante las evaluaciones semestrales.

A los Doctores José Oswald Téllez Vázquez y Cristóbal Patiño Carachure por sus ideas aportes y camaradería brindados durante la realización del proyecto.

A los miembros del H. Jurado por sus valiosos comentarios para este trabajo.

Dedicatorias.

Al Supremo Arquitecto del Universo por permitirme llegar a la culminación de mis estudios
doctorales

A ti Luna de mi vida, por estar siempre a mi lado. TE AMO.

A mis padres por su infinito amor y apoyo incondicional.

A Guillermo García de León dondequiera que se encuentre

A mis hermanos Gabi y Edwin.

A Liam, Titis, Jenifer y Kevin



INDICE

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 Objetivo general.....	16
1.2 Objetivos particulares.....	17
1.3 Justificación.....	17
CAPITULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Nanociencia y nanotecnología.....	19
2.2 Nanopartículas.....	19
2.3 Nanopartículas de Fe.....	20
2.4 Intermetálicos.....	23
2.4.1 Nanopartículas intermetálicas.....	24
2.5 Fragilización ambiental por hidrógeno.....	24
2.5.1 Fragilización ambiental de intermetálicos.....	25
2.5.2 Mecanismos de fragilización ambiental de intermetálicos.....	27
2.5.3 Efecto del porcentaje de Al en la fragilización.....	28
2.6 Métodos de producción de hidrógeno.....	30
2.6.1 Reformación de gas natural.....	30
2.6.2 Electrolisis del agua.....	31
2.6.3 Rutas alternas de producción de hidrógeno.....	32
2.7 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	34
2.7.1 Breve historia de la molienda y aleado mecánico.....	37
2.7.2 Diferencias entre molienda y aleado mecánico.....	37
2.7.3 Molino vibratorio.....	41
2.7.4 Proceso de molienda y aleado mecánico.....	43
2.7.4.1 Etapas del proceso de MM.....	43
2.7.5 Parámetros de molienda.....	46



2.7.6 Clasificación de la molienda mecánica	46
2.7.6.1 Componentes dúctil - dúctil.....	47
2.7.6.2 Componentes dúctil - frágil	48
2.7.6.3 Componentes frágil – frágil	49
2.8 Molienda en húmedo y mecano-química	49
CAPITULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	53
3.1 Metodología a emplear	53
3.2 Materiales empleados	55
3.3 Fabricación de los intermetálicos	55
3.4 Molino y elementos de molienda.....	58
3.5 Condiciones de molienda en húmedo	59
3.6 Experimentos propuestos	59
3.7 Preparación de las muestras post molienda para caracterización	60
3.7.1 DRX	61
3.7.2 DSC-TGA.....	64
3.7.3 MEB	64
3.7.4 MET	65
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION.	69
4.1 Caracterización del material de partida.....	69
4.1.1 Influencia de la humedad en el proceso de molienda.....	71
4.2 Caracterización por DRX.	72
4.3 Análisis por DSC-TGA.	76
4.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).	83
4.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	87
4.5.1 Análisis después de la separación de fases.	89



4.6 Producción de hidrógeno a través de la reacción de fragilización ambiental asistida por molienda mecánica.....	102
CAPITULO 5108CONCLUSIONES.....	108
BIBLIOGRAFÍA.....	112
Apéndice A.....	127
Apéndice B.....	128
Apéndice C.....	129
Apéndice D.....	131



Índice de Tablas

Tabla 2.1 Principales combustibles empleados y su energía.....	32
Tabla 2.2. Varias técnicas para la síntesis de materiales Nanoestructurados.....	35
Tabla 2.3 Propiedades físicas de los elementos empleados.....	55
Tabla 2.4 Porcentajes y pesos de las muestras de intermetálico por colada convencional.....	56
Tabla 3.5 Condiciones de molienda.....	59
Tabla 3.6 Experimentos de MM en húmedo de intermetálicos para la fabricación de las NPs.....	60
Tabla 4.7 Estimaciones del tamaño de cristal para las muestras a los diferentes tiempos.....	76
Tabla 4.8 Estimaciones de hidrógeno producido a los diferentes tiempos de molienda.....	82



Índice de figuras

Figura 2.1 Mecanismo de fragilización del Intermetálico FeAl.....	26
Figura 2.2 Empaquetamiento del intermetálico FeAl (Estructura cubica BCC).....	29
Figura 2.3. Empaquetamiento del Al (estructura cubica FCC).....	30
Figura 2.4. Materiales que se obtienen por molienda mecánica.....	39
Figura 2.5 Esquemas de un molino planetario (a), de un molino atricionador (b), así como de molinos vibratorios (c) y (d).....	40
Figura 2.6 Durante la molienda los polvos o partículas son repetidamente deformadas o aplastadas (aplanamiento), unidas o soldadas en frío, fracturadas y re-unidas.....	41
Figura 2.7 Molino Spex 8000 simple.....	42
Figura 2.8 Molino Spex 8000 dual.....	42
Figura 2.9 Deformación plástica de las partículas.....	43
Figura 2.10 Unión e incremento de tamaño de partícula.....	44
Figura 2.11 Estructura característica en forma de capas.....	44



Figura 2.12 Disminución del espaciado e incremento del número de capas.....	46
Figura 2.13 Etapa final en donde la partícula contiene todos los componentes iniciales.....	45
Figura 2.14 Estructura laminar obtenida durante la molienda de componentes dúctil dúctil, en un sistema Au-Cu.....	47
Figura 2.15 Esquema de la evolución estructural durante la molienda de polvos en un sistema dúctil frágil.....	48
Figura 3.16 Esquema de la metodología a seguir para la síntesis de las NPs.....	54
Figura 3.17 Obtención de las aleaciones empleando un horno de inducción electromagnética.....	56
Figura 3.18 Diagrama binario de equilibrio FeAl.....	57
Figura 3.19 Molinos de bolas vibratorios SPEX 8000 Mixer/Mill.....	58
Figura 3.20 Vial o contenedor y Bolas.....	58
Figura 3.21 Vial con el material, las bolas y el agua antes de moler a), vial retirado del molino una vez terminada la molienda b), vasos con material listo para secado dentro de una mufla c).....	61
Figura 3.22 Porta-muestras para DRX, a) sin muestra, b) con muestra.....	63
Figura 3.23 Difractómetro de rayos X.....	63



Figura 3.24	Equipo de análisis térmico diferencial (DTA).....	64
Figura 3.25	Microscopio electrónico de barrido.....	65
Figura 3.26	Vial de centrifuga con los polvos molidos una vez extraídos sin separar fases a), y con las fases separadas después de centrifugar b).....	66
Figura 3.27	Rejilla para MET en vista amplificada.....	67
Figura 3.28	Microscopio electrónico de Transmisión.	68
Figura 4.29	Difractograma del material de partida FeAl.....	70
Figura 4. 30	Micrografia y análisis químico por EDS del material de partida FeAl.....	70
Figura 4.31	Micrografias a.1 y a.2 polvos de AlFe a 15 y 30 min. de molienda respectivamente asi como b.1 y b.2 intermetalico AlFe + Agua desionizada a 15 y 30 min. de molienda.....	71
Figura 4.32	Difractogramas de los experimentos de molienda mecánica en húmedo empleando una humedad de 6 ml/gr.....	73
Figura 4.33	Difractogramas de los experimentos de molienda mecánica en húmedo empleando una humedad de 3 ml/gr.....	75
Figura 4.34	Análisis DSC (a y c) –TGA (b y d) de las muestras de partida, así como de la muestra procesada por 6h respectivamente.....	77



Figura 4.35 Análisis por DSC de los experimentos donde se empleó una humedad 3 ml/g.....	78
Figura 4.36 Análisis por DSC de los experimentos donde se empleó una humedad 6 ml/g.....	79
Figura 4.37 Análisis por TGA de los experimentos obtenidos empleando una humedad de 3 ml/g y a los diferentes tiempos de molienda.....	80
Figura 4.38 Análisis por TGA de los experimentos realizados a diferentes tiempos de molienda.....	81
Figura 4.39 Micrografías por MEB a diferentes tiempos de proceso.....	84
Figura 4.40 Análisis químico por EDS a diferentes tiempos de molienda.....	85
Figura 4.41 Micrografía y mapeo elemental, por EDS, en MEB. Se indican en los recuadros c y d zonas ricas de Al y O ₂ (fase Bayerita.).....	86
Figura 4.42 Imágenes de STEM a distintas ampliaciones por contraste Z (a, b, d y e), con su respectivo análisis químico (c).....	88
Figura 4.43 Aspecto de las celdas después de separarlas por centrifugación (1, 2), así como agitadas por ultrasonido (3, 4).....	89
Figura 4.44 a) y b) Imágenes por MET de distintas partículas del sistema FeAl....	90
Figura 4.45 Imágenes en campo claro y campo oscuro (a y b respectivamente), así como su correspondiente análisis químico (c).....	91



Figura 4.46 Imagen de contraste Z, de STEM con sus correspondientes análisis químicos en línea (a1 y a2).....92

Figura 4.47 Imagen por contraste Z, acompañada de su análisis químico en línea.....93

Figura 4.48 Imagen de MET de alta resolución a) acompañada por su respectiva FFT b) y su correspondiente por una imagen filtrada c).....94

Figura 4.49 Figura 4.49 a) Imagen de alta resolución de las partículas β y α , b) y c) imágenes de alta resolución, con mediciones de distancias interplanares correspondientes a las fases β y α , acompañadas por las FFT de las fases antes mencionadas respectivamente.....95

Figura 4.50. Imagen de MET por la técnica de campo oscuro, acompañada de su patrón de difracción de electrones, en el cual se indexan los planos (100), (110), (111), (200) de la fase FeAl.....96

Figura 4.51 Imagen por contraste Z, en compañía de su patrón de difracción de electrones, en el cual se indexan los planos (110), (111), (200) así como (201), de la fase FeAl.97

Figura 4.52. Imagen por contraste Z, en STEM acompañado de su patrón de difracción de electrones, en el cual se indexan los planos (201), (310), (401) correspondiente a la fase Al(OH)₃98

Figura 4.53 Imagen por contraste Z, en STEM de un aglomerado de partículas, FeAl en una matriz α , donde mediciones a mayor detalle revelan tamaños de partícula del orden de 2 a 3 nm.....99



Figura 4.54 Imagen por contraste Z, en STEM de un aglomerado de partículas, FeAl en una matriz α , donde mediciones a mayor detalle revelan tamaños de partícula del orden de 3 a 5 nm.....100

Figura 4.55 Imagen de STEM, por contraste Z, de un aglomerado de partículas FeAl en una matriz α , donde mediciones a mayor detalle revelan tamaños de partícula del orden de 2 a 5 nm.....101

Figura 4.56. Modelo de la producción de hidrógeno durante el proceso de molienda mecánica de alta energía.....104

Figura 4.57. Reducción de tamaño de cristal y producción de H₂, como función del tiempo de molienda.....105

Índice de ecuaciones

Ecuación 3.1.....62

Ecuación A-C 2.....132

Ecuación A-C.3.....132

Ecuación A-C.4.....132

Ecuación A-C.5.....132

Ecuación A-C.6.....132, 133

Ecuación A-C.7.....132



Ecuación A-C. 8.....132

Índice de reacciones.

$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H$ (2.1).....25

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (2.2).....31

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (2.3).....31

$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ (2.4).....31

$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$ (2.5).....33, 74, 78

$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3$ (2.6).....33,74

$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$ (2.7).....34,74

$MO + R \rightarrow M + RO$ (2.8).....50



Nomenclatura

AM	Aleado Mecánico
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Escaneo Calorimétrico Diferencial
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
MM	Molienda Mecánica
NPs	Nanopartículas
TGA	Análisis Termo Gravimétrico
STEM	Barrido de Microscopia Electrónica de Transmisión



CAPITULO 1:

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, los materiales constituidos de partículas cuyos tamaños se ubican en el rango de 1 a 100 nm, son de gran interés, entre los que se encuentran las Nanopartículas¹ (NPs). Estos materiales han estimulado la imaginación de las comunidades científicas y de ingeniería, debido a que en estas dimensiones, las propiedades de los materiales nanométricos pueden cambiar de las observadas a microescala, incluyendo, sus propiedades mecánicas, físicas, químicas, electrónicas, ópticas y magnéticas². Estas propiedades novedosas que presentan las nanopartículas están determinadas por la fracción de átomos en la superficie a átomos en el interior³, así como también por su orientación cristalográfica⁴. Lo anterior se refleja en el descubrimiento de nuevos materiales, procesos y fenómenos a nivel nanoescala, lo que trae como consecuencia el desarrollo de nuevas teorías para la ciencia. De esta manera la ciencia y tecnología en materiales han tomado un nuevo horizonte, enfocados, a la nanociencia y nanotecnología, las cuales se perfilan como nuevas líneas de interés en el estudio de tales materiales.

La nanociencia desarrolla la investigación básica a escala nanométrica mientras que la nanotecnología se encarga de aplicar con nuevos propósitos el uso de los nanomateriales. La síntesis y la caracterización de estos materiales



conlleven a determinar sus propiedades tanto físicas como químicas. Grandes cantidades de recursos se invierten en el desarrollo de técnicas que permitan combinar la producción en masa para alcanzar lo que se conoce como nanotecnología⁵.

Las rutas de síntesis de NPs están clasificadas como: Bottom-up y Top-down, donde las NPs obtenidas por la ruta “Bottom-up” genera partículas a nivel atómico y molecular, por otro lado, en la ruta “Top down”, las partículas se generan de la reducción de tamaño de los materiales a granel. En esta última clasificación y con el fin de alcanzar partículas con las características antes mencionadas, un método muy empleado debido a su factibilidad técnica y económica, es la molienda mecánica.

En la actualidad las NPs de Fe han sido sintetizadas empleando una variedad de métodos químicos y fisicoquímicos⁶, tales como; condensación de fase vapor⁷⁻⁹, depositación química en fase vapor¹⁰⁻¹⁵, reducción química¹⁶⁻²⁵, entre otros^{26, 27}; incluso existe el antecedente de que a través de molienda mecánica se pueden producir NPs de Fe^{28,29}. En general los tamaños de las NPs obtenidos por estos métodos han sido menores a 15 nm. Se ha observado que las propiedades de las NPs varían de acuerdo a su tamaño en el rango nanométrico, encontrándose un rango de tamaño óptimo en cada aplicación. En el proceso de síntesis de NPs empleado en el presente trabajo (descrito posteriormente) se pretenden obtener NPs basadas en Fe cuyos tamaños sean menores a 15 nm.

Debido a las propiedades de las NPs base Fe y a su economía, los usos potenciales son muy variados y se encuentran desde; la remediación de suelos y sitios contaminados³⁰, biomedicina^{31,32}, sensores inteligentes³³, almacenamiento de datos³⁴, ferrofluidos³⁵, supermagnetismo³⁶, catalizadores^{37,38}, etc.

La adición de Al a metales de transición tales como Ni, Fe, Ti, Nb y Co, permite la formación de aleaciones con gran potencial como materiales



estructurales a altas temperaturas, estos materiales son llamados intermetálicos o aluminuros de metales de transición. Los cuales poseen concentraciones de aluminio lo suficientemente altas para formar una capa de alúmina continua y completamente adherente a la superficie, cuando se expone a atmósferas de aire o de oxígeno. En los casos de aluminuros de Ni y Fe, la capa formada es la responsable de su excelente resistencia a la oxidación y corrosión aun a temperaturas de 700°C ó mayores³⁹.

Debido a su estructura ordenada, se sabe que estos materiales son frágiles⁴⁰⁻⁴⁴, aunado a esto, presentan fragilización por hidrógeno al estar expuestos a la humedad del medio ambiente⁴⁵, siendo principalmente este último la limitante para su aplicación comercial como materiales estructurales. En algunos casos se presenta una excesiva susceptibilidad a la fragilización ambiental por hidrógeno tal que, una pieza del material intermetálico puede transformarse en polvos de aleación. De esta forma, muchos trabajos de investigación^{46,47} se han dedicado durante décadas, al estudio de este fenómeno para el mejoramiento de su ductilidad y resistencia al medio ambiente.

El mecanismo que se propone para la fragilización ambiental por hidrógeno se resume en la siguiente reacción; $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H$, en donde el aluminio de la aleación reacciona con la humedad del medio ambiente para formar alúmina e hidrógeno, atribuyéndole a este último la responsabilidad de la fragilización del material.

Sin embargo, nunca se ha explorado este mecanismo para obtener polvos finos de metal en caso de que el grado de conminutación del material alcance tamaños nanométricos. Por lo tanto, resulta justificable sujetar a este tipo de sistemas de aleación a un proceso de molienda mecánica en húmedo, aprovechando por un lado la fragilidad propia del material, la cual conllevará a una cierta reducción de tamaño de partícula y además, aprovechar el mecanismo de fragilización ambiental por hidrógeno, para lograr una mayor contribución a la



reducción de tamaño de partícula en el proceso. De este modo, este trabajo aprovecha el fenómeno de fragilización ambiental que de manera natural se presenta en los intermetálicos asistiéndolo por la molienda mecánica de alta energía para acelerar el proceso y evaluar la posibilidad de la obtención de NPs base Fe.

Cabe mencionar que no existen estudios referentes a la producción de nanoestructuras, empleando molienda mecánica (MM) en húmedo. Es importante hacer notar que este proceso puede también constituirse como un método de síntesis del propio hidrógeno, por lo que uno de los objetivos del presente trabajo estará dirigido a hacer una estimación acerca de su producción.

Para realizar la caracterización se emplearán las siguientes técnicas; difracción de rayos X (DRX) la cual ayuda a describir la evolución estructural del material conforme este disminuye a tamaños nanométricos; análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC), empleados para determinar la estabilidad de las fases presentes y la pérdida de peso. La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite analizar la distribución de tamaños, la morfología y análisis químico en regiones de partículas, durante la evolución del proceso. La microscopía electrónica de transmisión (MET) permite analizar en detalle el comportamiento de la estructura, morfología, tamaño de partícula y realizar análisis químico puntual. Todas estas técnicas son empleadas para cumplir los objetivos del presente trabajo.

1.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo está dirigido a la obtención de partículas base Fe partiendo del sistema Fe-Al, en tamaños menores a 15 nm, empleando un proceso novedoso de fragilización ambiental por hidrógeno de intermetálicos, asistido por molienda mecánica en húmedo y diferentes condiciones de procesamiento como tiempo de molienda y volumen de humedad empleada.



1.2 Objetivos particulares

- Estimar mediante mediciones de DSC-TGA, la cantidad de hidrógeno que se produce al presentarse la fragilización ambiental de los sistemas intermetálicos, durante el proceso de MM en húmedo.
- Evaluar el tamaño de partícula generado después de la molienda mecánica en húmedo.
- Realizar la caracterización estructural y estabilidad de las fases presentes de los materiales, utilizando la técnica de difracción de rayos X, así como por el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC), observar la morfología y el análisis químico de las mismas por microscopia electrónica de barrido (MEB), y finalmente analizar la estructura y composición empleando microscopia electrónica de transmisión (MET).
- Generar nuevo conocimiento acerca de la técnica de MM, el cual nos permita evaluar los parámetros de molienda para la posibilidad de obtener otras NPs.

1.3 Justificación

La técnica de molienda mecánica (MM) es muy versátil, dada su factibilidad técnica y económica, además de ser escalable a la producción industrial de materiales. Ha sido reportado previamente que nanopartículas de Fe pueden ser obtenidas mediante MM²⁸, por lo que se puede evaluar así la posibilidad de que esta técnica no solo pueda ser factible para producir nanopartículas de Fe, sino para producir otros materiales nanoparticulados con composiciones diferentes tales como: intermetálico Fe-Al, elemento que brindaría al Fe propiedades de mayor interés como lo son; resistencia a la oxidación, a la corrosión, actividad catalítica, etc. De ahí la importancia de contar con un método que además de ser capaz de producir nanopartículas que tengan diámetros pequeños (menos de 15



nm), sea a la vez viable para producir grandes cantidades, como es el caso de la molienda mecánica y más en un país como el nuestro donde una limitante para el desarrollo científico y tecnológico es el factor económico, ya que las actuales técnicas de producción de estos materiales avanzados, siguen siendo costosas y sofisticadas.

Por otro lado, el fenómeno de fragilización por hidrógeno, que sufren los intermetálicos, ha sido exhaustivamente estudiado con el propósito de evitar la fractura ambiental de estos materiales, el mecanismo consiste en que el hidrógeno penetra la estructura del material causando fractura por clivaje. Aunque existe un solo reporte previo a esta investigación²⁸ en referencia al estudio de la reducción de tamaño de partícula, en un sistema intermetálico, dicho fenómeno nunca ha sido estudiado para conocer el grado de conminutación del material intermetálico FeAl, el cual sería de un interés particular en el caso de obtener partículas hasta el rango nanométrico. Mas aun, es conveniente aprovechando esta técnica de fragilización evaluar la cantidad de hidrógeno que se genera y su comparación con otros materiales, lo cual sería benéfico en el caso de su uso en las tecnologías limpias, por ejemplo las celdas de combustible. Por lo tanto, en este trabajo se pretende inducir la reacción de fragilización por hidrógeno utilizando la molienda mecánica en húmedo para acelerar el proceso de reducción de tamaño.



CAPITULO 2:

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 Nanociencia y nanotecnología

Conforme avanza el desarrollo científico y tecnológico del hombre, este requiere evolucionar los métodos de fabricación, pero haciéndolo sin dañar el entorno ambiental, para lo cual es necesaria la aplicación de nuevas tecnologías las cuales se basan en el diseño de nuevos materiales con propiedades diferentes o mejores a las conocidas en la actualidad. Los materiales que ofrecen este desarrollo del futuro son los que se ubican en la nanoescala. Por lo que la ciencia y tecnología en materiales ha tomado un nuevo rumbo en la creación y diseño de nuevos materiales. Surgiendo de esta manera la nanociencia como un área emergente de la ciencia, la cual está enfocada al estudio de los materiales cuyos tamaños son de cientos a décimas de nanómetros. Se encarga además de la síntesis y la caracterización de estos materiales, para determinar así sus propiedades. Por otro lado, la nanotecnología es la que tiene la encomienda del desarrollo de nuevas aplicaciones de los nanomateriales^{1, 5}.

2.2 Nanopartículas

El nanómetro equivale a una milésima parte de una micra, por lo que una nanoestructura es mil veces más pequeña que una estructura típica de la



tecnología actual (microtecnología). Lo anterior se encuentra dependiente del tamaño y de su morfología, debido a esto varios trabajos de investigación han sido realizados sobre los efectos del tamaño de la partícula en sus propiedades⁴⁸. Un ejemplo, es que la temperatura de fusión en los materiales se ve fuertemente dependiente del tamaño del cristal, así las nanopartículas tiene una temperatura de fusión menor a la temperatura de fusión del material microestructurado⁴⁹.

Las posibles aplicaciones de las NPs, pueden tener un gran impacto en muchos aspectos de nuestras vidas y la gama puede ser tan amplia como la imaginación. Sin embargo, existe un paso esencial en el estudio de sus propiedades para dar una aplicación, el cual es, su fabricación. De esta manera, métodos físicos y químicos han sido desarrollados tales como: molienda de bolas⁵⁰⁻⁶², condensación de fase vapor⁸, deposición química en fase vapor¹¹⁻¹⁴, síntesis química¹⁸⁻²⁴, entre otros^{26, 27}, empleados para la producción de NPs y otras nanoestructuras. En general estos métodos, se clasifican en: Bottom-up y Top-down.

Las NPs obtenidas por la ruta “Bottom-up” genera partículas a nivel atómico y molecular, en esta ruta predominan los procesos químicos. Por otro lado, en la ruta “Top-down”, las partículas se generan de la reducción de tamaño de los materiales a granel. La obtención por esta ruta se fundamenta generalmente en procesos que pueden ser físicos, o la combinación de procesos físicos y químicos.

2.3 Nanopartículas de Fe

El cambio en las propiedades de los materiales dentro de la escala nano está también relacionado con el tamaño de la nanopartícula, en el caso de nanopartículas metálicas, como las de Fe, éstas al disminuir su tamaño de partícula a la escala de nanómetros, incrementan su relación superficie a volumen, esto último, junto con la habilidad de producir nanopartículas en diferentes



tamaños y formas, mejora sus propiedades magnéticas²⁵ y catalíticas²⁶. Por ejemplo, estudios recientes han demostrado que nanopartículas de Fe pueden ser aplicadas, con resultados efectivos en catálisis³⁷. Por otro lado, la síntesis de nanopartículas magnéticas, como es el caso particular de las basadas en Fe, ha sido por mucho tiempo un área de estudio, debido a su costo y sus aplicaciones prácticas como son: almacenamiento de datos³⁴, sensores magnéticos³³, magnetos permanentes³⁶, ferrofluidos³⁰, dosificación de fármacos guiados magnéticamente^{31,32} y remediación de suelos y sitios contaminados. Cabe señalar que los tamaños de NPs, están en función de la aplicación. En el último de estos casos, para remediar diferentes contaminantes tales como iones metálicos y compuestos orgánicos tratados con cloro^{30, 33}, tetracloruro de carbono³⁶, así como metaloides como el arsénico, en donde se confirma que las NPs de Fe y sus productos de corrosión son materiales convenientes para la remediación de arsénico en aguas subterráneas^{61,62}. Para esta última Zhang³⁰ señala que estas son adecuadas, solamente por su tamaño nanométrico (1-100nm), sin embargo, Nurmi³⁶ y posteriormente Kanel⁶³ especifican, que para cumplir esa función específica, los tamaños más adecuados se encuentran entre 5 y 15 nm. En el caso de su aplicación donde se explotan sus propiedades magnéticas D. Kim⁶⁵ afirma que las NPs cuyos rangos están entre 8 – 30 nm exhiben buenas propiedades, sin embargo, X. L. Dong⁶⁶ enfatiza que las NPs en el rango de 3 -15 nm presentan excelentes propiedades magnéticas. Con respecto a las aplicaciones como catalizador, Devinder Mahajan y Philipp Gütlich³⁷ reportan que las NPs entre los 2 y 15 nm cumplen esa función. Por lo que el objetivo en este trabajo es obtener NPs que estén por debajo de los 15 nm.

Sin embargo, una problemática que existe en la síntesis en general de las NPs de Fe, es su dificultad y el alto costo para su obtención en estado basal³³, ya que este elemento sufre una natural espontánea oxidación. Debido a esto, trabajos previos reportan haber obtenido NPs de Fe con algún otro elemento, buscando mejorar las propiedades de este, por ejemplo: Fe-Au¹⁷, Fe-Ni¹⁸, Fe-Mo⁵¹, Fe-Cr⁵⁴, Fe-Co⁶⁵, e incluso de Fe recubiertas de Fe₃O₄³². Por lo que,



siguiendo con la tendencia de mejorar sus propiedades, en el caso particular de la actual investigación, se plantea la aleación bimetálica de Fe con Al para de esta manera formar una solución sólida de Al en Fe, mejorando así las propiedades como lo es la resistencia a la oxidación y corrosión. Sin embargo, otra problemática que se presenta para la síntesis de este tipo de partículas bimetálicas es la dificultad técnica para lograr una aleación en estado nano. Uno de los retos en la fabricación de este tipo de partículas es encontrar métodos de síntesis alternativos y económicos para cumplir con estos objetivos. En este sentido la MM cumple con todas estas características ya que es un método que técnicamente es simple y económicamente factible. Sin embargo algunas de las desventajas de esta técnica para lograr partículas nanométricas, son, por un lado, los prolongados tiempos del proceso, que como consecuencia trae la contaminación de los polvos a través de los medios de molienda (bolas y contenedor) y, por otro lado, una dificultad muy importante cuando se efectúa molienda en seco, es alcanzar una relativa reducción del tamaño de partícula, dado que hacia el equilibrio del proceso, cerca de la etapa final de la molienda, las partículas tienden a aglomerarse y formar tamaños de partículas más grandes con respecto a las de partida.

Aunque la molienda en húmedo ayuda para obtener una mejor reducción en el tamaño de partícula, el proceso de reducción sigue siendo poco eficiente comparado con los tamaños de las partículas iniciales⁶⁷.

Siendo la MM una técnica muy versátil es posible modificar varios parámetros para lograr cualquier tipo de material, incluyendo nanomateriales, un ejemplo de ello es la obtención de varios materiales a través de una reacción química inducida en el contenedor de los polvos, el cual se convierte en un pequeño reactor. Investigaciones^{68, 69} han realizado con éxito la formación de compuestos a través de una reacción química en cuyo caso a la molienda mecánica se le llama mecano-química. El presente trabajo se ha propuesto el objetivo de utilizar la



reacción de fragilización ambiental de intermetálicos dentro de un contenedor, empleando MM.

2.4 Intermetálicos

Un compuesto intermetálico se constituye de dos o más metales, que producen una estructura diferente al de los metales integrantes, en algunos casos de composición fija. En estos compuestos, existe una fuerte afinidad entre los diferentes átomos y sus enlaces son aun de naturaleza metálica pero con carácter iónico, debido a la diferencia en sus electronegatividades. La atracción entre los átomos obliga al cristal a tomar una estructura ordenada, colocando a cada elemento en una posición preferida en la estructura⁷⁰. Entre los intermetálicos más conocidos están los sistemas Co-Al, Fe-Al, Ni-Al, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co. Siendo el más estudiado el sistema Fe-Al, ya que este presenta propiedades tales como³⁹:

- Resistencia a la oxidación excepcional.
- Una densidad más baja que la de numerosos aceros inoxidable, debido a su gran contenido de aluminio.
- Buena resistencia a la corrosión en diversos medios acuosos.
- Bajo costo del material, debido a que estos materiales se constituyen de elementos muy abundantes sobre la tierra.

Dadas las propiedades anteriores, estos materiales son empleados en aplicaciones tales como⁴⁶:

- Calentadores: en tostadores, estufas y hornos.
- Automotores: en convertidores catalíticos y múltiples de escape.
- Tuberías y válvulas: sistemas de gasificación de carbón y sistemas automotores.
- Filtros para gas caliente.
- Otros: componentes para altas temperaturas resistentes a la corrosión.



Otra característica típica de estos materiales, es que presentan pobre ductilidades debido a su estado ordenado, el enlace iónico se incrementa y como consecuencia de esto, se constituyen en materiales frágiles. Aunado a esto, estos materiales sufren una fragilización ambiental al estar expuestos a vapores de agua. Debido a esto, en pasadas investigaciones^{71-72, 73, 40-44,74} se ha estudiado este fenómeno en varios intermetálicos, incluyendo Fe-Al.

2.4.1 Nanopartículas intermetálicas

Las ventajas y desventajas del uso de intermetálicos se ha discutido en el apartado anterior, pero recientemente, se han hecho esfuerzos para poder llevar estos sistemas intermetálicos a la escala nanométrica, con el fin de la mejora de sus propiedades y con esto las posibles aplicaciones. Una técnica, que ha permitido el acercamiento de los sistemas intermetálicos a la nanoescala, ha sido la molienda mecánica de alta energía, proceso que se discutirá más adelante, el cual por sus características propias ha permitido la obtención de materiales intermetálicos, por ejemplo el sistema AlCuFe⁷⁵. Otro ejemplo es el sistema FeAl utilizando molienda mecánica en seco, donde como podemos ver nuevamente está presente el hierro, elemento que brinda al intermetálico en la escala nanométrica la característica de catalizador en el crecimiento de nanotubos de carbón, por la descomposición catalítica de hidrocarburos⁷⁶.

2.5 Fragilización ambiental por hidrógeno

El hidrógeno es uno de los principales reactantes con sólidos, esto como resultado de su fuerte actividad química, alta movilidad dentro de la red cristalina y ser uno de los constituyentes principales de gases y líquidos. Lo que ha traído como consecuencia un extenso crecimiento para la ciencia y tecnología de materiales, ejemplo de ello se manifiesta en la interacción de hidrógeno en sistemas metálicos, donde debido a la formación de hidruros, las cuales han sido



muy investigados desde la década de los 80's, ya que son almacenadores de hidrógeno como combustible⁷⁷. Más aun, la fragilización por H₂ continúa siendo una importante fuente de degradación estructural en aleaciones⁷⁸. Las interacciones de hidrógeno con las imperfecciones de la red son importantes y a menudo dominantes para determinar la influencia de esta impureza en las propiedades de los sólidos. Sin embargo la complejidad de las interacciones H₂-defectos ha dificultado el estudio tanto experimental como teórico. Por otro lado en la década pasada investigaciones en el área han sido estimuladas por el desarrollo tanto científico como tecnológico. Ejemplo de ello es la fragilización por hidrógeno, problema que tiene ya varios años, el cual ha emergido de nuevo debido a las aplicaciones de súper aleaciones intermetálicas previstas para aplicaciones en la industria aeroespacial, en donde décadas de pruebas mecánicas no han sido capaces de establecer los mecanismos dominantes de la fragilización por hidrógeno, por lo que el uso de la simulación por computadora ha permitido tener una mayor visión acerca de los comportamientos interatómicos desde un punto de vista atomístico.

2.5.1 Fragilización ambiental de intermetálicos

La pobre ductilidad que manifiesta los sistemas intermetálicos como el Fe-Al, se atribuye en gran medida a la fragilización ambiental debido a la interacción del Al con el vapor de agua presente en la atmosfera⁴⁶. El mecanismo originalmente propuesto consiste en que la humedad del medio ambiente reacciona con el Al de la aleación, desprendiéndose hidrógeno monoatómico de alta fugacidad de acuerdo a la siguiente reacción ⁴⁵:



Este hidrógeno que se genera, penetra en la estructura causando fragilización por clivaje⁴⁵. Los productos de la reacción son en primer lugar óxido de aluminio (Al₂O₃), el cual recubre el material evitando su posterior oxidación. Sin

embargo la capa de alúmina no es protectora de la difusión del hidrógeno, de manera que el hidrógeno monoatómico generado, puede difundirse directamente hacia el intermetálico⁴³ (figura 2.1).

El hidrógeno molecular, no causa una fragilización mayor en FeAl⁴⁰, esto debido a su baja fugacidad comparada con la que tiene el hidrógeno monoatómico producido por la reacción de fragilización que sufren los intermetálicos.

Este hidrógeno que se desprende durante la reacción antes mencionada, es el que degrada las propiedades estructurales del material. Sin embargo este fenómeno no ha sido evaluado como un proceso de generación de hidrógeno, lo cual podría tener un importante alcance en lo que a las celdas de combustible se refiere. Aunque en la actualidad aún no se determina por completo el mecanismo definitivo por el cual el hidrógeno causa la fragilización, existen varias teorías que han sido propuestas para tratar de entender el fenómeno que sucede⁷⁹⁻⁸¹.

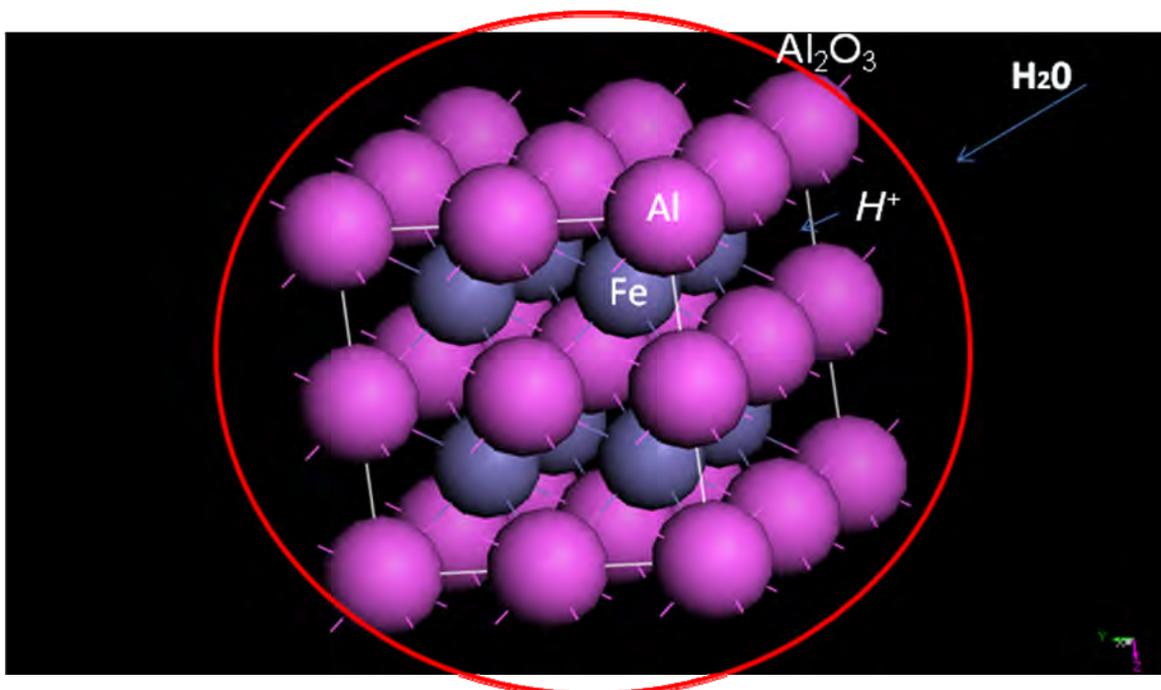


Figura 2.1. Mecanismo de fragilización del Intermetálico FeAl.



2.5.2 Mecanismos de fragilización ambiental de intermetálicos

En el caso de la fragilización ambiental por hidrógeno no existe un modelo que sea capaz de explicar por completo el fenómeno, sin embargo existen una serie de mecanismos que han sido propuestos con el fin de explicar la complejidad de la fragilización que sufren los intermetálicos.

- a) Formación de hidruros: varios sistemas metálicos exhiben una fragilización por hidrógeno debido al estrés inducido por la formación de hidruros y su subsecuente fractura frágil.⁷⁹
- b) Defectos puntuales: en el caso de la presencia de vacancias, las cuales por un lado, fungen como caminos por los cuales las moléculas de hidrógeno difunden hacia el interior de la estructura⁸⁰, y por otro, siendo sitios en los cuales se da una acumulación de moléculas de hidrógeno, donde estudios previos confirman que en una sola vacancia se pueden acumular hasta veinte átomos de H_2 ⁸¹, el incremento de vacancias generaría un incremento de defectos como el anteriormente descrito, por lo que se ha detectado, la presencia de defectos triples en sistemas intermetálicos, los cuales decrementan la fuerza de enlace y provoca la fractura por clivaje.
- c) Decohesión: otra teoría, hace referencia a la decohesión o disminución de la fuerza de unión por hidrógeno, la cual causa una fractura por clivaje. Investigaciones previas⁴⁰⁻⁴⁴ indican que el hidrógeno reduce la fuerza de unión en intermetálicos Fe-Al, además existen reportes^{42,44} de agrietamientos inducidos por hidrógeno en metales estructurales que han sido atribuidos a decohesión. Hasta ahora todas las investigaciones de agrietamiento causado por hidrógeno en intermetálicos han postulado un mecanismo de decohesión como el responsable. La evidencia de



decohesión en intermetálicos se basa en la apariencia frágil de la superficie fracturada así como la propensión para el clivaje que tienen estos materiales en el plano $\{001\}$ ⁴¹.

2.5.3 Efecto del porcentaje de Al en la fragilización

Una teoría más indica que la fractura en intermetálicos depende del contenido de aluminio. El modo de fractura en aleaciones que contienen menos del 40 % de Al, se fracturan por clivaje transgranular, mientras que aleaciones con más del 40% de Al, se fracturan intergranularmente³. Así el intermetálico FeAl sufre una fractura de tipo intergranular, debido a la fragilidad de los límites de grano, como ejemplo tenemos que el intermetálico Fe₃Al no sufre de debilidad en sus límites de grano⁴³. Por otro lado ese incremento de Al en la composición, aumenta los enlaces Al-Al, lo que trae como consecuencia una reducción en el tiempo en que se degrada el material⁴⁰.

Una hipótesis más indica que una vez que este hidrógeno es desprendido y penetra en la estructura, éste se acumula en los espacios intersticiales, trasladándose a las vacancias, donde concentraciones de H₂ promueven un esfuerzo local que causa microgrietas y trae como resultado la fractura⁸².

Pese a que no está claro cuál es el principal mecanismo, se cree que la combinación de las teorías antes mencionadas, contribuyen simultáneamente para que se presente la fragilización⁸².

Nuestra teoría es que este tipo de fragilización se debe, en parte al contenido de Al en el intermetálico, pero más aún al empaquetamiento que tienen éstos, como se apreciaba en la figura 2.2, la estructura intermetálica tiene una estructura ordenada BCC del tipo B2, sin embargo al incrementarse el porcentaje de Al en la aleación este toma posiciones correspondientes a átomos de Fe, por lo que como se aprecia en la figura existen zonas donde celdas unitarias estarían

conformadas de átomos de Al, pero guardando la estructura BCC del intermetálico. Sin embargo como se aprecia en la figura 2.3, el empaquetamiento estable para el Al tiene una estructura del tipo FCC, por lo cual se hace evidente que al haber un incremento en la composición del Al, se favorezcan sitios de estrés localizado que favorecerá la falla mecánica de estos. Lo cual aunado a los demás fenómenos relacionados con la fragilización de intermetálicos, (mencionados anteriormente) trae como consecuencia la fractura espontánea del material.

Esa fragilización que sufren este tipo de materiales, vista como una desventaja en intermetálicos, es aprovechada en el presente trabajo, ya que se induce esta reacción a través de MM en húmedo, combinando de esta manera la reacción de fragilización ambiental, y la molienda mecánica, para obtener como resultado una reducción significativa en el tamaño de partícula.

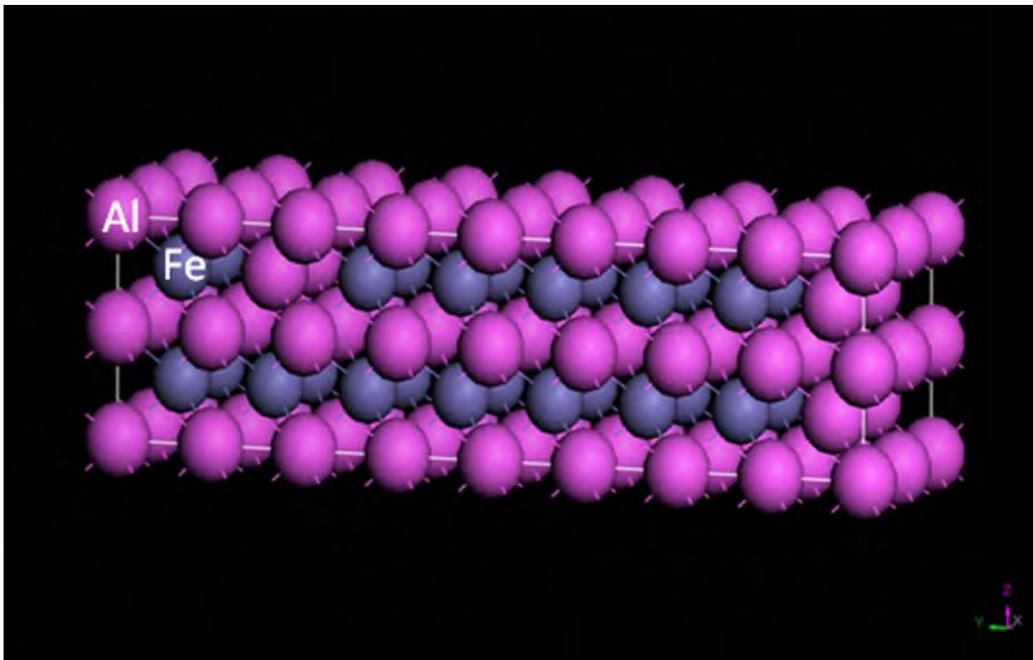


Figura 2.2 Empaquetamiento del intermetálico FeAl (estructura cubica BCC)

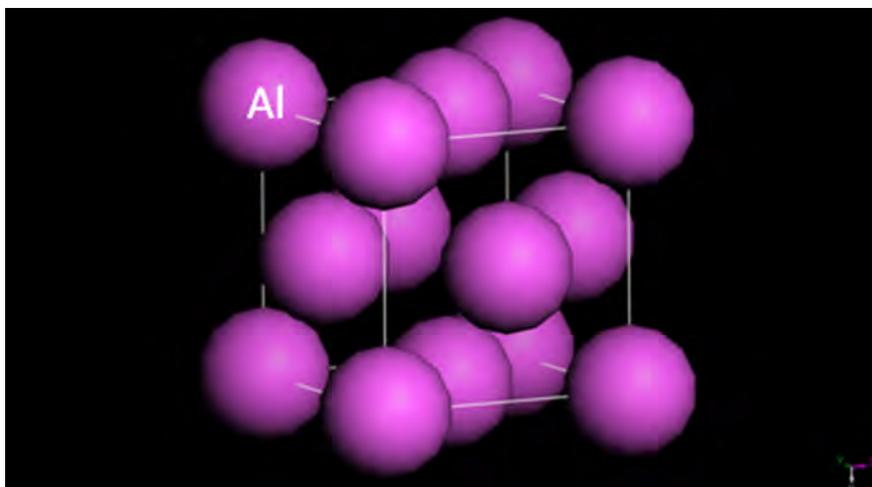


Figura 2.3 Empaquetamiento del Al (estructura cubica FCC)

2.6 Métodos de producción de hidrógeno

Desde la época de los 60's ha sido explorada la producción de hidrógeno mediante varias técnicas, para su empleo como el combustible idóneo para la alimentación de motores y más recientemente en celdas de combustible ya que en la actualidad esto es importante para reducir las emisiones gaseosas producidas de la quema de combustibles fósiles debido a la problemática del calentamiento global⁸³, Sin embargo hoy en día no hay opciones prácticas y seguras para el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno. Los métodos de obtención a nivel industrial de este combustible son primeramente a través de la reformación del gas natural así como por la electrolisis del agua.

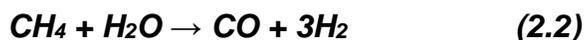
2.6.1 Reformación de gas natural

El hidrógeno es obtenido termoquímicamente por el procesamiento de hidrocarburos (tales como: gas natural, carbón, biomasa) en reactores químicos a altas temperaturas para la obtención de un gas sintético, el cual está compuesto de H_2 , CO , CO_2 , H_2O , and CH_4 . A este gas sintético, se le da un segundo procesamiento con el fin de incrementar el contenido de hidrógeno, el cual posteriormente es separado de la mezcla a la pureza deseada⁸⁴. La reformación

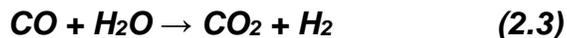


catalítica del metano (principal componente del gas natural) es bien conocida y está disponible comercialmente. Se tiene el conocimiento que el 90% del hidrógeno procesado en los Estados Unidos ⁸⁵ se hace de esta manera.

Durante la reformación del gas natural ocurre la siguiente reacción:



La cual es endotérmica y requiere de un calentamiento externo, por lo que las temperaturas de operación usualmente se encuentran en el rango de los 700 a 800°C. Después de reformarse, este gas resultante es enviado a uno o más reactores con el fin de enriquecer la concentración de hidrógeno a través de una reacción de intercambio gas-agua.



En este punto el gas ya tiene una composición de H₂ (entre un 70 y 80%) más CO₂, CH₄, y pequeñas cantidades de H₂O y CO. Para purificar el gas se hace pasar a través de membranas de paladio para de esta forma producir hidrógeno con una pureza de 99.999%⁸⁴.

El costo de esta ruta de producción de hidrógeno depende evidentemente del costo del gas natural, y de que tanto se reduzca el costo de la reformación del metano.

2.6.2 Electrolisis del agua

En la electrolisis del agua, se hace pasar electricidad a través de un electrolito acuoso, disociando la molécula de agua en sus elementos constituyentes hidrogeno y oxigeno de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde en la actualidad existen sistemas comercialmente disponibles, basados en tecnología alcalina, pero las nuevas membranas de intercambio de protones (PEM), han comenzado a desarrollarse con el objetivo de bajar los costos, con un rápido apagado y encendido de ellas, así como una optimización



en las condiciones de operación (temperatura de operación). Diseños experimentales que emplean electrolitos sólidos pueden operar entre 700 y 900°C y se encuentran bajo desarrollo debido a que a las altas temperaturas los sistemas ofrecen mejores eficiencias (entre un 70 y 80%⁸⁴) ya que para que se pueda llevar a cabo la electrolisis del agua debe de hacerse empleando calor. Mediante este método se puede producir hidrógeno limpio, sin emisiones de CO₂, además, es posible emplear energía eólica, hidráulica o solar, ya que el costo de producción a través de este método depende fuertemente del costo de la electricidad.

2.6.3 Rutas alternas de producción de hidrógeno

Una problemática actual es la necesidad de tener una manera económica y conveniente de producir energía, la cual sea capaz de satisfacer las necesidades energéticas, pero que a su vez sea gentil con el medio ambiente y que se reduzca o de ser posible, no se produzca una contaminación subproducto. De acuerdo a lo anterior la llamada “economía del hidrógeno”⁸³, podría ser la clave para alcanzar el objetivo, lo anterior se debe a que esta tecnología emplea la energía producida durante la oxidación del H₂. Se sabe que este combustible subministra mucha más energía por gramo que cualquier otro combustible común (Tabla 2.1)⁸⁶, y que el producto de su oxidación es únicamente agua, la cual es benigna con respecto al ambiente.

Tabla 2.1 Principales combustibles empleados y su energía.⁸⁶

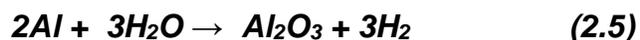
Sustancia	Energía liberada (kJ/g)
Hidrógeno	142
Gasolina	48
Petróleo crudo	43
Carbón	29
Papel	20



Sin embargo, la producción de H₂ en la actualidad es muy costosa, y a su vez se hace necesario el uso de un energético, con lo cual se eleva el costo, haciéndolo no viable económicamente. Para que el hidrógeno pueda emplearse definitivamente la fuente lógica es que éste sea producido a partir de agua.

Debido a lo anterior, se han realizado estudios para obtener hidrogeno empleando rutas alternas, ejemplo de ello es la existencia de una publicación acerca de la producción de una aleación de aluminio-galio, donde agregando agua se obtiene H₂, sin embargo el empleo del galio incrementa el costo⁸⁵, Se sabe también que se puede obtener a partir de la reacción de aluminio o aleaciones base aluminio con metales como plomo, estaño, rodio, magnesio o calcio con hidróxido de sodio o potasio ⁸⁷⁻⁹². Pero con la desventaja de que algunos de ellos no son accesibles y son costosos. Una opción más, es la generación de hidrógeno a través de una reacción química directa con metales ligeros (los primeros de la segunda fila o los metales de en medio de la tercer fila) y agua. Siendo más específicos la reacción de aluminio en solución acuosa provee una forma económica y sólida de generación de hidrógeno, ya que 1 gr de este al reaccionar con el agua puede producir 1.245 L H₂ ⁹³.

Otra forma propuesta en este estudio es la de emplear la reacción de fragilización de aleaciones FeAl conocidas como intermetálicos, donde éstos sufren una reacción de fragilización conocida desde la década de los 60's, en donde el Al de la aleación reacciona con el oxígeno del agua, siendo los productos de dicha reacción: alúmina e hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción.

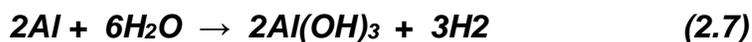


Esta alúmina formada reacciona con más humedad presente para así obtener Al(OH)₃, quedando la reacción global como sigue:





Siendo la reacción global la siguiente:



La cual es semejante a la empleada durante la producción de H₂ utilizando yodo⁹⁰.

2.7 Métodos de síntesis de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas ha sido un campo de interés de estudio durante mucho tiempo debido a los usos prácticos que potencialmente se esperan de ellas^{27,94}. Muy diversos métodos entre los que figuran físicos y químicos han sido empleados, principalmente los del tipo bottom-up, como se ilustra en la tabla 2.2, ilustrándose además las ventajas y desventajas de cada método.

En todos estos métodos varios tipos de nanoestructuras pueden ser obtenidos, desde nanopartículas de diversas composiciones así como nanotubos de carbón y nitruro de boro. Algunos de éstos suelen ser sofisticados y caros y solo son empleados a nivel laboratorio para realizar investigación básica, entre estos tenemos, la descarga por arco, el plasma, ablación laser. Otros métodos aunque puede ser escalados a nivel industrial son relativamente caros, como los son la micro-emulsión y los procesos hidrotérmicos.

Relativamente la molienda mecánica (MM) presenta ciertas ventajas, que la proyectan como un método simple y económicamente atractivo para la producción de nanoestructuras. Dado que la molienda es realizada a bajas temperaturas la energía que se suministra al sistema de interés es menor que en los procesos fisicoquímicos como CVD, descarga, ablación por láser, plasma, etc, donde la temperatura típicamente es muy alta. En la molienda mecánica una serie de polvos de una composición y pureza deseables son molidos en un contenedor, de tal forma que se tiene un control de la composición y en la cinética del proceso, al suministrar una determinada cantidad de energía como función del tiempo. Los polvos obtenidos presentan tamaños de cristal nanométrico por lo que se constituye como una técnica de materiales avanzados.



Tabla 2.2 Varias técnicas para la síntesis de materiales nanoestructurados⁹⁵.

Método de síntesis	Material sintetizado Nanoestructurado	Ventajas	Desventajas
Condensación de vapor químico.	Metales: Fe, Cu, Co Óxidos metálicos: MgO, TiO ₂ Carburos: Carburo de tungsteno Nitruros: Fe/N, Fe ₃ N.	La composición puede ser seleccionada, se pueden preparar diferentes tipos de nanopartículas. Distribución de tamaños estrecha. Alta pureza	Baja producción. Dificultad para controlar tamaño y distribución de tamaños de partícula.
Descarga de arco.	Carburos metálicos, nanotubos de carbón fullerenos.	Alta calidad en la estructura de nanotubos de carbón	El proceso tiene una producción limitada.
Plasma.	Compuestos intermetálicos, metales y aleaciones tales como: Mg, Ni, Cu, Ag, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe ₃ Al	Producción de partículas muy finas	Altos costos para la producción
Ablación Laser.	Nanotubos, carburos de hierro.	Proceso limpio, la distribución de tamaño de partícula es controlable.	Baja producción de partículas, alto consumo de energía, no viable económicamente.
Micro emulsión.	Nanopartículas metálicas: Cd, Ag, Cu, Co, Pt, Rh, Pd, Ir, Ni, Fe. Óxidos metálicos: ZrO ₂ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ Sulfatos metálicos: BaSO ₄ . Aleaciones FeNi	Método simple, nanopartículas uniformes y de tamaño controlable	Costoso, surfactante fijado para adsorción en la superficie de las nanopartículas, separación y retiro de algunos solventes de los productos, producción baja, uso de una

	Nanopartículas de Au recubiertas de Fe		cantidad grande de los líquidos.
Hidrotermal.	Óxido de Hierro, CoFe_2O_4 , zirconia, TiO_2	Se obtienen formas y tamaños deseados, homogeneidad en tamaño, forma y composición, distribución de tamaños estrecha.	Dificultad de controlar el proceso y reproducir experimentos.
Sol-Gel	Óxidos metálicos: TiO_2 , CuO , ZnO , Al_2O_3 Nanocompósitos: Fe_2O_3 - SiO_2	Excelente control en la composición, homogeneidad del producto.	Altos costos de producción.
Sonoquímica.	Nps de hierro, óxidos metálicos, nanopartículas aleadas.	Método simple, fácil control en el tamaño de partícula.	Concentraciones muy pequeñas de nanopartículas preparadas, Aglomeración de partículas.
Microbial.	Nanopartículas metálicas (Co, Cr, Ni)	Selectividad y precisión para la formación de nanopartículas, estrecha distribución de tamaños.	Muy poco conocimiento
Molienda de Bolas	Nanopartículas intermetálicas	Formación de aleaciones a baja temperatura, método simple y eficiente.	Tiempos prolongados de molienda, contaminación de los polvos, dependiendo del material usado en el contenedor.



2.7.1 Breve historia de la molienda y aleado mecánico

La molienda de bolas es un proceso común que es utilizado desde hace ya varias décadas en el procesamiento de minerales, sin embargo hoy en día se constituye como una técnica muy popular para la preparación de aleaciones, compósitos y una diversidad de materiales avanzados. Los estudios realizados por J. S. Benjamín en 1966, fueron pioneros en esto al intentar mejorar las características mecánicas de las superaleaciones base níquel. Se considera que la primera publicación relacionada a esta nueva técnica apareció en 1970, en donde primeramente se conoció como molienda/mezclado y posteriormente, a este proceso de estado sólido, Benjamín⁹⁶ le llamó aleado mecánico (AM). A partir de dicha publicación este proceso, ha sido usado para la síntesis de una gran variedad de materiales, incluyendo aleaciones de Cu, Al, Mg, superconductores, cerámicos, etc. La mayoría de los trabajos antes de los 80's se concentraron en la producción de superaleaciones ODS (Ni y Fe) y aleaciones de Al. Mientras que en 1983 un artículo de Koch y colaboradores⁹⁷ desencadenó una serie de investigaciones tal que actualmente el AM, es una metodología de investigación utilizada en todo el mundo. Koch reportó la formación de fases amorfas por AM de una mezcla de polvos de Ni y Nb. Debido a la importancia de esta técnica, en los últimos años se han llevado a cabo un gran número de conferencias relacionadas al AM. En la actualidad su uso se ha extendido tanto, hasta ser involucrada en la obtención de nanomateriales (NPs, nanotubos)^{28, 66}, que ya han sido investigados con éxito empleando esta técnica.

2.7.2 Diferencias entre molienda y aleado mecánico

La molienda mecánica es una técnica empleada en el procesamiento de polvos, ésta es simple y útil; la cual se lleva a cabo en estado sólido. La MM, implica una difusión en estado sólido forzada por el suministro de energía mecánica transmitido desde el vial a las bolas y finalmente a los polvos dentro de



un contenedor. Desde el punto de vista metalúrgico el proceso puede ser entendido a partir de que se presenta una repetida soldadura, fractura, y re-soldadura de las partículas del polvo en el en el contenedor del molino de bolas ya sea de baja o alta energía^{97,98}.

La molienda mecánica es una poderosa herramienta para la fabricación de materiales avanzados (Fig. 2.4), entre los que se encuentra materiales en equilibrio y fuera de equilibrio⁹⁷, siendo un proceso único, ya que además, se pueden llevar a cabo reacciones en estado sólido a temperatura ambiente dentro del contenedor, con lo cual, puede ser usado para producir aleaciones y compuestos que serían difíciles o imposibles de obtener por técnicas convencionales de fusión, por ejemplo carburo de titanio.

La molienda de bolas de polvos, puede ser dividida en dos categorías⁹⁹:

La molienda mecánica (MM).- Describe el proceso únicamente de molienda de polvos elementales, polvos de compuestos, etc., donde la transferencia de energía al material solo se requiere para la homogeneización y reducción de tamaño de partícula y/o cristal sin difusión de masa en el sistema.

El aleado mecánico (AM).- Se refiere al proceso en donde ocurre transferencia de materia entre los polvos miscibles, inmiscibles o disimiles, por lo tanto presentándose una difusión de masa en estado sólido forzada por la energía del molino, en donde átomos de una partícula se transfieren hacia átomos de otra y viceversa, para formar una aleación homogénea.

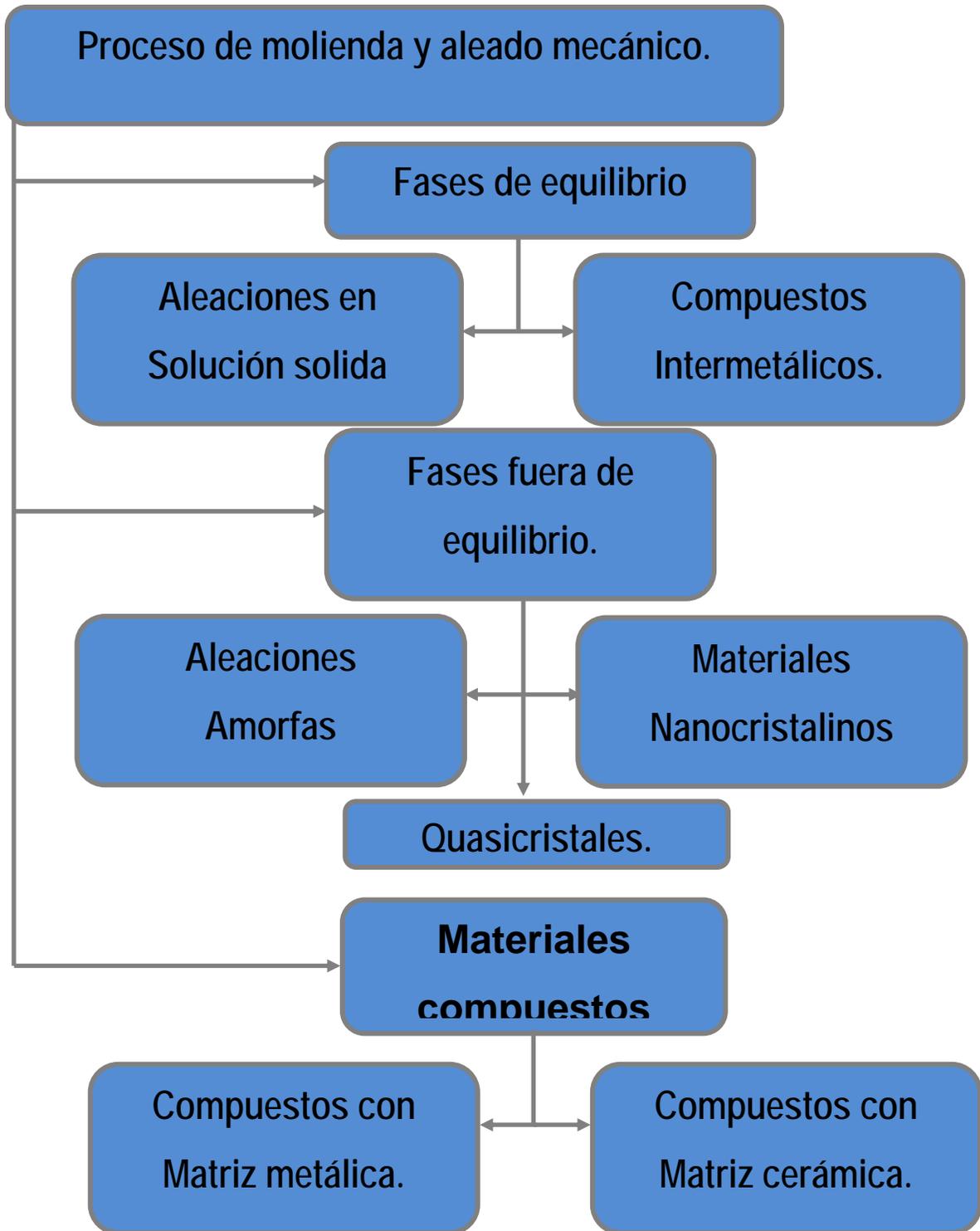


Figura 2.4 Materiales que se obtienen por molienda mecánica.

La molienda es un método para la síntesis de materiales, en el cual los polvos a moler son introducidos en las proporciones deseadas en el vial (recipiente ó contenedor) junto con los medios de molienda (bolas de acero u otros materiales). Una vez que el contenedor/vial (típicamente del mismo material que las bolas) ha sido cargado, como se ha descrito anteriormente, este es vigorosamente agitado por un molino^{6,100}.

Existen varios tipos de éstos, como se ilustra en la figura 2.5, sin embargo, suelen ser clasificados en de alta energía o baja energía, entre los más convencionales encontramos los molinos horizontales de baja energía que inclusive son utilizados comercialmente y entre los de mayor energía encontramos los vibratorios, utilizados para investigación básica.

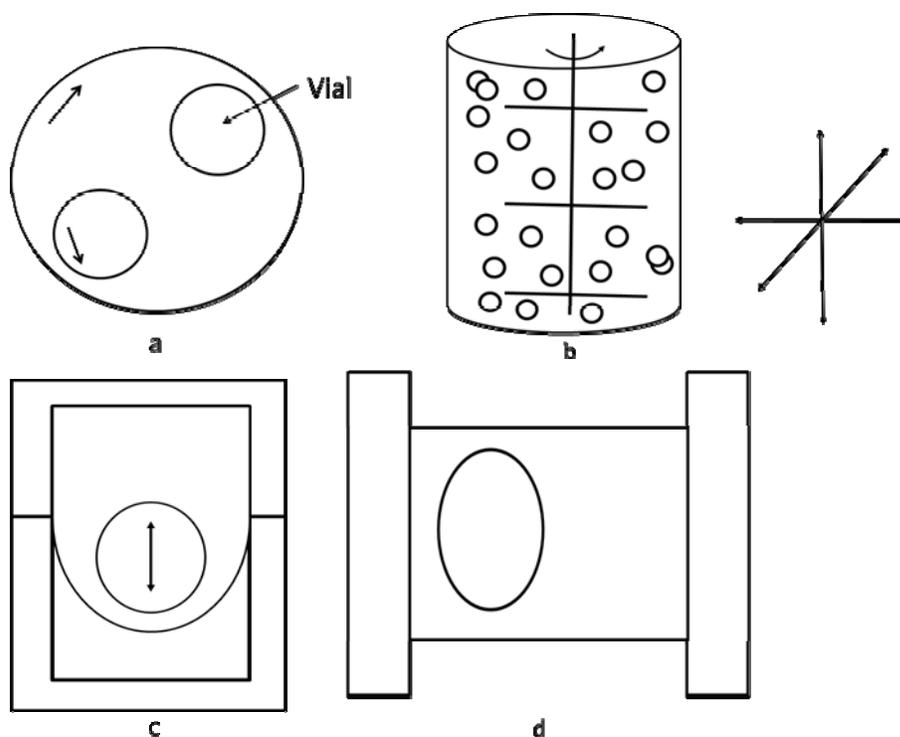


Figura 2.5 Esquemas de un molino planetario (a), de un molino atricionador (b), así como de molinos vibratorios (c) y (d).

Durante el proceso existen una serie de impactos entre las bolas, entre el vial y las bolas (Fig. 2.6), quedando los polvos en medio de estas colisiones. Lo

cual involucra la repetida deformación plástica, fractura y soldadura continua de las partículas, que están sujetas a una molienda constante².

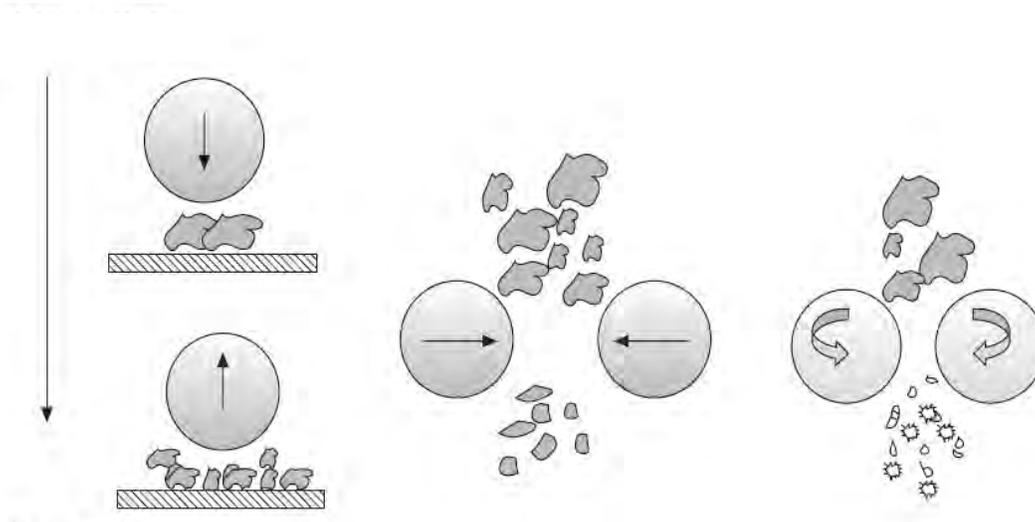


Figura 2.6 Durante la molienda los polvos ó partículas son repetidamente deformadas o aplastadas (aplanamiento), unidas ó soldadas en frío, fracturadas y re-unidas.

2.7.3 Molino vibratorio

En este tipo de molino, se muelen entre 4-20 grs. de polvo a la vez, y son comúnmente utilizados en laboratorios de investigación. Estos molinos son fabricados por SPEX CertPrep, Metuchen, NJ. Se considera que la variable principal del molino es el contenedor (vial), en el cual se deposita la muestra (polvos) para posteriormente ser molidos. Los contenedores se sujetan a los brazos del molino, los cuales se mueven hacia adelante y hacia atrás a 1800 revoluciones por minuto para generar la energía de la molienda, en donde la combinación de estos movimientos se describe en forma de ∞ ⁸⁷.

Cada oscilación del contenedor ocasiona que las bolas golpeen o choquen contra la muestra y el extremo del vial produciendo la molienda y la mezcla de la misma. En el molino se genera un gran movimiento de los brazos o soportes por lo que las velocidades de transferencia de energía para generar el movimiento de las bolas es alto del orden de 5 m/s, y por consecuencia la fuerza de impacto de

las bolas es grande comparada con los molinos convencionales, considerándose como de alta energía para su utilización en el laboratorio de investigación.

Este tipo de molinos están en la versión simple o dual (Fig. 2.7 y 2.8)⁸⁶, que significa un solo contenedor o gemelos.



Figura 2.7 Molino Spex 8000 simple.



Figura 2.8 Molino Spex 8000 dual.

Esto último, tiene solo impacto en la cantidad que se pretende moler, sin embargo, los contenedores simples son más durables, debido a que con la versión dual, se tiene que considerar poner siempre los dos viales para equilibrar el molino, aun y cuando solo se muele solo en uno de ellos, por lo que el desgaste mecánico al equipo es mayor. El tipo de molino que se emplea en el presente trabajo es simple contando así con un solo brazo de agitación.

2.7.4 Proceso de molienda y aleado mecánico

La fuerza del impacto (Fig. 2.9) deforma plásticamente la partícula de polvo, las superficies planas y lisas permiten la unión, trayendo como consecuencia un incremento en el tamaño de la misma^{87,98}. Durante la molienda se presentan dos eventos; el trabajado por endurecimiento y la fractura.

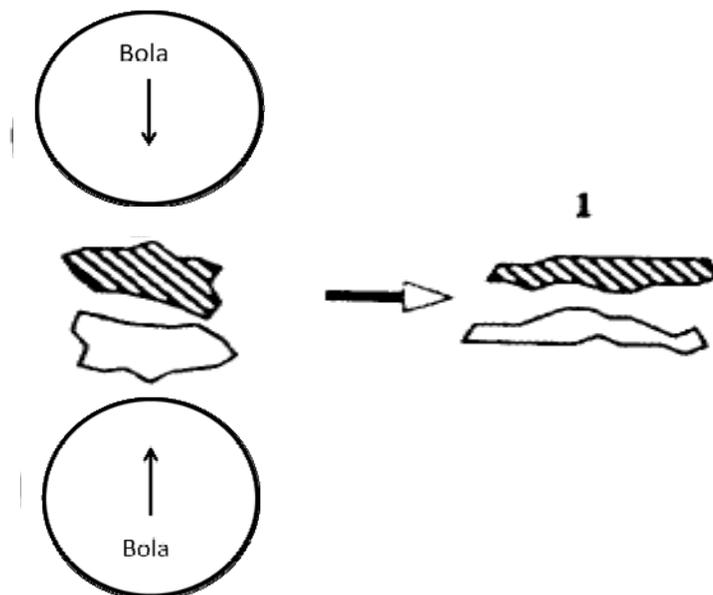


Figura 2.9 Deformación plástica de las partículas⁶⁷.

2.7.4.1 Etapas del proceso de MM

A continuación, se describen las diferentes etapas de molienda que se presentan conforme toma lugar el proceso:

a).- En las primeras etapas de molienda, las partículas son suaves y consecuentemente tienden a unirse y formar grandes partículas. (Fig. 2.10). Entonces se obtiene un amplio rango de tamaño de partícula, con algunas partículas tres veces mayores al tamaño inicial



Figura 2.10 Unión e incremento de tamaño de partícula⁶⁷.

b).- Las partículas compuestas, tienen una estructura característica en forma de capas consistente de varias combinaciones de los constituyentes iniciales. (Fig. 2.11).

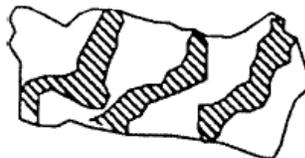


Figura 2.11 Estructura características en forma de

c).- Con el endurecimiento de los agregados, la tendencia a la fractura predomina sobre la unión en frío. (Fig. 2.12) Debido al continuo impacto de las bolas de molienda, por otro lado, la estructura de las partículas progresivamente se refina. Consecuentemente, el espaciado entre las capas disminuye y el número de capas en la partícula se incrementa.

d).- Después de la molienda por un cierto periodo de tiempo, el equilibrio en estado estable se logra cuando existe un balance entre la velocidad de soldadura,

la cual tiende a incrementar el tamaño de partícula promedio y la velocidad de fractura, la cual tiende a disminuir el tamaño promedio del compuesto.



Figura 2.12 Disminución del espaciado e incremento del número de capas⁶⁷.

Las partículas más pequeñas son capaces de soportar la deformación sin fracturarse y tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño intermedio. La distribución de tamaños de partícula, en esta etapa, es estrecha debido a que las partículas más grandes de tamaño que el promedio, son reducidas a la misma velocidad que los fragmentos más pequeños que el promedio, que crecen a través de la aglomeración de las partículas más pequeñas. En esta etapa cada partícula contiene substancialmente todos los ingredientes iniciales, en las proporciones que ellos fueron mezclados (Fig. 2.13) y las partículas alcanzan la saturación de dureza debido a la acumulación de esfuerzos internos de energía.

Las principales etapas del proceso pueden resumirse primero en una mezcla y deformación plástica de las partículas seguida de aglomeración y fractura, lo que da la formación de partículas compuestas por varias capas. Posteriormente un predominio de la soldadura, orientación al azar de una estructura laminar y la formación de las partículas equiaxiales; la estructura laminar llega a ser cada vez más fina.



Figura 2.13 Etapa final en donde la partícula contiene todos los componentes iniciales⁶⁷



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

2.7.5 Parámetros de molienda

A continuación se enlistan los diferentes parámetros de molienda que pueden variar según las necesidades de la investigación:

- Tipo de molino (molinos de baja y alta energía).
- Tipo de contenedor (carburo de tungsteno, acero inoxidable, nitruro de silicio).
- Tipo y tamaño de bolas o rodillos (mismo material al contenedor, empleadas de diferente composición, tamaño o número).
- Relación peso de bolas - peso de la muestra (10 : 1 la más empleada).
- Atmósfera de molienda (aire, nitrógeno y gas inerte)
- Agente controlador de la molienda (se clasifica en seco y húmeda, se usa algún surfactante para evitar la aglomeración de los polvos y promover la fractura).
- Temperatura de molienda (ambiente, temperatura intermedia).
- Tiempo de molienda (horas, días, semanas, un mes).
- Molienda húmeda (variación del proceso donde se agrega líquido junto a los polvos).

2.7.6 Clasificación de la molienda mecánica

La MM está clasificada, en tres sistemas de acuerdo a sus componentes:

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

2.7.6.1 Componentes dúctil - dúctil

Esta es la combinación ideal de los materiales para lograr el AM, esto se debe a que la verdadera aleación ocurre dada la repetida acción de la unión en frío y la fractura de las partículas de polvo⁶⁷. En las primeras etapas de molienda mecánica, los componentes dúctiles se aplanan o aplastan hasta formar estructuras tipo hojuela por un proceso de micro-forjado. En una próxima etapa, esas partículas aplastadas se unen en frío y forman un compuesto de estructura laminar de los metales constituyentes, en esta etapa, se observa también, un incremento en el tamaño de partícula. Con la subsiguiente molienda, las láminas elementales de las capas, unidas a partir de los polvos finos como de los polvos gruesos, se pliegan o se enroscan (Fig. 2.14), en vez de comportarse linealmente. Lo cual se debe a la unión aleatoria de partículas de polvo equiaxiales sin alguna preferencia particular a la orientación.

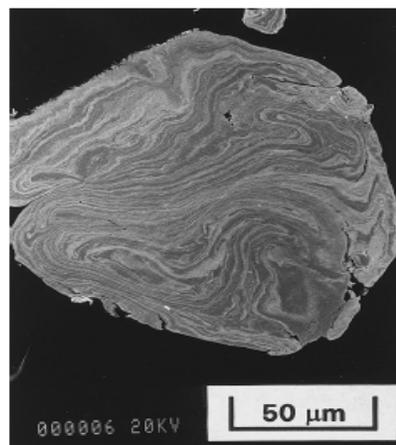


Figura 2.14 Estructura laminar obtenida durante la molienda de componentes dúctil -dúctil, en un sistema Au-Cu⁹⁷.

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

2.7.6.2 Componentes dúctil - frágil

En las etapas iniciales de molienda, las partículas de los polvos del metal dúctil son aplastadas por las colisiones bola-polvo-bola, mientras que las partículas frágiles se fragmentan o se trituran. Estas partículas frágiles fragmentadas tienden a quedar atrapadas en las partículas dúctiles, de esta manera las partículas frágiles son dispersadas en una matriz dúctil⁹⁷. Con el incremento de molienda las partículas de polvo dúctiles adquieren trabajado por endurecimiento, las láminas se pliegan o se enroscan y se refinan, al aumentar el tiempo de molienda, las láminas se siguen refinando, el espaciamiento interlaminar disminuye y las partículas frágiles se encuentran uniformemente dispersadas, esto se da, si ellas son insolubles en la matriz dúctil⁶⁷ (Fig.2.15).

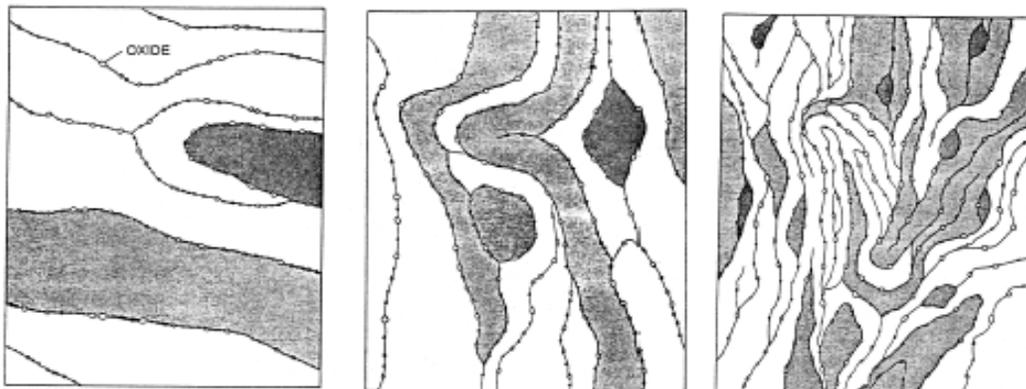


Figura 2.15 Esquema de la evolución estructural durante la molienda de polvos en un sistema dúctil- frágil⁶⁷.



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

2.7.6.3 Componentes frágil – frágil

Desde un intuitivo punto de vista, debería considerarse que la aleación mecánica es improbable en un sistema de dos o más componentes frágiles esto debido a la ausencia de un componente dúctil que provee unión ó soldadura⁶⁷. Los componentes frágiles solo se fragmentan durante la molienda y su tamaño de partícula se reduce continuamente. Sin embargo, aleación mecánica ha sido reportada en sistemas como Si-Ge y Mn-Bi.

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

2.8 Molienda en húmedo y mecano-química

Ocasionalmente polvos metálicos son molidos con algún medio líquido, y a esto se le conoce como molienda en húmedo⁹⁷, si no hay líquido involucrado se considera molienda seca, en la molienda en húmedo los polvos están inmersos en el líquido. La criomolienda⁹⁸, realizada bajo nitrógeno líquido, también es considerada como molienda en húmedo. Se sabe que la molienda en húmedo es más adecuada para la reducción en el tamaño de partícula que la molienda en



seco, debido a que en húmedo existe una menor formación de aglomerados, facilitando la reducción en el tamaño de partícula. Sin embargo, se considera que la desventaja de realizar el proceso bajo esta condición es que se tiene una mayor contaminación en los polvos obtenidos, esta es la razón por la que la mayoría de las operaciones de MM y AM se realizan en seco y exista poca literatura de trabajos bajo estas condiciones^{26,67,101-103}.

Una importante modificación al aleado mecánico o molienda mecánica es la llamada mecano-química, que básicamente consiste en inducir una reacción química mediante la energía mecánica suministrada por el molino, activando los polvos por reducción de tamaño de partícula, para favorecer la reacción que tiene sus beneficios, por ser realizada a temperatura ambiente. De esta forma la energía química es transformada a través de la energía mecánica.

Estas reacciones pueden ser usadas para reducir óxidos metálicos y cloruros de metales puros, compuestos o aleaciones.

La primera vez que fue reportada fue en 1989, en donde se mencionó que podría ser utilizada para una gran variedad de reacciones sólido-sólido y aun líquido-sólido. Muchas de las reacciones obtenidas por mecano-química han sido reacciones de desplazamiento del tipo:



En dónde; MO es el correspondiente óxido de metal que es reducido a un metal M, utilizando un agente reductor R. Estas reacciones se caracterizan por una muy negativa energía libre y son por lo tanto factibles de realizarse a temperatura ambiente.



El aleado mecánico provee los medios para que substancialmente se incremente la cinética de las reacciones de reducción. Esto es debido a que con el incremento en el proceso de la soldadura y fractura de los polvos el área superficial de contacto entre las partículas de polvo reactante se incrementa por la reducción del tamaño de partícula, permitiendo superficies lisas y planas que entran en contacto repetidamente entre los polvos, esto permite que la reacción proceda sin la necesidad de difusión a través de la interface. Como consecuencia de esto las reacciones que regularmente proceden a altas temperaturas pueden efectuarse sin una extremada aplicación de calor. La alta densidad de defectos inducida en el proceso, acelera el mecanismo de difusión.

Alternativamente, el refinamiento de partícula consecuentemente reduce las distancias de difusión (debido al refinamiento microestructural) reduciendo significativamente las temperaturas de reacción, aun si la reacción no debiera ocurrir a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de molienda dos cinéticas de reacción son posibles:

- a) La reacción puede realizarse en una pequeña fracción de volumen de los polvos durante cada colisión con las bolas, resultando de una transformación gradual.
- b) Si la entalpía de la reacción es suficientemente alta una reacción de combustión puede iniciarse y hacer espontáneo el proceso.

Este último tipo de reacciones requiere un tiempo de molienda crítico para el inicio de la reacción de combustión. Si la temperatura del vial se registra durante el proceso de molienda, se notará un incremento abrupto, sugiriendo que la ignición ha ocurrido, y a continuación se observará una lenta disminución en la misma. Después del momento de ignición para que la reacción se complete se requieren unos segundos más.



El presente trabajo básicamente involucra la mecano-química ya que la reacción de fragilización (reacción 2.1), la cual principalmente afecta a los intermetálicos materiales sujetos a este estudio y descrita en la sección 2.5, la cual es acelerada usando la energía mecánica de la molienda de alta energía, con el fin de que tome lugar en menos tiempo, haciendo factible el proceso para la producción de nanopartículas e hidrógeno los cuales se encuentran involucrados en la misma reacción.



CAPITULO 3:

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología a emplear

Esta investigación está dividida en varias etapas; síntesis del intermetálico de partida, procesamiento del intermetálico por molienda mecánica en húmedo, separación de las fases después de la molienda y finalmente la caracterización de los materiales por las distintas técnicas como lo son: difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis termo gravimétrico (TGA-DSC) así como microscopia electrónica de transmisión (MET).

La síntesis del intermetálico de partida se centra, en la síntesis del sistema de partida por colada convencional. La etapa de procesamiento del material comprende lo que es la molienda mecánica del sistema intermetálico en húmedo, variando el tiempo de molienda, otro paso consistió en hacer una separación de las fases presentes mediante secado, disolución en etanol, agitación por ultrasonido, centrifugación, para así por diferencia de densidades decantar la fase subproducto formada. En la figura 3.16, se presenta un esquema de la metodología empleada para la síntesis de las NPs.

Metodología empleada para la obtención de Nps.

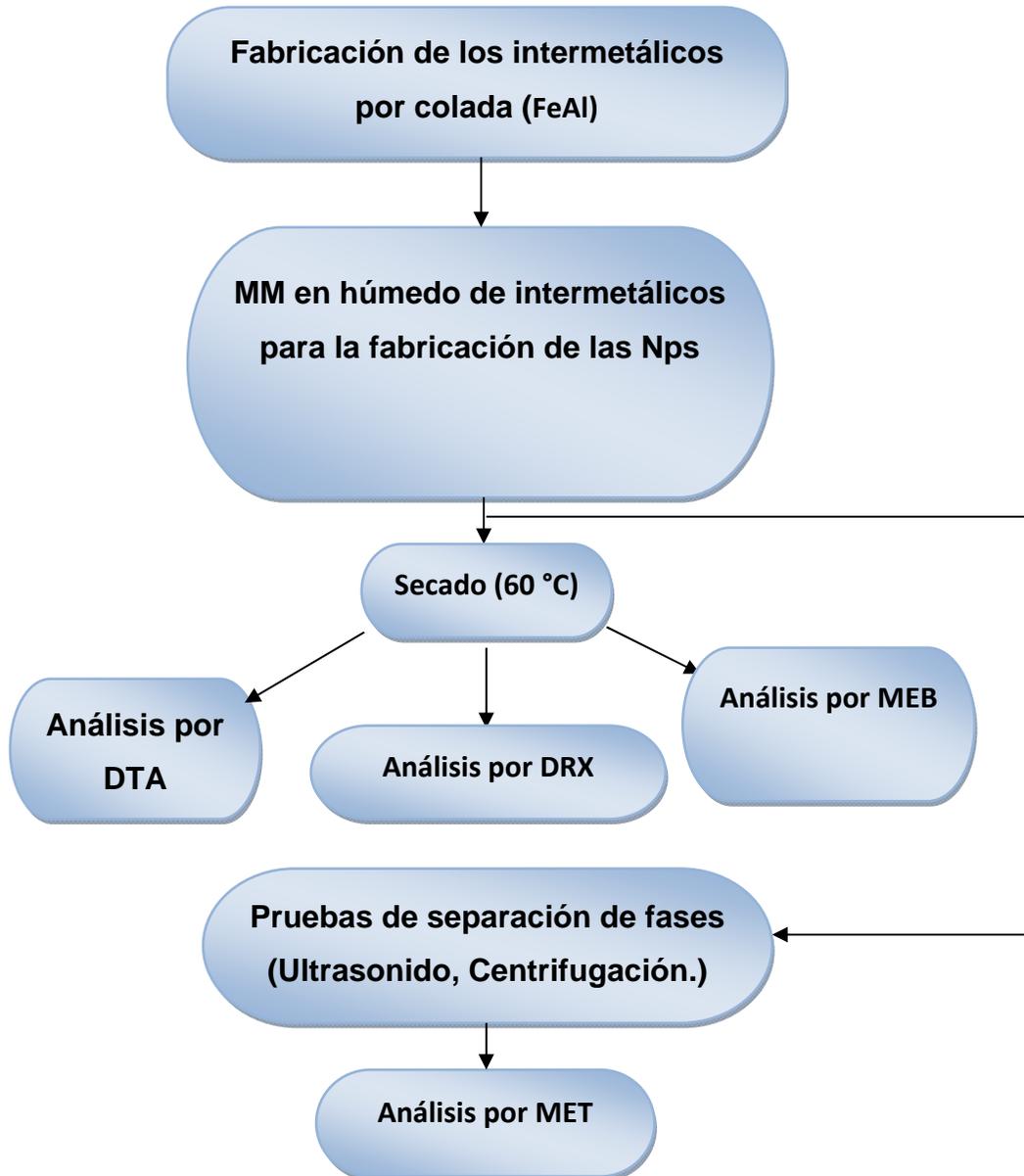


Figura 3.16 Esquema de la metodología a seguir para la síntesis de las NPs.



3.2 Materiales empleados

En las muestras de intermetálico obtenidas por colada convencional, se emplearon trozos de Fe y barras de Al puro. La tabla 3.3 muestra algunas de las propiedades físicas de los materiales empleados en la obtención de las aleaciones.

Tabla 3.3 Propiedades físicas de los elementos empleados¹⁰⁴.

Propiedades Físicas	Elementos	
	Fe	Al
Densidad (gr/cm ³)	7.87	2.7
Punto de fusión (°C)	1538	660
Estructura Cristalina	BCC	FCC
Radio Atómico (Å)	1.241	1.432

El medio que se empleó para llevar a cabo la molienda en húmedo, fue agua desionizada, es decir libre de iones (a la cual se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros; y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc.).

Etanol grado reactivo fue el medio empleado para hacer las separaciones de las fases obtenidas durante el proceso de MM en húmedo, algunas de sus características son: se presenta como un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78 °C, cuya densidad es de 0,810 g/cm³, miscible en agua en cualquier proporción, cuya fórmula química es CH₃-CH₂-OH.

3.3 Fabricación de los intermetálicos

El propósito de esta etapa fue el de fabricar aleaciones matriz, que permitieran contar con material suficiente para los experimentos de MM en

húmedo. En este caso, las aleaciones fueron fabricadas usando un horno de inducción electromagnética (fig. 3.17a), la tabla 4 muestra los datos referentes a las relaciones empleadas correspondientes a cada sistema y las cantidades pesadas. Las aleaciones fundidas fueron posteriormente vaciadas por colada convencional (fig. 3.17b). La cantidad que se fundió para ambos sistemas fueron 500 gr. Los crisoles empleados fueron de carburo de silicio marca vesuvius clave AT 3, el horno utilizado fue un horno de inducción marca INDUTHERM modelo TF 4000., con capacidad para crisoles de 10 kg.

Tabla 3.4 Porcentajes y pesos de las muestras de intermetálico por colada convencional.

Intermetálico	Relación del componente (% at)	Peso de la muestra 500 gr.
FeAl	40 – 60	210.099 gr de Al 289.901 gr de Fe



Figura 3.17 a) Obtención de las aleaciones empleando un horno de inducción electromagnética.

Las composiciones fueron elegidas a partir del diagrama binario de fase FeAl (fig. 3.18).

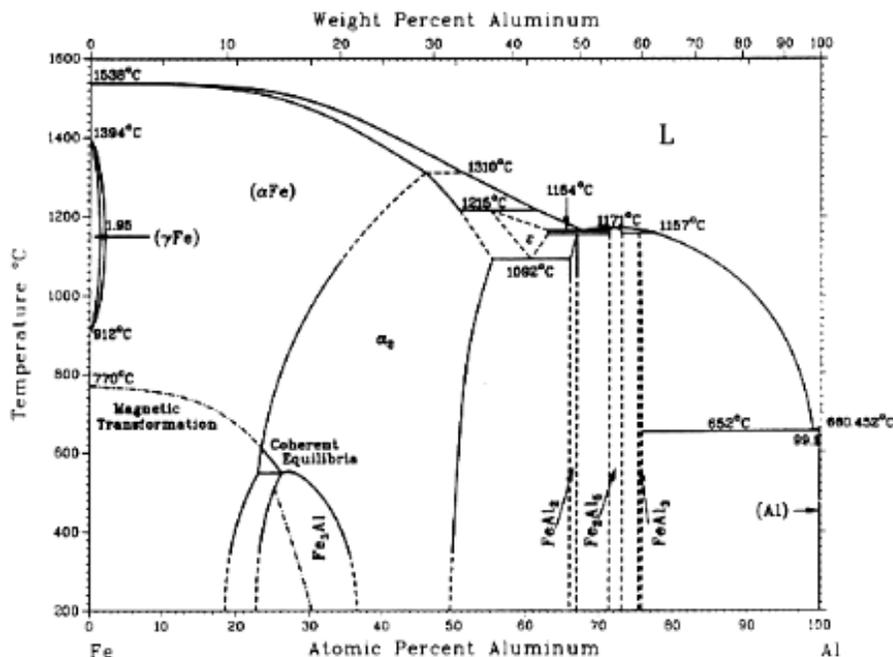


Figura 3.18 Diagrama binario de equilibrio FeAl¹⁰⁵

Las aleaciones fueron caracterizadas por DRX para conocer las fases presentes y corroborar de esta forma la composición de los materiales con los que se va a trabajar. La cantidad necesaria para cada experimento (2.5 gr), fue tomada aprovechando la fragilidad del material, utilizando una pinzas mecánicas para este fin. Cabe mencionar que un método preliminar de síntesis del intermetálico fue, empleando aleado mecánico, donde 2.5 gr de polvo fueron molidos en un molino SPEX 8000. El tiempo de proceso para obtener el intermetálico AlFe fue de 6 hr. Empleando la misma cantidad de polvo (2.5 gr) a moler. Dado que el tiempo para obtener el intermetálico por aleado mecánico extendía aún más el tiempo de proceso, se optó por obtenerlos como se describe arriba.

3.4 Molino y elementos de molienda

El equipo empleado para realizar la molienda fue un molino vibratorio SPEX 8000¹⁰², fig. 3.19 el cual consta de 1 contenedor de carburo de tungsteno (63.5 mm de largo y 50.8 mm de diámetro) así como bolas de acero endurecido (fig. 3.20). La velocidad de molienda fue constante (1800 rpm).



Figura 3.19 Molinos de bolas vibratorios SPEX 8000 Mixer/Mill.

Figura 3.20 Vial o contenedor y Bolas.





3.5 Condiciones de molienda en húmedo

Las muestras fueron molidas emplando una cantidad de muestra de 2.5 gr. El tipo de molino, el vial empleado, el número de bolas así como la relación peso de bolas-peso muestra, fueron fijos para cada experimento realizado, cuyos datos se aprecian en la tabla 3.5 La relación de humedad se muestra en la tabla 3.6

Tabla 3.5 Condiciones de molienda.

Tipo de molino	Vibratorio
Contenedor utilizado (Vial)	Carburo de Tungsteno
Número de Bolas.	3
Relación Peso de bolas-Peso de muestra:	10:1
Cantidad de la muestra a moler.	2.5 gr.

3.6 Experimentos propuestos

Los experimentos planteados son los que se muestran en las tablas 3.6 Las variables a considerar son: primeramente la composición química, la humedad empleada así como el tiempo de proceso.



Tabla 3.6 Experimentos de MM en húmedo de intermetálicos para la fabricación de las Nps.

Sistema	FeAl					
Relación de mililitros de H ₂ O desionizada por gramo de aleación	3ml/gr			6ml/gr		
Tiempo de molienda (Hr.)	1	2	4	6	8	10

3.7 Preparación de las muestras post molienda para caracterización

En esta etapa una vez que concluyó el tiempo de molienda empleado para cada muestra, el contenedor es retirado del molino para de esta manera recuperar el material procesado (fig. 3.21 b), el cual es extraído del contenedor con una jeringa, para así depositarlo en un vaso de precipitado, donde posteriormente pasa a una etapa de secado a 60 °C dentro de una mufla. Donde una vez seco el material, las muestras eran preparadas para sus posteriores análisis por las distintas técnicas como lo son análisis por DRX, análisis DSC-TGA, así como análisis por MEB.

Cabe señalar que en el caso de las muestras a analizar en MET, solo se toma una pequeña porción del material una vez que este había sido procesado, pero esta pequeña muestra no es secada, únicamente es dispersada en alcohol etanol grado reactivo, para poder observar las posibles partículas sintetizadas y no alterar o inducir algún tipo de interferencia en la muestra. La forma de preparación es descrita más adelante.

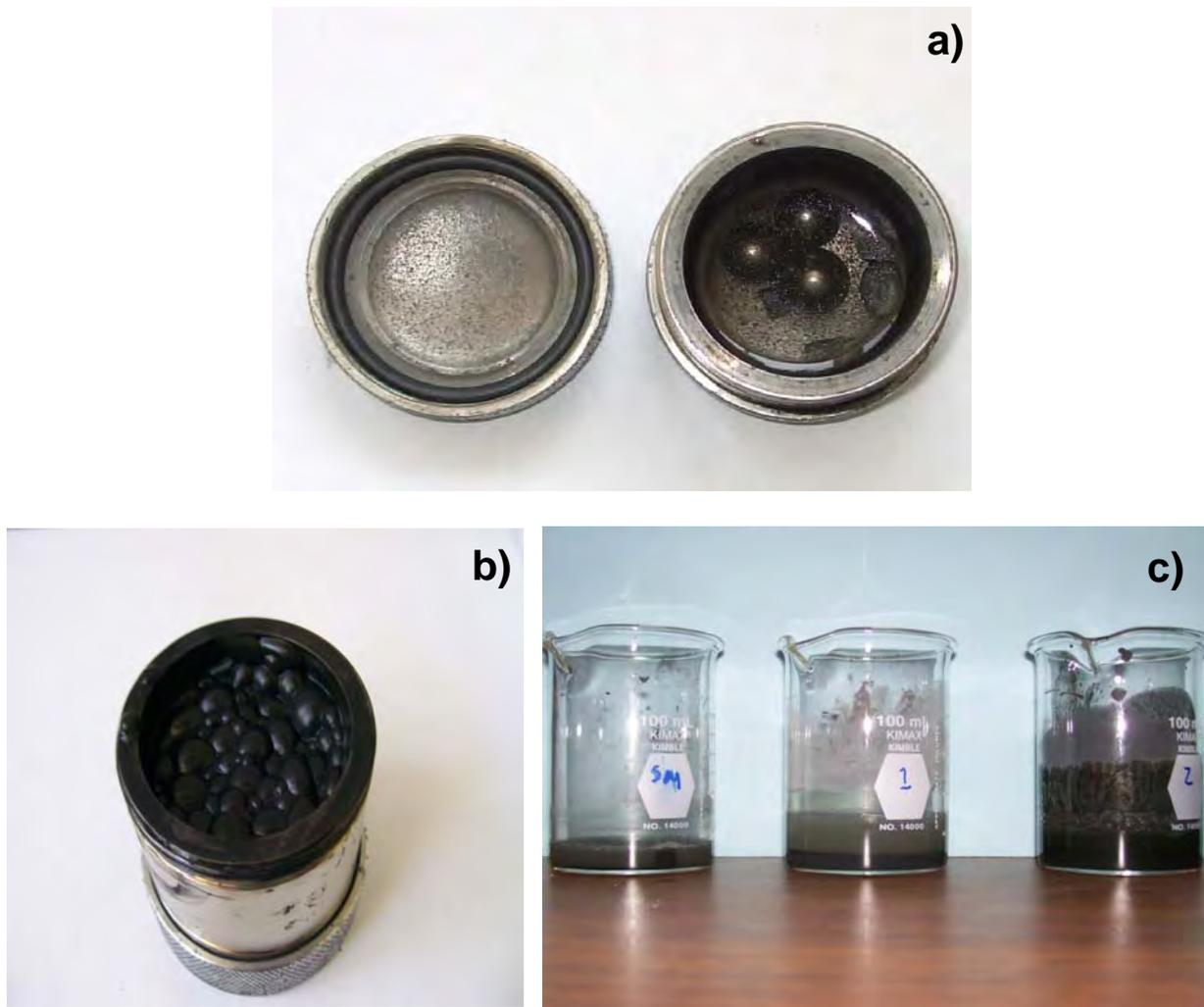


Figura 3.21 Vial con el material, las bolas y el agua antes de moler a), vial retirado del molino una vez terminada la molienda b), vasos con material listo para secado dentro de una mufla c).

3.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para llevar a cabo la preparación de las muestras para difracción de rayos X, se toman los polvos previamente secos, éstos son colocados en un porta muestras, como el que se observa en la figura 3.22 a, donde el polvo a analizar es



esparcido por toda la cavidad del porta muestras teniendo precaución de no comprimir los polvos, para evitar orientación en el análisis, una vez hecho esto, el porta muestra es introducido al difractómetro. El equipo donde se realizó el análisis fue un SIEMENS D5000 (figura 3.23), con una radiación $K\alpha$ de cobre (longitud de onda de 1.5405 Å) para así determinar fases presentes.

Para determinar el tamaño de cristal obtenidos de los experimentos de molienda húmeda, como función de los diferentes tiempos, se empleó, la ecuación de Debye Scherrer¹⁰⁵.

Esta ecuación es usada para estimar el tamaño de los pequeños cristales obtenidos del ancho de los picos de los patrones de DRX. Dicha ecuación es expresada a continuación:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde:

t es el tamaño del cristal en nm.

λ es la radiación $K\alpha$ del Cu (1.5405 Å)

β es el ancho medido a la mitad de la intensidad máxima (FWHM)

θ_{β} es el ángulo del pico de difracción.

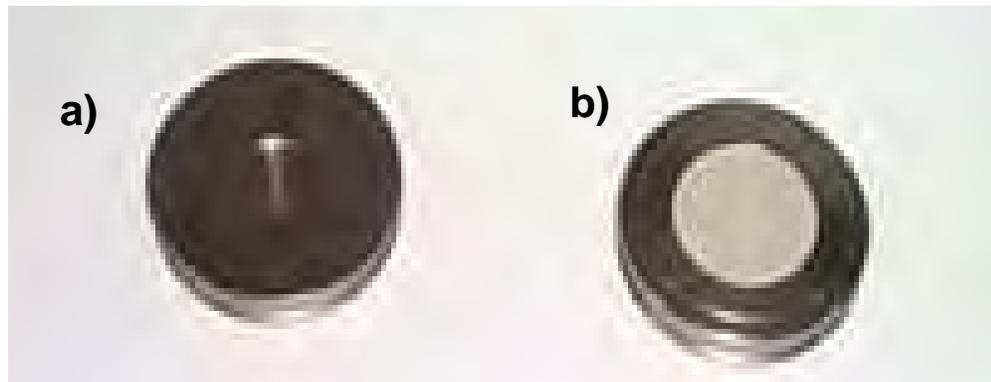


Figura 3.22 Porta-muestras para DRX, a) sin muestra, b) con muestra.



Figura 3.23 Difractómetro de rayos X.

3.7.2 Análisis térmico diferencial DSC-TGA

Para el análisis DSC-TGA 10 miligramos del polvo previamente seco, fueron pesados en el mismo equipo (fig. 3.24), donde estos son sometidos a una rampa térmica para así poder observar cambios que puedan estar relacionados, por ejemplo, con; un cambio de fase, recristalización, punto de fusión y estabilidad del material. Datos de importancia sobre todo para materiales como los que se busca obtener en este estudio, los cuales se pretende estén en el orden nanométrico, por lo que a esta escala sus propiedades pueden cambiar de las obtenidas en la microescala. Este análisis se realizó en un equipo TA Instruments, modelo SDT Q600.



Figura 3.24 Equipo de análisis térmico diferencial (DTA).

3.7.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para este análisis una pequeña cantidad de la muestra es necesaria para llevar a cabo el análisis, los polvos a analizar son colocados en cilindros metálicos los cuales tienen sobre la superficie donde se llevara a cabo el análisis, una cinta de carbón, la cual tiene la función de sostener a la muestra, para obtener

información como lo es, morfología, análisis químico, fases por diferencia de contraste en grises. Esta caracterización se llevó a cabo empleando un equipo JEOL JMS-6400. (Fig. 3.25) con un filamento de hexaboruro de lantano



Figura 3.25 Microscopio electrónico de barrido.

3.7.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Para preparar las muestras para MET, el material es diluido en etanol y es observado en MET, sin embargo como se discutirá más adelante en la etapa de resultados, para una mejor apreciación de las partículas fue necesario comenzar con la etapa de separación de fases, primeramente con agitación por ultrasonido y posteriormente centrifugación, separando así las fases presentes, las cuales son evidentes a simple vista como se muestra en la fig. 3.26, donde para el interés de este estudio la fase oscura es la que contiene a las pequeñas partículas.

Una vez lograda una separación de fases, podemos disponer a tomar una pequeña cantidad de muestra de ambas fases, pero de la parte superior del contenedor donde se localizan las más finas, empleando para esto una jeringa, la muestra que se extrae se disuelve en 2 ml de etanol y son sometidos nuevamente a ultrasonido para así evitar que se aglomeren.

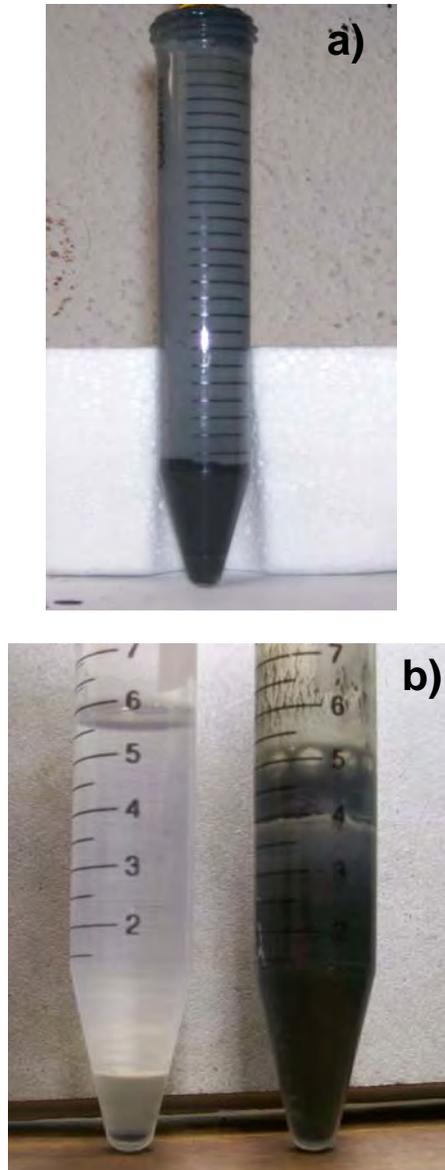


Figura 3.26 Vial de centrifuga con los polvos molidos una vez extraídos sin separar fases a) y con las fases separadas después de centrifugar b)

Posterior a esto se toma el ejemplar a analizar con un capilar, depositando la gota que contiene la muestra, sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón (fig 3.27), quedando de esta manera preparada la muestra, con el fin de poder analizarlas con MET. Este análisis fue realizado en un equipo PHILIPS TECNAI – 200 kV, figura 3.28.

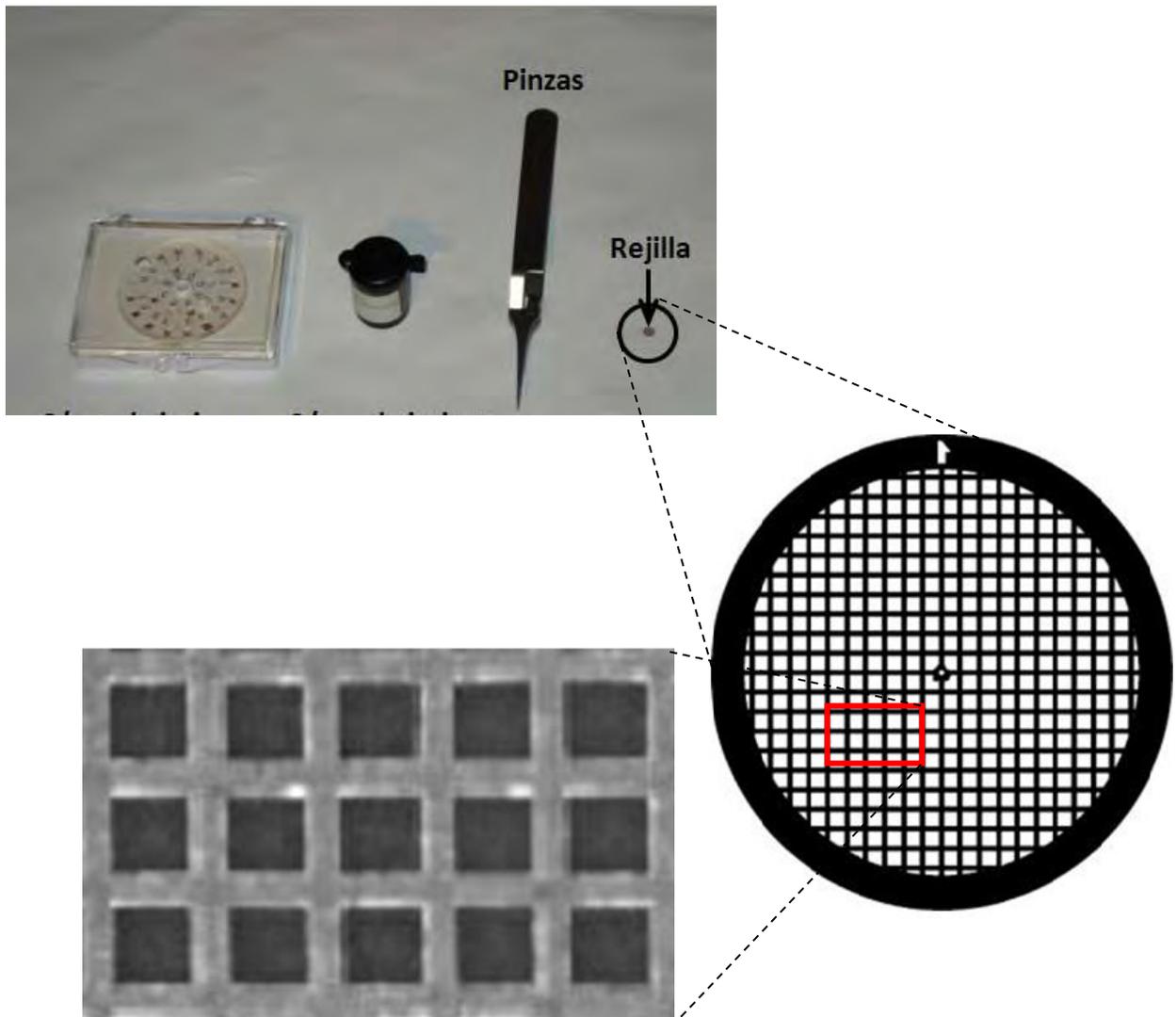


Figura 3.27 Rejilla para MET en vista ampliada.



Figura 3.28 Microscopio electrónico de Transmisión.



CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 Caracterización del material de partida.

Los primeros resultados que se muestran a continuación son los correspondientes a los análisis de nuestro material de partida, es decir del intermetálico FeAl, ya que es una forma de control de calidad, para así tener la certeza de que se trabajó con el sistema que fue propuesto en un principio.

La figura 4.29, muestra el patrón de difracción de rayos X del intermetálico FeAl obtenido por colada convencional (material de partida), como se observa en esta figura, únicamente se aprecia la fase correspondiente al intermetálico Fe₄₀Al₆₀ con una estructura BCC y un parámetro de celda; $a = 2.9125 \text{ \AA}$, obtenido de acuerdo a la tarjeta JPDF 33-0020. También están indexados los planos correspondientes a la fase.

A continuación se muestran los resultados, por microscopia electrónica de barrido. La figura 4.30: consta de una imagen por MEB a 1000x, con su correspondiente análisis químico (4.30 b) donde en el inciso a) se presentan las partículas de partida molidas durante 3 min en seco para analizar la muestra, antes de ser procesadas en húmedo. En el inciso b), se observa la composición química, principalmente basada en los elementos Fe y Al. Cabe resaltar lo aproximado de la composición química del material colado, a la propuesta antes de la colada para el sistema FeAl (tabla 3.4). De acuerdo a lo mostrado hasta ahora podemos afirmar que nuestro material era el propuesto.

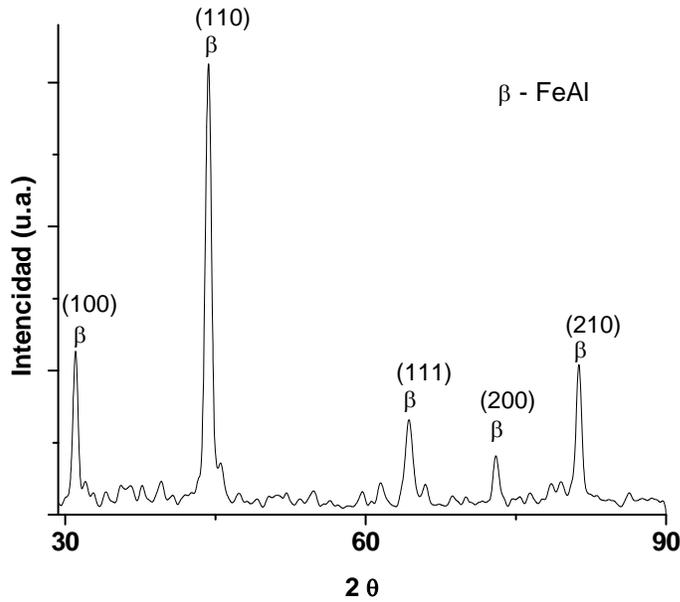


Figura 4.29 Difractograma del material de partida FeAl.

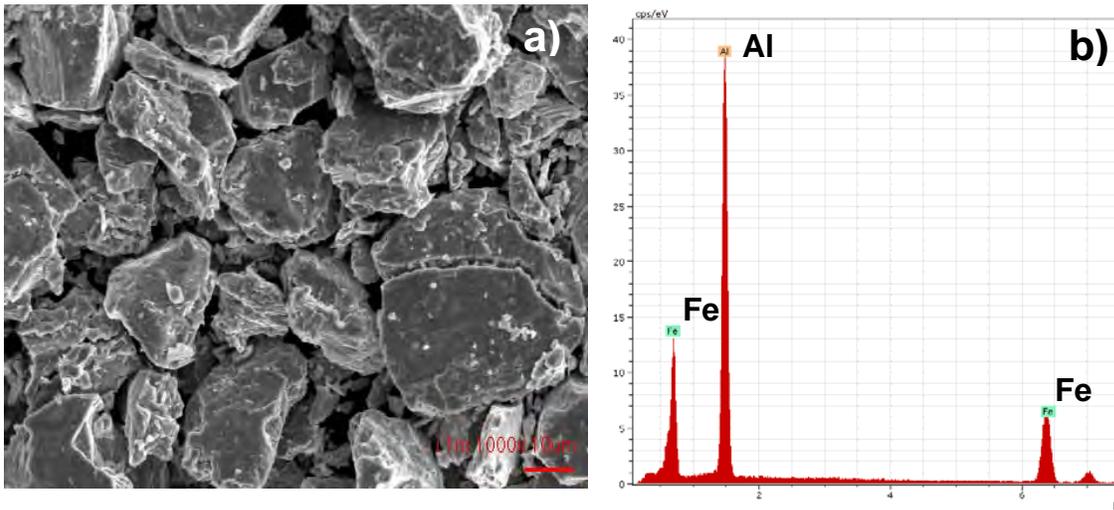


Figura 4.30 Micrografía y análisis químico por EDS del material de partida FeAl.

Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Aluminium	K-series	41.28	42.53	60.50	2.0
Iron	K-series	55.78	57.47	39.50	1.7
Total:		97.07	100.00	100.00	

4.1.1 Influencia de la humedad en el proceso de molienda.

En este apartado lo que se pretende es mostrar el efecto que se tiene al llevar a cabo la molienda en condiciones de humedad, comparado cuando el proceso de molienda se lleva a cabo en seco. Para lo cual se emplearon tiempos cortos de molienda (15 y 30 min). Primeramente se muestran las micrografías por MEB de la molienda de polvos de FeAl en seco, figura 4.31 a.1 y a.2, las cuales se comparan con micrografías de la molienda de polvos de FeAl con agua desionizada (Fig. 4.31 b.1 y b.2), a diferentes tiempos.

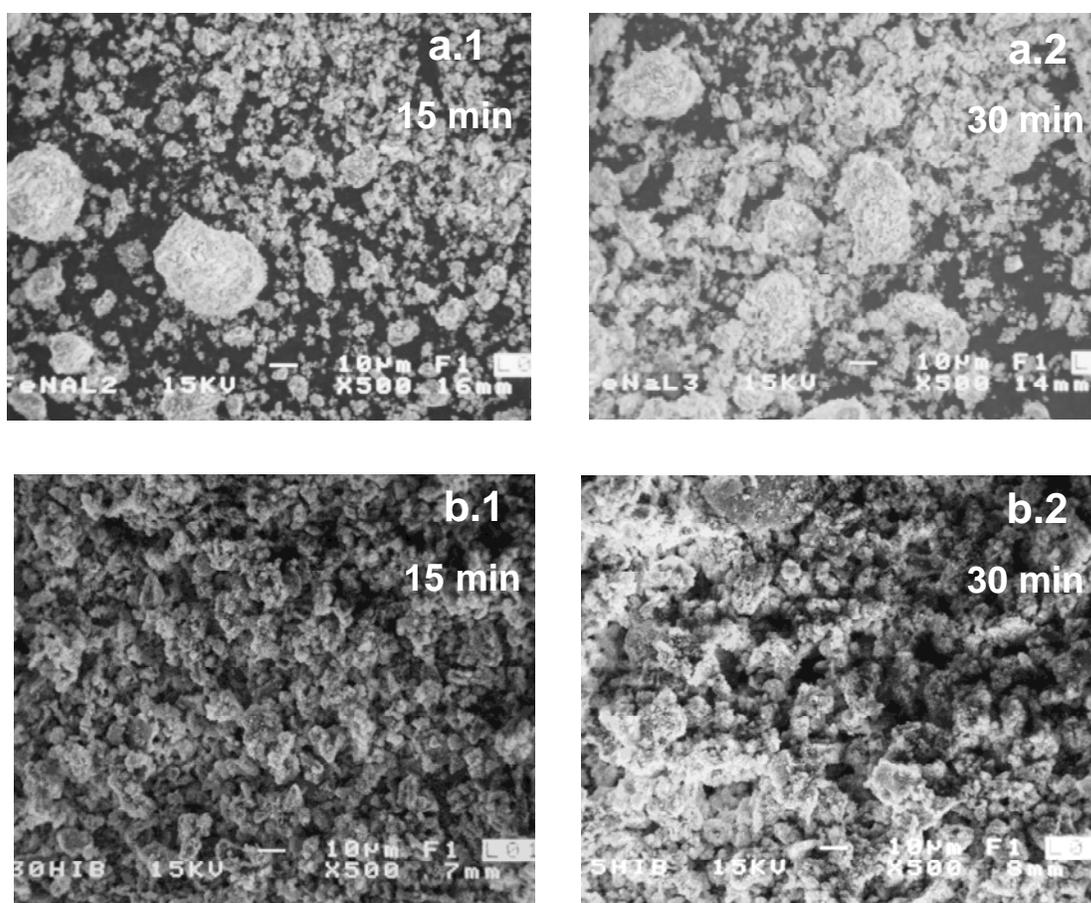


Figura 4.31 Micrografías a.1 y a.2 polvos de AlFe a 15 y 30 min. de molienda respectivamente, así como b.1 y b.2 intermetálico AlFe + Agua desionizada, a 15 y 30 min. de molienda.



Como se observa, después de 15 y 30 min de MM en húmedo (fig. 4.31 b.1 y 4.31 b.2) se logra una mayor reducción en el tamaño de partícula, así como una menor aglomeración del material, esto comparado con los polvos molidos a los mismos tiempos, pero sin la presencia de humedad (fig. 4.31 a.1 y 4.31 a.2)

Observando este efecto favorable en la reducción de tamaño de partícula, se prosiguió a seguir moliendo pero ahora apegándose a los experimentos propuestos para esta investigación (tabla 3.6) observando más a detalle el efecto de la humedad con respecto a la reducción del tamaño de partícula.

4.2 Caracterización por DRX.

En referencia a los experimentos en donde, empleando 2.5 gr de intermetálico para cada muestra, así como una humedad de 6ml/gr, variando el tiempo de proceso de acuerdo a la tabla 3.6. Las diferentes muestras una vez que fueron molidas en húmedo y secadas, fueron caracterizadas por DRX.

En la figura 4.32 se presentan tanto el patrón de difracción de rayos X del material de partida, para efectos de comparación, como los diferentes patrones de difracción obtenidos de las muestras que fueron procesadas en función del tiempo de molienda, donde primeramente se aprecian las fases obtenidas durante el proceso. En el difractograma correspondiente a la muestra de colada (fig. 4.32 a)), se observa únicamente la fase β , que pertenece al intermetálico FeAl (apéndice A), el cual presenta una estructura cúbica (BCC).

A medida que avanza el tiempo de molienda, se aprecian los siguientes cambios estructurales en la fase β a través de los patrones de difracción; la disminución de las intensidades así como un ensanchamiento en los picos característicos, lo cual es indicativo de la reducción del tamaño de cristal, llevada a cabo durante el proceso de molienda.

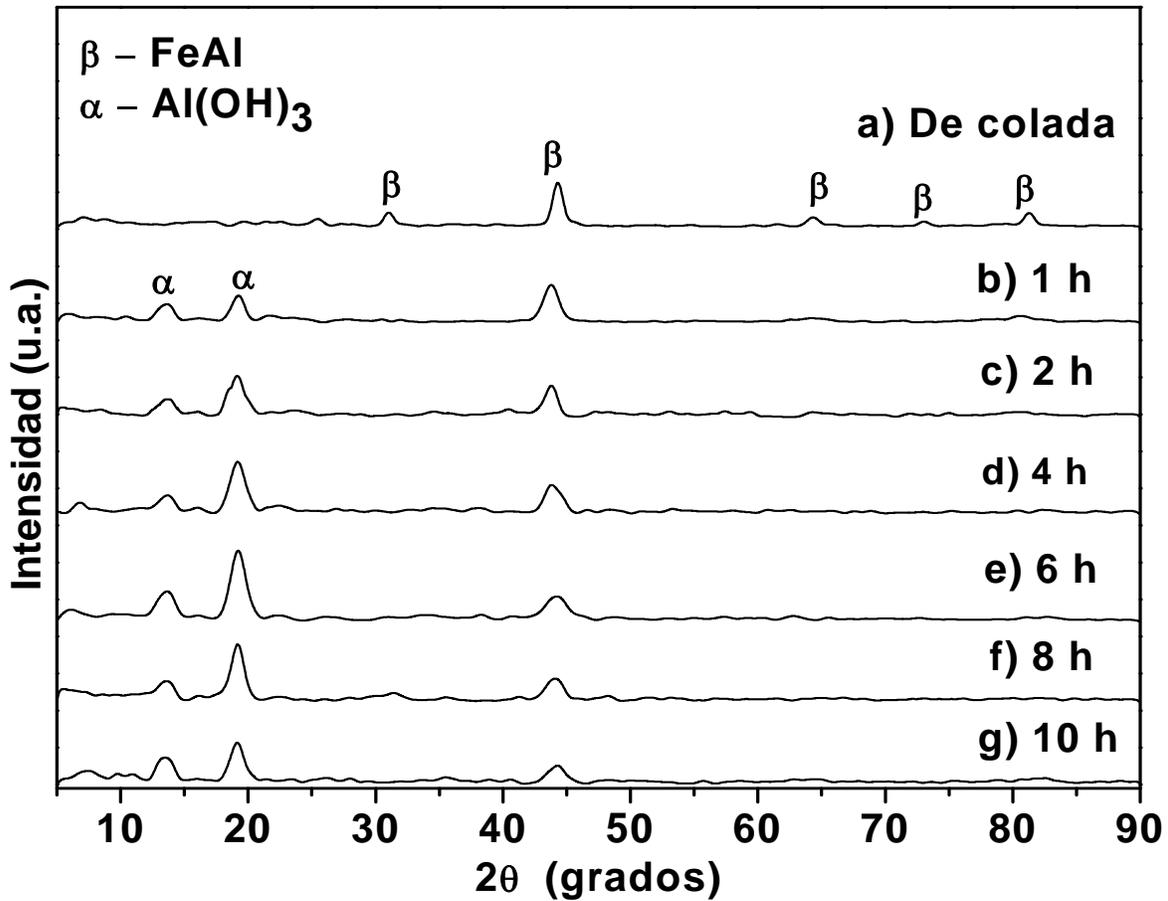
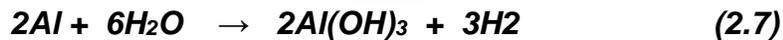
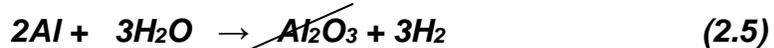


Figura 4.32 Difractogramas de los experimentos de molienda mecánica en húmedo empleando una humedad de 6 ml/gr.

Particularmente la pérdida en la intensidad del pico (100) podría deberse a la pérdida del orden en el intermetálico. Similarmente con el incremento en el tiempo de molienda se aprecia un desplazamiento progresivo hacia el lado izquierdo en la posición del pico (110), lo cual indica que el pico se mueve hacia ángulos menores y su correspondiente distancia interplanar, disminuye afectando proporcionalmente al parámetro de red.



Otro rasgo estructural del material sujeto a molienda en húmedo, el cual conforme avanza el tiempo de proceso, se hace cada vez más evidente, es la presencia de una fase nombrada como α , cuya composición fue indexada como un hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, conocida por su nombre mineralógico como bayerita, cuya estructura es monoclinica (Tarjeta JPDF 74-1119, apéndice B). Esta fase es un subproducto de la fragilización que sufre el intermetálico FeAl toda vez realizada la MM en presencia de H_2O , que de acuerdo al mecanismo de fragilización de intermetálicos presentado por la reacción (5), de la sección 1.6.3, en la revisión bibliográfica perteneciente a este trabajo, debía corresponder a la fase hexagonal alúmina. Empero, esta fase es el resultado del exceso de H_2O durante la reacción de fragilización llevada a cabo en el molino, sugiriendo que el aluminio de la aleación formando alúmina e hidrógeno, reacciona con más humedad para formar el hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ de acuerdo a las siguientes reacciones:



Como podemos observar la suma de las reacciones (2.5) y (2.6), nos da como resultado la reacción global (2.7). De esta forma es claro notar que los productos de la molienda son por un lado, una mezcla de una fase metálica consistente en una solución sólida de Al en Fe, la cual coexiste con una fase cerámica ($\text{Al}(\text{OH})_3$) de baja simetría. Por otro lado, se confirma que durante la reacción se produjo hidrógeno, dados los mecanismos arriba mencionados.

Es claro la disminución de la intensidad del pico característico de la fase β , así como un incremento del pico característico de la fase α hasta las 6 h de proceso (fig. 4.32 c), donde a partir de ahí se puede observar que se presenta una pasivación en la reducción del tamaño de cristal, esto debido a que durante el

proceso de MM, como ya se constató, se dá la formación de la fase bayerita, la cual volumétricamente es mayor que la fase β , por lo que después de 6 h de proceso ésta comienza a recibir energía por parte del molino, esto quiere decir, que la energía de molienda es ahora empleada en la reducción del tamaño de partícula de la fase cerámica (α) tal y como puede apreciarse de la reducción de intensidades e incremento en el ancho de sus picos de difracción.

La figura 4.33 muestra los patrones de difracción de rayos X empleando una humedad de 3ml/gr, donde se pudo comprobar que llevar a cabo el proceso bajo estas condiciones de humedad, no se favorece la reacción de fragilización, ya que la disminución de la intensidad y el ensanchamiento característico de la reducción de tamaño de cristal, no es evidente.

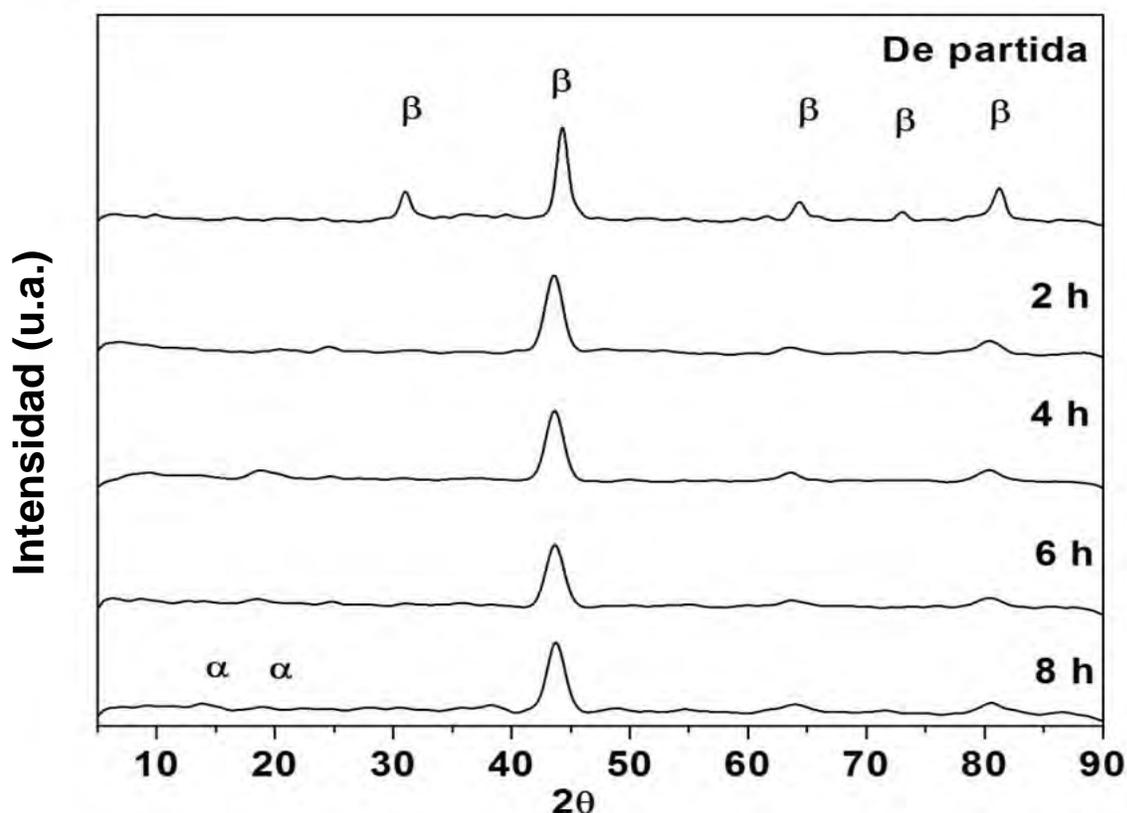


Figura 4.33 Difractogramas de los experimentos de molienda mecánica en húmedo empleando una humedad de 3 ml/gr.



Una segunda prueba de que el llevar el proceso con esa cantidad de humedad empleada, es que apenas y son apreciables los picos característicos de la fase secundaria bayerita (α), por lo que el proceso de MM en húmedo, empleando una humedad de 3 ml/gr no es adecuado.

La tabla 4.7 contiene todos los valores del tamaño de cristal obtenidos de los experimentos de molienda húmeda (6ml/gr) realizados a los diferentes tiempos, utilizando la ecuación de Debye Scherrer. Como se aprecia en dicha tabla, el tamaño de cristal disminuye conforme el tiempo de molienda se incrementa. Esta disminución en el tamaño de cristal confirma que la reacción de fragilización que provoca el hidrógeno durante el proceso de molienda en húmedo, toma lugar con el incremento en el tiempo de proceso.

Tabla 4.7 Estimaciones del tamaño de cristal para las muestras a los diferentes tiempos.

Tiempo de molienda (Hr)	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
1	0.7794	10
2	0.8660	9
4	0.9266	8
6	1.529	5
8	1.52	5
10	1.518	5

4.3 Análisis por DSC-TGA.

En las curvas a y b de la figura 4.34, se observan los resultados de los análisis por DSC-TGA del material de colada, en donde no se observan cambios en ambas gráficas, que puedan relacionarse con transformaciones de fase. Sin embargo al compararla con la gráfica correspondiente a la muestra procesada por 6 hrs empleando la humedad de 6 ml/g (fig. 4.34 curvas c y d), se observa un pico endotérmico, el cual esta relacionado con una pérdida de peso (aproximadamente



17.5%). Este comportamiento es típico de procesos de dihidroxilación en un material, en este caso, presenta un punto de inflexión correspondiente a 258°C.

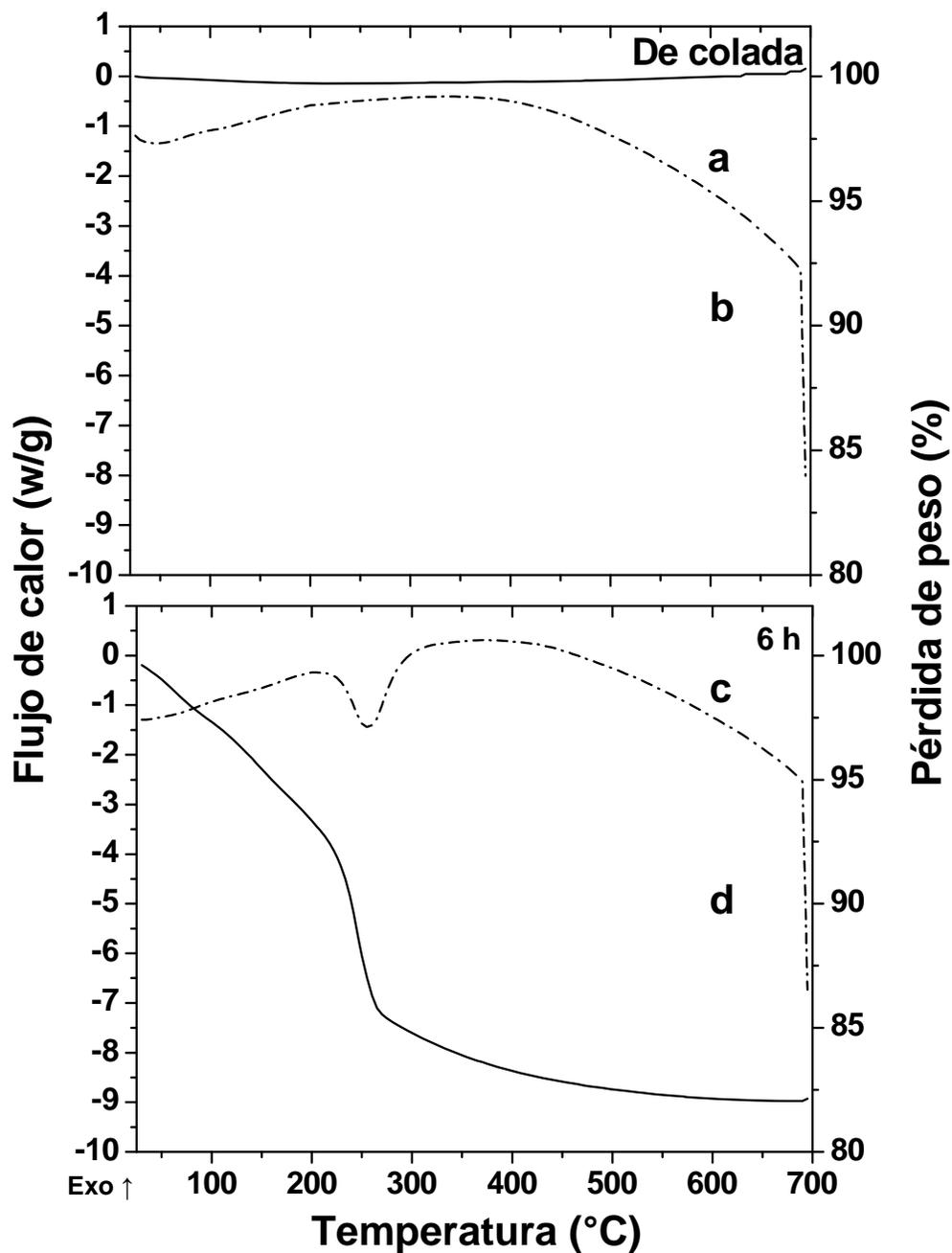
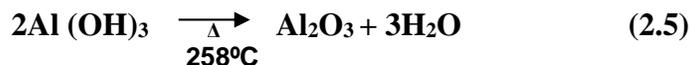


Figura 4.34. Análisis DSC (a y c) –TGA (b y d) de las muestras de partida, así como de la muestra procesada por 6h respectivamente.



Combinando esta curva (DSC) con su curva correspondiente a pérdida de peso (TGA) se confirma que dicho cambio endotérmico presenta una sustancial pérdida de peso en el material, lo cual permite confirmar los resultados obtenidos de DRX. El mecanismo de este proceso es de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde la fase bayerita al someterla a una rampa de calentamiento, sufre un proceso de dihidroxilación, a los 258°C, perdiendo humedad lo que se ve reflejado en la pérdida de peso, así como en un cambio de fase donde el hidróxido de aluminio se transforma en alúmina, la cual ya es una fase más estable. La figura 4.35 presenta los resultados por DSC de los experimentos realizados a las muestras molidas bajo las condiciones de 3 ml/g y variando el tiempo de proceso.

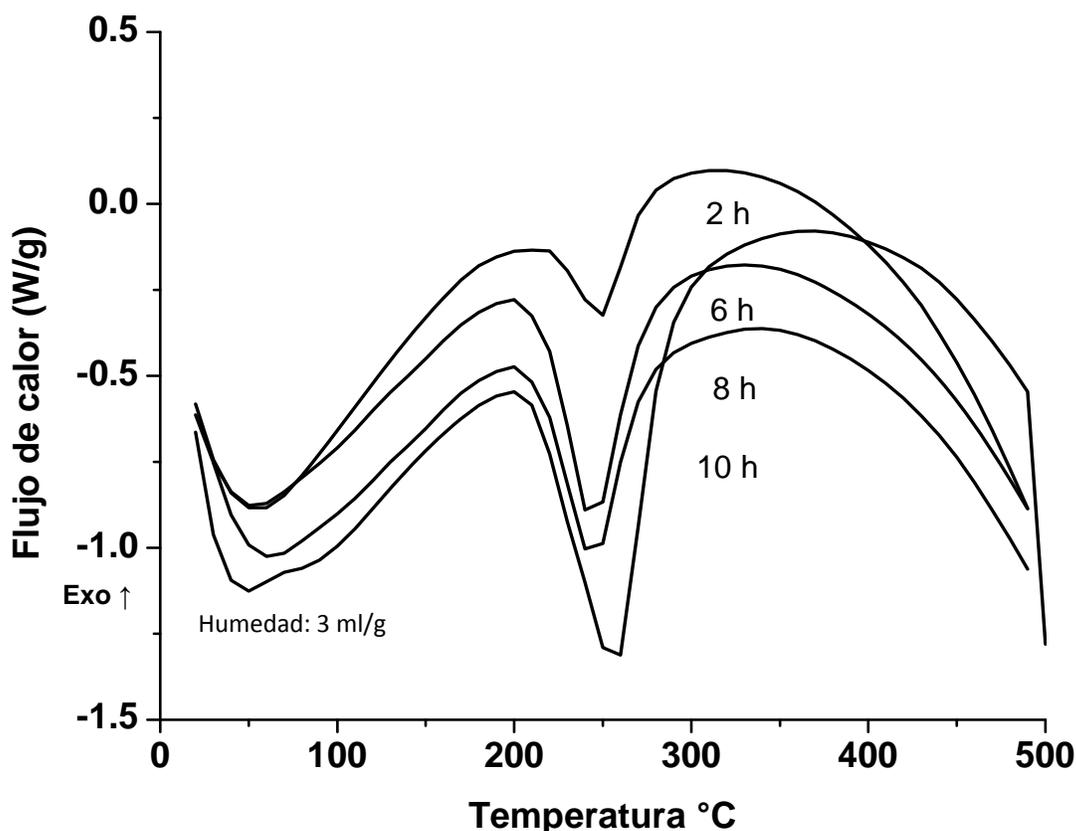


Figura 4.35. Análisis por DSC de los experimentos donde se empleó una humedad 3 ml/g.



En dicha figura donde se observa la curva endotérmica correspondiente a la dihidroxilación, cambio que idroxilacion se presenta aproximadamente a los 258 °C, la fase bayerita. Se puede observar que la grafica que presentan todos los experimentos se hace mas pronunciada conforme aumenta el tiempo de molienda, lo cual se explica debido a que a mayor tiempo de proceso se forma una mayor cantidad de bayerita, mencionada en párrafos anteriores, donde dicha curva se hace más pronunciada conforme aumenta el tiempo de proceso.

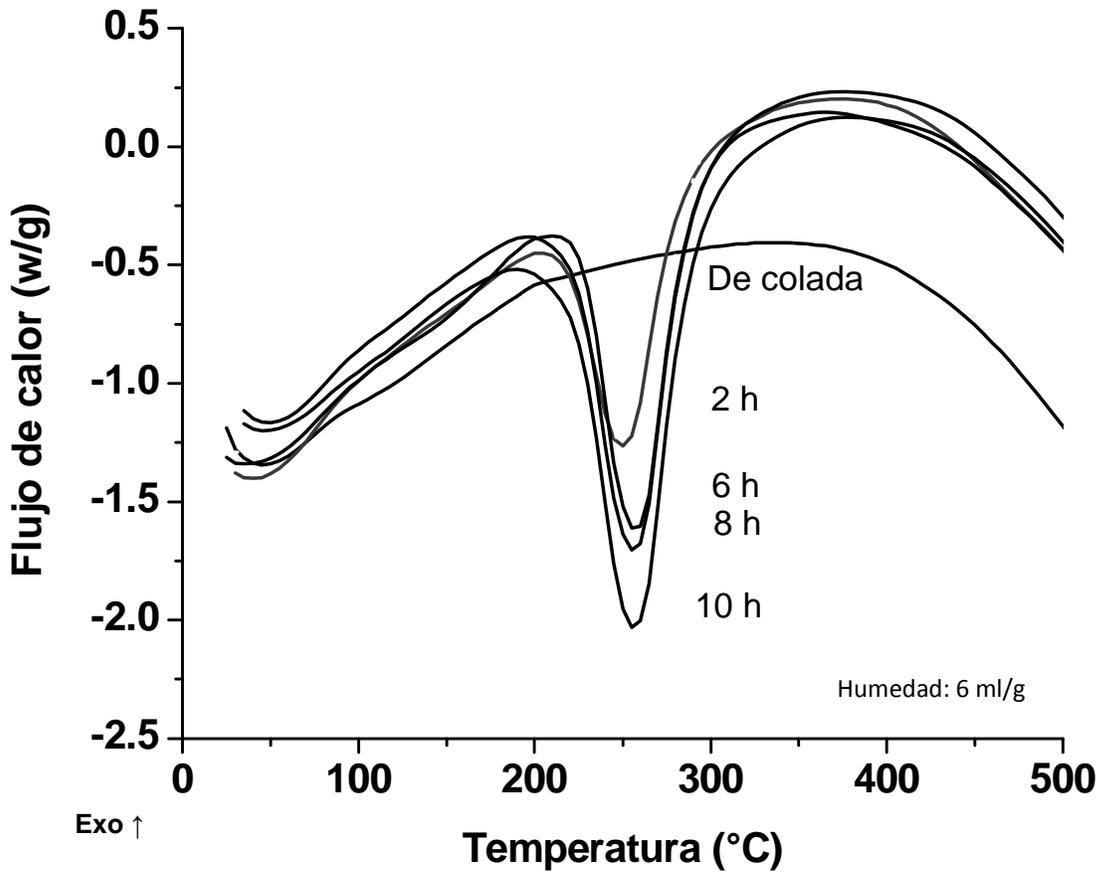


Figura 4.36 Análisis por DSC de los experimentos donde se empleó una humedad 6 ml/g.



Sin embargo, si comparamos las curvas endotérmicas de esta figura con las que se exhiben en la figura 4.35, donde se empleó la humedad de 3 ml/gr, se denota que son más pronunciadas, cuando se llevó a cabo la síntesis con la humedad de 6 ml/gr, lo que nos indica que la formación de la fase bayerita se da en una mayor proporción, lo que es indicativo que la reacción de fragilización se da en una mayor proporción.

La figura 4.37, muestra los datos obtenidos por TGA, para los experimentos llevados a cabo con una humedad de 3 ml/gr, a los diferentes tiempos de molienda, donde se analiza la pérdida de peso que sufren las muestras.

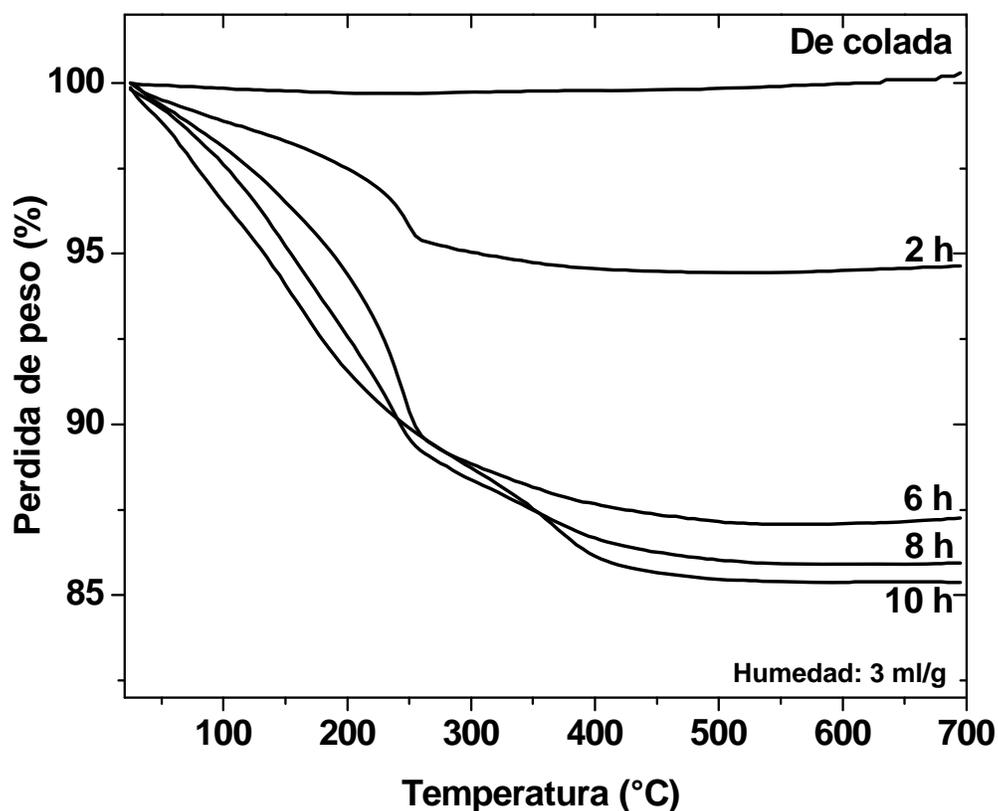


Figura 4.37. Análisis por TGA de los experimentos obtenidos empleando una humedad de 3 ml/g y a los diferentes tiempos de molienda.



Esta pérdida de peso, se relaciona directamente con la deshidroxilación del material, la cual es mayor conforme aumenta el tiempo de molienda. Esto último no indica, que al presentarse una mayor pérdida de peso, hay una mayor cantidad de fase bayerita presente, ya que ésta al ser sometida al ciclo térmico y presentar la reacción de deshidroxilación alcanza valores mayores de pérdida de peso como función del tiempo de molienda.

La figura 4.38, presenta los datos obtenidos por la técnica de TGA, para las muestras obtenidas bajo condiciones de humedad de 6 ml/g, donde nuevamente se observa, la pérdida de peso relacionada con la deshidroxilación del material para todas las muestras.

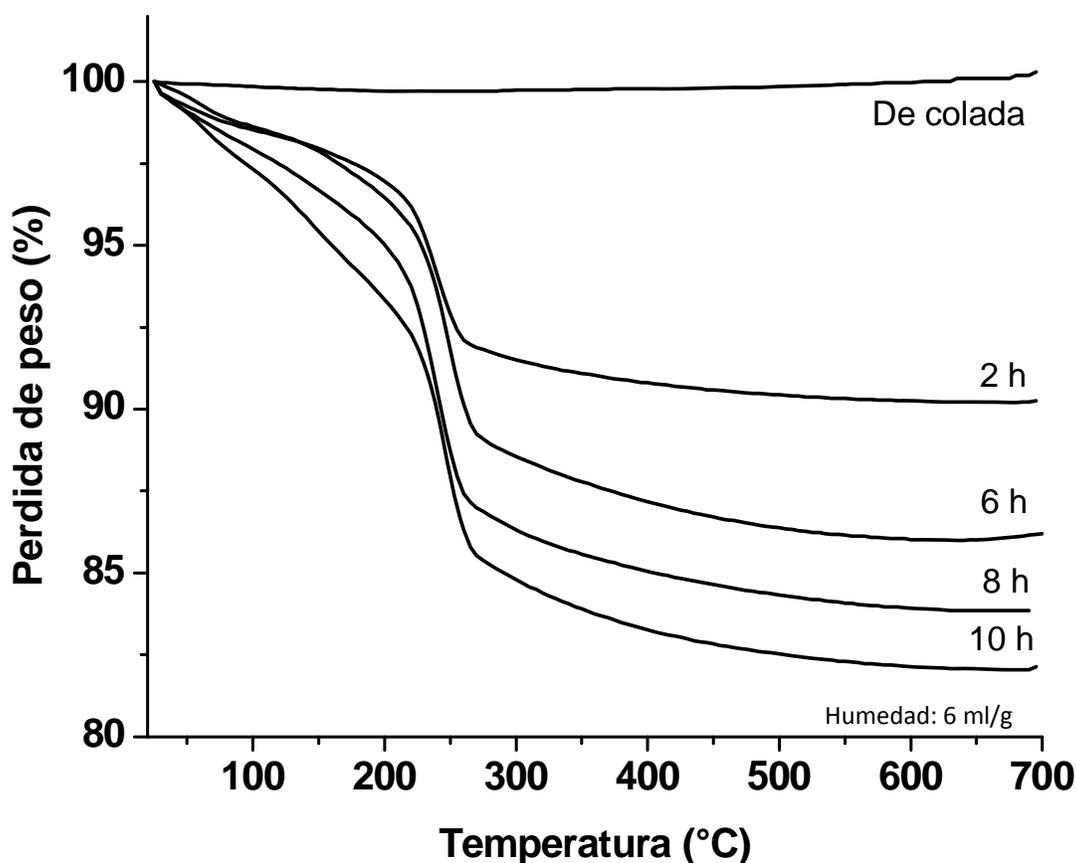


Figura 4.38. Análisis por TGA de los experimentos realizados a diferentes tiempos de molienda.



Por otro lado, se consta que al comparar los datos de esta figura con los mostrados en la figura 4.37, estos últimos presentan una mayor pérdida de peso, aun y cuando fueron realizados a los mismos tiempos. También se observa, que conforme avanza el tiempo de molienda, la pérdida de peso es más evidente.

Las distintas pérdidas de peso obtenidas para los diferentes experimentos realizados, son un dato importante ya que este valor, junto con la estequiometria de las reacciones involucradas, nos sirve para calcular el volumen de hidrógeno obtenido. Dicho cálculo se muestra en el apéndice C, y los datos de hidrogeno estimado se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Estimaciones de hidrógeno producido a los diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda (Hr)	Estimaciones de H ₂ producido. (Its)
1	0.11
2	0.12
4	0.15
6	0.17
8	0.20
10	0.22



4.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).

La figura 4.39, exhibe micrografías de microscopia electrónica de barrido (MEB) todas a 1000x, correspondientes a diferentes tiempos de molienda, las cuales abarcan desde la muestra de llegada hasta los tiempos de 1, 2, 4, 6 y 8 h. Se puede observar que conforme incrementa el tiempo de moliendo, se aprecia una disminución en el tamaño de partícula, así como en el número de aglomerados presentes, lo que indica también una menor distribución de tamaños.

Por otro lado, se muestran en la figura 4.40, los análisis químicos por EDS y su cuantificación (parte derecha) realizada a diferentes tiempos de molienda a) de colada, b) 1hr y c) 10 h. En los cuales, tanto gráficamente como porcentualmente, se hace evidente el incremento del pico que corresponde al oxígeno, el cual, en la primer grafica no se encuentra presente, pero aparece a 1hr de molienda e incrementa considerablemente a 10 h. Dicho pico está relacionado con el incremento en la formación de la fase $\text{Al}(\text{OH})_3$, con el tiempo de proceso y como consecuencia de la reacción de fragilización efectuada.

La figura 4.41 muestra un mapeo elemental por EDS en MEB de la muestra FeAl con 6 h de proceso y una humedad de 6 ml/gr, como se indica en los incisos c y d existen zonas que comparten el aluminio y oxígeno que pertenecen a la fase indexada en DRX como bayerita, mientras que hay zonas donde se encuentra el Fe y Al que corresponden a la fase intermetálica. De igual forma, como podemos observar en este mapa de composición, la fase bayerita aparece rodeando la fase intermetálica. Estos resultados, corroboran los datos presentados en DRX. Es decir la presencia de dos fases.

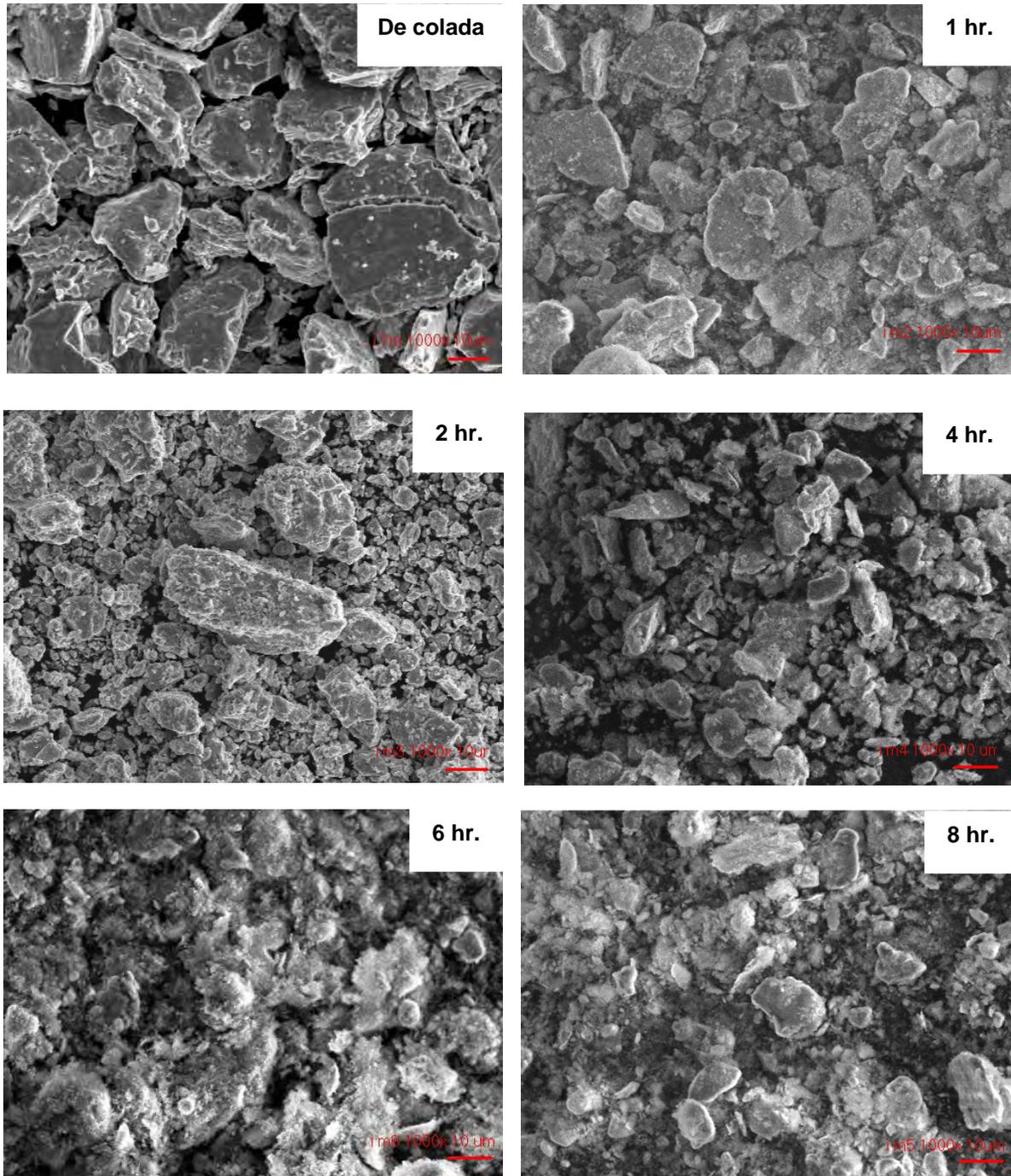
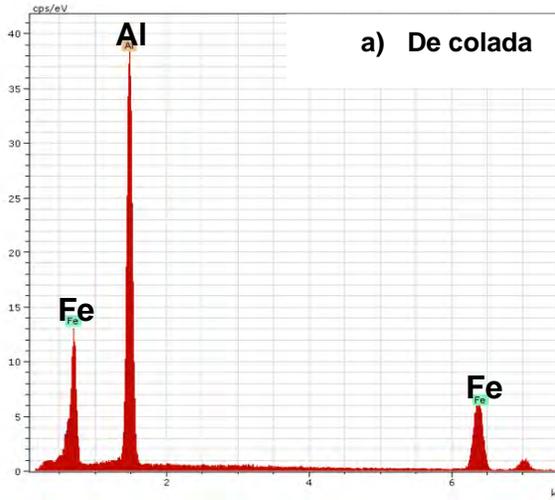


Figura 4.39 Micrografías por MEB a diferentes tiempos de proceso.

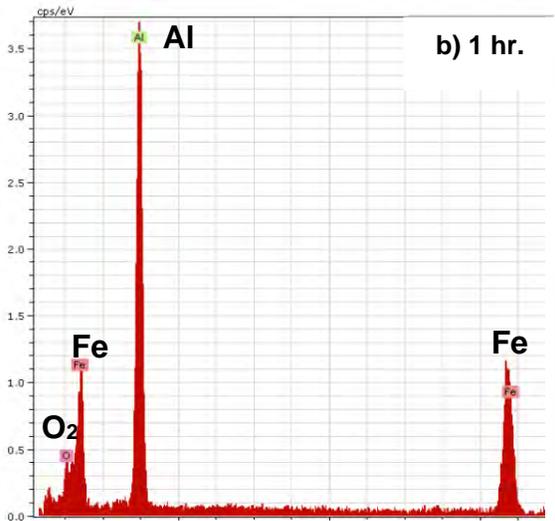


Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
---------	--------	-------------	----------------	----------------	-------------

Aluminium	K-series	41.28	42.53	60.50	2.0
Iron	K-series	55.78	57.47	39.50	1.7

Total: 97.07 100.00 100.00

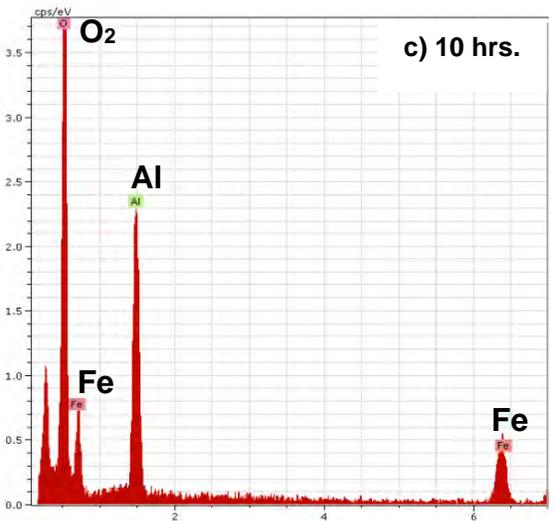


Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
---------	--------	-------------	----------------	----------------	-------------

Oxygen	K-series	3.92	3.72	9.13	0.9
Aluminium	K-series	32.42	30.76	44.78	1.6
Iron	K-series	69.04	65.52	46.08	2.3

Total: 105.38 100.00 100.00



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
---------	--------	-------------	----------------	----------------	-------------

Oxygen	K-series	44.17	48.70	70.31	6.6
Aluminium	K-series	17.38	19.16	16.40	0.9
Iron	K-series	29.15	32.14	13.29	1.2

Total: 90.70 100.00 100.00

Figura 4.40. Análisis químico por EDS a diferentes tiempos de molienda.

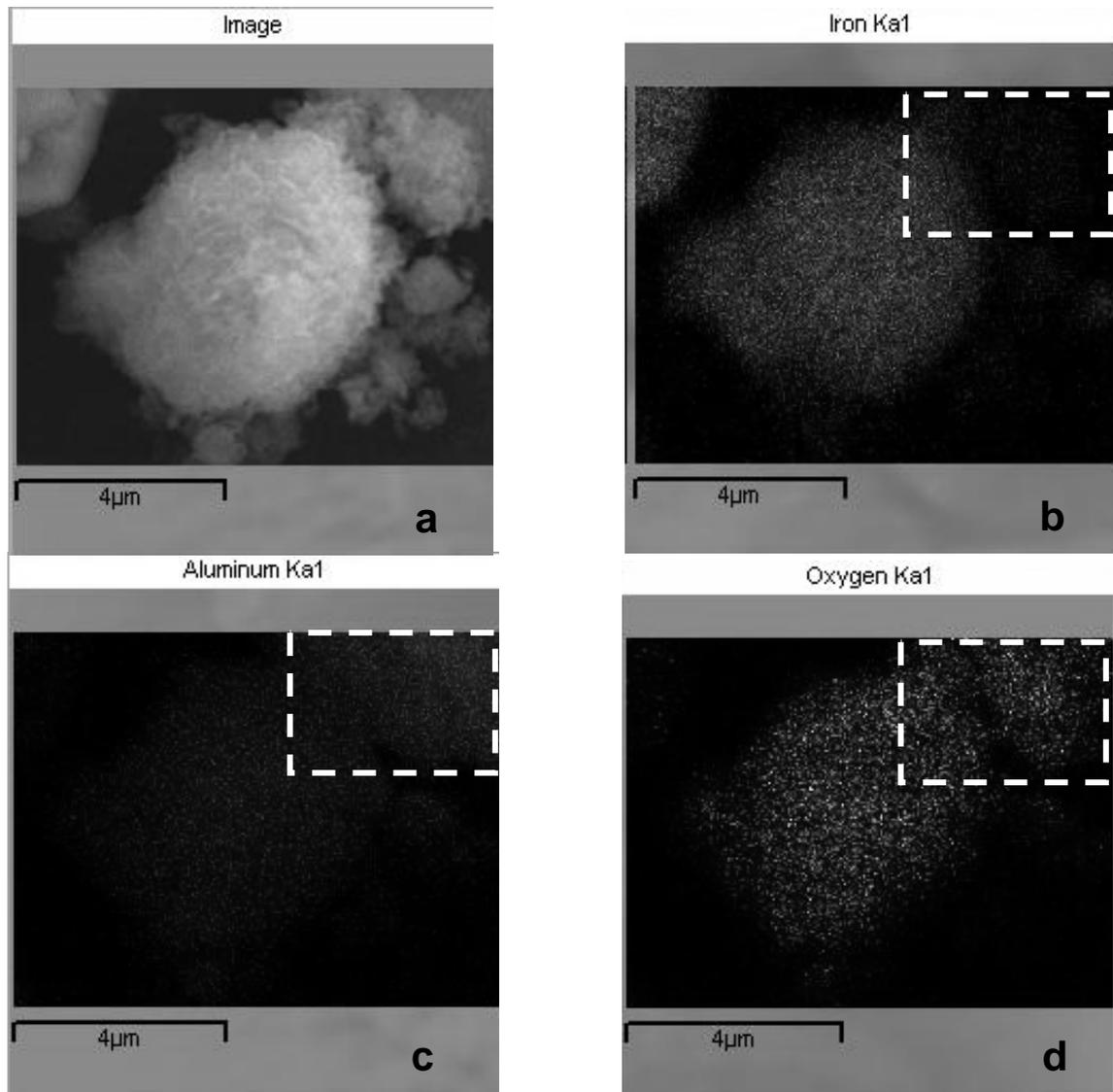


Figura 4.41 Micrografía y mapeo elemental, por EDS, en MEB. Se indican en los recuadros c y d zonas ricas de Al y O₂ (fase Bayerita.)



4.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET).

La figura 4.42, muestra imágenes de Barrido de Microscopia Electrónica de Transmisión (STEM), por la técnica de contraste Z a distintas magnificaciones obtenidas de la muestra de FeAl procesada por 6 hrs de MM en húmedo, en donde se pueden apreciar las fases obtenidas. En este tipo de imágenes el contraste varía como función del número atómico, por lo tanto se pueden apreciar puntos brillantes embebidos en una matriz (hidróxido de aluminio). Esto es, se aprecian dos contrastes de fase distintos, en donde la fase más contrastada corresponde a la de mayor número atómico, que corresponde a las nanopartículas de FeAl (β), mientras que la otra corresponde a la fase bayerita (α).

Morfológicamente ambas fases, indicadas mediante flechas, son también diferentes, la fase intermetálica presenta granos equiaxiales y se distingue de la fase bayerita la cual presenta una forma como capas alargadas (fig. 4.42b.) El tamaño aproximado de los agregados metálicos se estima entre 1 y 4 nm. El análisis químico (fig. 4.42 c), correspondiente a esta zona muestra la presencia de los elementos involucrados, Al, Fe, y el O₂ presente en la fase cerámica.

Estos resultados ampliamente coinciden con los obtenidos a través de las técnicas de DRX y DSC-TGA. Sin embargo, debido a que la matriz de hidróxido de aluminio volumétricamente es mayor que la intermetálica, se dificulta observar más detalles que permitan, caracterizar de manera completa, las fases involucradas, por lo que es necesario una etapa de separación de fases a través de centrifugado y agitación por ultrasonido, para que de esta forma, lograr obtener mayor información estructural de la muestra.

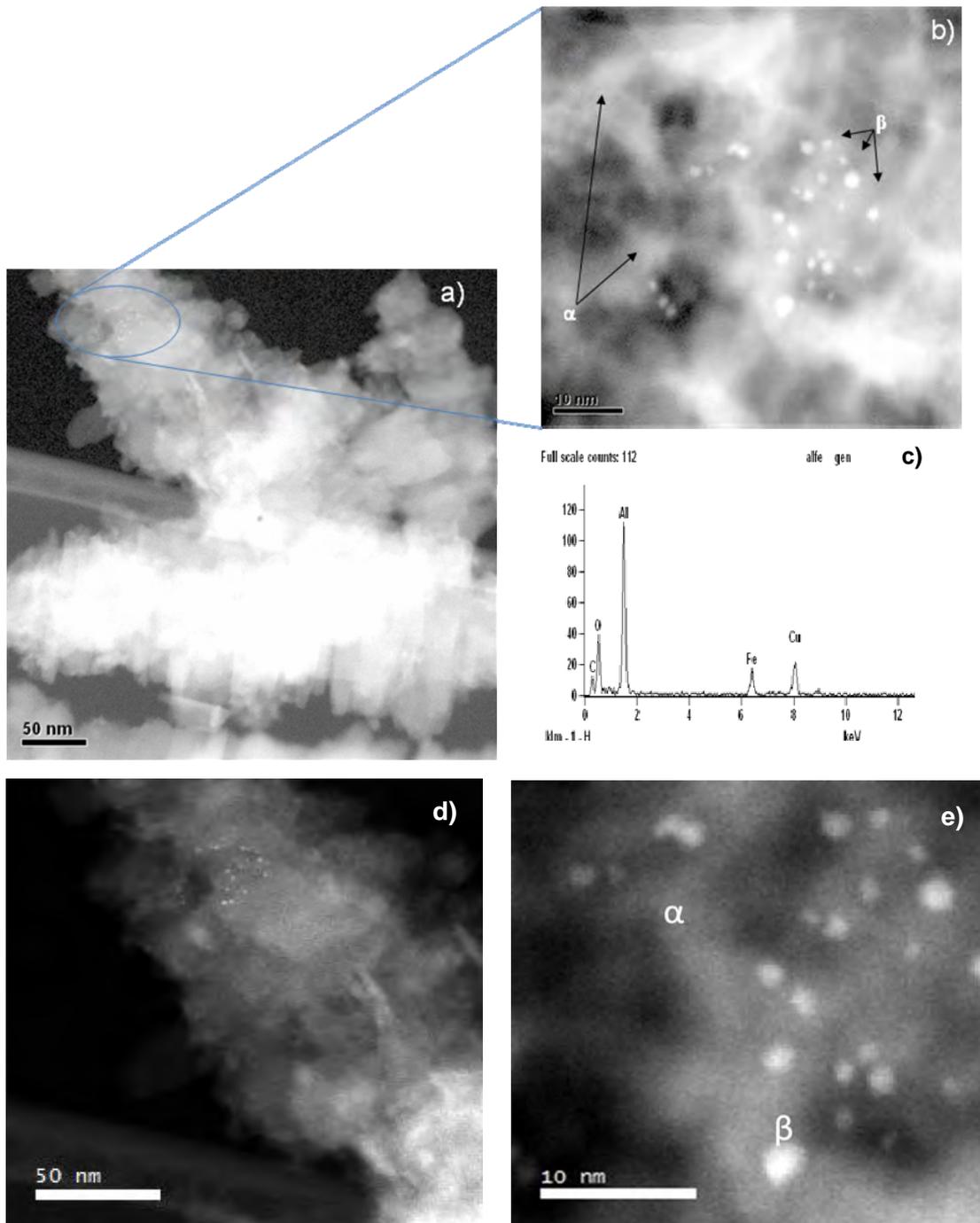


Figura 4.42. Imágenes de STEM a distintas ampliaciones por contraste Z (a, b, d y e), con su respectivo análisis químico (c).

4.5.1 Análisis después de la separación de fases.

Con el fin de analizar estructuralmente la mezcla de fases obtenida (α y β) después de los experimentos de molienda, las muestras se sometieron a un proceso de separación. La figura 4.43 muestra las celdillas en las cuales se realizaron varios lavados, las celdas 1 y 2 corresponden a las muestras separadas después de centrifugar, la primera corresponde al material intermetálico (FeAl), mientras que la segunda, al hidróxido de aluminio, las celdas 3 y 4, corresponden a la muestra metálica, agitada por ultrasonido a 30 y 60 min respectivamente. Todas las muestras se encuentran disueltas en etanol.

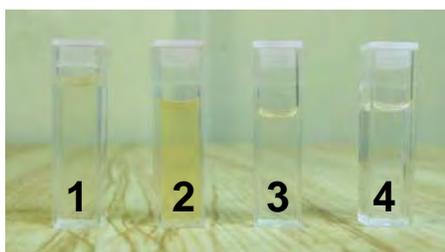


Figura 4.43. Aspecto de las celdas después de separarlas por centrifugación (1, 2), así como agitadas por ultrasonido (3, 4).

La figura 4.44(a y b), muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de partículas de FeAl, después de 6 hrs de proceso, donde se puede observar la forma irregular alargada que presentan, como consecuencia del efecto de la molienda de alta energía así como de la reacción de fragilización ambiental a la cual fueron sometidas durante su síntesis.

La figura 4.45a, ilustra las imágenes de MET de las partículas de FeAl + Al(OH)₃ en campo claro y campo oscuro (4.45 a y b respectivamente), donde podemos observar pequeños cristales embebidos en la matriz bayerita, sin embargo, a pesar de haber reducido considerablemente el hidróxido de aluminio presente, dado el proceso de separación, la bayerita sigue rodeando a las

partículas metálicas. Esto se confirma con el análisis químico en donde están presentes los elementos involucrados de ambas fases (figura 4.45c).

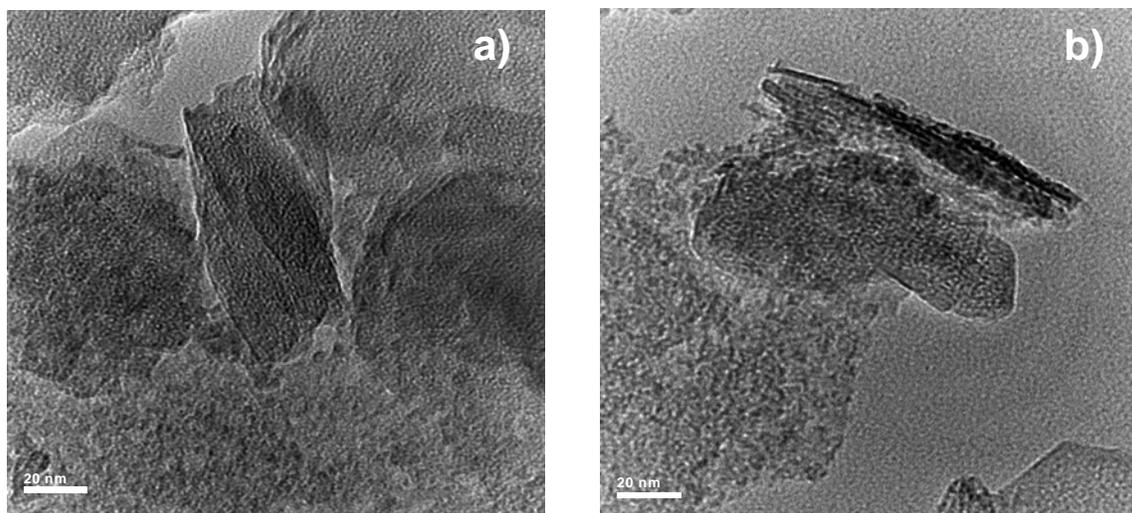


Figura 4.44 a) y b) Imágenes por MET de distintas partículas del sistema FeAl.

La figura 4.46 nos muestra una imagen por contraste z acompañada por dos análisis químicos en línea, realizados en el sentido que indica la flecha. En el análisis a1 se parte de una zona de menor contraste, la cual se relaciona con la fase bayerita, lo que constata con el análisis en línea ya que en un principio las líneas de aluminio y oxígeno (en azul y rojo respectivamente) muestran una cantidad mayor de conteos relacionados a esos elementos, mientras que la línea correspondiente al hierro (verde) registra algunos conteos. Este comportamiento cambia al entrar a una zona con mayor contraste (FeAl) donde los conteos relacionados al hierro se incrementan y los del aluminio y oxígeno, ligeramente se reducen. De igual forma se observa que, al salir de la zona con más intensidad nuevamente se incrementa la cantidad de aluminio y oxígeno presente. Por otro lado, en el análisis a2, partimos de una zona de mayor intensidad (FeAl) donde en un principio los conteos que corresponden al Fe son mucho mayores que los relacionados con aluminio y oxígeno.

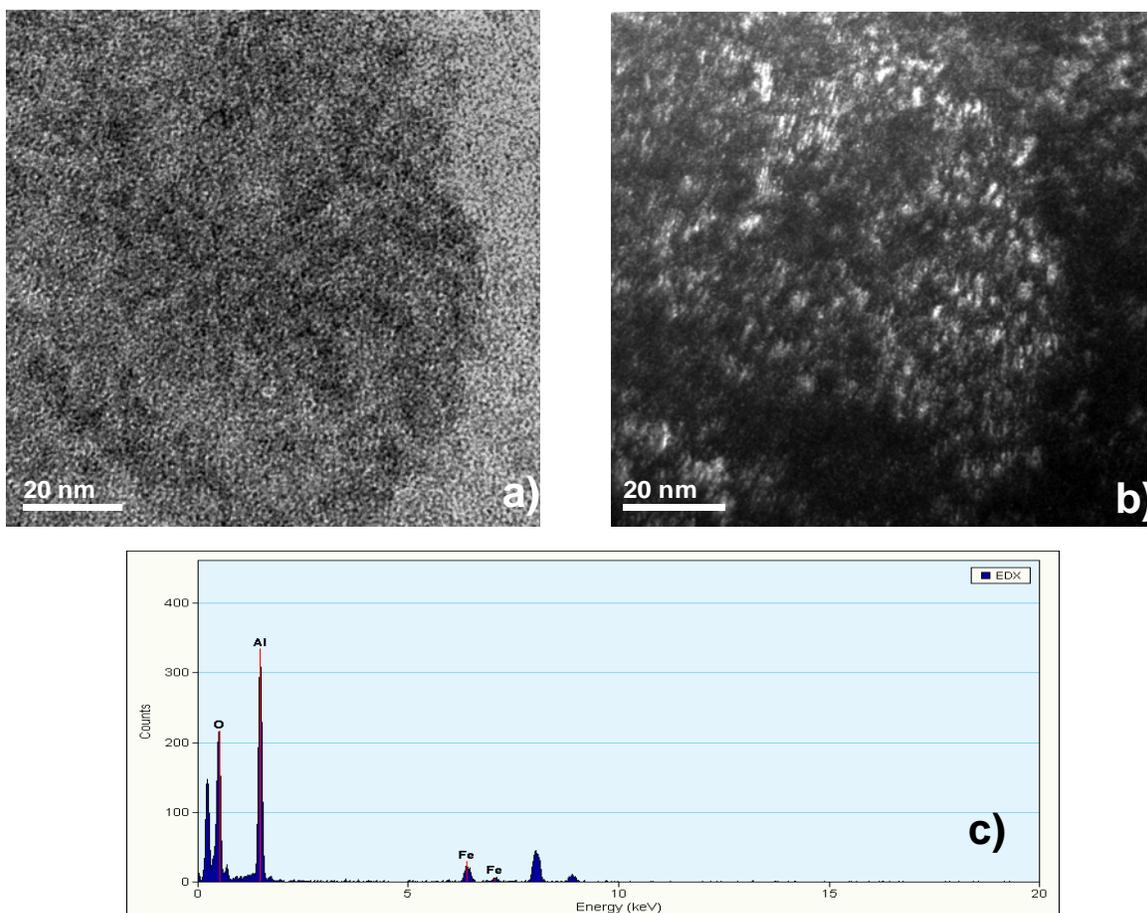


Figura 4.45 Imágenes en campo claro y campo oscuro (a y b respectivamente), así como su correspondiente análisis químico (c).

La cantidad de hierro va disminuyendo conforme se acerca al límite de la partícula, lo mismo ocurre con los demás elementos, los cuales al salir de la partícula reducen sus conteos y al entrar a otra partícula, se inicia nuevamente la detección de estos. De estos resultados, se puede deducir que la fase bayerita rodea a las partículas metálicas, debido a que, estando en zonas de mayor contraste siempre existen zonas de menor contraste debido a la presencia de aluminio y oxígeno. Aun con la separación de fases por centrifugación y la reducción del exceso de bayerita que se forma durante el proceso de síntesis, siempre se presentó una pequeña capa de fase hidratada envolviendo a la partícula ya que su origen se debe a la reacción del aluminio con el agua en la

superficie de la fase metálica, siendo ésta la fuente de aluminio de la cual se forma.

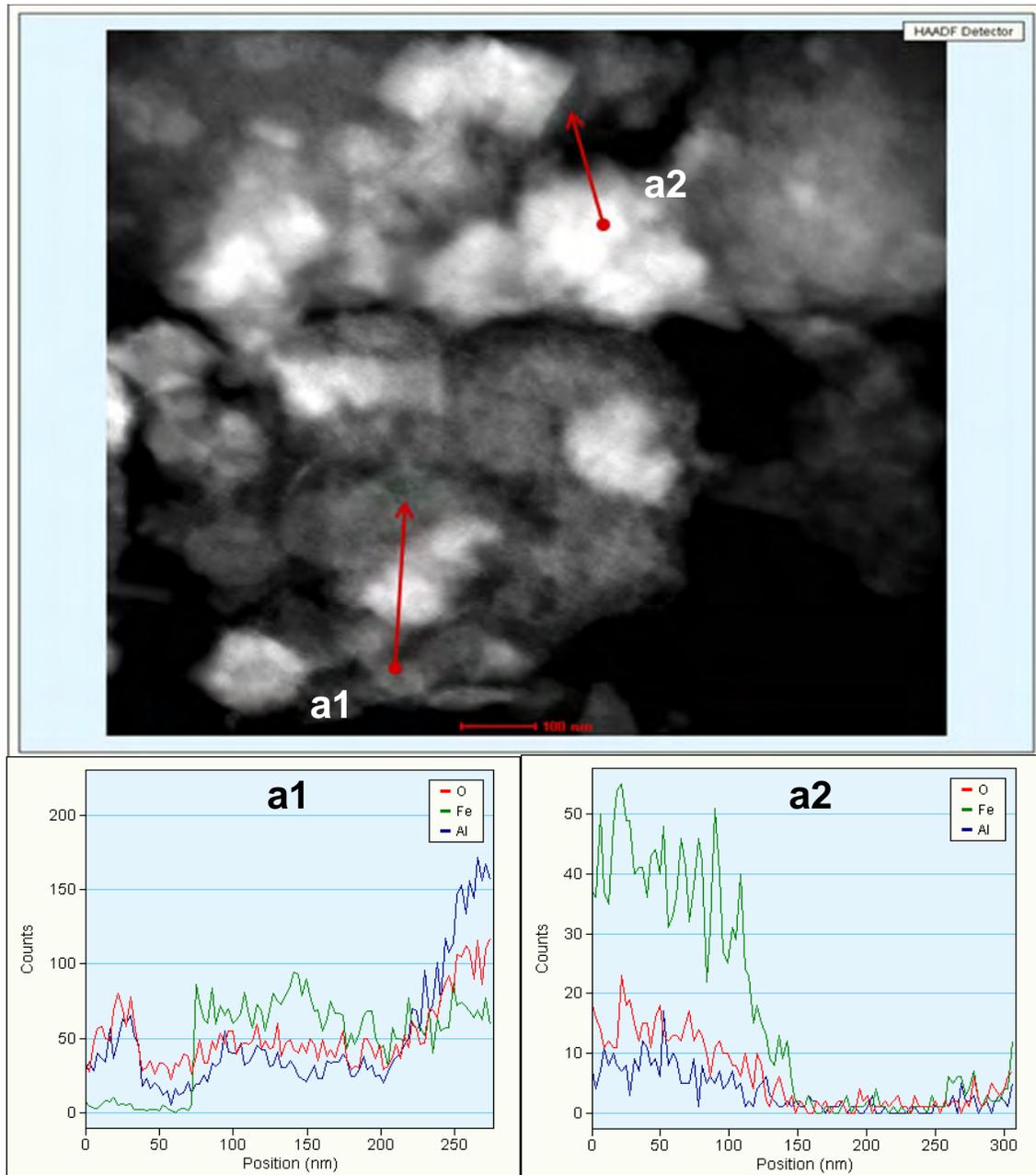


Figura 4.46 Imagen de contraste Z, de STEM con sus correspondientes análisis químicos en línea (a1 y a2).

La figura 4.47 presenta otra imagen obtenida por contraste Z y un análisis químico lineal, que fue realizado partiendo de una región de menor intensidad, para entrar en otra partícula con mayor intensidad. Se observa el mismo comportamiento anterior, es decir en zonas con menos contraste se registran conteos mayores de aluminio, oxígeno y en una menor proporción de hierro, al salir de la partícula (zona oscura) no se registran conteos de algún elemento y nuevamente al entrar en la región contrastada los conteos de hierro se incrementa siguiendo en orden de intensidad el oxígeno y el aluminio.

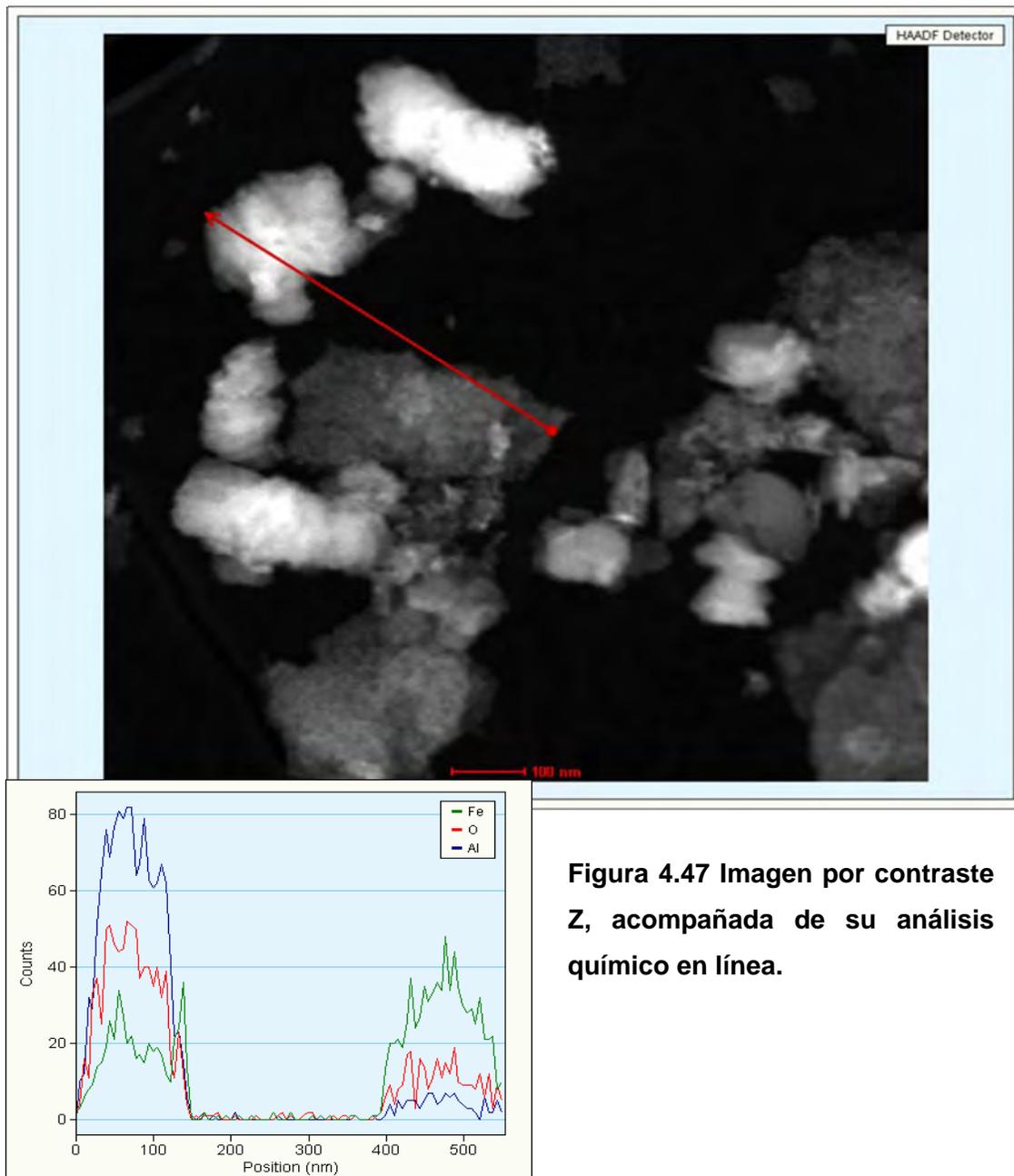


Figura 4.47 Imagen por contraste Z, acompañada de su análisis químico en línea.

La siguiente imagen (fig. 4.48 a) nos muestra, una imagen de MET de alta resolución, acompañada de su transformada rápida de Fourier 4.48 b) (FFT) así como de una imagen filtrada de la misma (4.48 c), donde la medición de la distancia interatómica mide aproximadamente 2.06 \AA , la cual corresponde al plano (110), de la fase FeAl.

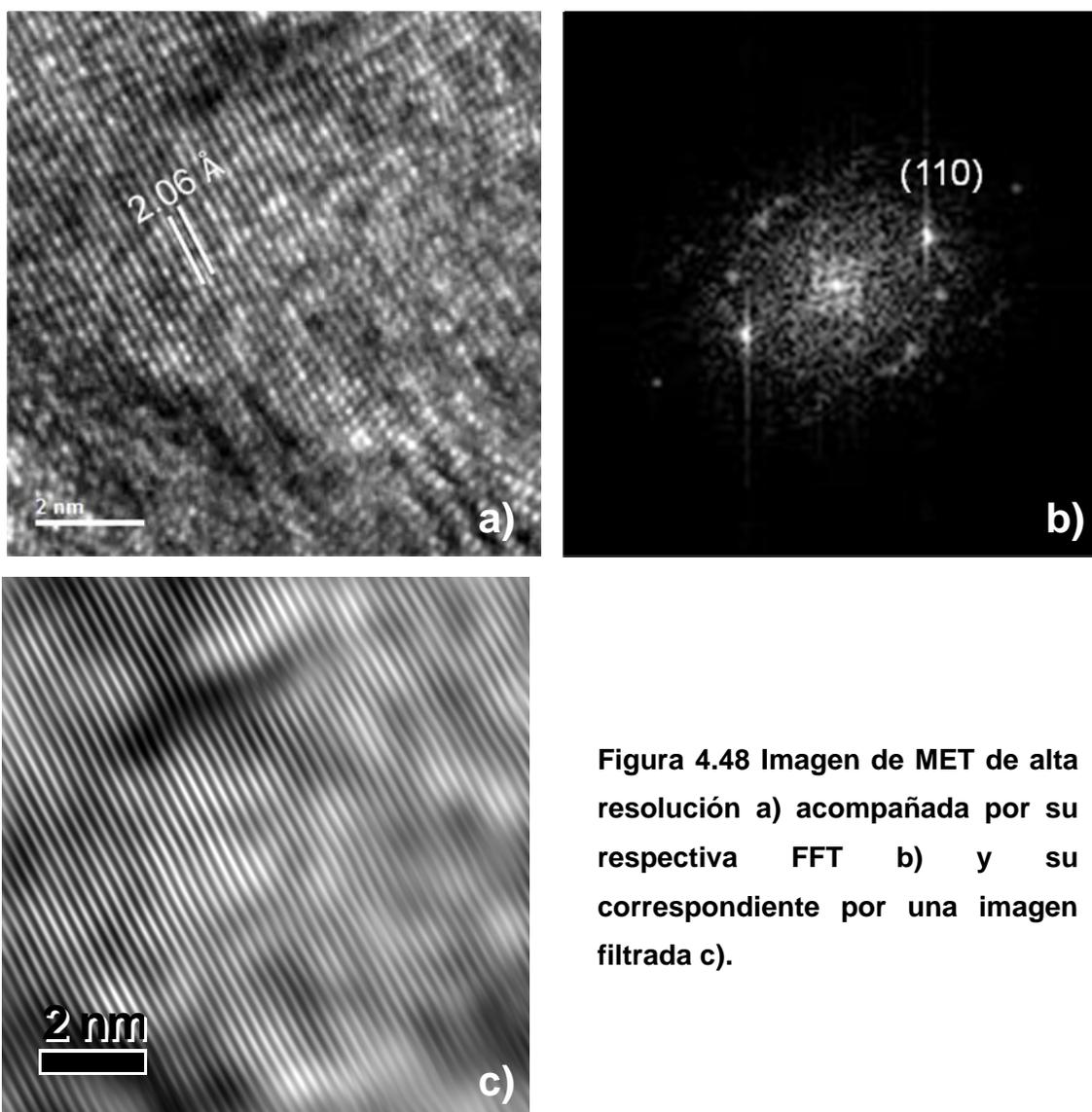


Figura 4.48 Imagen de MET de alta resolución a) acompañada por su respectiva FFT b) y su correspondiente por una imagen filtrada c).

La figura 4.49 a) corresponde a una imagen de MET alta resolución, en la cual se aprecian dos partículas, las cuales a simple vista presentan un espaciamiento interatómico diferente entre ellas (β y α). La figura 4.49 b), muestra

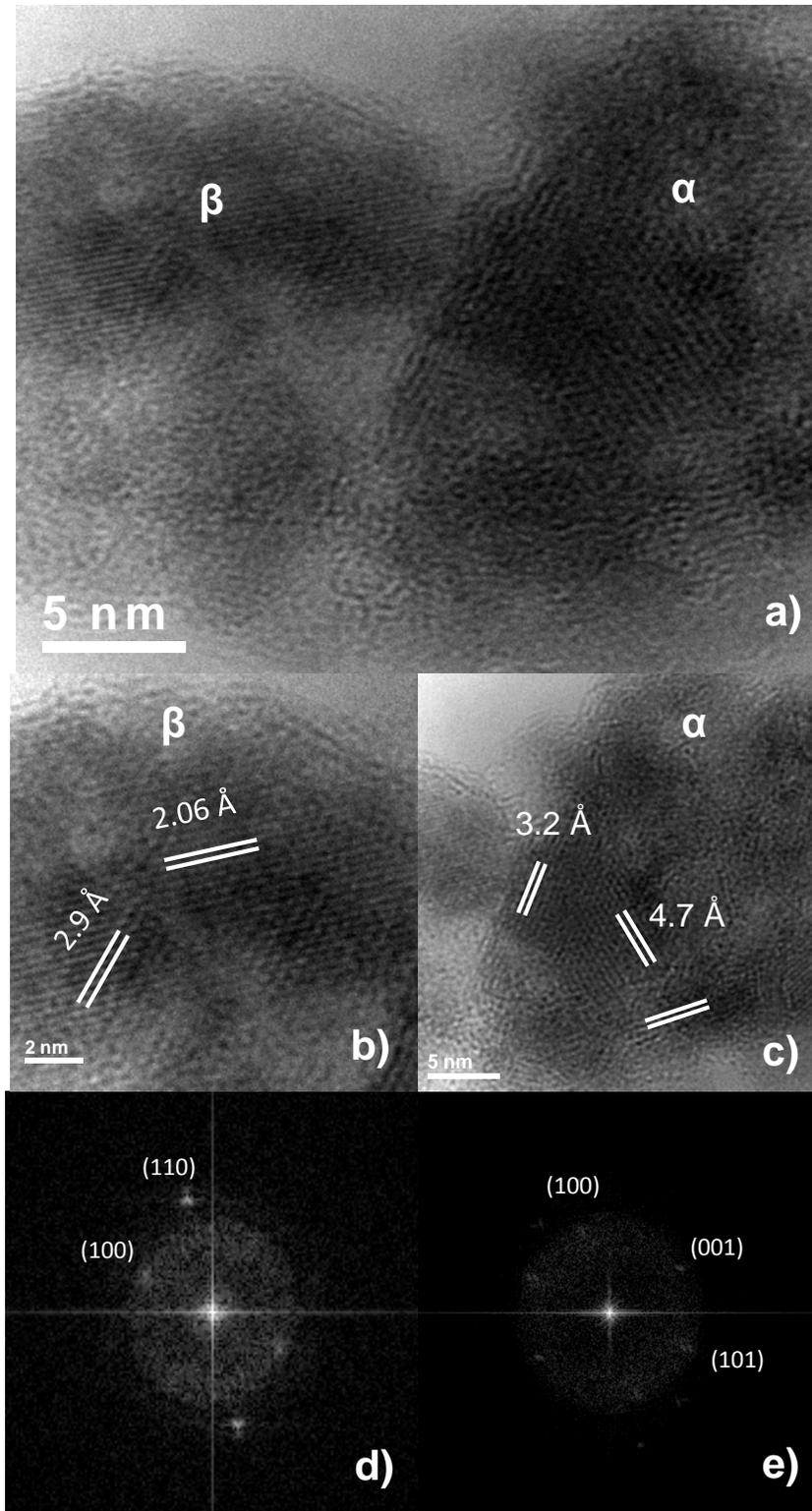


Figura 4.49 a) Imagen de alta resolución de las partículas β y α , b) y c) imágenes de alta resolución, con mediciones de distancias interplanares correspondientes a las fases β y α , acompañadas por las FFT de las fases antes mencionadas

únicamente la imagen de alta resolución de la partícula β , acompañada de su FFT, fig. 4.49 d). Donde al efectuar las mediciones de las distancias interplanares, dicha imagen presenta las distancias de 2.9 Å y 2.06 Å correspondientes a los planos (100) y (110) respectivamente, de la fase FeAl (ver apéndice A). Por otra parte en la figura 4.49 c), se aprecia la imagen de alta resolución de la partícula α , con su respectiva FFT (fig. 4.49 e), en este caso al realizar las mediciones de esta zona de la muestra, esta presenta las distancias interatómicas de 4.7 Å, 4.3 Å así como de 3.2 Å, las cuales corresponden a los planos (001), (100) y (101) respectivamente, de la fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) de acuerdo a la tarjeta de difracción de rayos X (ver apéndice A).

La figura 4.50 muestra una imagen de MET, acompañada por su patrón de difracción de electrones, el cual a simple vista hace evidente que los cristales que

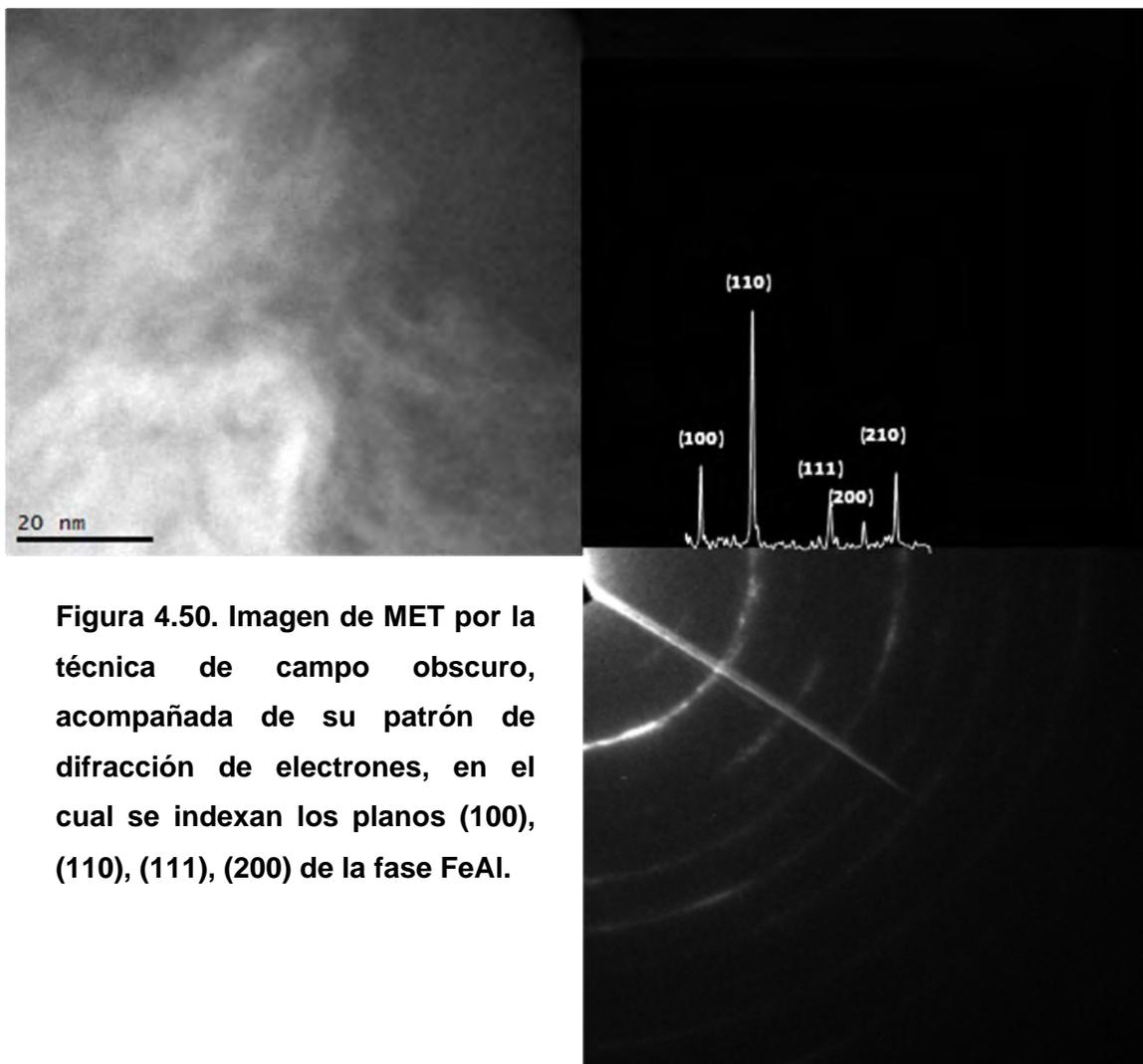


Figura 4.50. Imagen de MET por la técnica de campo oscuro, acompañada de su patrón de difracción de electrones, en el cual se indexan los planos (100), (110), (111), (200) de la fase FeAl.

componen la muestra son muy finos, ya que se forman anillos debido a la policristalinidad de la muestra. Dichos anillos se indexan con los planos (100), (110), (111) y (200) que corresponden al intermetálico FeAl, en la figura también se anexa el patrón de difracción de rayos x, con los que se indexa la muestra.

La figura 4.51 muestra una imagen de STEM empleando la técnica de contraste Z cuyo patrón de difracción de electrones policristalino, también se presenta. Dicho patrón se indexa con los planos (110), (111), (200 y (201) de la fase intermetálica.

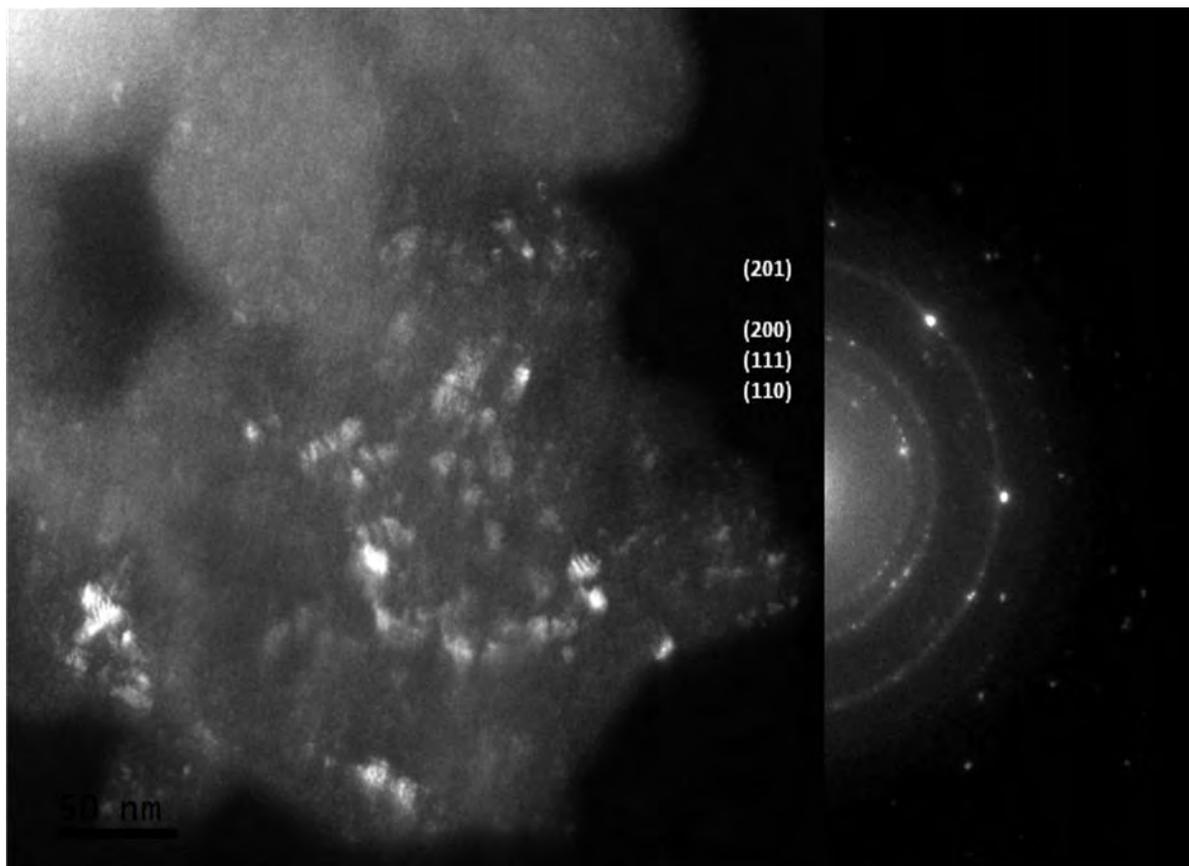


Figura 4.51 Imagen por contraste Z, en compañía de su patrón de difracción de electrones, en el cual se indexan los planos (110), (111), (200) así como (201), de la fase FeAl.

Siguiendo el mismo orden de presentación de resultados, la figura 4.52 muestra una imagen de STEM, acompañada de su patrón de difracción de electrones, donde nuevamente se evidencia la finura de las partículas de las cuales está compuesta la muestra, debido a que nuevamente el patrón de difracción de electrones presenta anillos debido a la policristalinidad del espécimen. Dichos anillos se indexan con los planos (401), (310), (201) de la fase bayerita.

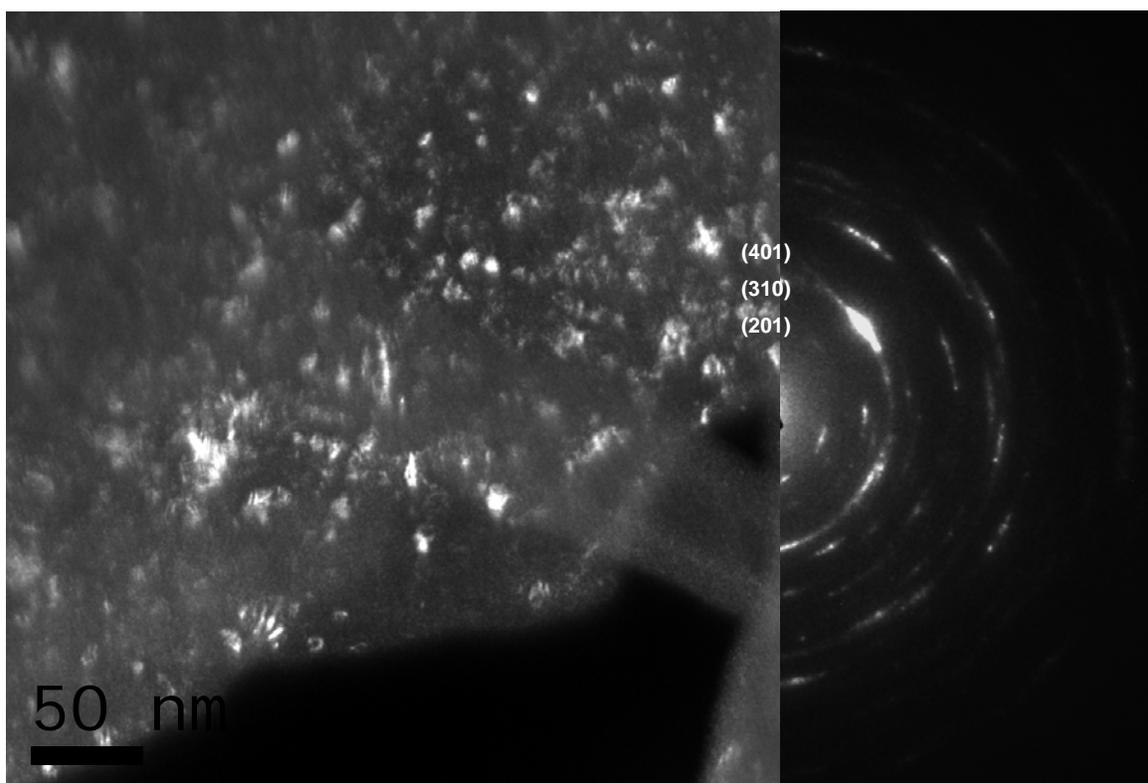


Figura 4.52. Imagen por contraste Z, en STEM acompañado de su patrón de difracción de electrones, en el cual se indexan los planos (201), (310), (401) correspondiente a la fase Al(OH)_3

La figura 4.53 a) exhibe una imagen por contraste Z, de un aglomerado de partículas donde se observa claramente la matriz de bayerita, la cual tiene incrustadas pequeñas partículas de la fase FeAl, la figura tiene un círculo de aproximadamente 35 nm de radio, dentro del cual se encuentran partículas muy

finas. Al realizar la medición de estas pequeñas partículas, nuevamente se corroboran sus tamaños de cristal los cuales oscilan entre los 2 y 3 nm. como se

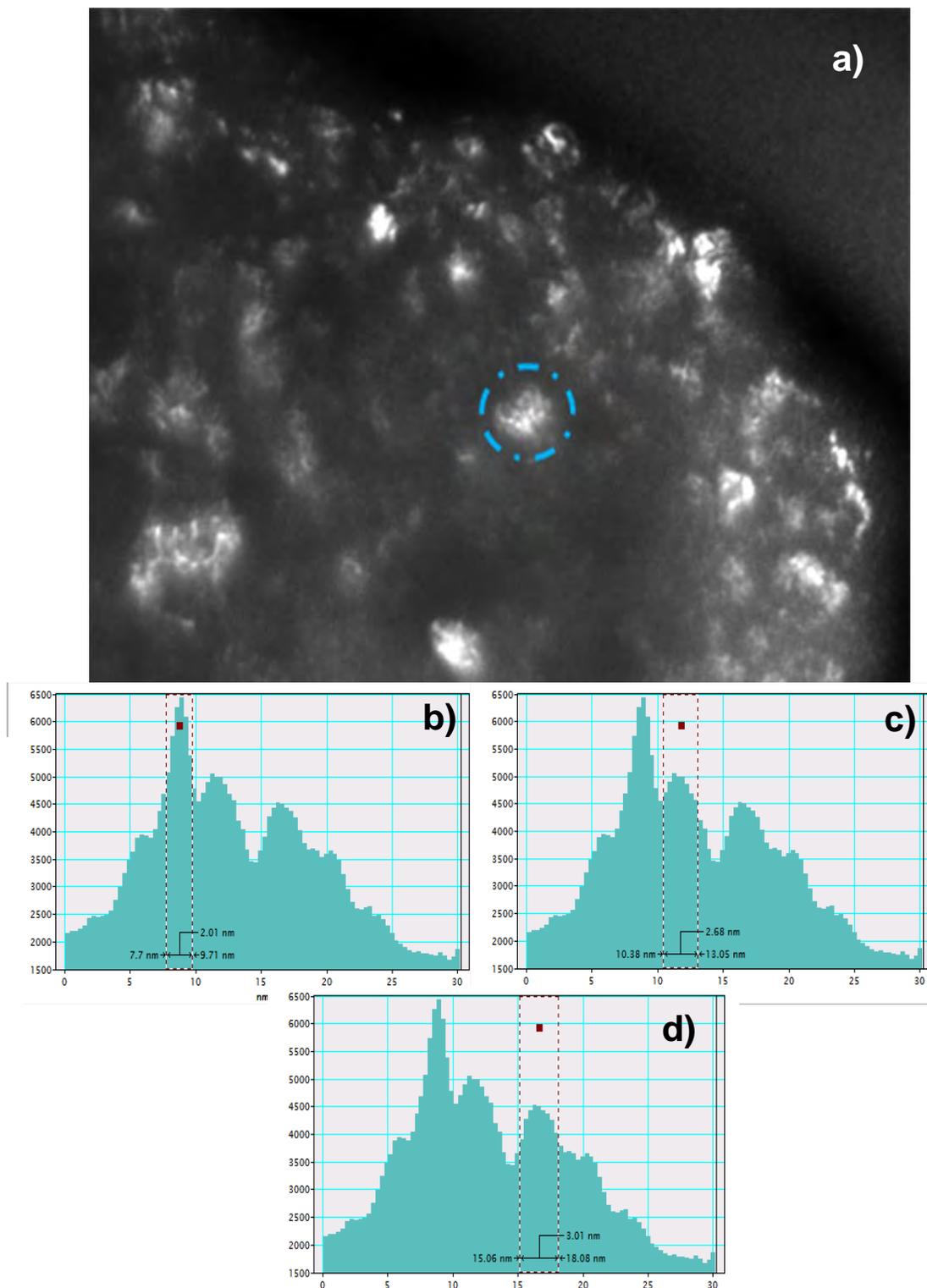


Figura 4.53 Imagen por contraste Z, en STEM de un aglomerado de partículas, FeAl en una matriz α , donde mediciones a mayor detalle revelan tamaños de partícula del orden de 2 a 3 nm.

observan en los apartados b), c) y d) de la misma figura.

En la figura 4.54 a) se observa una imagen por contraste Z, del conglomerado de partículas, con las mediciones realizadas en algunas de las partículas, siendo la fase matriz la bayerita, la cual tiene incrustadas pequeñas partículas de la fase FeAl. En la inciso a), la zona marcada con (1), muestra partículas de aproximadamente 5 nm, coexistiendo con otras partículas más finas de aproximadamente 3 nm ilustradas en la zona marcada con (2), la medición de las mismas es presentada mediante los perfiles de intensidad que corresponden a los incisos b) y c) de la misma figura.

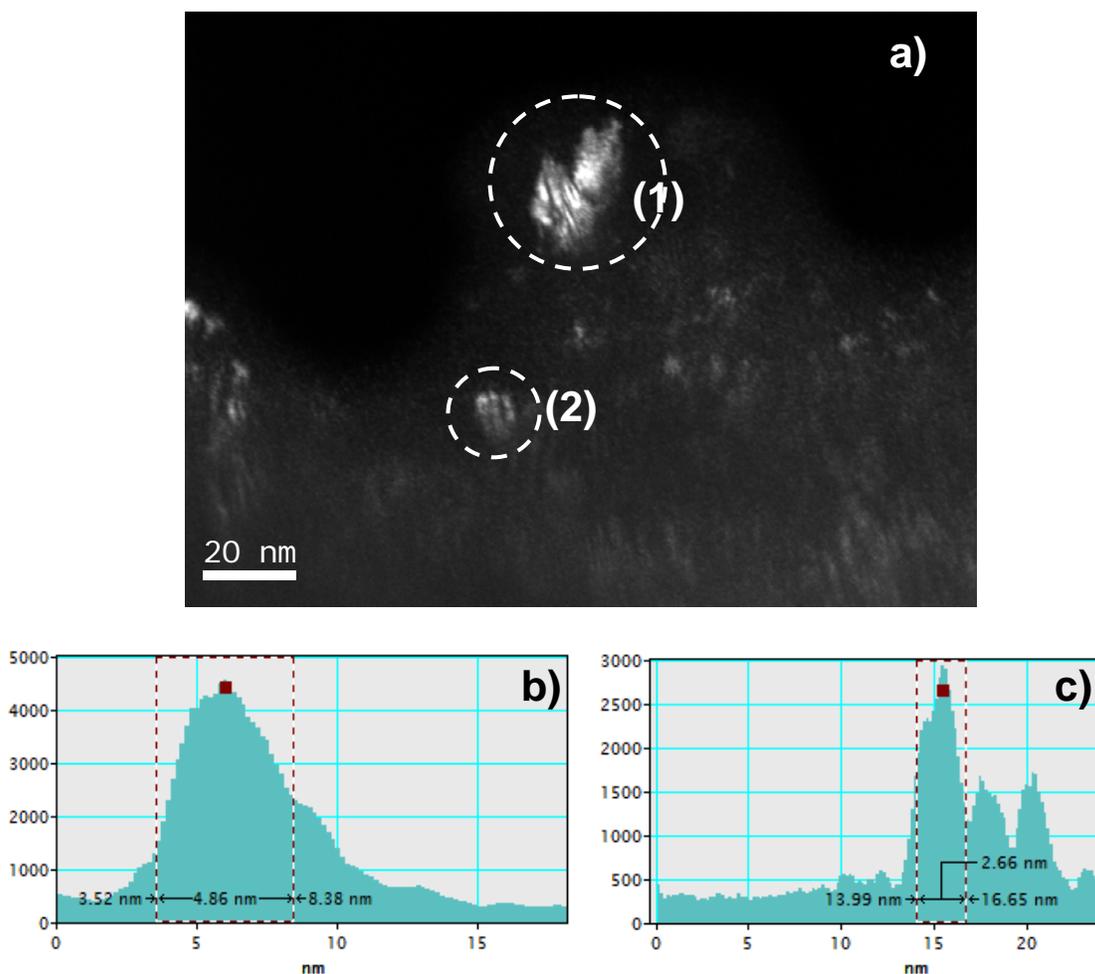


Figura 4.54 Imagen por contraste Z, en STEM de un aglomerado de partículas, FeAl en una matriz α , donde mediciones a mayor detalle revelan tamaños de partícula del orden de 3 a 5 nm.

La figura 4.55, muestra una imagen por contraste Z, en la cual se puede notar que se compone de un conglomerado de cientos de partículas FeAl, inmersas en la matriz bayerita, donde se aprecian tamaños muy finos, región (1), coexistiendo con partículas que aparentemente presentan tamaños mayores, como se ilustra en la región (2). En realidad éstas son cúmulos de partículas, donde todo el conjunto mide aproximadamente 10 nanómetros, compuesto de partículas entre el orden de 2 y 3 nanómetros ilustrado esto en los incisos b) y c) como pequeños picos sobre una saliente principal.

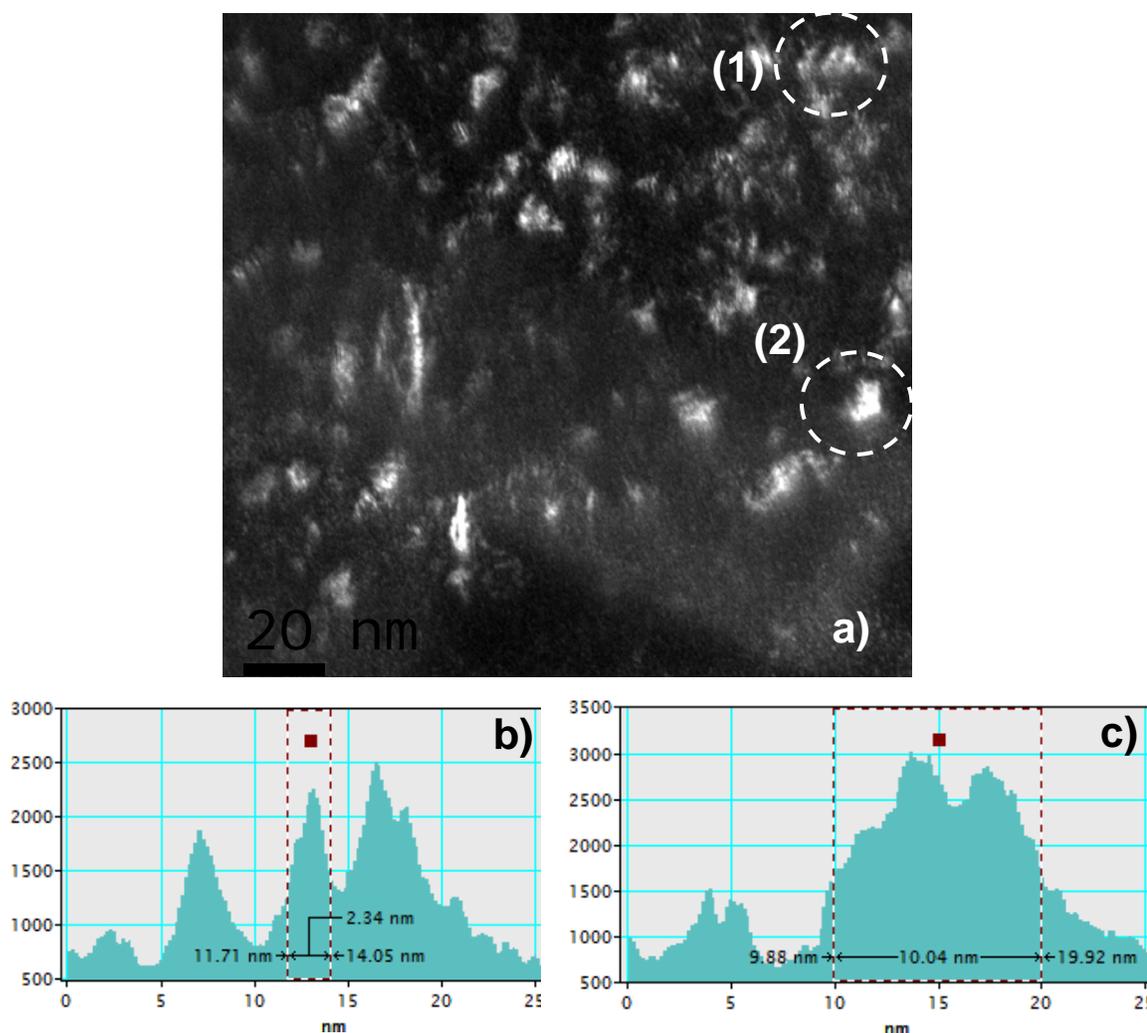


Figura 4.55 Imagen de STEM, por contraste Z, de un aglomerado de partículas FeAl en una matriz α , donde mediciones a mayor detalle revelan tamaños de partícula del orden de 2 a 5 nm.



De acuerdo a las observaciones anteriores, se puede decir, que estos resultados coinciden nuevamente, con los presentados por difracción de rayos X, ya que la estimación de tamaño de cristal fue de 5 nm y las distintas imágenes aquí mostradas exhiben tamaños de cristal del orden de 2 a 3 nm.

4.6 Producción de hidrógeno a través de la reacción de fragilización ambiental asistida por molienda mecánica.

Como se ha analizado en capítulos anteriores los intermetálicos sufren fragilización ambiental. Al inducir esta reacción espontánea dentro del vial y someterlo a un proceso de molienda mecánica de alta energía, se provoca que se dé una reducción del tamaño de cristal, proveniente de dos fuentes: el proceso natural de molienda mecánica del material intermetálico frágil, así como de la fractura por clivaje inducida por hidrógeno, el cual se produce durante la reacción del metal con agua en el contenedor de molienda. Donde además, tiempos cortos de molienda, genera la ruptura de películas delgadas superficiales que ya químicamente estaban pasivas (por ejemplo superficies oxidadas) exponiendo así una superficie metálica nueva, limpia y químicamente activa. Otro aspecto importante del proceso de molienda mecánica, es que permite la activación mecano-química. Por lo tanto, durante el proceso de molienda, los polvos presentan una mayor área superficial expuesta para la reacción de fragilización ambiental así como una importante reducción en el tamaño de cristal. Además, el incremento en el área superficial debido a la disminución en el tamaño de cristal, implica un incremento en la velocidad de la reacción de fragilización ambiental y como consecuencia de esto la cantidad de hidrógeno también se incrementa.

El mecanismo que se sugiere durante el proceso de molienda es ilustrado en la figura 4.56. Las moléculas de agua cuando hacen contacto sobre la superficie del intermetálico, se disocian en moléculas de hidrógeno y oxígeno, donde el oxígeno reacciona con el aluminio contenido en la aleación para formar alúmina, la cual de acuerdo a la estequiometría de la reacción (reacciones 2.5 y



2.6.), es transformada en bayerita. Posteriormente, las moléculas de hidrógeno se disocian al hacer contacto con la superficie del metal, introduciéndose hacia el material como hidrógeno monoatómico de alta fugacidad a través de los límites de grano, y subsecuentemente se difunde al interior del grano, a través de las vacancias del material, hasta que se concentra dentro de alguna de ellas, ya que son sitios preferenciales para concentraciones de H_2 , ya dentro de los intersticios, comienza la falla del material por alguno de los fenómenos mencionados en capítulos anteriores. De aquí que tanto el área superficial específica, como los límites de grano son de igual importancia.

Lo novedoso de nano-estructurar al material mediante la molienda de alta energía, proviene de la reducción tanto del tamaño de partícula como del tamaño de cristal, los cuales decrecen rápidamente aun en cortos tiempos de procesamiento como se muestra en la figura 4.56, ya que el refinamiento de tamaño de partícula y tamaño de cristal, son razones únicas para la activación mecano-química de los polvos para que la reacción de fragilización ambiental por hidrógeno se presente.

La figura 4.57, muestra una gráfica donde se observa la evolución de los tamaños de cristal así como la producción de hidrógeno como función del tiempo de molienda. Como se aprecia en dicha figura, el comportamiento que presenta la producción de hidrógeno es lineal, mientras que la gráfica de la reducción de tamaño de cristal es exponencial negativa, debido a que la función es decreciente. Se puede observar que el incremento de la producción de hidrógeno está relacionado con la reducción de los tamaños de cristal del material conforme el tiempo de molienda se incrementa. Sin embargo, después de 6 horas de tiempo de molienda tanto los valores de la producción de hidrógeno, como los tamaños de cristal obtenidos tienden a estabilizarse, manifestado la relación entre ambos.

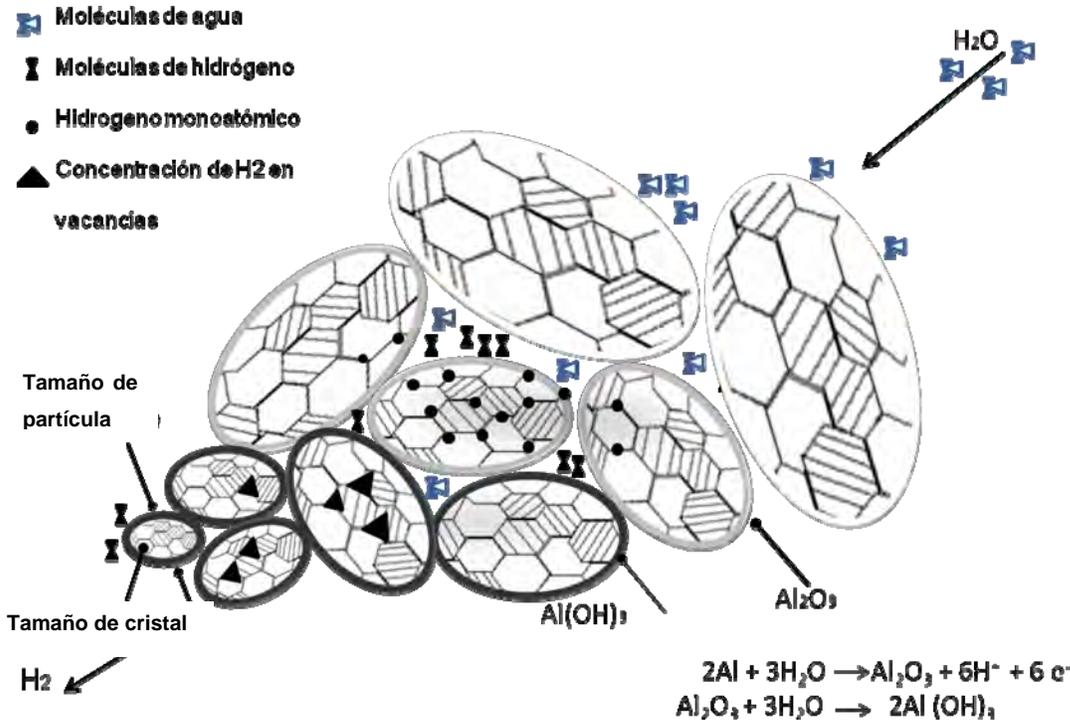


Figura 4.56. Modelo de la producción de hidrógeno durante el proceso de molienda mecánica de alta energía.

Este comportamiento se debe a que si revisamos los análisis por rayos X (fig. 4.32) podemos observar que la disminución de la intensidad y el ensanchamiento de los picos característicos de la fase β , es continuo hasta las 6 h, después de ese tiempo ya no hay una reducción en los tamaños por efecto de la molienda, debido a que mecánicamente el material alcanza su límite de conminutación, por lo tanto, ya no exhibe nueva área superficial disponible para que siga la reacción de fragilización, aunado a esto, la fase subproducto va en aumento rodeando a las partículas metálicas, dificultando que el agua entre en contacto con éstas, lo que genera una pasivación de la reacción de fragilización y por consecuencia, una inhibición en la reducción de tamaños de cristal y consecuentemente la disminución en la evolución del hidrógeno formado, en donde el tamaño de cristal tiene un comportamiento exponencial decadente,



similar al reportado por Suryanarayana ⁶⁷, sin embargo, este comportamiento fue realizado en condiciones de molienda en seco.

La cantidad de hidrógeno producido alcanza valores de 0.22 L. Esta cantidad de hidrógeno es similar a las reportadas en la literatura, las cuales fueron obtenidas partiendo de aluminio puro ⁸⁷⁻⁸⁹. En ese sentido, en la literatura existen varios artículos que documentan el análisis de aluminio y sus aleaciones para así evaluar la descomposición de estos materiales con agua y la producción de hidrogeno que se obtiene⁸⁷⁻⁹⁴. Por ejemplo, ya se ha demostrado que 1 gr de aluminio haciéndolo reaccionar con agua puede producir 1.245 L de H₂⁹³.

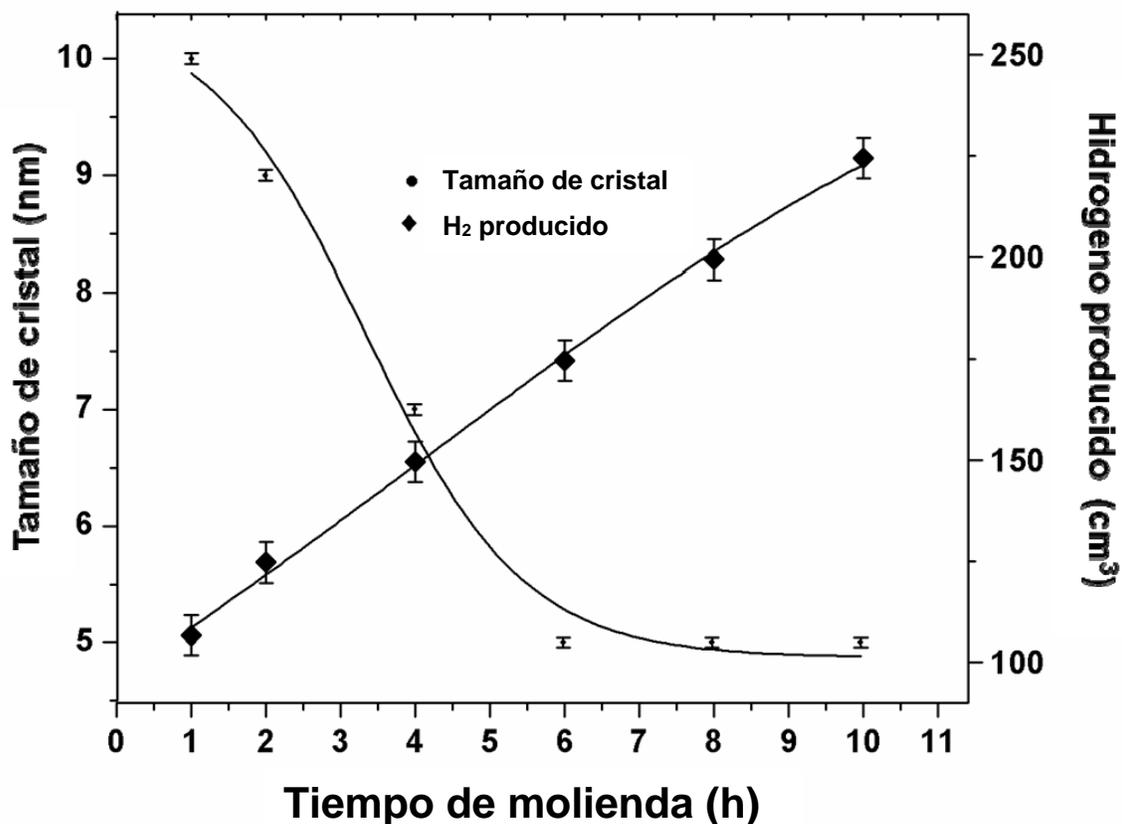


Figura 4.57. Reducción de tamaño de cristal y producción de H₂, como función del tiempo de molienda.



Las aleaciones intermetálicas como ya se ha demostrado son susceptibles a la reacción de fragilización ambiental. Algunos ejemplos de estos sistemas son el FeAl, NiAl, CuAl₂^{87-94,107, 108}. Dichos materiales han sido muy estudiados en el pasado, con el fin de evitar o minimizar el fenómeno de fragilización que afectaba directamente sus propiedades. Sin embargo, aparentemente nunca se evaluó la cantidad de hidrógeno que se podría generar como resultado de esa reacción de fragilización, ni mucho menos asistirle con un proceso de molienda mecánica de alta energía.

Comparando estos resultados con los previamente publicados al respecto, tenemos que en 2005 O.V. Kravchenko⁹³ presentó un volumen que oscila desde los 80 ml de H₂ hasta un valor máximo de 1000 ml, en dicho estudio se emplearon aleaciones de aluminio con diferentes elementos como Ga, In, Sn y Zn, donde el incremento en el rendimiento de H₂ fue proporcional a la concentración de los elementos aleantes, para 100 min de proceso. En 2007 L. Soler⁸⁸, reportó rendimientos de H₂, para 100 min del proceso, en el cual el aluminio se hace reaccionar en un medio alcalino, alcanzando valores de 25 ml a 190 ml, en donde la mínima producción que se alcanza es utilizando agua destilada, y el máximo volumen fue modificando el pH de la solución mediante KOH. En el 2008 Meng Qing-Bo⁸⁹, usando nuevamente aluminio y modificando de igual manera el pH de la solución con HI, obtiene un volumen producido de H₂ de 110 ml a 100 min de proceso. En el presente estudio, el volumen estimado es de aproximadamente 120 ml para 100 min de proceso, empleando únicamente agua desionizada.

Comparando este resultado con los previamente reportados, podemos decir que es un resultado bastante aceptable, considerando que no se emplean elementos costosos, ni modificaciones de pH del medio, como en los métodos arriba mencionados. En nuestro caso el volumen es producto de la constante exposición de área superficial debido a la reducción del tamaño de partícula, como efecto de la molienda de alta energía, así como por la reacción de fragilización del material inducida durante el proceso. También se debe mencionar que una futura



optimización del proceso sería, modificar la concentración de aluminio, ya que existen reportes que con el incremento en el contenido de aluminio en la aleación, se favorece la reacción de fragilización¹⁰⁸; la modificación del pH del medio acuoso, ya que es la forma en que diversos métodos han aumentado la cantidad de H₂ producido ⁹¹⁻⁹²; así como probar la simple activación de los polvos a través de la molienda de bolas, ya que el control en el tamaño de partícula podría mejorar las propiedades cinéticas, planeando la posibilidad de que dicha reacción se presentara in situ, sin la necesidad de moler al momento de producir el hidrógeno, ni la necesidad del almacenamiento del mismo y enfocándolo hacia su alimentación en las celdas de combustible, donde el insumo (povos metálicos), consistiría de estos materiales abundantes y baratos, cuyo peso, no representa mayor problema ya que como hemos visto con pequeñas cantidades las que producen una cantidad aceptable de este combustible, el cual es idóneo para su uso en las tecnologías “limpias” y renovables.



CAPITULO 5

CONCLUSIONES.

5.1 conclusiones

El análisis de los resultados adquiridos en el presente trabajo, permiten obtener las conclusiones que a continuación se presentan:

- Mediante el uso del proceso de molienda mecánica en húmedo, fue posible obtener cristales nanométricos de FeAl menores a 15 nm. Específicamente algunas se encuentran en el rango de 3 a 5 nm. Dicho tamaño fue verificado mediante las técnicas de microscopía electrónica tales como: contraste Z, campo claro, campo oscuro y alta resolución.
- A través de DRX, la cual es una técnica que arroja resultados estadísticos de las muestras, se aprecia una disminución en el tamaño de cristal como resultado de la molienda húmeda, estimando mediante la ecuación de Debye-Scherrer, tamaños aproximadamente de 5 nm.
- La presencia de una fase secundaria, indexada como hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), conocida mineralógicamente como bayerita, subproducto de la reacción de fragilización que sufre el intermetálico FeAl, permite emplear los datos generados por las técnicas de DSC, TGA, los cuales se derivaron por la inducción de la reacción por molienda mecánica y su correlación con la estequiometría, para estimar la cantidad de H_2 , producido durante ese proceso de la fase FeAl.



- Los análisis por DRX, revelan que empleando una humedad de 6 ml/gr, se observa una mayor formación de fase bayerita comparada con la formada cuando se hace la síntesis empleando condiciones de humedad menores, este comportamiento se corrobora con los análisis presentados por DSC y TGA, cuyos datos denotan curvas endotérmicas más pronunciadas, las cuales están relacionadas con mayores pérdidas de peso.
- El mecanismo de reducción de tamaño, es continuo hasta 6 h de proceso, después de ese tiempo ya no hay una reducción en los tamaños, debido a que mecánicamente el intermetálico alcanza el límite de conminutación, por lo tanto, ya no exhibe, nueva área superficial disponible para que siga la reacción de fragilización.
- La cantidad de hidrógeno producido alcanza valores de 0.22 L. Esta cantidad de hidrógeno es similar a las reportadas en la literatura, las cuales fueron obtenidas partiendo de aluminio puro, empero para tiempos más largos de proceso.
- La fase subproducto, va en aumento rodeando a las partículas metálicas, dificultando que el agua entre en contacto con éstas, lo que genera una pasivación de la reacción de fragilización y por consecuencia, una inhibición en la reducción de tamaños de cristal.
- El material nano-estructurado, proviene tanto del simple proceso de molienda mecánica como de la fractura por clivaje, en donde el tamaño de cristal decrece rápidamente en cortos tiempos de procesamiento, debido a la activación mecano-química de los polvos, para que la reacción de fragilización ambiental por hidrógeno se presente.



- Los patrones de difracción de electrones obtenidos en MET, confirman que las partículas son nanométricas por su carácter policristalino. Además, los anillos se indexan con los planos (110), (111), (200) así como (201), de la fase FeAl.
- El mecanismo propuesto de fragilización por hidrógeno durante el proceso de molienda es el siguiente: las moléculas de agua cuando hacen contacto sobre la superficie del intermetálico, se disocian en moléculas de hidrógeno y oxígeno, este último, reacciona con el aluminio contenido en la aleación para formar alúmina, la cual de acuerdo a la estequiometría de la reacción se transforma en bayerita, las moléculas de hidrógeno se disocian al hacer contacto con la superficie del metal, introduciéndose hacia el material como hidrógeno monoatómico de alta fugacidad a través de los límites de grano, y subsecuentemente se difunde al interior del grano, a través de las vacancias del material, hasta que se concentra dentro de alguna de ellas, ya que son sitios preferenciales para concentraciones de H_2 , ya dentro de los intersticios, comienza la falla del material. De aquí que tanto el área superficial específica, como los límites de grano son de igual importancia.
- La fragilización se debe, en parte al contenido de Al en el intermetálico, pero es de mayor importancia el empaquetamiento que tiene este, por ejemplo, el empaquetamiento estable para el aluminio tiene una estructura del tipo FCC, mientras que la estructura intermetálica tiene una estructura ordenada BCC del tipo B2, sin embargo, al incrementar el porcentaje de aluminio en la red intermetálica este toma posiciones correspondientes a átomos de Fe, por lo que existen celdas unitarias inestables, conformadas únicamente por átomos de Al, pero guardando la estructura BCC intermetálica



- Es evidente que al haber un incremento en la composición del Al, se presenten sitios de estrés localizado, que favorecerán la fragilización y como consecuencia la fractura espontanea del material hasta el orden nanométrico, además del incremento en el contenido de hidrógeno producido.



Bibliografía.

1. K.J. Klabunde. "Nanoscale Materials In Chemistry". Cap 1. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. (2001).
2. H.J. Hannink. "Nanostructure Control of Materials". Cap 1. Woodhead Publishing. (2006).
3. Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed, "The Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", *Chem. Rev.* 105, (4), 1025-1102. Invited Review Article, (2005).
4. Savka I. Stoeva, B. L. V. Prasad, Sitharaman Uma, Peter K. Stoimenov, Vladimir Zaikovski, Christopher M. Sorensen, and Kenneth J. Klabunde, "Face-Centered Cubic and Hexagonal Closed-Packed Nanocrystal Superlattices of Gold Nanoparticles Prepared by Different Methods". *Phys. Chem. B*, 107 (30), 7441 -7448, (2003).
5. C. Dupas P. Houdy M. Lahmani "Nanoscience Nanotechnologies and Nanophysics". 9, 326. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2007)
6. Muhammad E. Fayed, Lambert Otten. "HANDBOOK OF POWDER SCIENCE & TECHNOLOGY" 12. Springer; 2nd ed. edition (1997).
7. Jong-Keun Ha, Kwon-Koo Cho, Ki-Won Kim, Tae-Hyun Nam, Hyo-Jun Ahn, Gyu-Bong Cho. "Consideration of Fe Nanoparticles and Nanowires Synthesized by Chemical Vapor Condensation Process". *Material Science Forum*. 534-536. 29-32. (2007).



8. Taek-Soo Kim, Wei Sun, Chul-Jin Choi and Byong-Taek Lee. "Microstructure of Fe Nanoparticles Fabricated by Chemical Vapor Condensation." *Rev.Adv.Mater.Sci.* 5. 481-486. (2003)
9. Chul-Jin Choi, Byoung-Kee Kim, Oleg Tolochko and Li-Da. "Preparation and characterization of magnetic Fe, Fe/C, and Fe/N nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation process." *Rev.Adv.Mater.Sci.* 5 487-492. (2003)
10. Chunnian He, Naiqin Zhao*, Chunsheng Shi, Xiwen Du, Jiajun Li, "TEM studies of the initial stage growth and morphologies of bamboo-shaped carbon nanotubes synthesized by CVD". *Journal of Alloys and Compounds* 433, 1-2, 79-83. (2007)
11. Laksminarayana Rao, Naveen Krishna Reddy, Sylvain Coulombe, Jean-Luc Meunier and Richard J. Muñoz, "Carbon nanotubes as nanoparticles collector". *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 4, 689-695. (2007)
12. Z. Kucerova, L. Zajickova, O. Jasek, M. Elias., "Carbon nanotubes synthesized by plasma enhanced CVD: preparation for measurements of their electrical properties". *Czechoslovak Journal of Physics*, 56, B1244-B1249. (2006).
13. Keigo Suzuki, Kazunori Kijima, "Effect of oxygen injection on synthesizing barium titanate nanoparticles by plasma chemical vapor deposition". *Journal of Materials Science*, 41, 16, 5346-5358. (2006)
14. G.J.C. Carpenter and Z.S. Wronski. "The characterization of nanostructured CVD Ni powders using transmission electron microscopy". *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 2, 215-221. (2004)



15. Motoaki Adachi¹, Shigeki Tsukui¹ and Kikuo Okuyama, “Nanoparticle formation mechanism in CVD reactor with ionization of source vapor”. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 1-2, 31-37. (2003)

16. Hua Fang, Chun-yang Ma, Tai-li Wan, Mei Zhang, and Wei-hai Shi, “Fabrication of Monodisperse Magnetic Fe₃O₄-SiO₂ Nanocomposites with Core-Shell Structures”. *J. Phys. Chem.* (2006).

17. Kai Liu, Sung-Jin Cho, Susan M. Kauzlarich, J. C. Idrobo, Joseph E. Davies, Justin Olamit, N. D. Browning, Ahmed M. Shahin, Gary J. Long, and Fernande Grandjean. “Fe-Core/Au-Shell Nanoparticles: Growth Mechanisms, Oxidation and Aging Effects”. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 887, 121-132. (2006).

18. Enio Lima Jr., Valderes Dragoa, Joao Cardoso de Lima, Paulo Fernando Papaleo Fichtnerb, “Nanocrystalline Fe_xNi_{1-x} (x≤0.65) alloys formed by chemical synthesis”. *Journal of Alloys and Compounds* 396, 1-2, 21, 10-17 (2005)

19. Martin Schulz-Dobrick, K. Vijaya Sarathy, and Martin Jansen. “Surfactant-Free Synthesis and Functionalization of Gold Nanoparticles”. *Journal of the American Chemical Society*. 127, 12816, 12817. (2005)

20. Daniele Gozzi, Alessandro Latini, Gustavo Capannelli, Fabio Canepa, Myrta Napoletano, Maria Roberta Cimberle, Matteo Tropeano, “Synthesis and magnetic characterization of Ni nanoparticles and Ni nanoparticles in multiwalled carbon nanotubes”. *Journal of Alloys and Compounds* 419, 1-2, 10, 32-39. (August 2006).



21. Xiaoming Sun and Yadong Li. "Ag-C Core/Shell Structured Nanoparticles: Controlled Synthesis, Characterization, and Assembly", *Langmuir*, 21, 6019-6024. (2005).
22. Raksha Sharma, Subhalakshmi Lamba and S Annapoorni, "Magnetic properties of polypyrrole-coated iron oxide nanoparticles". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 3354-3359 (2005)
23. Hsin-Yu Lin, Yu-Wen Chen and Wei-Jye Wang, "Preparation of nanosized iron oxide and its application in low temperature CO oxidation". *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 2-3, 249-263 (2005).
24. Yuan-hui Zheng, Yao Cheng, Feng Bao and Yuan-sheng Wang "Synthesis and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles". *Materials Research Bulletin* 41, 3, 9, 525-529. (2006)
25. Sung-Tag OH, Seok Namkung, Jai-Sung Lee, "Synthesis and magnetic properties of a Fe-Ni alloy dispersed Al₂O₃ nanocomposite powder prepared by a chemical method". *J. mater. sci. lett.* 21, 4, 275-277. (2002).
26. C. Jager, hmutschke, f. huisken, "Iron-carbon nanoparticles prepared by CO₂ laser pyrolysis of toluene and iron pentacarbonyl". *Applied Physics A*, 85, 53 (2006).
27. Yuanqing He, Yudhisthira Sahoo, Shumin Wang, Hong Luo, Paras N. Prasad and Mark T. Swihart, "Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles". *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 3-4, 335-342. (2006).
28. Jorge E. Muñoz, Janeth Cervantes, Rodrigo Esparza, Gerardo Rosas. "Iron nanoparticles produced by high-energy ball milling". *J Nanopart Res.* 9, 945-950. (2007).



29. T. seto, K. koga, H. akinaga, "Laser synthesis and magnetic properties of monodispersed core-shell nanoparticles". 2004. Applied Physics A, Volume 79, 4-6, 1165-1167 (2004)
30. Wei-xian Zhang, "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview". Journal of Nanoparticle Research, 5, 3-4, 323-332 (2003).
31. Manuel Arruebo, Rodrigo Fernández-Pacheco, M. Ricardo Ibarra, and Jesús Santamaría "Magnetic nanoparticles for drug delivery". Nanotoday. Volume 2, number 3. (2007).
32. You Qiang, Jiji Antony, Amit Sharma, "Iron/iron oxide core-shell nanoclusters for biomedical applications" Journal of Nanoparticle Research. Journal of Nanoparticle Research, 8, 3-4, 489-496. (2006).
33. Lowry GV, Johnson KM "Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution". Environ Sci Technol 38, 19, 5208-5216. (2004).
34. J. A. López Pérez and M. A. López Quintela, J. Mira* and J. Rivas, S. W. Charles. "Advances in the Preparation of Magnetic Nanoparticles by the Microemulsion Method". *J. Phys. Chem. B*, 101, 41, 8045 -8047, (1997).
35. Karen Butter. "Iron(oxide) ferrofluids: synthesis, structure and catalysis". S.I., Tekst. Proefschrift Universiteit Utrecht. (2003).
36. Jamest Nurmi. "Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics." Environ. Sci. Technol., 39, 1221-1230. (2005).



37. Devinder Mahajan, Philipp Gütlich and Ulrich Stumm. "The role of nano-sized iron particles in slurry phase Fischer-Tropsch synthesis". *Catalysis Communications*, 4, 3, 101-107 (2003).
38. Ertl, Gerhard; Knözinger, Helmut (Eds.) "Preparation of Solid Catalysts", Weinheim: Wiley. ISBN 3-527-29826-6. (1997).
39. R. Esparza. "Aleado mecánico y prensado uniaxial del intermetálico FeAl + Mt (Mt = Ce, Ni y Li)". Instituto de Investigaciones metalúrgicas. UMSNH I. (2002).
40. M. Salazar, R. Perez and G. Rosas. "Environmental Embrittlement Characteristics of the AlFe and AlCuFe Intermetallic Systems". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 8, 97-100 (2005)
41. Gang Lu¹, and Efthimios Kaxiras. "Hydrogen Embrittlement of Aluminum: The Crucial Role of Vacancies". *Physical Review Letters* Prl 94, 155501 (2005).
42. Ko S. H.; Gnanamoorthy R.; Hanada S.; "Effect of environment on tensile ductility and fracture toughness of iron aluminides" *Materials science & engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing*, 222, 2, 133-139 (1997).
43. M. Chandler, M. Horstemeyer, M. Baskes, P. Gullett, G. Wagner, B. Jelinek "Hydrogen effects on nanovoid nucleation in face-centered cubic single-Crystals" *Acta Materialia*, 56, 1, 95-104 (2005).
44. D. B. Kasul¹ and L. A. Heldt. "Embrittlement of B2 iron aluminide by water vapor and by hydrogen". *Metallurgical and Materials Transactions A* 25, 6, 1285-1290. (1994).



45. C. T. Liu, C. L. Fu, E. P. George and G. S. Painte, "Environmental Embrittlement in FeAl Aluminides", *ISIJ International*, 31, 10, 1192-1200 (1991)
46. H. E. Troiani, M. Miki-Yoshida, G. A. Camacho-Bragado, M. A. L. Marques, A. Rubio, J. A. Ascencio, and M. Jose-Yacaman. "Direct Observation of the Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Junctions at the Atomic Level". *Nano Lett.*, 3, 6, 751–755. (2003)
47. Liu, C.T., George, E.O., Maziasz, P.J. and Schneibel, J.H., "Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design"; *Materials Science and Engineering A258*, 84-98. (1998).
48. M. Wautelet, J.P. Dauchot and M. Hecq, "Size effects on the phase diagrams of nanoparticles of various shapes". 2003. *Materials Science and Engineering: C*, 23, 1, 15, 187-190 (2003).
49. Jørgen Møller Jørgensen, Kurt Erlacher, Jan Skov Pedersen, and Kurt Vesterager Gothelf, "Preparation Temperature Dependence of Size and Polydispersity of Alkylthiol Monolayer Protected Gold Clusters", *Langmuir*. 8, 21, 10320-3. (2005).
50. V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li, and J. P. Liu. "Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling". *Journal of Applied Physics* 15 (2006)
51. H. Moumeni, S. Alleg, J.M. Greneche "Formation of ball-milled Fe–Mo nanostructured powders". *J. alloys compd*, 419, 1-2, 140-144. (2006).
52. J. Joardar a, S.K. Pabi b, B.S. Murty. "Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying". *J. alloys compd*. 429, 1-2, 204-210. (2007).



53. Xiaoyin Cheng, Yifang Ouyang, Hongwei Shi, Xiaping Zhong, Yong Du, Xiaoming Tao. "Nano-amorphous $(\text{FeAl})_{1-x}\text{Zr}_x$ alloys prepared by mechanical alloying". J. alloys compd. 421, 1-2, 314-318. (2006).
54. B.F.O. Costa, G. Le Caer, J.M. Loureiro, V.S. Amaral, "Mechanically induced phase transformations of the sigma phase of nanograined and of Coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys". J. alloys compd. 424, 1-2, 131-140 (2006).
55. R. Hamzaouia, O. Elkedim, E. Gaffet, J.M. Greneche "Structure, magnetic and Mossbauer studies of mechanically alloyed Fe–20 wt.% Ni powders". Journal of Alloys and Compounds. 417, 32-38 (2006).
56. Wei Lu, Lei Yang, Biao Yan, Wen-hai Huang, Bin Lu, "Nanocrystalline $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ alloys prepared by mechanical alloying and ultra-high-pressure consolidation". Journal of Alloys and Compounds. 413, 85-89. (2006).
57. J. Degmova, I. Toth, J. Bednarcik, P. Kollar "The influence of ball-milling on structural and magnetic properties of Co-based powders". Czechoslovak Journal of Physics. 55, 7, (2005).
58. S.L. Chen*, W. Liu, D.Y. Geng, X.G. Zhao, Z.D. Zhang. "Decomposition of B_4C and magnetic properties of Nd–Fe–(B,C) alloys synthesized by mechanical alloying". Journal of Alloys and Compounds. 415, 1-2, 271-275. (2006).
59. J.F. Valderruten, G.A. Perez Alcazar. "Effect of the ball mass to sample mass relation in the magnetic and structural properties of $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.3}$ alloys prepared by mechanical alloying". Journal of Materials Science, 39, 16-17, 5445-5449, (2004).



60. Takuya Tsuzuki, Paul G. Mc Cormick. "Mechanochemical synthesis of nanoparticles." *Journal of Materials Science*. 39, 16-17, 5143-5146 (2004).
61. K. Brzozka, B. Gorka, M. Gawronski, T. Szumiata "Examination of phases in milled Fe-Ni alloys by Mossbauer Spectrometry", 2004. *Czechoslovak Journal of Physics*. 54, 145-148. (2004).
62. Yanping Shen, Huey Hoon Hng*, Joo Tien Oh. "Formation kinetics of Ni-15% Fe-5% Mo during ball milling". *Materials Letters*. 58, 22-23, 2824-2828. (2004)
63. Sushil Raj Kanel. "Removal of Arsenic (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron". *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1291-1298. (2005).
64. Sushil Raj Kanel, "Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material". *Environ. Sci. Technol.* 40, 2045-2050 (2006).
65. D. Kim, N. Yuzh, B. K. Kim, E. S. Vasil'eva, E. A. Kaidash, and O. V. Tolochko. "Magnetic Properties of Iron Nanoparticles Alloyed with Cobalt". *Glass Physics and Chemistry* ISSN 1087-6596, Pleiades Publishing, Ltd., 33, 3, 214-216. (2007).
66. X. L. Dong. "Structural and magnetic characterization of Fe nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation process". *J. Appl. Phys. Magnetism and Superconductivity* 92, 9, 74-76. (2007).
67. C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling". *Progress in Materials Science* 46 1-184. (2001).



68. Y. Chen, J. Fitz Gerald, J.S. Williams and P. Willis. "Mechanochemical Synthesis of Boron Nitride Nanotubes". *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 2-6, 173-178, (1999).
69. J. Ayala-Sistos, G. Rosas, R. Esparza and R. Pérez. "BN Nanorod Production Using Mechanical Alloying". *Azojomo (ISSN 1833-122X)* 2, (2006).
70. Deevi, S.C., Morris, P., Sikka, V.K. "Reaction Synthesis and Processing of Nickel and Iron Aluminides", *International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties and Applications*, 283, (1996).
71. John Wiley and Sons, "Intermetallic compounds, principles and practice." Edited by J.H. Westbrook and R.L. (1995).
72. Structural Materials. 4th Conference on High temperature Intermetallics, San Diego.
73. C. T. Liu, E. H. Lee and C. G. McKamey. "An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl". *Scripta Metallurgica* 23, 6, 875-880 (1989).
74. N. Narita and H. K. Birnbaum. "On the role of phase transitions in the hydrogen embrittlement of stainless steels". *Scripta Metallurgica* 14, 12, 1355-1358 (1980).
75. C. Patiño-Carachure, García-de León, E. Angeles-Chávez, C. Esparza, R. Rosas-Trejo, G. "Hydrogen embrittlement assisted by ball-milling to obtain AlCuFe nanoparticles." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 34-36, 1713-1718 (2009).



76. Yury Gogotsi. "Nanotubes and Nanofibers". 2, 67,72. Taylor & Francis Group. (2006).
77. Bogdanovic, B., Brand, R.A., Marfanovic, A., *et. al.*, "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials". Journal of Alloys and Compounds, 302, 36-58. (2000).
78. Davis, J.R., Corrosion of aluminum and aluminum alloys. Davis & Associates (1999).
79. M.R Louthan Jr, G.R Caskey Jr., J.A Donovan and D.E Rawl Jr. "Hydrogen embrittlement of metals". Materials Science and Engineering. 10, 357-368 (1972).
80. Bobby Kannan M. and V. S. Raja. "Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al-alloy". Journal of Materials Science, 41, 17, 5495–5499 (2006).
81. M. R. Louthan Jr. "Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst". J Fail. Anal. and Preven. 8:289–307 (2008).
82. Askeland, Donald R., "The Science and Engineering of Materials" Third S.I Edition Chapman & Hall, (1996).
83. Larminie, J., Lowry, J., Electric Vehicle Technology Explained. John Wiley_& Sons, Ltd. (2003).



84. Ogden, J.M., "Prospects for building a hydrogen energy infrastructure". *Annu. Rev. Energy Environ.*, 24, 227-279. (1999).
85. Heydorn, B., "By product hydrogen sources and markets". *Proc. Natl. Hydrogen Assoc. Meet.*, 5th, Washington, DC. Washington, DC: Natl. Hydrogen Assoc. (1994).
86. Kotz John C., Treichel Paul M., Weaver Gabriela C, *Chemistry and Chemical Reactivity*, Sixth ed., Thomson international, Mexico, (2005).
87. David Belitskus. "Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen". *J. Electrochem. Soc*, 117, 8, 1097-1099 (1970).
88. Lluís Soler, Jorge Macanás, Maria Muñoz, Juan Casado. "Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell application". *Journal of Power Sources*, 169, 144–149 (2007).
89. Meng Qing-Bo, LI Ke-Xin, LI Hong, Fan Yu-Zun, Yu Zhe-Xun, LI Dong-Mei, Luo Yan-Hong, Chen Li-Quan. "A New Method for Generating Hydrogen from Water". *Chin.Phys.Lett*, 25, 9, 3482 (2008).
90. Magdalena Momirlan and T.N. Veziroglu "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet". *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 7, 795-802 (2005)
91. Lluís Soler, Angélica María Candela, Jorge Macanás, Maria Muñoz*, Juan Casado, "Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate". *international journal of hydrogen energy* 35, 1038 – 1048 (2010)



92. Lluís Soler, Angélica María Candela, Jorge Macanás, María Muñoz*, Juan Casado, "In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate". *Journal of Power Sources* 192 21–26 (2009).
93. O.V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov. "Activation of aluminum metal and its reaction with water". *Journal of Alloys and Compounds*, 397, 58–62 (2005).
94. Bond, G.M. ; Robertson, I.M. ; Birnbaum, H.K. "Influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys". *Acta Metall.* 35, 9. (1987).
95. A. Tavakoli, M. Sohrabi, and A. Kargari. "A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds". *Chemical Papers*, 61, 3 , 151-170. (2007)
96. Benjamin J.S. "Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying" *Met Trans*; 1:2943. (1970)
97. Koch, C.C., Cavin O. B., McKamey C. G., and Scorbrough J. O. *Appl. Phys. Lett*, 43, 1017-1019. (1983)
98. M. Sherif El-Eskandarany. "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials". Noyes Publications 1, (2001).
99. Carl. C. Koch. "Top-Down Synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods". *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 91-99. (2003).
100. Carl. C Koch. "Structural nanocrystalline materials an overview". *J Mater Sci* 42:1403–1414. (2007)



101. Le Caer, P. Delcroix, S. Bégin-Colin and T. Ziller “High-Energy Ball-Milling of Alloys and Compounds”, *Hyperfine Interactions*, Volume 141, Issue 1-4, pp. 63-72. (2002).
102. SPEX CertiPrep, Inc.
103. Yury Gogotsi. “Nanomaterials Handbook”.. Taylor & Francis Group. 2 (2006).
104. Catalog Alfa Aesar, “High Purity Metals”, A Johnson Metthey Company, M.A. USA, (2000-2001).
105. Cd- software ASM Handbook. Diagramas de fase binarios y ternarios.
106. Guiner, A., “X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies”, Dover Publication Inc, New York, (1994).
107. G. Rosas, R. Esparza, H.B. Liu, J.A. Ascencio, R. Pérez. “Mechanical alloying synthesis of carbon nanotubes in the presence of AlFe small clusters”. *Materials Letters*, 61. 860–863. (2007).
108. Gang Lu¹, and Efthimios Kaxiras, “Hydrogen Embrittlement of Aluminum: The Crucial Role of Vacancies”. *PhysRevLett*.94.155501. (2005).



Apéndice A

Estructura cristalina AlFe Tarjeta No: 00-033-0020		
Grupo espacial	Pm-3m (221)	
Sistema cristalino	cubico	
Parámetro de celda	a= 2.8954 Å	
Volumen de la celda	24.27 Å³	
Datos de Difracción		
d [Å]	Intensidad	h k l
2.899	8	1 0 0
2.048	100	1 1 0
1.6722	3	1 1 1
1.4472	14	2 0 0
1.2949	2	2 1 0
1.182	25	2 1 1
1.0238	8	2 2 0
0.965	1	3 0 0
0.9157	9	3 1 0
0.8358	4	2 2 2



Apéndice B

Estructura cristalina Al (OH) ₃ Tarjeta No: 01-074-1119		
Grupo espacial	P21/a(14)	
Sistema cristalino	monoclínico	
Parámetro de celda	a = 5.062 Å, b = 8.671Å, c = 4.713 Å, β = 90.27 °	
Volumen de la celda	206.86 Å³	
Datos de Difracción		
d [Å]	Intensidad	h k l
4.71295	999	0 0 1
4.37155	459	1 1 0
4.3355	259	0 2 0
4.14082	5	0 1 1
3.29282	2	1 2 0
3.21158	124	1 1 -1
3.19857	159	1 1 1
3.19077	155	0 2 1
2.70316	30	1 2 -1
2.69539	22	1 2 1
2.53097	1	2 0 0
2.50998	2	1 3 0
2.46389	19	0 3 1
2.42959	1	2 1 0
2.35647	42	0 0 2
2.274	8	0 1 2
2.23418	41	2 0 -1
2.22542	308	2 0 1
2.21754	638	1 3 -1
2.21325	362	1 3 1
2.18578	5	2 2 0
2.16351	5	2 1 -1
2.07783	6	1 1 -2
2.07078	25	1 1 2
1.99271	2	1 4 0
1.98599	8	2 2 -1
1.97983	25	2 2 1

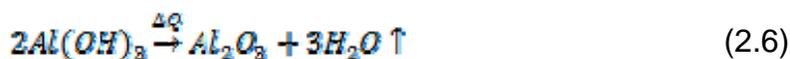
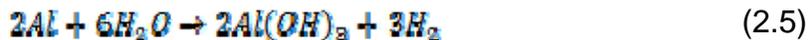


Apéndice C

Cálculo del hidrógeno producido durante molienda mecánica en húmedo.

En esta sección se hace una estimación de la cantidad de hidrógeno generado durante las moliendas de la aleación FeAl en presencia de agua.

En este proceso, el agua reacciona con el aluminio de la aleación de acuerdo a la reacción (2.5). Además del hidrógeno, se obtiene hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$, que a su vez se puede descomponer en alúmina y agua en un proceso de deshidroxilación, el cual se describe en la reacción (6).



Haciendo una sencilla relación algebraica, entre las reacciones (2.5) y (2.6), se puede verificar que por cada mol de hidrógeno obtenido en la reacción (2.5), se genera un mol de agua en la reacción (2.6). Por tanto, la estequiometría de las dos reacciones y un análisis calorimétrico del hidróxido de la reacción (2.5), nos permite calcular la cantidad de hidrógeno obtenido durante la molienda húmeda.

El análisis calorimétrico nos indica la cantidad de agua generada en la reacción de deshidroxilación (2.6), para una masa conocida de hidróxido. Antes de realizar el análisis calorimétrico, fue necesario eliminar el excedente de agua de la muestra, con el fin de garantizar que la pérdida de peso medida en el análisis, corresponde totalmente a la reacción de deshidroxilación, por lo que la muestra se sometió a un secado por 24 h a 80 °C.

Una vez realizado el análisis, es posible determinar la cantidad de moles de agua liberados en la deshidroxilación de la masa de hidróxido analizado, resultando igual al número de moles de hidrógeno generado al obtener la misma masa de hidróxido, tal como lo indican las reacciones (2.5) y (2.6).

Según lo descrito anteriormente, es posible hacer una estimación del hidrógeno generado durante la molienda húmeda, lo cual se describe a continuación:



Supongamos que se somete una masa m_1 de material al análisis TG, y se mide el porcentaje $p\%$ en la pérdida de peso de la muestra; si m_{H_2O} representa la masa de agua liberada, entonces se tiene la relación porcentual siguiente:

$$\frac{m_{H_2O}}{m_1} \times 100 = p\% \quad (\text{A.C.2})$$

Por tanto la cantidad total de agua liberada será:

$$m_{H_2O} = m_1 \frac{p\%}{100} \quad (\text{A.C.3})$$

Además, por cada mol de agua liberada en la deshidroxilación (2.6), se debió generar un mol de hidrógeno en la reacción (2.5), además se debe tomar en cuenta que:

1 gramo mol de $H_2 \approx 2.00$ gr

1 gramo mol de $H_2O \approx 18.00$ gr

Debido a que por cada mol o 18.00 gr de agua liberado en la reacción (2.6) se liberó un mol o 2.00 gr de hidrógeno en la reacción (2.5), se puede establecer la siguiente relación:

$$\frac{m_{H_2O}}{18 \text{ gr de } H_2O} = \frac{m_{H_2}}{2 \text{ gr de } H_2} \quad (\text{A.C.4})$$

Donde m_{H_2} , es la masa de hidrógeno generado, lo cual se puede expresar como

$$m_{H_2} = \frac{2 \text{ gr de } H_2}{18 \text{ gr de } H_2O} * m_{H_2O} \quad (\text{A.C.5})$$

Que se puede simplificar como

$$m_{H_2} = \frac{m_{H_2O}}{9} \quad (\text{A.C.6})$$

Si deseamos conocer el número de moles de hidrógeno n_{H_2} obtenido:

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{2 \text{ gr/mol}} \quad (\text{A.C.7})$$



En condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), un mol de gas ocupa un volumen de 22.433 lt, por lo que el volumen de hidrógeno obtenido es:

$$V_{H_2} = 22.433 * n_{H_2} \quad (\text{A.C.8})$$

La cuál se puede expresar, en términos de las ecuaciones (4), (7) y (8) como

$$V_{H_2} = c m_1 p_{H_2} \quad (\text{A.C.9})$$

donde $c = 12.462778 \times 10^{-3} \text{ lt/gr}$.

Finalmente, para calcular la cantidad de hidrogeno generado, por gramo de muestra recuperada en una molienda, basta con hacer $m_1=1.0$ gr. Entonces, $m_{H_2,01}$ representará el total de agua liberada en la deshidroxilación de 1.0 gr de hidróxido generado en la molienda.

Apéndice D

Rosas, *et. al.*

Acta Microscopica Vol. 22, No. 3, 2013, pp. 262 - 268

EVALUATION OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN FeAl ASSISTED BY MECHANICAL MILLING

E. García de León^a, O. Téllez-Vázquez^b, C. Patiño-Carachure^c, C. Ángeles-Chávez^d, G. Rosas^{*b}

^aFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México D. F., 04510, México.

^bInstituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Edificio U., Ciudad Universitaria, Morelia, Mich., 58000, México.

^cFacultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

^dInstituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D. F., 07730.

*Corresponding author, e-mail: gtrejo07@yahoo.com.mx

Recibido: Noviembre 2011. Aprobado: Marzo 2013.

Publicado: Mayo 2013.

ABSTRACT

Fe₄₀Al₆₀ (at%) intermetallic alloy composition was obtained by conventional casting methods and subsequently subjected to high-energy mechanical milling under different conditions of humidity. All samples were characterized by X-ray diffraction patterns (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) images. Both techniques confirm the formation of bayerite phase and the presence of nano-crystals of FeAl. The presence of bayerite phase is attributed to the hydrogen embrittlement reaction which occurs in the intermetallic material in where hydrogen is released. It is observed that as the milling time increased the bayerite phase is increased and consequently hydrogen is increased too. As observed by TEM results hydrogen contributes in the reduction of crystal size due to the cleavage fracture mechanism. In this way the particles which are surrounded by the bayerite phase reaches nanometric sizes.

Keywords: FeAl, Intermetallic, Hydrogen Embrittlement, Mechanical Milling, Nanoparticles.

EVALUACIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN FeAl ASISTIDA POR MOLIENDA MECÁNICA

RESUMEN

La composición de la aleación intermetálica Fe₄₀Al₆₀ (% at.) se obtuvo por métodos convencionales de colada y posteriormente se sometió a molienda mecánica de alta energía a diferentes condiciones de humedad. Todas las muestras se caracterizaron por medio de patrones de difracción de rayos X e imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Ambas técnicas confirman la formación de la fase bayerita y la presencia de nanocristales de FeAl. La presencia de la fase bayerita se atribuye a la reacción de fragilización por hidrógeno que se produce en el material intermetálico en donde el hidrógeno se libera. Se observa que a medida que el tiempo de molienda aumentó la fase bayerita se incrementa y por consiguiente el hidrógeno también aumenta. Como se observó de los resultados de microscopía, el hidrógeno contribuye a la reducción del tamaño del cristal debido al mecanismo de fractura por clivaje. De este modo, las partículas que se encuentran rodeadas por la fase bayerita alcanzan tamaños nanométricos.

Palabras claves: FeAl, Intermetálico, Fragilización por Hidrógeno, Molienda Mecánica, Nanopartículas.

INTRODUCTION

Transition-metal aluminides as Ni, Ti, and Fe, have been extensively investigated due to their excellent structural properties at high temperatures such: low density, good corrosion and oxidation resistance [1-3]. In the particular case of iron aluminide (FeAl), has been a special interest

due to their attractive physical and mechanical properties as well as low cost [4-7]. However, it is well known that the FeAl intermetallic compound is susceptible to hydrogen environmental embrittlement (HEE), which limits its applications [3, 7]. The following chemical

Materials Science Forum Vol. 755 (2013) pp 105-110
© (2013) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.755.105

DSC-TGA hydrogen evaluation during mechanical milling of AlFe intermetallic.

E. García de León M.^{1,a}, O. Téllez-Vázquez^{2,b}, C. Patiño-Carachure^{3,c}
and G. Rosas^{4,d}

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Coyoacán, México
D. F., 04510, México.

²Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM. Boulevard Juriquilla No. 3001,
Juriquilla, Querétaro, 76230, México.

³Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Avenida Central S/N,
Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

⁴Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Edificio U., Ciudad Universitaria, Morelia,
Mich., 58000, México.

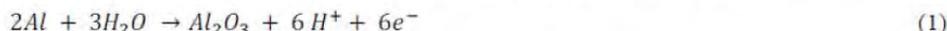
^aegdeleonm@gmail.com, ^bowald@hotmail.com, ^ccpatino@pampano.unacar.mx,
^dgtrrejo@umich.mx

Keywords: DSC-TGA, Intermetallic, AlFe, embrittlement, hydrogen, mechanical milling.

Abstract. Fe₄₀Al₆₀ (at%) intermetallic alloy composition was obtained by conventional casting methods and subsequently subjected to high-energy mechanical milling under different conditions of humidity. All samples were characterized by X-ray diffraction patterns (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and DSC-TGA thermogravimetric experiments. After the milling process, the amount of hydrogen generated was determined using thermogravimetric analysis and chemical reactions (stoichiometry). All techniques confirm the formation of bayerite phase which is attributed to the hydrogen embrittlement reaction between the intermetallic material and water to release hydrogen. It was observed that the hydrogen generation is increased as the ball milling time is increased. The quantity of hydrogen evaluated is similar to that obtained in previous reported experiments with pure aluminum and some of its alloys.

Introduction

Previous reports have shown that the aluminum and its alloys have already been evaluated and proposed for hydrogen generation [1-4]. Hydrogen is an important fuel that can be used in clean and zero emissions technologies [5,6]. In particular, aluminum alloys improve the aluminum activation in comparison to the pure element [7-9]. Thus, pure aluminum alloyed with metals such as gallium, tin, rhodium, indium, lead, bismuth, magnesium and calcium have been evaluated for hydrogen generation [10-13]. In the past, it has been reported that the mechanisms of the bayerite phase formation [3,4,7], when the pure aluminum is reacted with water, were as follows:



After the reaction (Eq. 1), the alumina compound reacts with excess water to form bayerite. It is important to mention that the Eq. 1 precisely corresponds to the mechanism of hydrogen environmental embrittlement (HEE) widely studied in the past [14]. The overall reaction is obtained by adding reactions (1) and (2) as follows.



The chemical equation (Eq. 3) has been reported in previous investigations as the major mechanism in the generation of hydrogen from aluminum alloys. On the other hand, iron aluminides (FeAl) are susceptible to hydrogen environmental embrittlement [15]. Environmental