



# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

---

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS,  
METALURGIA Y GEOLOGÍA

“EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL SISTEMA Co-Cr-Mo  
PROCESADO POR ALEADO MECÁNICO”

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO METALÚRGICO

PRESENTA:

JESÚS EDUARDO BAEZA ALVAREZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. ISRAEL LÓPEZ BÁEZ

CODIRECTORA DE TESIS

DRA. en C. HAIDEÉ RUIZ LUNA

GUANAJUATO, GUANAJUATO

NOVIEMBRE 2019

## **Agradecimientos**

Quiero extender mi agradecimiento a mis padres el Sr. Jesús Baeza Badillo y Familia porque fueron ellos los que me enseñaron a creer en mí mismo y a la Sra. Rafaela Alvarez Sánchez que sin su apoyo y sacrificio que hizo, y sigue haciendo, sin ellos nunca podría haber llegado a donde estoy.

Al Dr. Israel López Báez y a la Dra. Haideé Ruiz Luna por haber confiado en mí para llevar a cabo el proyecto, por su tiempo dedicado y paciencia.

Al proyecto titulado "*Estudio y síntesis de aleaciones nanoestructuradas base cobalto y níquel con propiedades anticorrosivas a alta y baja temperatura*" clave CB-2016-01-286086 por la beca de proyecto y por aportar el material requerido para el desarrollo del presente trabajo.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas "Francisco García Salinas" y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme permitido participar como asistente del proyecto CB-2016-01-286086 financiado por el CONACYT.

Al laboratorio de CINVESTAV Querétaro (LIDTRA) y al laboratorio LICAMM del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, por prestar sus instalaciones para el desarrollo del proyecto.

A mis compañeros Luis Antonio Padrón Sánchez, José Luis Ramírez Terán, Vicente Jiménez torres y Adrián Salgado Vásquez que, sin su compañerismo, apoyo y amistad, hubiera hecho más difícil el camino hacia el final de la licenciatura.

## Contenido

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>1</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>4</b>
<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>6</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>7</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>8</b>
1.1 Antecedentes del sistema CoCrMo .....	9
1.2 Justificación.....	12
1.3 Objetivos .....	13
1.4 Hipótesis.....	14
<b>Capítulo 2. Fundamentos de la investigación</b> .....	<b>15</b>
2.1 Propiedades de los polvos iniciales (Co, Cr, Mo) .....	15
2.2 Características los elementos aleantes.....	16
2.3 Aleaciones como Co-Cr-Mo .....	19
2.3.1 Procedimientos mecánicos .....	19
2.4 Morfología de las partículas por aleado mecánico .....	20
2.5 Mecanismos de la aleación. ....	25
2.6 Parámetros de la molienda mecánica. ....	28
2.7 Contaminación de la aleación en estado sólido. ....	29
<b>Capítulo 3. Metodología experimental</b> .....	<b>30</b>
3.1 Diagrama de Interacción del proceso de fabricación.....	33
3.2 Estequiometría de los polvos metálicos (Co, Cr, y Mo) .....	34
3.3 Características del Spex 8000 D .....	35
3.3.1 Medios de molienda .....	35
3.4 Cribado y separación de partículas .....	36
3.5 Técnicas de caracterización .....	38
3.5.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	39
3.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	43
3.5.3 Corrientes inducidas. ....	44

<b>Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados.....</b>	<b>45</b>
4.1 Morfología de polvos mediante MEB.....	45
4.1.1 Evolución morfológica de las partículas de polvo.....	46
4.2 Análisis de composición química.....	47
4.3 Distribución de tamaño de partícula .....	48
4.4 Evolución de la aleación Co-Cr-Mo por DRX. ....	52
4.5 Comportamiento magnético del sistema CoCrMo. ....	56
<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>58</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>59</b>

## Lista de figuras

<b>Fig.1.1.</b> Diagrama de equilibrio para el sistema binario CoCr. -----	10
<b>Fig.2.1.</b> Esquema representativo de la producción de los polvos metálicos. -----	15
<b>Fig.2.2.</b> Apariencia del cobalto en estado metálico. -----	17
<b>Fig.2.3.</b> Apariencia del cromo en su forma metálica. -----	18
<b>Fig.2.4.</b> Apariencia del molibdeno es su estado metálico. -----	19
<b>Fig.2.5.</b> Etapas de aleación mecánica sistema dúctil – dúctil. -----	21
<b>Fig.2.6.</b> Esquema de la morfología inicial de los polvos Co, Cr y Mo. -----	22
<b>Fig.2.7.</b> Deformación de las partículas a causa del impacto. -----	23
<b>Fig.2.8.</b> Comienza el proceso de fractura y soldadura de las partículas. -----	24
<b>Fig.2.9.</b> Unión y formación de las partículas sin una forma definida. -----	24
<b>Fig.2.10.</b> Formación de una partícula homogénea. -----	25
<b>Fig.3.1.</b> Limpieza del recipiente o vial de trabajo. -----	30
<b>Fig.3.2.</b> Acondicionamiento del medio de molienda (a) sin contaminación, (b) contaminado con los polvos. -----	31
<b>Fig.3.3.</b> Molino Spex 8000 D. -----	32
<b>Fig.3.4.</b> Procedimiento realizado para fabricar la aleación Co-29Cr-6Mo (% en peso) por molienda mecánica de alta energía. -----	33
<b>Fig.3.5.</b> Parámetros utilizados para el balance de polvos que ingresarían al recipiente. -----	34
<b>Fig.3.6.</b> (A) Interior del molino vibratorio Spex 8000D, (B) Soporte para sujeción de dos recipientes (1, 2) y (C) Movimiento de agitación de los recipientes. -----	35
<b>Fig.3.7.</b> Vial o recipiente utilizado para cargar la materia prima y llevar a cabo la aleación. -----	36
<b>Fig.3.8.</b> Bolas de acero AISI 1080 endurecidas. -----	36
<b>Fig.3.9.</b> Proceso de tamizado de partículas con la malla #140. -----	37
<b>Fig.3.10.</b> Muestras tamizadas del sistema CoCrMo. -----	37
<b>Fig.3.11.</b> Equipos de caracterización utilizadas (a) DRX, (b) MEB. -----	38

<b>Fig.3.12.</b> Interacciones de haz de rayos X con la muestra. a) destructiva, y b) constructiva. -----	41
<b>Fig.3.13.</b> a) Diagrama de un difractómetro con una muestra en polvo y los haces incidentes difractados. b) Patrón de difracción obtenido de una muestra de polvo. -----	42
<b>Fig.3.14.</b> Procedimiento de escaneo de la muestra por el método (MEB). -----	43
<b>Fig.3.15.</b> Principio de corrientes parásitas -----	44
<b>Fig.4.1.</b> Morfología de los polvos utilizados como materia prima. -----	45
<b>Fig.4.2.</b> Morfología de las partículas de polvo en función del tiempo de molienda (a) 5, (b), 7.5, (c) 10, (d) 12.5, (e) 15 y (f) 20 h. -----	46-47
<b>Fig.4.3.</b> Composición química de los polvos con 5 horas de molienda. -----	48
<b>Fig.4.4.</b> Micrografías de MEB de la mezcla de polvos de Co-Cr-Mo tomadas en distintos puntos para determina el tamaño de partícula respecto al tiempo de molienda (a) 5, (b), 7.5, (c) 10, (d) 12.5, (e) 15 y (f) 20 h. -----	49-50
<b>Fig.4.5.</b> Distribución de tamaño de partícula mediante análisis de imagen de la mezcla Co-Cr-Mo en función del tiempo de molienda (a) 5, (b), 7.5, (c) 10, (d) 12.5, (e) 15 y (f) 20 h. -----	51
<b>Fig.4.6.</b> Muestra la media muestral de la distribución del tamaño de partícula a las distintas horas de molienda. -----	52
<b>Fig.4.7.</b> Fases cristalinas presentes en la materia prima-----	53
<b>Fig.4.8.</b> Cambios estructurales de los polvos puros y la aleación a distintos tiempos de molienda. -----	54
<b>Fig.4.9.</b> Desplazamiento y ensanchamiento de los picos principales del Co. -----	55
<b>Fig.4.10.</b> Comportamiento magnético del sistema CoCrMo procesado por MA. -	57

## Lista de Tablas

**Tabla 3.1.** Equipos y condiciones utilizadas en la caracterización en el presente trabajo. -----38

**Tabla 4.1.** Porcentaje en peso de los elementos químicos del sistema CoCrMo. --  
-----47

**Tabla 4.2.** Tamaño de cristalita empleando el *software* JADE 6.5. -----56

## Resumen

En el presente trabajo se desarrolló una metodología para obtener la aleación CoCrMo por molienda mecánica de alta energía y su posterior caracterización estructural. La fabricación del material se realizó empleando en un molino de alta energía Spex, modelo 8000 D. En cada recipiente se colocó la mezcla de polvos iniciales Co (64%), Cr (24%) y Mo (6%), la relación en peso bola - polvo fue de 6:1. Esta relación permite monitorear correctamente la aleación debido a los tiempos de molienda relativamente largos, además de disponer de muestra representativa. Los tiempos de molienda considerados fueron desde las 5 hasta las 22.5 h, cada intervalo fue de 2.5 h. La caracterización estructural y microestructural se llevó a cabo mediante DRX, MEB y Corrientes inducidas. Los resultados corroborados por las tres técnicas previamente mencionadas indican la formación de una solución sólida rica en Co con tamaño de subgrano (cristalita) nanométrico a partir de 15 horas. La contaminación por el medio de molienda fue mínima de acuerdo con los resultados semicuantitativos de composición química. La caracterización estructural reveló una transformación de fase, de hexagonal a cúbica a partir aproximadamente de las 15 horas de molienda mecánica.



## Capítulo 1. Introducción

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la evolución estructural del sistema en polvo Co-Cr-Mo empleando técnicas analíticas, tales como: difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y corrientes inducidas. Los polvos sin alear son procesados a diferentes tiempos de molienda en un molino de alta energía, esta técnica de combinación de metales crea unas verdaderas aleaciones de metales y partículas que son muy difíciles, o imposibles, de obtener por otros medios. (una de sus principales características es el tamaño de cristalita nanométrico). La literatura sobre el procesamiento de este sistema por aleado mecánico es limitada, el sistema Co-Cr-Mo es fabricado comercialmente mediante fundición. Su aplicación más importante es en el área biomédica (implantes biocompatibles con el cuerpo humano) debido a su elevada resistencia a la corrosión, su excelente resistencia a cargas mecánicas, etc.

La molienda mecánica de alta energía es una técnica donde el polvo que se deposita en su interior se suelda y se rompe. El objetivo es reducir el tamaño de la partícula, cambiar su forma y crear procesos de mezcla y soldadura, obteniendo una microestructura fina y controlada. Esta técnica ha dado lugar a una amplia investigación que actualmente sigue en auge y que ha abierto una alta gama de sus aplicaciones. A partir del análisis de los patrones de difracción de rayos X podemos obtener información referente a la estructura cristalina, tamaño de cristalita, porcentaje de fases presentes, etc. presentes en el material. Mediante la microscopia electrónica de barrido es posible observar la morfología de las partículas que han sido deformadas plásticamente, así como conocer de forma semicuantitativa la composición química de éstas.

Por último, los polvos se analizaron con un detector de cambio frecuencias experimental que se basa en inducir un campo magnético en la muestra, la respuesta del campo inducido es un cambio de frecuencia en la bobina inductora. El comportamiento magnético de las muestras procesadas por aleado mecánico depende del grado de aleación, defectos microestructurales y fases que se van

presentando. El detector de cambio de frecuencias es un equipo experimental desarrollado en la tesis "Detector de frecuencias para monitorear aleaciones nanoestructuradas producidas por aleado mecánico" [1].

### *1.1 Antecedentes del sistema CoCrMo*

Las aleaciones CoCr fueron estudiadas originalmente por Haynes en 1907, quien demostró que la aleación binaria básica exhibía alta resistencia y baja reactividad química, mientras que la adición de Mo resultó en un aumento significativo en la resistencia. Haynes nombró a las aleaciones de este binario "stellite" (del latín "stella" para estrella) debido a la naturaleza inoxidable y el brillo "similar a una estrella" [2].

Existen dos formas alotrópicas del cobalto, la estructura h.c.p ( $\epsilon$ Co) y la estructura f.c.c ( $\alpha$ Co), ver la Fig. 1.1. La transformación de la estructura h.c.p a f.c.c es siempre completa durante el calentamiento para el sistema Co(Cr) mientras que la transformación de estructura f.c.c a h.c.p durante el enfriamiento es incompleta debido a que la energía de las dos estructuras es similar. La presencia de la estructura f.c.c. por debajo de la temperatura de transformación ha sido estudiada por varios investigadores quienes han encontrado que la temperatura de transformación es menor cuando el tamaño de grano decrece.[3]

La determinación de la fase de equilibrio entre el ( $\alpha$ Co) y el ( $\epsilon$ Co) justo en la zona del diagrama donde se tiene una porción enriquecida de Co es difícil (temperatura por debajo de los 800°C). La difusión atómica que se presenta en esta zona es lenta por lo que inhibe el equilibrio de las fases [4]. La zona mencionada muestra un comportamiento complejo de fases en equilibrio debido a su naturaleza ferromagnética y paramagnética. Las fases magnéticas a temperaturas bajas son importantes no únicamente desde el punto de vista termodinámico, sino por su aplicación, ya que pueden emplearse como materiales para almacenar grandes cantidades de información [5]. La Fig. 1.1a muestra en

qué condiciones de temperatura y composición la aleación CoCr es ferromagnética o paramagnética.

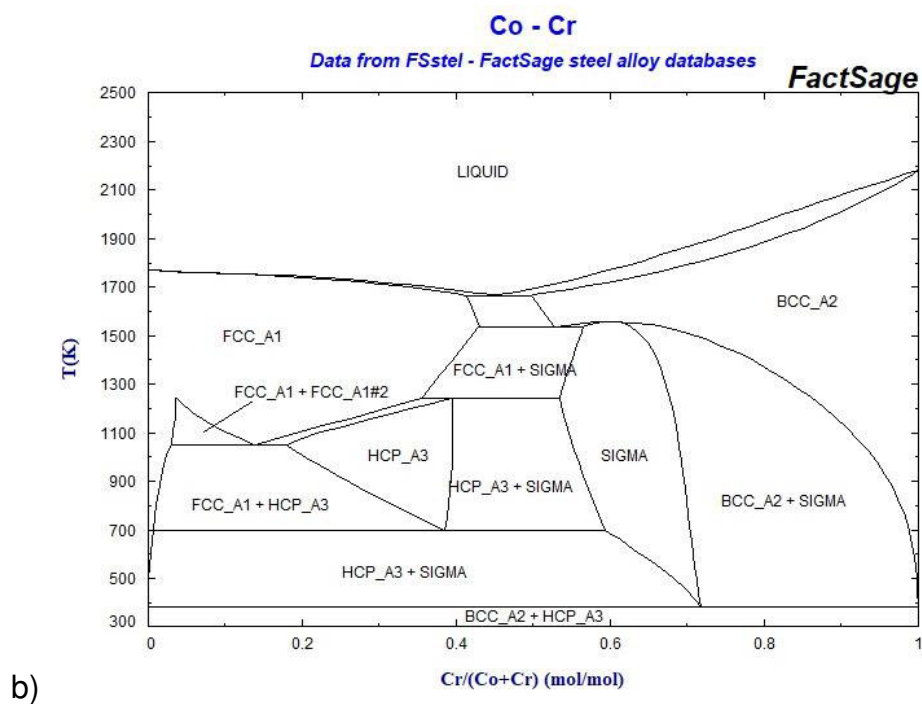
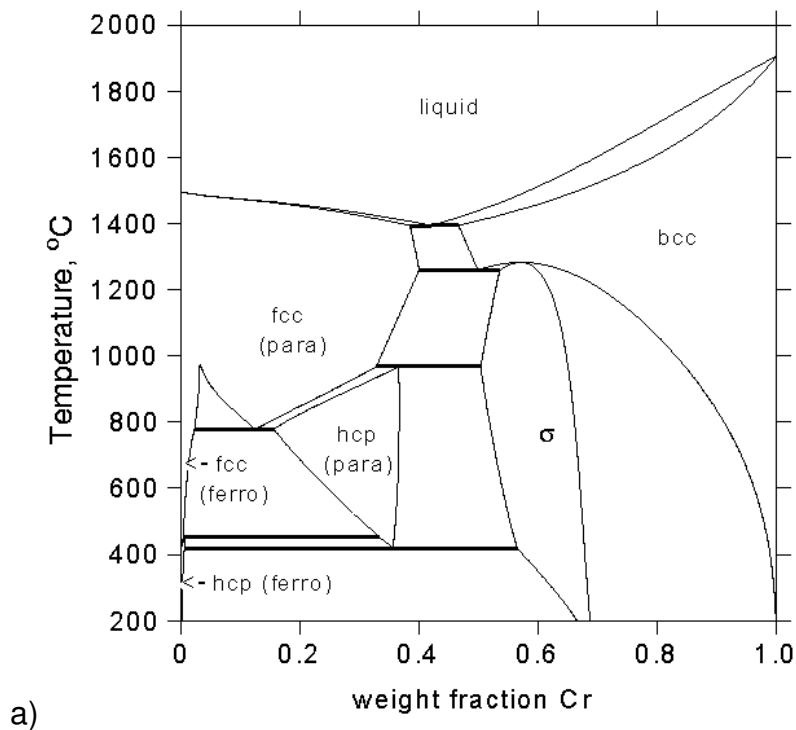


Fig.1.1. Diagrama de equilibrio para el sistema binario CoCr.

En general, las aleaciones CoCr sobresalen por su alta resistencia mecánica, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, módulo elástico y retención de dureza a elevadas temperaturas. Estas propiedades en particular son apropiadas para aplicaciones como componentes de implantes ortopédicos. Las aleaciones base cobalto se producen hoy en día mediante la técnica de colada de precisión o de cera perdida. Las aleaciones destinadas para aplicaciones biomédicas están estandarizadas, tal es el caso de la aleación ASTM F75 que tiene una composición química de 58-60% de Co, de 26-30% de Cr y 5-7% de Mo principalmente, estas aleaciones se obtienen por colada. [3]

En 1929 se desarrolló la primera aleación compuesta de  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{30}\text{Mo}_5$  llamada Vitallium por Erdle y Prange. Con el surgimiento de esta aleación tendría un gran desarrollo el mundo de la ortopedia debido a que esta aleación posee una excelente biocompatibilidad mitigando los problemas de corrosión en el desempeño de implantes quirúrgicos en el cuerpo humano [3]. Sin embargo, producir las aleaciones por esta técnica generar varios defectos, tales como fractura o fatiga debido a partículas extrañas procedentes del molde o cerámico. En este sentido, se están intentando producir por pulvimetalurgia estas aleaciones para incrementar las propiedades mecánicas y tener una microestructura más homogénea y controlada [6].

La aplicación de la molienda mecánica de alta energía es una tecnología utilizada desde hace muchos años en la industria farmacéutica, mejorando la homogenización de los diferentes productos que después se compactan en frío. También se utiliza en la industria metalúrgica en proceso de trituración, afino y homogenización de polvos, y en química extractiva. El inicio de su empleo para crear nuevos materiales se relaciona con la dispersión de óxidos en una matriz metálica [7].

Existe limitada información referente al procesamiento de la aleación CoCrMo por molienda mecánica. Betancourt-Cantera y colaboradores propusieron una ruta alternativa para procesar la aleación  $\text{CoCr}_{27}\text{Mo}_6$  mediante aleado mecánico. Primeramente, procesaron mezclas binarias, tales como la premolienda

de Cr-Mo que promueve la síntesis de la aleación  $\text{CoCr}_{27}\text{Mo}_6$ , así como permite obtener materiales nanoestructurados. Las premoliendas de los binarios Co-Mo y Co-Cr, limitan la formación de una solución sólida [8].

T.A. Simoes y colaboradores, estudiaron la aleación CoCrMo (ASTM F75) de bajo y alto carbono procesada por molienda mecánica. Ellos observaron que la formación de carburos podría convertirse en sitios que inician la corrosión, liberando iones y/o partículas en el cuerpo humano. Encontraron que las aleaciones bajas en carbono producen significativamente más nanopartículas que las aleaciones altas en carbono, además debido al proceso de molienda mecánica, la deformación plástica induce una transformación de fase de fcc a hcp [9].

## *1.2 Justificación*

En la actualidad, el continuo avance tecnológico exige incrementar las propiedades de los materiales, además de poner a disposición varias técnicas para caracterizar los materiales y conocer más sobre su proceso de formación, tal como la evolución de una solución sólida, las transformaciones de fase, el tamaño de subgrano, etc.

Con la finalidad de estudiar un sistema base Co, se propuso la aleación CoCrMo comercial empleada en prótesis para el ser humano. La fabricación de la aleación CoCrMo por métodos convencionales como la fundición, no permite monitorear el proceso de formación de ésta. En este sentido, la técnica de molienda mecánica de alta energía permite obtener aleaciones en estado sólido que pasan por un estado metaestable dependiente del tiempo de procesamiento. Por esta razón, el sistema CoCrMo fue procesado por molienda mecánica, además de ser una técnica económica y de nivel laboratorio.

El empleo de las técnicas de DRX y Corrientes inducidas para caracterizar la evolución estructural del CoCrMo es complementaria, ya que la primera se basa en el mapa o huella del arreglo atómico de la aleación, la segunda se basa en el comportamiento magnético que tiene la aleación debido al grado de interacción de los átomos (electrones principalmente).

### *1.3 Objetivos*

#### **Objetivo general:**

Estudiar y caracterizar la formación de la aleación CoCrMo a diferentes tiempos de molienda para obtener una aleación nanoestructurada.

#### **Objetivos específicos:**

1. Obtener la aleación CoCrMo mediante molienda mecánica de alta energía en estado metaestable.
2. Diseñar una metodología que permita monitorear la formación de la aleación CoCrMo obtenida por aleado mecánico.
3. Caracterizar los productos de molienda mecánica mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y corrientes inducidas para correlacionar los cambios observados.

#### *1.4 Hipótesis*

La técnica de molienda mecánica es ampliamente empleada para obtener una amplia diversidad de aleaciones, controlar hasta cierto punto la formación de la aleación e inclusive propiciar cambios de fase no convencionales. En este sentido, el presente trabajo plantea la siguiente hipótesis:

“Los cambios estructurales y microestructurales que se presentan durante el proceso de formación de la aleación CoCrMo (aleado mecánico) pueden evidenciarse empleando técnicas de microscopía electrónica, difracción de rayos X y por inducción magnética, tales cambios pueden ser cambios de fase, tamaño de las partículas, tamaño de cristalita, etc.”

## Capítulo 2. Fundamentos de la investigación

### 2.1 Propiedades de los polvos iniciales (Co, Cr, Mo)

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia trata de la transformación de los metales y aleaciones a polvos. La Fig. 2.1 muestra cómo se pulveriza una partícula a partir del movimiento característicos de un equipo de molienda mecánica.

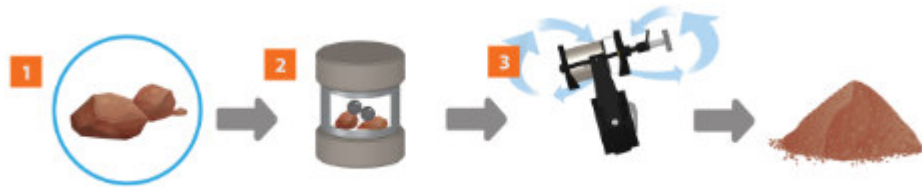


Fig.2.1. Esquema representativo de la producción de polvos metálicos.

La práctica de este tipo de técnica para la fabricación de productos mediante polvos es muy antigua. No obstante, hasta hace pocos años este tipo de procedimientos se ha desarrollado para la fabricación de piezas perfectamente adecuadas para proceso.

Las características de los polvos metálicos iniciales definen los productos de molienda esperados, tales características son:

- Composición química

Es de importancia conocer la naturaleza y estado físico de las impurezas presentes.

- Dimensión de las partículas

Es de mucho interés conocer el tamaño y dimensiones y se determina haciendo pasar polvo por tamices y encontrando las proporciones que pasan por cada tamiz.



- Forma de las partículas

Puede determinarse por un examen microscópico, ya que la aptitud para aglomerarse varia si las partículas son esféricas, lenticulares, poliédricas, dendríticas, laminares y monocristalinas o policristalinas. También debe tenerse en cuenta por la gran superficie que presenta una masa de metal en forma polvorienta.

- Densidad aparente

La densidad aparente es la masa de polvo que llena 1 cm<sup>3</sup>, es decir la masa por unidad del volumen incluyendo la porosidad de éste (el volumen será del recipiente en donde se depositará el polvo).

## 2.2 Características los elementos aleantes.

El **cobalto** es un metal gris, duro y ferromagnético (Fig. 2.2). Es un elemento que en la naturaleza se encuentra frecuentemente junto a los minerales de níquel en minerales arsenicales. Su abundancia en la corteza terrestre es de 20 ppm. El cobalto es relativamente estable en el aire. Se disuelve bien, aunque lentamente en los ácidos. No se combina con el hidrógeno, ni el nitrógeno, pero reacciona con el carbono, el oxígeno y el vapor a temperaturas elevadas, produciendo CoO en estos últimos casos.

Este elemento químico metálico, Co, tiene número atómico de 27 y un peso atómico de 58.93 g. El cobalto se parece al hierro y al níquel, tanto en estado libre como combinado. Se encuentra distribuido con amplitud en la naturaleza y forma, aproximadamente, el 0.001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre.

El cobalto y sus aleaciones son conocidas por su gran resistencia al desgaste y a la corrosión, incluso a temperaturas elevadas. Entre sus aplicaciones comerciales más importantes están: la preparación de aleaciones para uso a temperaturas elevadas, aleaciones magnéticas, aleaciones para máquinas y

herramientas, sellos vidrio a metal y la aleación dental y quirúrgica llamada vitallium. Las plantas y los animales necesitan cantidades pequeñas de cobalto [10, 11].



Fig.2.2. Apariencia del cobalto en estado metálico.

El **chromo** es un metal brillante, de color azul/blanco (Fig. 2.3) muy resistente a la acción oxidante del aire y del agua, por eso se utiliza para recubrir y proteger de la corrosión. El metal puro se puede obtener del óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mediante aluminotermia, pero es más conveniente reducir la cromita directamente con carbono en caliente, obteniendo así una aleación hierro-cromo que se usa para la preparación de aceros especiales. El cromo aliado con níquel se emplea en la fabricación de aleaciones resistentes al calor. Se utiliza aliado con hierro o níquel para fabricar aceros inoxidable y aceros resistentes al calor.

Este elemento químico de símbolo Cr, tiene número atómico 24 y un peso atómico 51.99 g. Es un metal de color blanco plateado, duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita. Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo [10, 11].

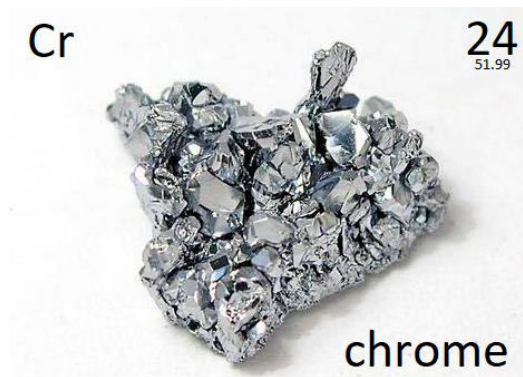


Fig.2.3. Apariencia del cromo es su forma metálica.

Por su parte, el **molibdeno**, descubierto en 1871 por P.J. Hjelm en Uppsala, Suecia, es un metal lustroso, plateado (Fig. 2.4) con una abundancia de 1.5 ppm en la corteza terrestre. Tiene un parecido en muchos aspectos con el tungsteno con el cual se le suele asociar en las series de transición de la tabla periódica. Sin embargo, sus químicas muestran diferencias más importantes de lo que se podía esperar.

El molibdeno tiene un punto de fusión elevado y las aplicaciones para el metal puro sacan ventaja de ello. El material puro se utiliza como resistencia en hornos, soporte de filamento en lámparas eléctricas y electrodo para lámparas de vapor de mercurio. El molibdeno se utiliza como agente de aleación en algunas calidades de acero, Permalloy y Stellite (serie de aleaciones con Cr, Co, W y Mo en proporciones diversas. Son muy duros y se utilizan en herramientas de corte y para proteger superficies sometidas a un desgaste intenso)

Elemento químico de símbolo Mo, con número atómico 42 y peso atómico 95.94 g pertenece a los elementos de transición. Es un metal gris plateado con una densidad de 10.2 g/cm<sup>3</sup> con un punto de fusión de 2610 °C [10, 11].



Fig.2.4. Apariencia del molibdeno en estado metálico.

### 2.3 Aleaciones como Co-Cr-Mo

Lo más característico de este tipo de aleaciones es su buena resistencia mecánica y a la corrosión a elevadas temperaturas si lo comparamos con otras aleaciones que habitualmente se usan como biomateriales. Este tipo de aleaciones se ha usado regularmente para aplicaciones aeronáuticas, pero desde los años 30 se empezaron a utilizar para aplicaciones biomédicas debido a la salida comercial de aleación Vitallium, a las que han seguido aleaciones como Co-Cr-Mo [12].

#### 2.3.1 Procedimientos mecánicos

El aleado mecánico es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía donde el polvo constantemente se deforma plásticamente, suelta y fractura, hasta obtener una aleación en estado sólido en caso de tener dos o más elementos químicos principalmente metales. La técnica de aleación mecánica permite la aleación de elementos que son difíciles o imposibles de combinar mediante métodos de fusión convencionales [12].

En este proceso se genera una gran cantidad de calor debido al intenso y repetido impacto del medio de molienda. Cada vez que las bolas de acero se impactan, atrapan partículas de polvo entre ellas, esto deforma las partículas y suelta, permitiendo la difusión atómica de forma localizada.

En los procedimientos mecánicos como lo es el aleado mecánico de alta energía para la fabricación de polvos se encuentra el molino de bolas. El molino puede ser utilizado empleando bolas de material duro, donde al girar el molino, las bolas son las encargadas mediante el choque, de romper el material y producir polvo.

La fabricación de las aleaciones por aleado mecánico tiene ventajas importantes sobre otros métodos o procesos como son:

- La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.
- Se obtiene un producto con tamaño de grano nanométrico que beneficia al proceso de sinterización.
- Se forman por energía mecánica, por lo tanto, su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de fusión, tal como sucede en la fusión.
- No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.

#### *2.4 Morfología de las partículas por aleado mecánico*

El fenómeno ocurrido durante el momento en que se lleva a cabo la aleación mecánica de un material dúctil se puede dividir en diferentes [12, 13]. Las etapas se muestran en la Fig. 2.5.

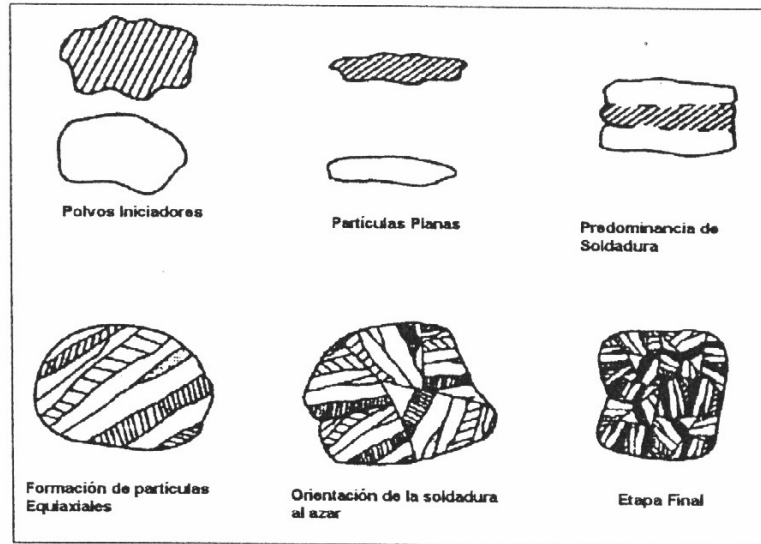


Fig.2.5. Etapas de aleación mecánica sistema dúctil – dúctil.

- **Primera etapa.** Mezcla y crecimiento de partículas.

La primera etapa involucra la mezcla de polvos metálicos finos en las proporciones requeridas para cada componente dentro de un molino de alta energía juntamente con bolas de molienda, las cuales ayudarán a la deformación, fractura y soldadura de las partículas de polvo. Esta etapa se caracteriza por el desarrollo de partículas gruesas y finas que contienen una mezcla de los polvos iniciales. Hacia el final de la etapa, se tiene un incremento en el número de partículas con una estructura laminar. Las partículas de polvo fino son predominantemente equiaxiales y representan fragmentos de las partículas iniciales. Debido a la naturaleza estadística del proceso, la dureza de las partículas es extremadamente dispersa y hay una variación significativa en la morfología de éstas.[13]

Las partículas de polvo dentro de la fricción de partículas gruesas inicialmente son estructuras laminares formadas por el apilamiento de partículas equiaxiales y tiene el mismo volumen que las partículas de polvos iniciales (Fig. 2.6). Por esto disminuye considerablemente el tamaño de partícula con facilidad obteniendo materiales de tamaños submicrónicos y en mayores tiempos de molienda, nanométricos.[13]

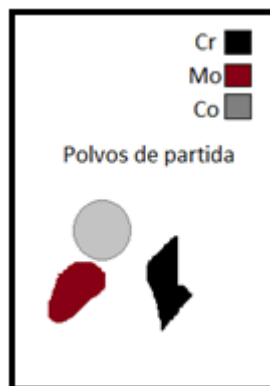


Fig.2.6. Esquema de la morfología inicial de los polvos Co, Cr y Mo.

- **Segunda etapa.** Periodo de predominio de soldadura.

Durante este periodo, hay un incremento sustancial en la cantidad relativa de la fracción de partículas gruesas, mientras que la cantidad de partículas finas permanece igual. Las fracciones de partículas gruesas exhiben un compuesto de estructura multicapa con láminas paralelas a la longitud axial. Las partículas finas permanecen elementales, pero son ahora principalmente hojuelas es decir una vez que las partículas reciben la energía generada por el movimiento y el impacto entre ellas mismas y los medios moledores se deforman alargándose y aplastándose quedando en forma de hojuela. (Fig. 2.7) Estas partículas finas de polvo son probablemente fracturas de las orillas de las partículas gruesas compuestas que no son soldadas en frío para formar otra lámina. La dureza de las partículas muestra un incremento sustancial por encima de los polvos iniciadores puesto que casi todo el material ha sido deformado severamente.[12]



Fig.2.7. Deformación de las partículas a causa del impacto.

- **Tercera etapa.** Periodo de formación de partículas equiaxiales.

Una disminución notable en forma de hojuelas largas es observada con una tendencia hacia la formación de más partículas equiaxiales. Probablemente este es el resultado de un decremento significativo en la ductilidad de las partículas de polvo compuestas. En cambio, en la estructura de las partículas de polvo fino, no obstante, es mucho más notable. Esto es marcado por la desaparición virtual de los fragmentos de polvos elementales y la aparición de partículas compuestas consistiendo de láminas paralelas de una estructura similar a la de los polvos gruesos, Comienza el proceso de fractura y soldadura en donde las partículas se unen y separan a fin de encontrar un equilibrio en donde quede totalmente homogéneo en una sola partícula (Fig. 2.8). Esas particularidades de polvo son originadas a partir de la fractura de partículas con similar estructura dentro de la fracción de partículas gruesas. Al mismo tiempo, las partículas pequeñas elementales son principalmente capturadas por la soldadura de otras partículas.[13]





Fig.2.8. Comienza el proceso de fractura y soldadura de las partículas.

- **Cuarta etapa.** Inicio de la orientación aleatoria de la soldadura.

Dentro de este periodo de tiempo, el espaciamiento laminar decrece y las láminas llegan a ser enroscadas o jaspeadas en lugar de ser lineales. Hay una tendencia similar hacia el enroscamiento de las láminas en la fracción de polvos finos. La apariencia de la estructura del enroscamiento es debida a la soldadura junto de las partículas de polvo equiaxiales sin ninguna preferencia a la orientación con los cuales ellos se sueldan (Fig. 2.9). Durante esta etapa de procesamiento, hay un incremento continuo en la dureza de la partícula y concurrente decremento en la ductilidad, esto conduce a incrementar la tendencia a la fractura de la partícula.[13]

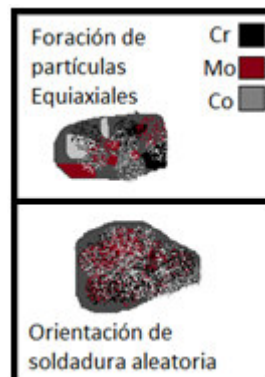


Fig.2.9. Unión y formación de las partículas sin una forma definida.

- **Quinta etapa.** Etapa final del procesamiento.

La etapa final del procesamiento es caracterizada por la creciente homogeneidad microestructural interna y refinamiento de todas las fracciones de tamaños de las partículas a tal grado que ya no pueden seguir alargándose ópticamente (Fig. 2.10). Hay un equilibrio razonable entre las frecuencias de fracturas de la partícula y la soldadura, así el promedio del tamaño de las partículas no varía mucho durante esta etapa, ni la distribución en el tamaño de partícula. Sin embargo, la microestructura interna de las partículas de polvo se hace cada vez más fina. La dureza del polvo libre tiene una proximidad a la saturación.[13]

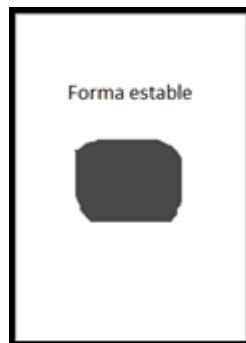


Fig.2.10. Formación de una partícula homogénea.

### *2.5 Mecanismos de la aleación.*

En este caso se produce un proceso rápido de dispersión y posterior difusión donde las partículas frágiles van fracturándose y van introduciéndose dentro del material dúctil. La difusión se ve favorecida por el calentamiento inherente a la técnica. Al final, la homogenización del producto puede ser parcial o total, dependiendo de la dispersión y en su caso, de la solubilidad del elemento frágil en la matriz del elemento dúctil. La aleación mecánica se considera un buen método para introducir partículas de refuerzo en una matriz, y permite asegurar una distribución homogénea de las partículas en el material consolidado, además de incrementar su resistencia mecánica y su dureza.[14]

En las etapas iniciales de molienda, las partículas del metal dúctil se aplanan por acción de la colisión entre bolas, mientras que las partículas frágiles se fragmentan. Estos fragmentos de partículas frágiles tienden a quedar atrapados entre las láminas formadas por la deformación de las partículas dúctiles. Al aumentar el tiempo de molienda, los fragmentos de las partículas frágiles quedan uniformemente distribuidos entre las láminas de material dúctil. [14]

En estas aleaciones se dan ciertas características generales como la formación de intermetálicos, se puede definir un intermetálico como una parte de las aleaciones que consiste en uno o más metales y son fases o compuestos con relaciones atómicas enteras y bien definidas con un intervalo muy limitado de composiciones posibles. Poseen una estructura cristalográfica con orden de largo alcance que en algunos compuestos puede mantenerse hasta la temperatura de fusión y entre otros puede desordenarse a una temperatura característica más baja. Esta estructura ordenada hace que los coeficientes de auto difusión sean menores que en una aleación desordenada, proporcionando una mayor estabilidad estructural a altas temperaturas y buena resistencia a la fluencia. Combinan, además propiedades como baja densidad, elevada resistencia mecánica a altas temperaturas y buena resistencia a la oxidación. Los principales inconvenientes son la escasa ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente.[14]

Las propiedades mecánicas se explican por estructuras de super dislocaciones complejas que impiden el deslizamiento mediante diferentes procesos. En unos casos se forman configuraciones de núcleos de dislocaciones extendidas que producen elevadas fuerzas de fricción. También las dislocaciones se disocian produciendo configuraciones de dislocaciones inmóviles o deslizamiento plano, lo que en definitiva provoca aumentos del límite elástico, de la velocidad de endurecimiento y de la fragilidad. Otra causa de la escasa ductilidad de poli cristales de estos materiales es la debilidad de las fronteras de grano. Estos intermetálicos son estudiados en diferentes campos para la industria

del transporte, ya sea en el ámbito de la automoción o aeronáutico, gracias sobre todo a sus buenas características mecánicas a un bajo coste.[14]

La aleación Co-Cr-Mo es del tipo de aleaciones que posee una alta resistencia a la corrosión y al desgaste, así como buena resistencia mecánica incluso a temperatura elevada. Es debido a estas propiedades, son ampliamente utilizados en industrias para aplicaciones de alta temperatura y desgaste.

En la actualidad, la principal aplicación de las aleaciones de CoCrMo es para implantes quirúrgicos, como reemplazos de cadera y rodilla, recuperación ósea e implantes dentales debido a su buena biocompatibilidad. Además de las aleaciones basadas en Co, a menudo se agrega Cr en los llamados carburos cementados de metal duro como fase aglutinante. El Cr por otro lado, juega un papel no solo para mejorar la resistencia a la corrosión de esta fase aglutinante, sino que también inhibe el crecimiento de grano de los carburos, que tiene una fuerte relación con la dureza de los materiales. Se cree que la adición de Mo mejora las propiedades mecánicas de la fase aglutinante debido a su tamaño atómico relativamente mayor.[14]

## *2.6 Parámetros de la molienda mecánica.*

La ciencia e ingeniería de los materiales ha evolucionado de manera considerable en las últimas décadas. Esto se debe a que las aplicaciones ingenieriles cada día requieren de materiales con mejor desempeño bajo condiciones adversas. Es decir, es necesario cumplir con exigencias cada vez más rigurosas, como elevada rigidez, alta resistencia mecánica, baja densidad, resistencia a la corrosión y a la fatiga, etc. [15]

De esta manera, se hace imprescindible buscar la sinergia entre nuevos procesos productivos, las propiedades de los materiales y las aplicaciones específicas. Es así como surgen procesos innovadores como la tecnología de polvos sinterizados, la aleación mecánica, la molienda de alta energía, entre otros [16]. El objetivo o en estos casos es obtener nuevos materiales con propiedades mejoradas de manera significativa.

La aleación mecánica es un método relativamente sencillo cuando se aborda la síntesis de polvos metálicos finos. Este método resulta atractivo ya que puede realizarse con diferentes métodos de molienda de alta energía [16]. En este trabajo, para la obtención de compuestos aleados mecánicamente, se emplea a la atricción como método de molienda, ya que permite obtener partículas finas y compuestos aleados mecánicamente empleando una menor cantidad de recursos energéticos [17,18].

La aleación mecánica por atricción se fundamenta en mezclar polvos metálicos finos, en las proporciones requeridas para cada componente, dentro de un molino. Conjuntamente, se aplican elementos moledores, siendo los más comunes los de forma esférica (bolas de molienda). El molino de atricción cuenta con un eje agitador, en este caso de brazos, para así producir los efectos de impacto y corte sobre las partículas metálicas. Es así como dichas partículas están sometidas a un proceso constante de fractura, aglomeración y mezclado [19]. Por esto, además de producirse una reacción en estado sólido también disminuye considerablemente el tamaño de partícula obteniéndose con facilidad materiales de tamaños submicrónicos, y en mayores tiempos de molienda, nanométricos.

## *2.7 Contaminación de la aleación en estado sólido.*

El medio de molienda, incluyendo bolas y contenedor, puede intercambiar una cantidad substancial de Fe a los polvos molidos. Se sabe que los aceros inoxidable, como medio, causan una contaminación mayor de hierro que las bolas de acero de alta dureza. Sin embargo, se puede evitar la contaminación con un medio de molienda hecho del mismo material. La contaminación con un medio hecho del mismo material. La contaminación también depende del tipo de máquinas de molienda y velocidad de molienda.[20]

La atmósfera de molienda también es una causa potencial de contaminación durante la aleación mecánica. La contaminación por oxígeno es la más grave para metales reactivos tales como el Al. Para evitar esto, los gases inertes, principalmente argón, helio y nitrógeno son utilizados ampliamente como atmosferas de molienda. Usar el vacío es otra alternativa.[20]

### Capítulo 3. Metodología experimental

La obtención de la aleación CoCrMo se realizó empleando un molino de alta energía el cual pertenece al departamento de ingeniería en minas, metalurgia y geología de la Universidad de Guanajuato. Es un molino de alta energía Spex, modelo 8000 D con capacidad para 2 recipientes de carga. En cada recipiente se colocó una mezcla de polvos iniciales (Co, Cr y Mo) con una relación en peso bola - polvo de 6:1, la cual permite monitorear correctamente la aleación debido a los tiempos de molienda extensos. Los porcentajes utilizados de cada componente de la aleación son 64% Co, 29% Cr y 6% Mo.

Antes de comenzar la elaboración de la aleación lo primero que se realizó fue la limpieza de los medios de trabajo, principalmente de los recipientes y los medios molidores (bolas de acero) de los cuales se disponía, para esto se limpió cuidadosamente manualmente y se introdujo alúmina dentro de los recipientes junto con las bolas de acero (Fig.3.1), los cuales se colocaron en el molino durante tres ciclos de 5 minutos cada uno.



Fig.3.1. Limpieza del recipiente o vial de trabajo.

Posterior a la limpieza, se generó intencionalmente una capa del sistema CoCrMo en las paredes de los recipientes, así como de los medios de molienda con el objetivo de no contaminar la muestra con el material del vial. La cantidad de polvo utilizada para la contaminación fue en base al porcentaje estandarizado

requerido para trabajar el cual fue 65% Co, 29%Cr y 6% Mo. La cantidad se determinó en base a la relación peso bola la cual fue de 6 a 1 (el recipiente constaba de 6 bolas de acero con un peso de 7.9691 gr). Por lo que, el total en gramos de Co fue de 5.178 g, la de Cr fue de 2.311g y finalmente la adición de Mo de 0.478 g que se introducirían para el acondicionamiento de los recipientes y las bolas.

El proceso de recubrimiento se realizó por 20 horas de forma intermitente, cada 100 minutos el molino requiere de enfriamiento por 30 minutos. La Fig. 3.2 muestra el interior del vial, así como las bolas de molienda previas (Fig. 3.2 a) y después del proceso de contaminación o recubrimiento. (Fig. 3.2 b).

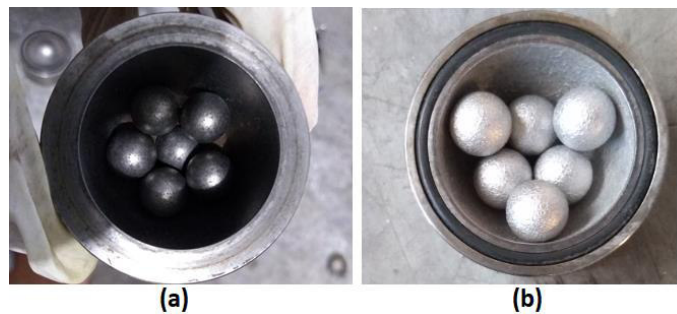


Fig. 3.2. Acondicionamiento del medio de molienda (a) sin contaminación, (b) contaminado con los polvos.

Después de llevar a cabo estos procesos (finalización de la limpieza y el acondicionamiento) se dio inicio al proceso de aleado mecánico el cual dará pauta a la formación de la aleación Co-Cr-Mo que será analizada mediante las técnicas de caracterización descritas más adelante. Como se mencionó previamente, el molino utilizado es un SPEX 8000 D (Fig. 3.3) muy eficiente para la obtención de muestras de 10 gramos. Este modelo es capaz de generar una agitación aproximada de 1080 ciclos por minuto lo cual nos permitirá llevar a cabo la aleación en relativamente corto tiempo y además tiene la ventaja de doble producción de material.





Fig.3.3. Molino Spex 8000 D.

La mezcla de polvos de los distintos metales fue realizada en viales convencionales de acero D2 con bola de  $\frac{1}{2}$  pulgada de acero AISI 1080. El ambiente que se utilizó fue de Nitrógeno gas para crear una atmósfera protectora que previniera la oxidación de los polvos. Cabe mencionar que tanto los viales como a las bolas se le realizó el procedimiento de limpieza y recubrimiento de los polvos como se describió anteriormente. La molienda se realizó a distintos tiempos de procesamiento, es decir, **5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20 y 22.5 horas** con la finalidad de conocer la evolución estructural y morfológica de los polvos, desde su mezcla hasta la formación de la aleación.

### 3.1 Diagrama de Interacción del proceso de fabricación

El diagrama de flujo utilizado para el procesamiento de la aleación se presenta en la Fig. 3.4.

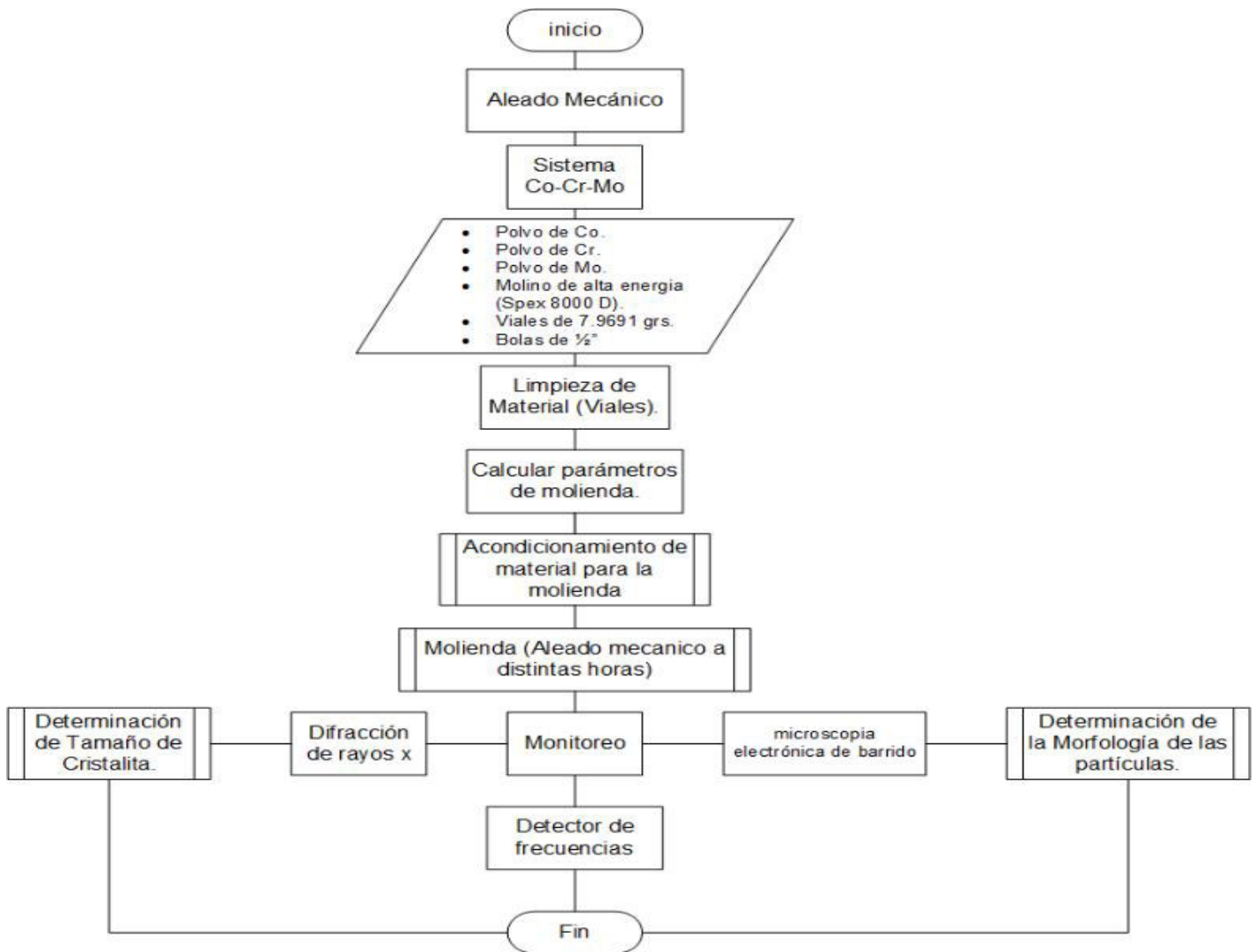


Fig. 3.4. Procedimiento realizado para fabricar la aleación Co-29Cr-6Mo (% en peso) por molienda mecánica de alta energía.

### 3.2 Estequiometría de los polvos metálicos (Co, Cr, y Mo)

El objetivo del proyecto es llegar a procesar el polvo metálico de 65Co-29Cr-6Mo (porcentaje en peso) para conseguir una aleación. Para obtener el polvo de la aleación Co-Cr-Mo se utilizó una relación de bola: polvo de 6:1 dando un peso total de polvo de la mezcla de 7.9691 g, correspondiente a 5.1607 g de Co, 2.3119 g de Cr y 0.4885 g de Mo tal y como se efectuó en el proceso de recubrimiento. Las moliendas se efectuaron a los tiempos descritos anteriormente, estos fueron establecidos para conocer la evolución morfológica de los polvos desde su mezcla hasta la formación de la aleación (de 5 a 22.5 h con intervalos de 2.5 h). La molienda final se llevó a cabo durante 100 minutos ininterrumpidos con descansos de 30 minutos para evitar un sobrecalentamiento del equipo ya que, dependiendo del tiempo total de molienda, ha tenido que funcionar durante varias horas seguidas. La Fig. 3.5 se muestran los parámetros más importantes tomados en cuenta para la molienda.

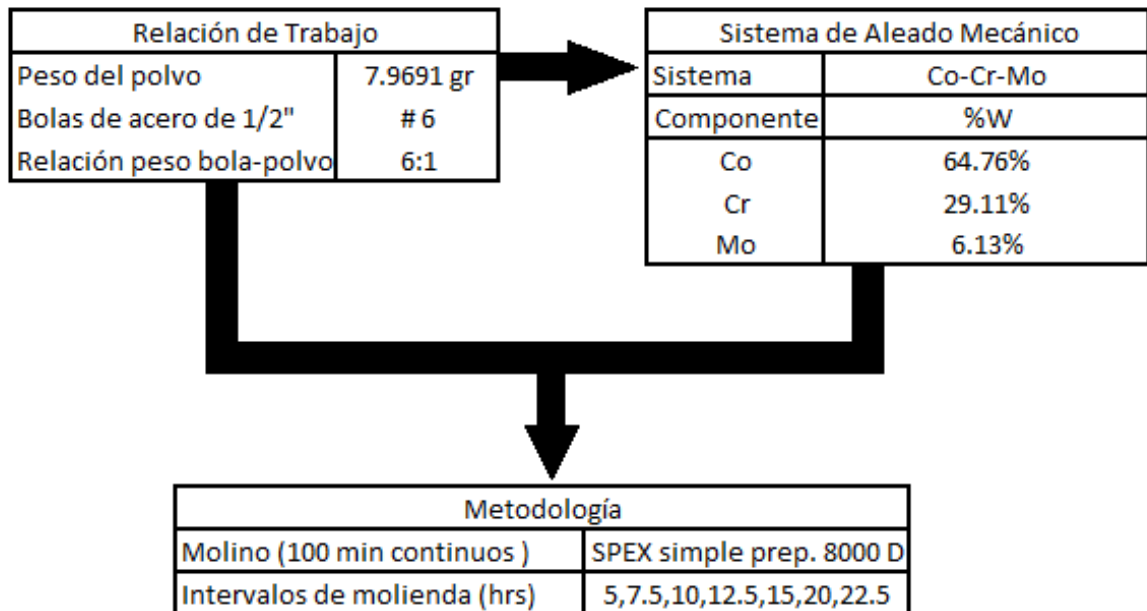


Fig.3.5. Parámetros utilizados para el balance de polvos que ingresarían al recipiente.

### 3.3 Características del Spex 8000 D

El molino Spex modelo 8000 D es un molino vibratorio utilizado para el desarrollo de la aleación, éste opera mediante la agitación de pequeños contenedores a alta frecuencia en ciclos complejos que involucran movimientos en tres dimensiones. Este tipo de molinos es muy alta energía comparado con los molinos atricionadores, fue desarrollado originalmente para pulverizar muestras espectrográficas. El contenedor tiene una capacidad superior a  $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  haciéndolo ideal para propósitos de investigación, puesto que se producen pequeñas cantidades de polvos (alrededor de 10 g) en tiempos relativamente cortos. El molino utilizado en el presente trabajo es un equipo de doble estación de trabajo, la Fig. 3.6 muestra las estaciones.

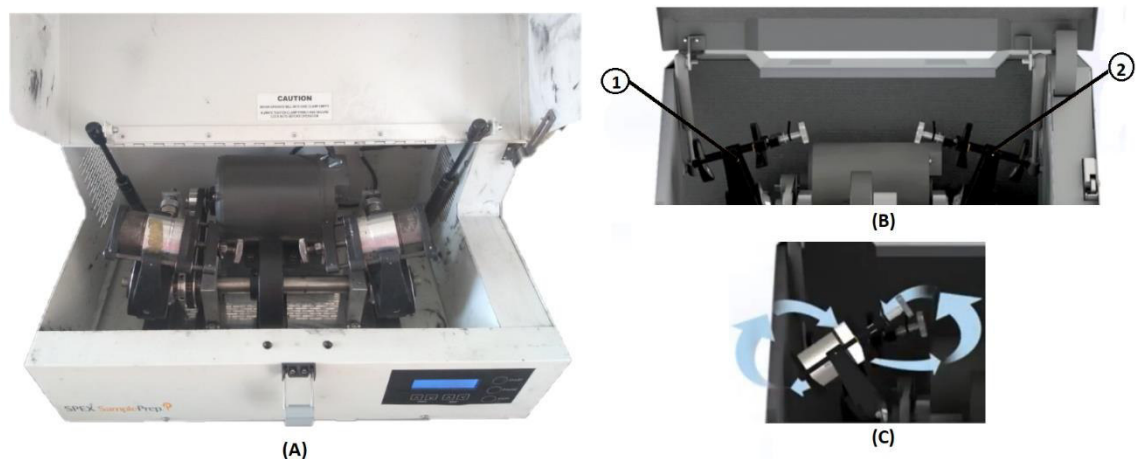


Fig.3.6. (A) Interior del molino vibratorio Spex 8000D Mixer Miller, (B) Soporte para sujeción de dos recipientes (1, 2) y (C) Movimiento de agitación de los recipientes.

#### 3.3.1 Medios de molienda

Los recipientes utilizados para la molienda están fabricados en acero D2 endurecido, se utilizaron 6 bolas de  $\frac{1}{2}$ " de acero AISI 1080, el volumen aproximado es de  $54 \text{ m}^3$ . Este tipo de recipientes tienen diferentes características que permitirán llevar a cabo la molienda del sistema CoCrMo. Dichas características

consisten en excelente ductilidad, conformabilidad, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Podemos observar su apariencia en la Fig. 3.7.



Fig.3.7. Vial o recipiente utilizado para cargar la materia prima y llevar acabo la aleación.

Por otro lado, como ya se ha mencionado cada recipiente cuenta en su interior con 6 bolas de acero (Fig. 3.8). El número de bolas se determinó en función del volumen del recipiente y de acuerdo con la masa del polvo utilizada.



Fig.3.8. Bolas de acero AISI 1080 endurecidas.

### *3.4 Cribado y separación de partículas*

En cuanto al tamaño de las partículas se ha creído conveniente tamizar el polvo para obtener un tamaño de partícula relativamente más uniforme eliminando las partículas de polvo de gran tamaño y así facilitar su posterior caracterización. Los polvos molidos a distintos tiempos de procesamiento se tamizaron manualmente con la malla #140 la cual tiene una abertura de 105  $\mu\text{m}$  (Fig.3.9).



Fig. 3.9. Proceso de tamizado de partículas con la malla #140.

Al tamizar los polvos, se ha obtenido suficiente material para realizar las pruebas de caracterización programadas y se almacenaron en probetas etiquetadas con las horas de molienda que se sometieron los polvos (Fig 3.10).

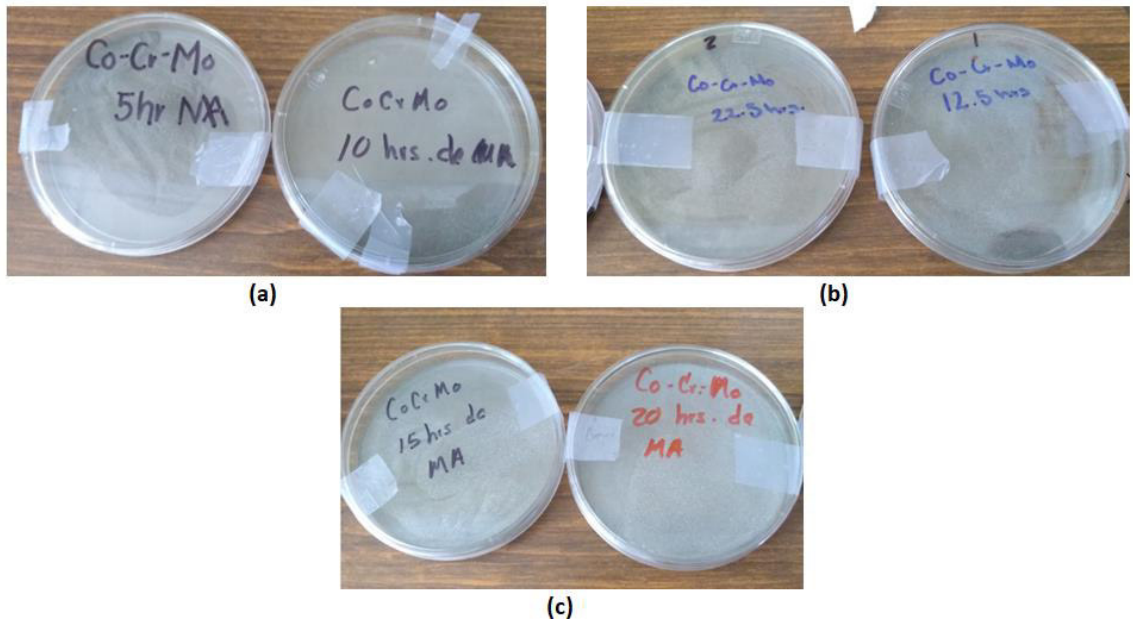


Fig. 3.10. Muestras tamizadas del sistema CoCrMo.

### 3.5 Técnicas de caracterización

En la caracterización de polvos se han utilizado diferentes técnicas y aparatos que nos generaran información sobre características que se han considerado aplicables o de interés, dejando fuera del alcance del proyecto las características que no aportan datos relevantes. En la Fig. 3.11 y en la Tabla 3.1 se pueden observar los equipos de caracterización y condiciones de medida, difracción de rayos X y el microscopio electrónico de barrido (Fig. 3.11a y b, respectivamente) utilizados en el presente trabajo.

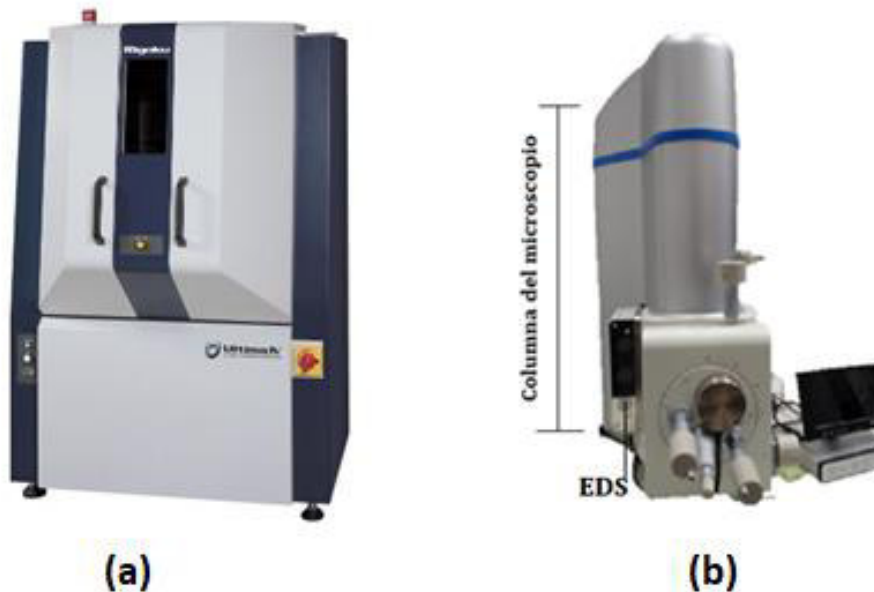


Fig. 3.11. Equipos de Caracterización utilizadas (a) DRX, (b) MEB.

Tabla 3.1. Equipos y condiciones utilizadas en la caracterización en el presente trabajo.

Equipo	Modelo	Condiciones
DRX	Difractómetro Advanced Bruker	30-100 en $2\theta$ con un paso de $0.02^\circ$
MEB	JEOL - JSM -5800 LV	20 kV 100, 1000 y 2500X

### 3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética invisible para el ojo humano (longitud de  $10^{-10}$  nm) es decir una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes (perturbación o fluctuación) que se propagan en el espacio transportando energía de un lugar a otro a grandes velocidades sin necesidad de un medio pudiéndose propagar en el vacío.[21]

Cuando tenemos una estructura en un material es importante saber qué tipo de estructura cristalina sigue y las distancias interatómicas que presenta para ello hacemos uso de técnicas experimentales, como lo es la difracción de rayos X esta es una técnica indirecta ya que no medimos directamente las distancias interplanares si no que hacemos uso de un área física para obtenerlas esto se explica a partir de la siguiente serie de pasos que se muestran a continuación [21]:

1. Difracción
2. Ley de Bragg
3. Difracción de rayos X como técnica experimental
4. Reglas de determinación de estructuras cristalinas

Difracción: La estructura cristalina de un material puede analizarse utilizando la difracción de rayos X (DRX) o difracción de electrones. Max von Laue (1879-1960) recibió el Premio Nobel en 1914 por su descubrimiento relacionado con la difracción de rayos X por medio de un cristal. William Henry Bragg (1862-1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890-1971) recibieron el Premio Nobel en 1915 por sus contribuciones a la DRX [18]. La difracción es un fenómeno natural que ocurre cuando una onda en este caso electromagnética incide sobre un obstáculo que está separado a una distancia del mismo orden de magnitud que la longitud de onda del haz incidente. Cuando un haz de rayos X que tiene una sola longitud de onda en el mismo orden de magnitud que el espaciado atómico en el material incide sobre ese material, los rayos X se dispersan en todas las



direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada de los otros átomos. Sin embargo, los rayos X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos a ángulos específicos son reforzados en vez de cancelados. A este fenómeno se le llama difracción. Los rayos X son difractados o el haz es reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg [21]:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d(hkl)$ , es el espaciado interplanar entre los planos que ocasionan el reforzamiento constructivo del haz. El espaciado interplanar es la distancia entre dos planos paralelos adyacentes de átomos con los mismos índices de Miller. El espaciado interplanar en material cúbico está dado por la ecuación general:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Cuando se preparan materiales en la forma de un polvo fino, siempre hay por lo menos unas cuantas partículas de polvo (cristales o agregados de cristales) cuyos planos (hkl) están orientados al ángulo apropiado  $\theta$  para cumplir la ley de Bragg. Por tanto, se produce un haz difractado, que forma un ángulo de  $2\theta$  con el haz incidente (Fig.3.12). En un difractómetro, un detector de rayos X en movimiento registra los ángulos  $2\theta$  a los cuales se difracta el haz, dando un patrón de difracción característico. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciados interplanares y, con el tiempo, la identidad de los planos que ocasionan la difracción. En un instrumento DRX, los rayos X se producen bombardeando un blanco metálico con un haz de electrones de energía alta. Por lo general, los rayos X emitidos por el cobre tienen una longitud de onda  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$  (línea  $K\alpha_1$ ) por lo que son los utilizados.[21]

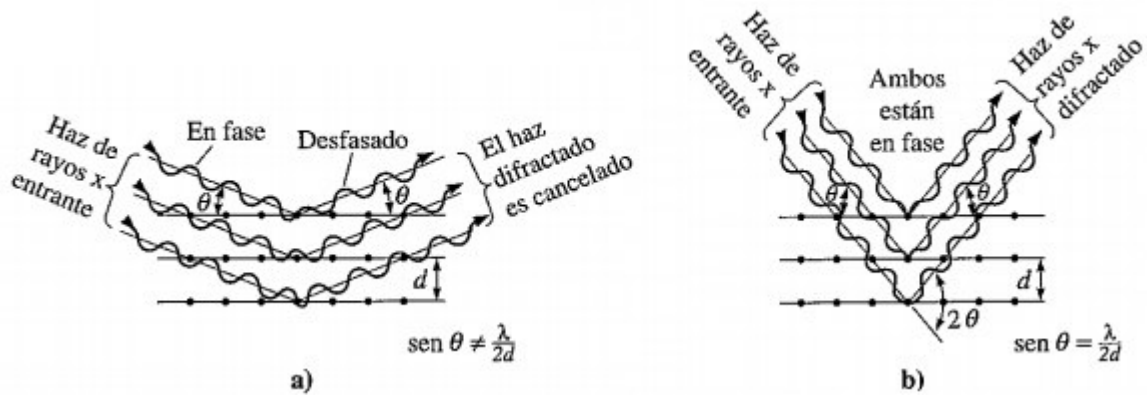


Fig.3.12. Interacciones de haz de rayos X con la muestra. a) destructiva, y b) constructiva.

En el método de Laue, el cual fue el primer método de difracción utilizado, el espécimen está en la forma de un mono cristal. Se utiliza un haz de “radiación blanca” que consiste en rayos X de distintas longitudes de onda. Cada haz difractado tiene una longitud de onda diferente. En el método de transmisión de Laue, la película fotográfica se coloca detrás del cristal [22]. En este método, los haces que se difractan de vuelta se registran en una película localizada entre la fuente y la muestra. A partir de los patrones de difracción registrados, pueden determinarse las orientaciones y la calidad del cristal sencillo. También es posible determinar la estructura cristalina utilizando un cristal rotatorio y una fuente de rayos X de longitud de onda fija.[22]

Por lo regular, el análisis de DRX puede conducirse con relativa rapidez (30 minutos a 1 hora por muestra), sobre muestras voluminosas o en polvo sin preparar la muestra de manera extensiva. Esta técnica también puede utilizarse para determinar si el material consiste en muchos granos orientados en una dirección cristalográfica particular (textura) en materia les voluminosos y películas delgadas. Por lo general, un técnico bien entrenado puede conducir el análisis al igual que interpretar la información de la difracción del polvo con bastante facilidad. Como resultado. La DRX se utiliza en varias industrias como una herramienta para propósitos del control de la calidad del producto. El análisis de mono cristales y materiales que contienen varias fases puede ser más complicado y requerir más

tiempo Para identificar la estructura cristalina de un material cúbico, se observa el patrón de las líneas de difracción, por lo regular creando una tabla de los valores de  $\text{sen}2\theta$ . Al combinar la ecuación de Scherer con la ecuación para el espaciado interplanar, se encuentra que el método de Laue se describe por la ecuación:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

En los metales cúbicos sencillos se difractarán todos los planos posibles, lo que da un patrón  $h^2 + k^2 + l^2$  de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, etc. En los metales cúbicos centrados en el cuerpo, la difracción sólo se lleva a cabo a partir de los planos que tienen una suma  $h^2 + k^2 + l^2$  de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, etc. Para los metales cúbicos centrados en la cara, ocurre la interferencia más destructiva y se difractarán los planos que tienen sumas  $h^2 + k^2 + l^2$  de 3, 4, 8, 11, 12, 16. Al calcular los valores de  $\text{sen}2\theta$  y después encontrar el patrón apropiado, se puede determinar la estructura cristalina para los metales que tienen una de estas estructuras sencillas [23]. En la figura 3.13 se observa cómo es que se muestran los picos generados por la difracción producida en el material.

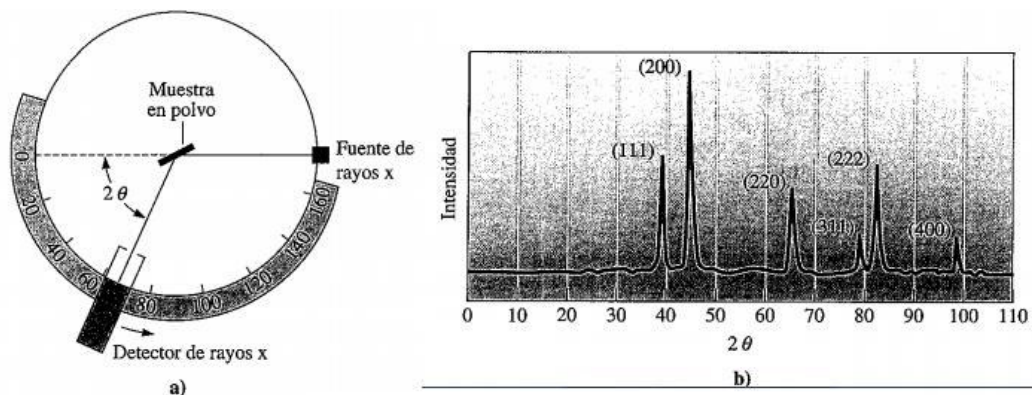


Fig.3.13. a) Diagrama de un difractómetro, que presenta la muestra en polvo y los haces incidentes difractados. b) Patrón de difracción obtenido de una muestra de polvo.

### 3.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina pulverización catódica.[24]

En un microscopio electrónico de barrido la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza ampliificada en la imagen final. A medida que el haz explora la muestra de esta manera la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante, la Figura 3.14 muestra el interior simplificado en cuanto a su uso del microscopio electrónico de barrido [24].

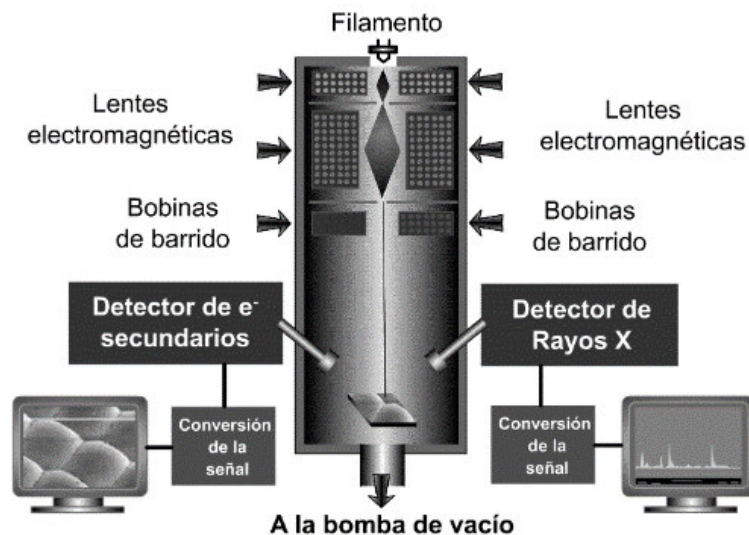


Fig.3.14. Procedimiento de escaneo de la muestra por el metodo (SEM).

### 3.5.3 Corrientes inducidas.

Las muestras de polvo del sistema CoCrMo procesadas a diferentes tiempos de molienda fueron caracterizadas mediante la técnica basada en corrientes inducidas (corrientes parásitas o de Foucault, también conocidas como corrientes de Eddy) que monitorea un cambio de frecuencia en la bobina inductora debido a la interacción con la muestra metálica (comportamiento magnético).[25]

Cuando un conductor metálico es atravesado por un flujo magnético variable, se inducen en su interior corrientes que se denominan corrientes parásitas. Por lo tanto, las corrientes inducidas generan un campo magnético variable en los conductores metálicos cuando varía el flujo magnético que los atraviesa [25]. La figura 3.15 muestra el principio de inducción de corrientes parásitas en un material metálico.

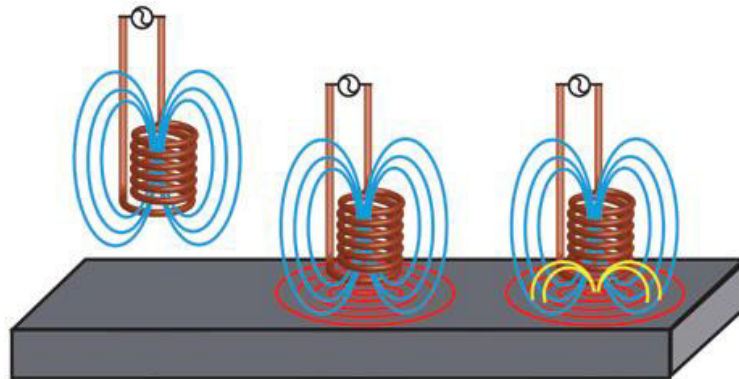


Fig. 3.15. Principio de corrientes parásitas. a) La corriente alterna fluye por la bobina generando un campo magnético, b) Cuando se acerca la bobina a un material conductor de corriente eléctrica, se inducen corrientes en el material (color rojo), y c) Si un defecto en el material conductor perturba la circulación de la corriente, produce un cambio en la frecuencia de la bobina (amarillo).

El dispositivo encargado de monitorear la evolución estructural del sistema CoCrMo tiene la capacidad de monitorear aleaciones producidas por pulvimetalurgia o metalurgia de polvos. Los cambios de frecuencia son graficados en función del tiempo de molienda mecánica para cada muestra analizada. El peso de cada muestra fue de 2 gramos, el tamaño de partícula fue menor a 105 micrómetros.

## Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

### 4.1 Morfología de polvos mediante MEB.

Como se detalló en el capítulo 3, la morfología de las partículas de polvo del sistema CoCrMo se analizó por microscopía electrónica de barrido (MEB), no obstante, los polvos iniciales también se analizaron por medio de esta técnica. En la Fig. 4.1 puede observarse la forma y tamaño de los polvos iniciales.

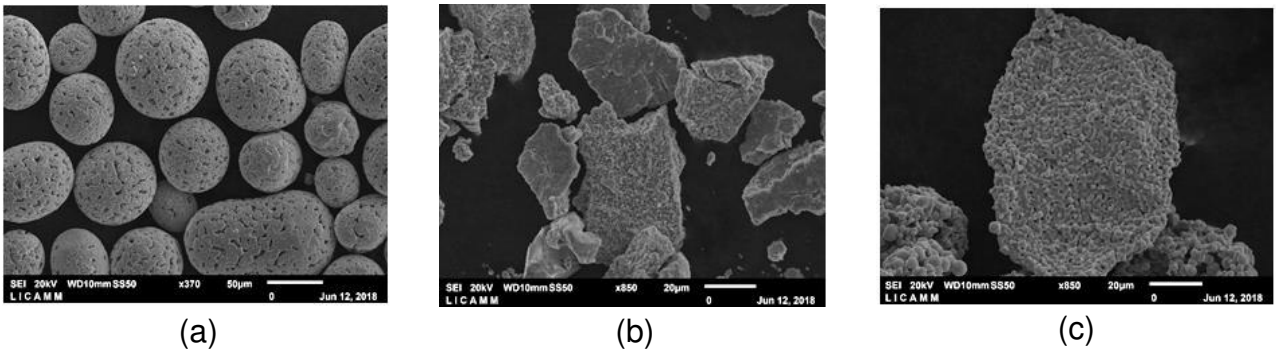
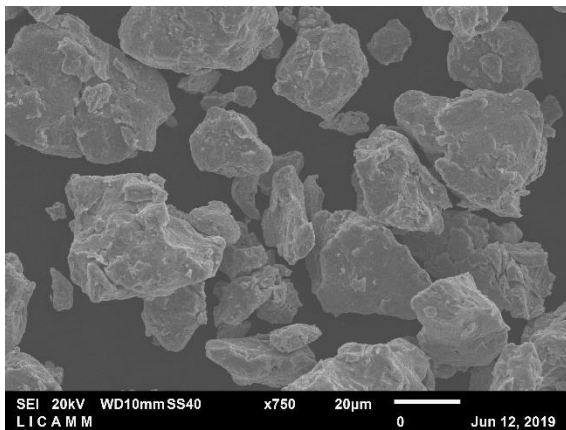


Fig. 4.1. Morfología de los polvos utilizados como materia prima, (a) Co, (b) Cr y (c) Mo.

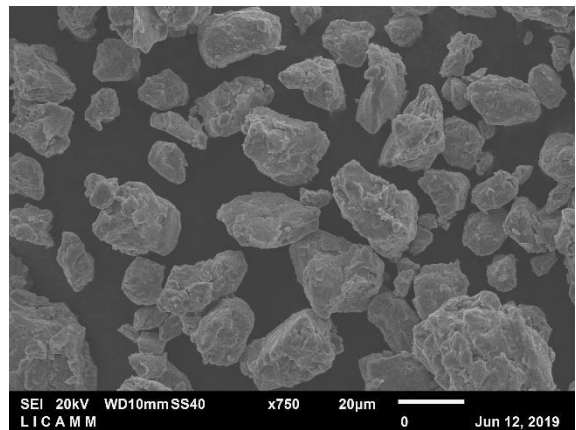
Como se observa en la Fig. 4.1a, las partículas de polvo de cobalto tienen una forma principalmente esférica y en algunos casos ovalada. Además, se puede ver como el tamaño de partícula inicial supera las 50 μm. Por otra parte, las partículas de cromo presentan una morfología irregular con bordes angulares y en algunos casos formas laminares (Fig. 4.1b) siendo las menos homogéneas en comparación con el Co y Mo. Finalmente, las partículas de molibdeno muestran una morfología aplanada con bordes redondeados (Fig. 4.1c).

#### 4.1.1 Evolución morfológica de las partículas de polvo

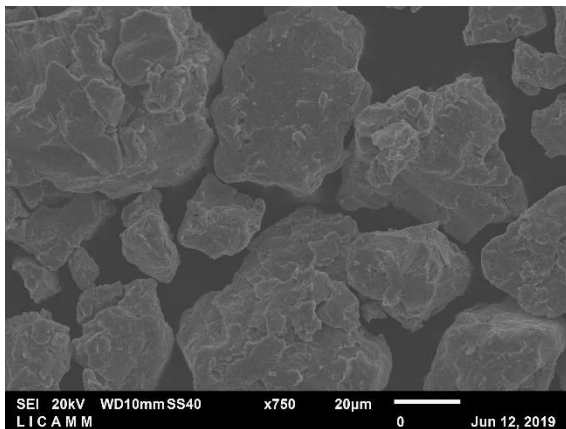
Los cambios morfológicos de las partículas del sistema CoCrMo a diferentes tiempos de molienda se muestra en la Fig. 4.2. A tiempos menores de molienda, 5 y 7.5 h, las partículas presentan una morfología heterogénea, observándose partículas redondeadas (equiaxiales) y en menor cantidad partículas aplanadas (Fig. 4.2 a-b). Cabe mencionar que no se observaron partículas características de Co, Cr y Mo a ningún tiempo de procesamiento. Para las partículas a 10 y 12.5 horas, se observa una mayor cantidad de partículas aplanadas (hojuelas). A 15 y 20 horas las partículas son más equiaxiales, lo cual se atribuye a la etapa de equilibrio entre la soldadura y fractura que se presenta en el aleado mecánico.



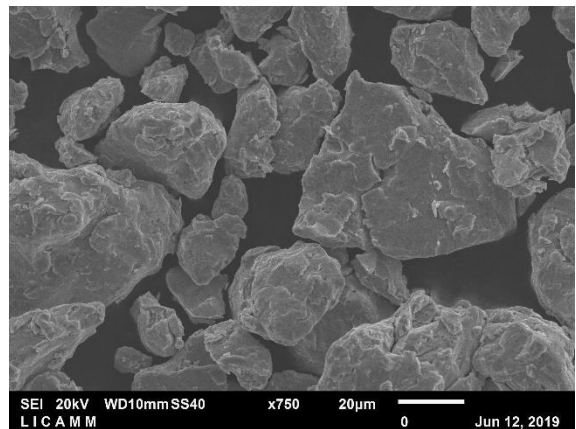
(a)



(b)



(c)



(d)

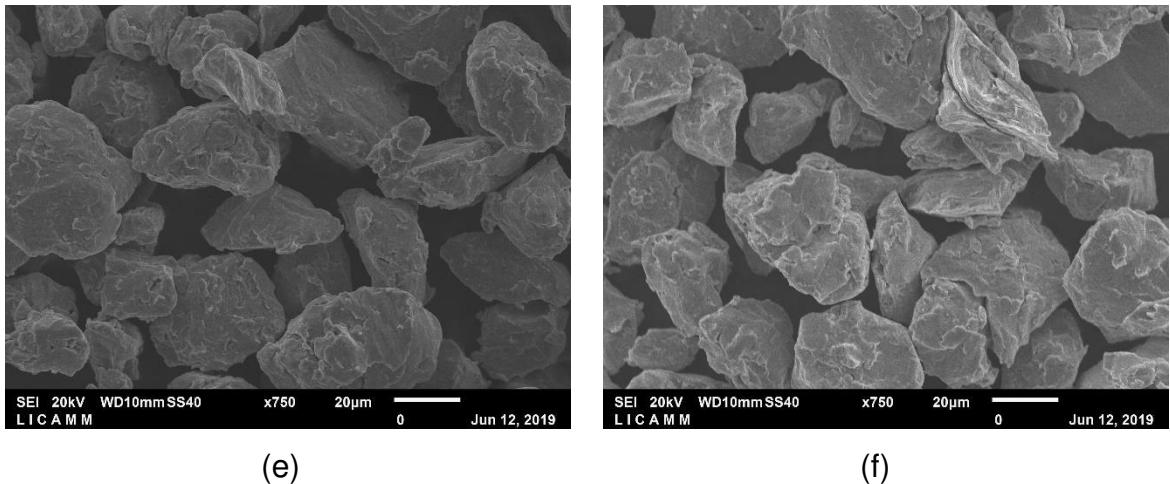


Fig. 4.2. Morfología de las partículas de polvo en función del tiempo de molienda (a) 5, (b), 7.5, (c) 10, (d) 12.5, (e) 15 y (f) 20 h.

#### 4.2 Análisis de composición química

Los resultados de espectrometría de energía dispersiva de rayos X a 5, 12.5 y 22.5 h se presentan en la Tabla 4.1. Los resultados indican que independientemente del tiempo de procesamiento, el porcentaje del Co y Cr no experimenta una variación significativa, sin embargo, se detecta una disminución en el porcentaje de Mo respecto a su porcentaje inicial (~ 6 % en peso). Es importante mencionar que no se encontró un porcentaje significativo de Fe proveniente del medio de molienda por lo que puede mencionarse que la contaminación fue mínima.

Tabla 4.1. Porcentaje en peso de los elementos químicos del sistema CoCrMo.

Tiempo de molienda (h)	Co (%)	Cr (%)	Mo (%)	Fe (%)
5.0	65.0	30.9	3.8	0.3
12.5	65.0	30.8	4.2	0.0
22.5	65.4	31.1	3.5	0.0



La Fig. 4.3 es una representación general de los espectros obtenidos de composición química de las partículas de polvo sujetas a molienda de alta energía en donde pueden observarse principalmente los picos correspondientes al Co, Cr Mo.

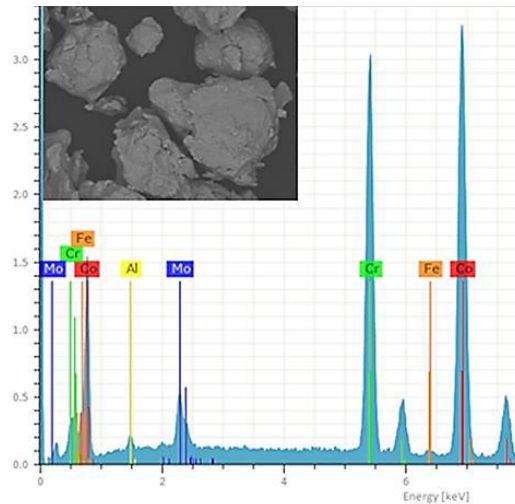
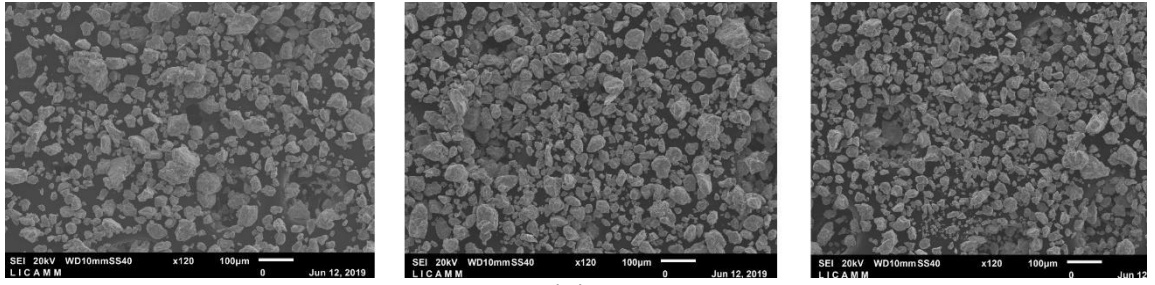


Fig.4.3. Composición química de los polvos con 5 horas de molienda.

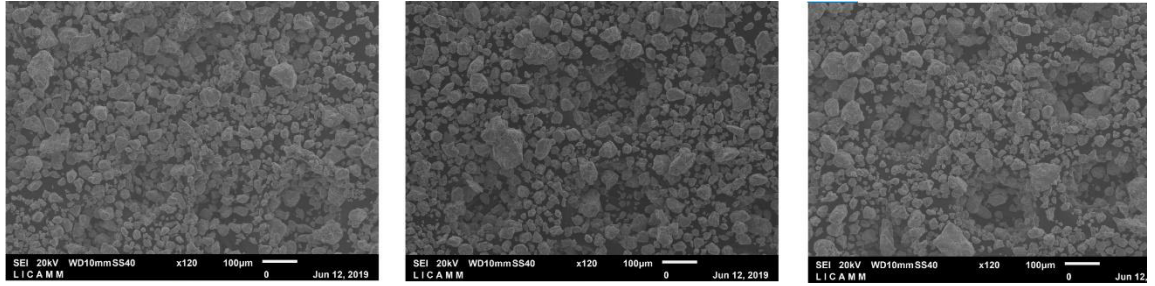
#### 4.3 Distribución de tamaño de partícula

Para complementar el análisis microestructural, se midió la distribución de tamaño de partícula en función del tiempo de molienda. Como se detalló en el capítulo anterior, la evaluación se realizó mediante análisis de imágenes con el software Image J el cual permite mediciones directas en dos dimensiones de las partículas y una determinación indirecta de su geometría en tres dimensiones.

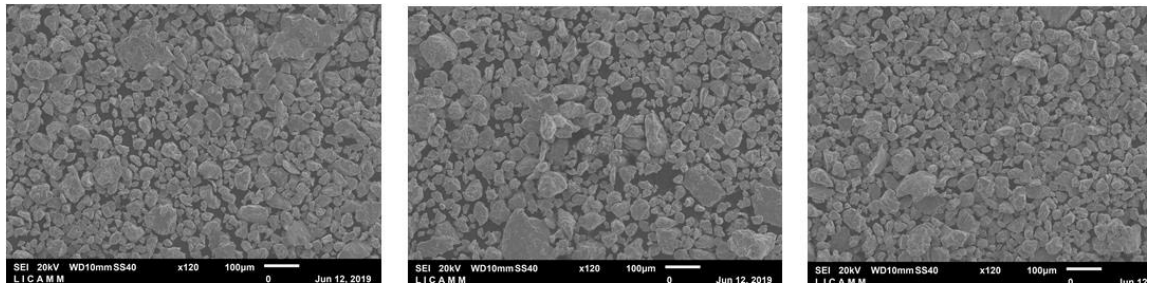
El software ImageJ es un programa de procesamiento de imagen de dominio público programado en java desarrollado en el National Institutes of Health, ImageJ puede mostrar, editar, analizar, procesar, guardar, e imprimir imágenes. Puede leer varios formatos de imagen incluyendo TIFF, PNG, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS, así como formatos RAW. EL método de análisis a través de este método es considerado uno de los más precisos [26]. Ejemplos de las micrografías tomadas en el MEB se presentan en la Fig. 4.4.



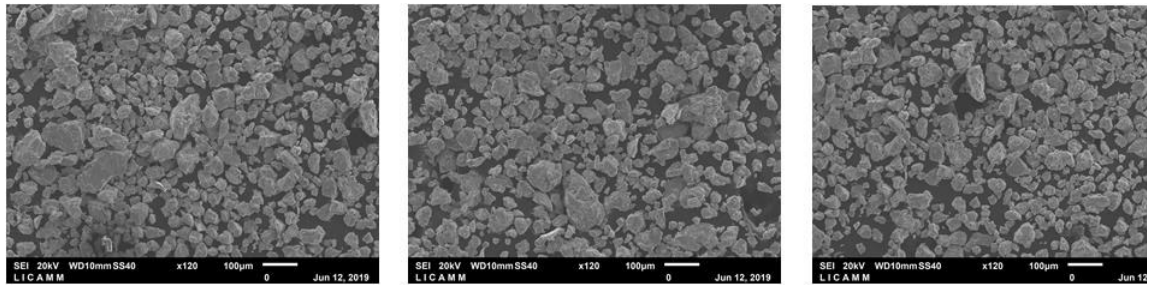
(a)



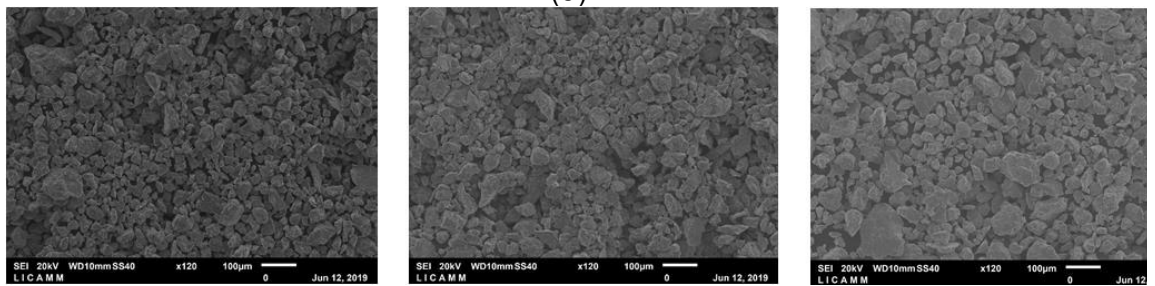
(b)



(c)



(d)



(e)

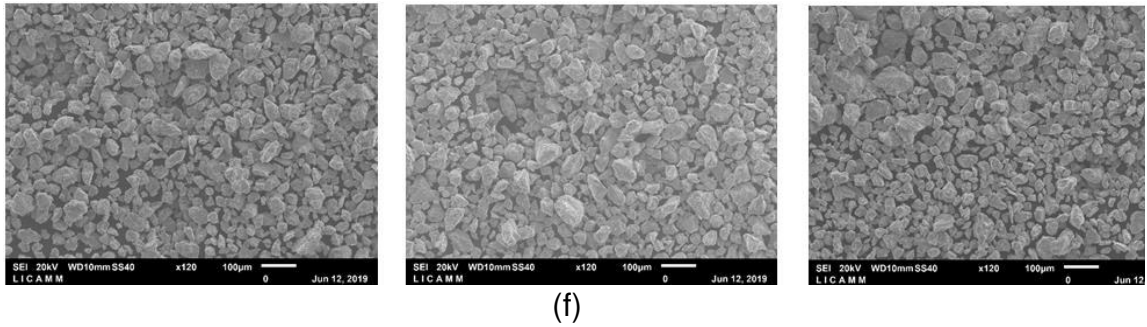


Fig. 4.4. Micrografías de MEB de la mezcla de polvos de Co-Cr-Mo tomadas en distintos puntos para determina el tamaño de partícula respecto al tiempo de molienda (a) 5, (b), 7.5, (c) 10, (d) 12.5, (e) 15 y (f) 20 h.

Los resultados correspondientes a la distribución de tamaño de partícula a los distintos tiempos de molienda mecánica se presentan en la Fig. 4.5. A tiempos cortos de molienda, 5 – 7.5 h, los resultados de distribución de tamaño de partícula son muy similares (Fig. 4.5a-b). La curva está centrada alrededor de las 20  $\mu\text{m}$  con pocas partículas de tamaño superior a las 35  $\mu\text{m}$ . A 10 h de molienda, la curva de distribución presenta valores más estrechos y el tamaño de partícula se recorre hacia valores más pequeños de partícula (ver Fig. 4.5c) lo cual puede estar asociado al fenómeno de fractura. Finalmente, de acuerdo a los resultados mostrados en las Figs. 4.5d-f, de las 12.5 h en adelante, las curvas de distribución de tamaño de partícula son muy similares presentando un ensanchamiento mayor en comparación a tiempos menores de procesamiento y con una mayor presencia de tamaños de partícula superiores. Esta similitud puede atribuirse a que las partículas de polvo han alcanzado un estado estacionario debido a un equilibrio entre los mecanismos de soldadura y fractura lo cual concuerda con lo observado en la Fig. 4.2.

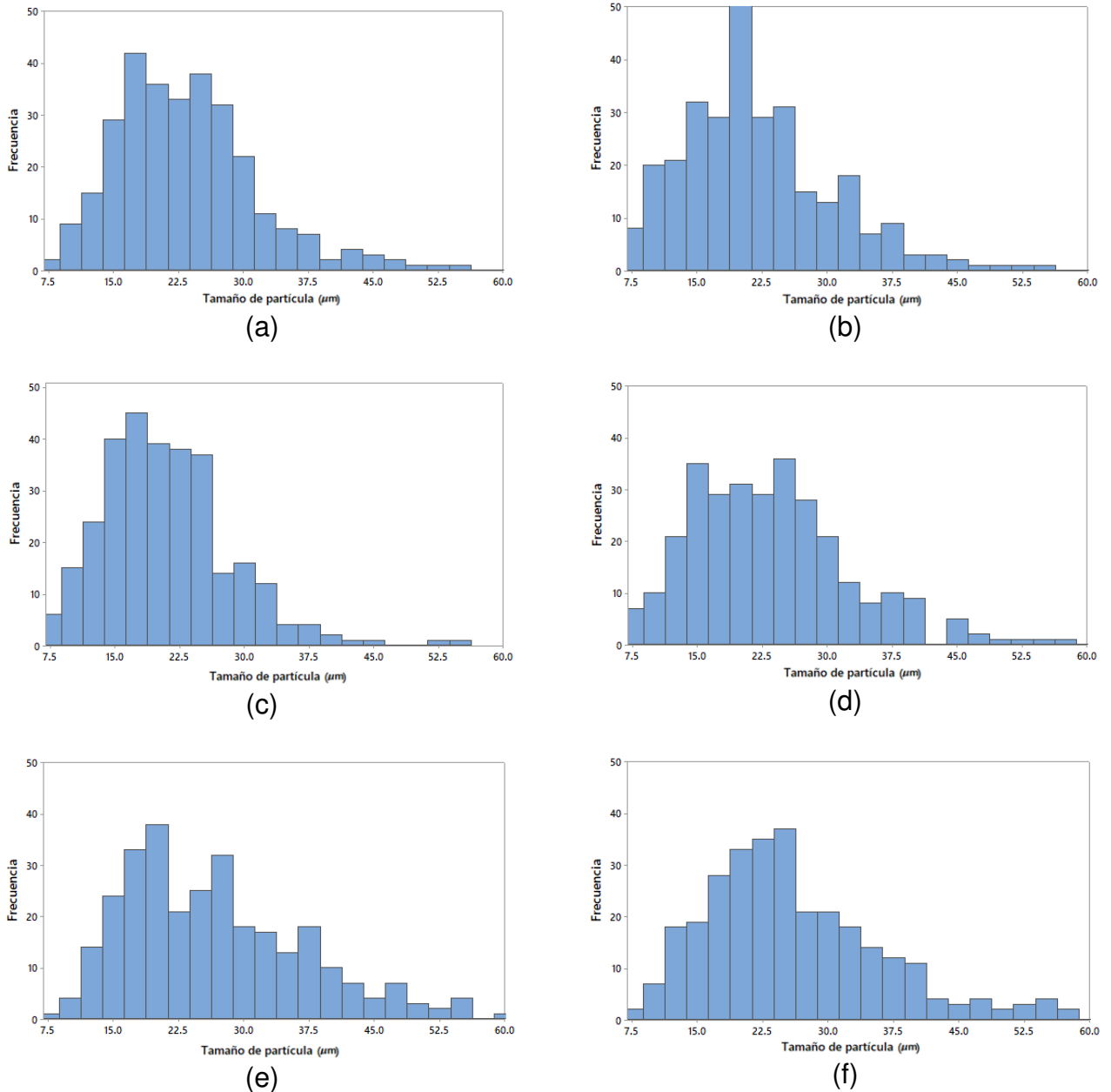


Fig.4.5. Distribución de tamaño de partícula mediante análisis de imagen de la mezcla Co-Cr-Mo en función del tiempo de molienda (a) 5, (b), 7.5, (c) 10, (d) 12.5, (e) 15 y (f) 20 h.

La figura 4.6 contiene la media de la distribución del tamaño de partícula para cada tiempo de molienda. Puede observarse que no existe una variación significativa en las medias de los datos, ya que las medias están dentro de los intervalos de las desviaciones estándar para las muestras evaluadas. El hecho de

no presentarse un cambio en las medias de los datos es conveniente para las mediciones empleando la técnica de corrientes inducidas, ya que se busca una distribución de tamaño de partícula lo más homogénea posible.

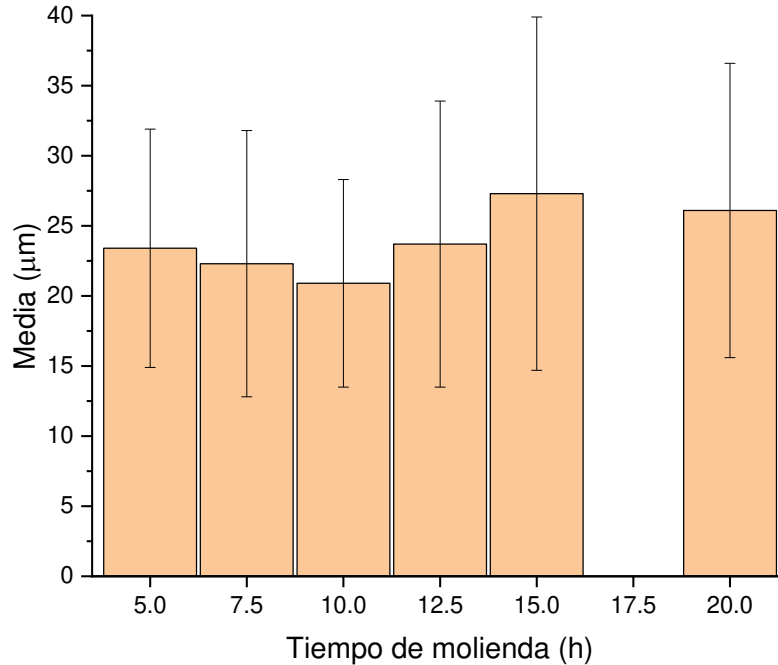


Fig.4.6. Muestra la media muestral de la distribución del tamaño de partícula a las distintas horas de molienda.

#### 4.4 Evolución de la aleación Co-Cr-Mo por DRX.

En la Fig 4.7 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la mezcla de los elementos puros de Co, Cr y Mo. El difractograma presenta las reflexiones características para cada elemento inicial en donde es evidente la presencia de picos estrechos típicos de muestra cristalinas. Como se observa, el Co está compuesto de la fase cristalina, la hcp y de acuerdo a los archivos de información cristalina la fase hcp (PDF 05-0727) tiene los parámetros de celda de  $a = b = 2.5031 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.0605 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Por su parte, el Cr y Mo presentan una estructura bcc con parámetros de red de  $2.8839 \text{ \AA}$  y  $3.1472 \text{ \AA}$  respectivamente, de acuerdo con el archivo de información cristalográfica.

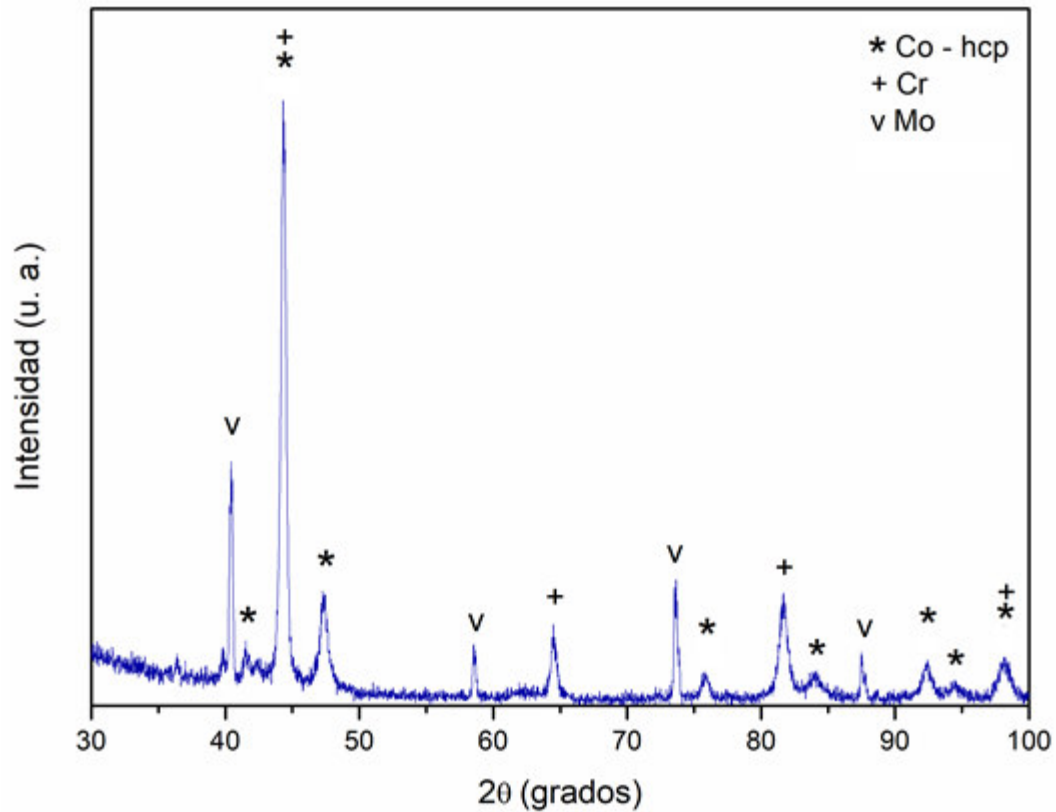


Fig. 4.7. Fases cristalinas presentes en la materia prima.

La evolución estructural de la aleación respecto al tiempo de procesamiento se muestra en la Fig. 4.8. Se presenta el patrón de difracción de rayos X de la mezcla inicial con 0 horas de molienda hasta las 22.5 horas de molienda. Como podemos observar en la Fig. 4.8, se detecta la presencia de las fases puras de Cr y Mo a las 5 y 7.5 h de procesamiento. Sin embargo, a partir de las 10 h de molienda los resultados muestran sólo la presencia de las fases correspondientes al Co y a una solución sólida rica en cobalto con estructura hexagonal. La ausencia de los picos de Cr y Mo indica que estos han comenzado a entrar en la red del cobalto dando inicio al proceso de formación de la aleación. Entre las 15 y 20 h, los picos de Co desaparecen y se comienzan a observar reflexiones más intensas correspondientes a la combinación de la fase  $\text{Co}_{64}\text{Cr}_{32}\text{Mo}_4$  con dos estructuras cristalinas, hexagonal y cúbica. De acuerdo con el archivo de información cristalográfica la fase hcp tiene los parámetros de celda  $a = b = 2.556 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.12 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , y la fcc presenta un parámetro de red de  $3.59 \text{ \AA}$ .



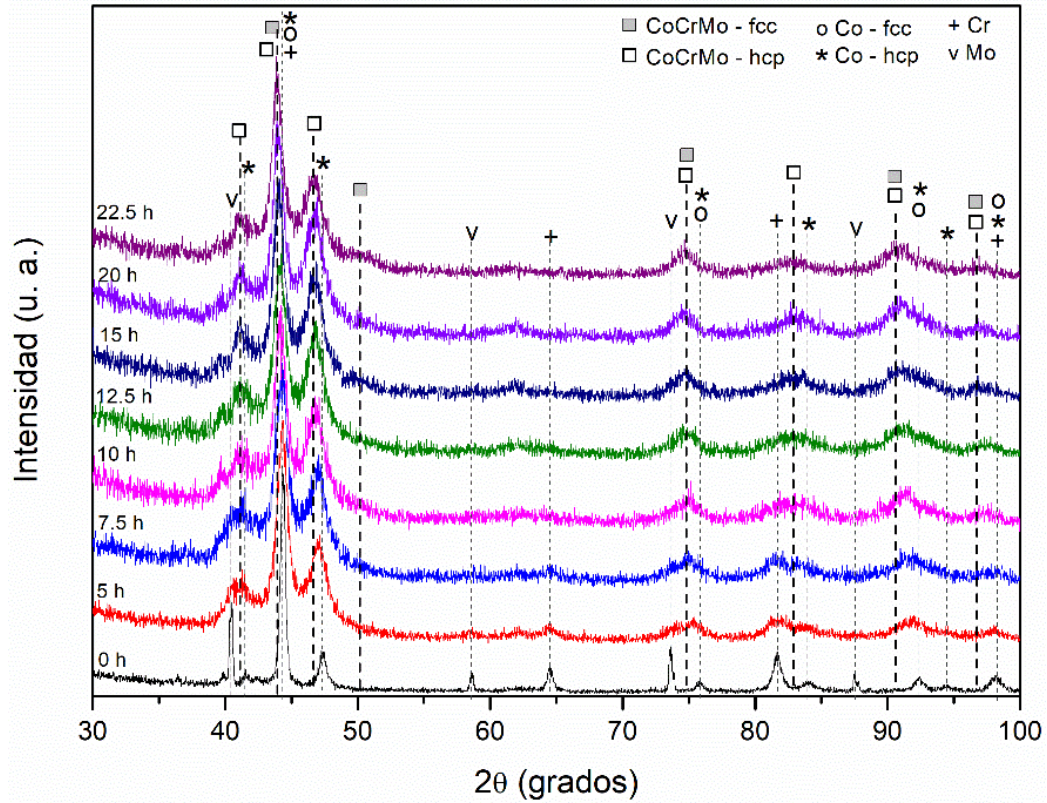


Fig. 4.8. Cambios estructurales de los polvos puros y la aleación a distintos tiempos de molienda.

Realizando un análisis más detallado de los picos principales (Figs. 4.9), se observa un evidente corrimiento del pico principal de Co hacia valores más pequeños en  $2\theta$  a medida que transcurre el tiempo de molienda, lo cual puede atribuirse al incremento de la red cristalina del Co debido a la incorporación de Cr y Mo cuyos radios atómicos son mayores a los del Co. Adicionalmente, los picos de difracción presentan un ensanchamiento característico de una disminución en el tamaño de cristalita.

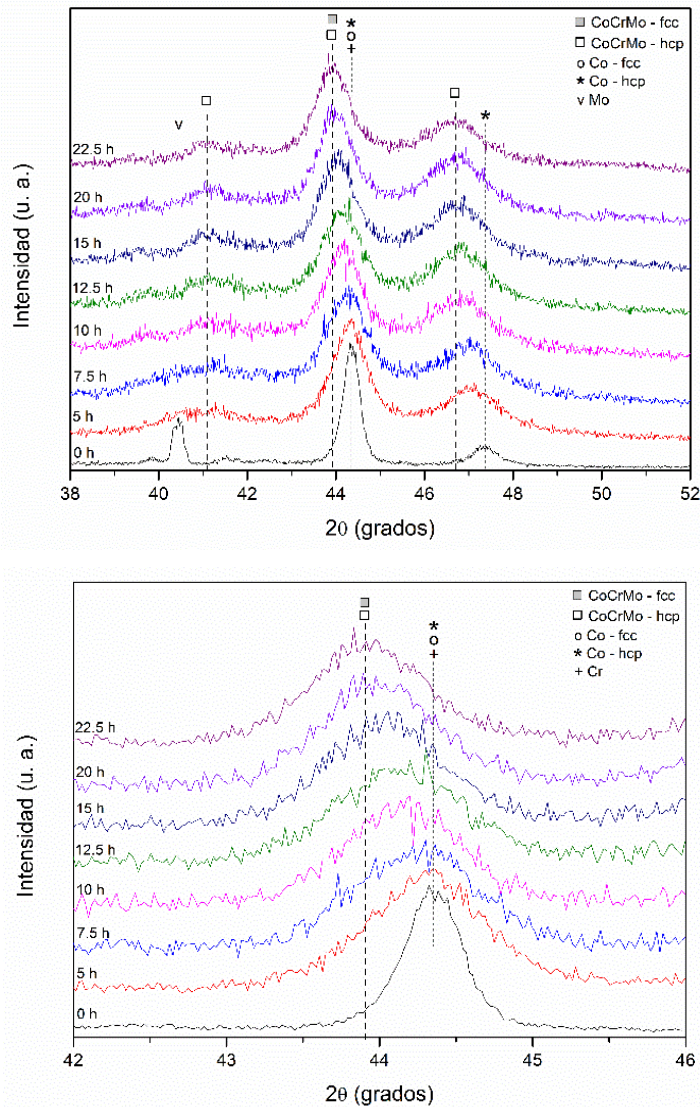


Fig.4.9. Desplazamiento y ensanchamiento de los picos principales del Co.

Los resultados del tamaño de cristalita de la aleación Co-Cr-Mo se presentan en la Tabla 4.3. Estos valores fueron obtenidos empleando el software JADE 6.5. De acuerdo con los resultados, el tamaño de la cristalita alcanza un valor de 7.8 nm en promedio y se mantiene estable hasta las 50 h de molienda. Es importante mencionar que no se incluyen los tamaños de cristalita para las muestras menores a 15 horas de molienda, ya que se tiene presencia de fases iniciales como el Co en los picos de difracción analizados, lo cual dificulta la deconvolución de las fases mediante el software.



Tabla 4.3. Tamaño de cristalita empleando el *software* JADE 6.5.

<b>Polvo</b>	<b>Tamaño de cristalita (nm)</b>	<b>Planos involucrados de la fase hexagonal</b>
Co	21.6 (0.3)	
CoCrMo (15 horas)	7.8 (0.1)	002 y 101
CoCrMo (20 horas)	7.9 (0.1)	002 y 101
CoCrMo (22.5 horas)	8.1 (0.2)	002 y 101
CoCrMo (50 horas) Cúbica	7.9 (0.2)	002

#### *4.5 Comportamiento magnético del sistema CoCrMo.*

La Fig 4.10 muestra el efecto magnético que experimenta el sistema CoCrMo a diferentes tiempos de molienda mecánica. El cambio de frecuencia se relaciona con el campo magnético producido por las corrientes inducidas (parasitas) del polvo CoCrMo que afecta el campo magnético variable de la bobina de inducción. La gráfica nos indica que conforme se va formando la aleación CoCrMo, el efecto del campo magnético de las corrientes inducidas es menor sobre el campo magnético de la bobina de inducción, es decir su permeabilidad magnética disminuye.

La gráfica de frecuencia versus tiempo de molienda muestra que entre 12.5 y 15 horas existe un cambio notorio en la frecuencia, este comportamiento lo podemos relacionar con la transformación de la fase hexagonal a cúbica del CoCrMo observada en el difractograma de la Fig. 4.7. El comportamiento magnético mostrado en la Fig. 4.10 corrobora que la aleación en su fase hexagonal está formada alrededor de las 15 horas de molienda mecánica.

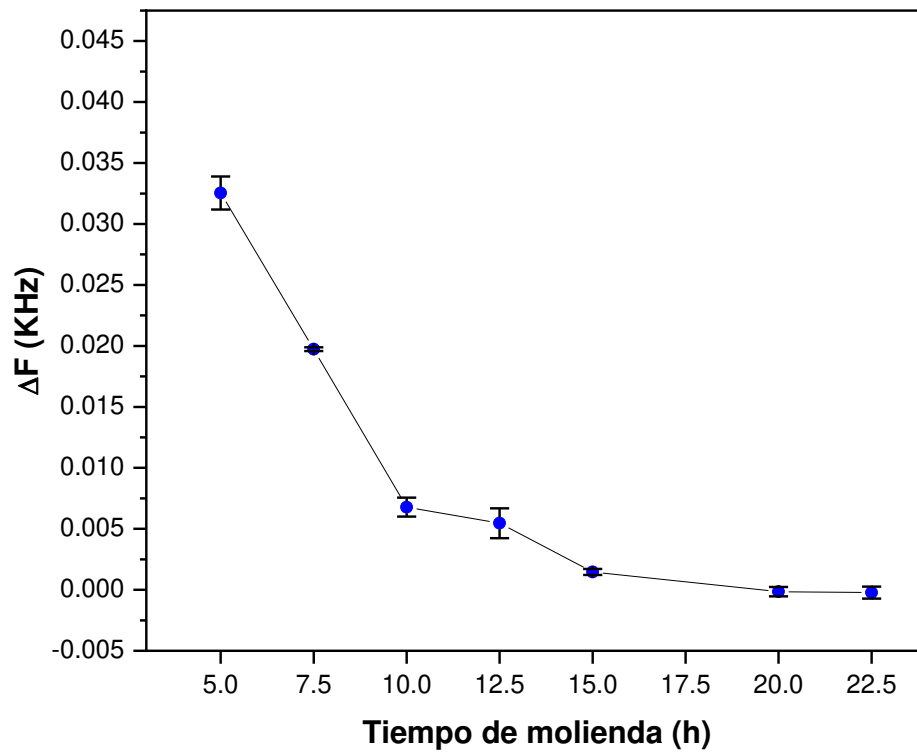


Fig.4.10. Comportamiento magnético del sistema CoCrMo procesado por MA.

## Capítulo 5. Conclusiones

- El análisis de la desviación estándar de la media de las distribuciones de tamaño de partícula para los diferentes tiempos de molienda muestra que no existe variación significativa. Sin embargo, la forma de las partículas si es influenciado por los tiempos de molienda, ya que se observan las etapas del aleado mecánico.
- Los resultados de difracción de rayos X muestran que los picos de difracción del Co presentan un corrimiento hacia ángulos menores debido a que su red cristalina se está deformando debido a la difusión de los átomos de Cr principalmente. El ensanchamiento de los picos de difracción demuestra que el tamaño de cristalita disminuye conforme incrementa el tiempo de molienda hasta estabilizarse aproximadamente en 8.1  $\mu\text{m}$ .
- La evolución estructural del sistema CoCrMo se monitoreo exitosamente mediante la técnica de corrientes inducidas. Al incrementarse el tiempo de molienda, el Co pierde su ferromagnetismo debido a la interacción atómica con el Cr principalmente. Además, mediante la técnica se observó una transformación de fase de hexagonal a cúbica asociada al  $\text{Co}_{64}\text{Cr}_{32}\text{Mo}_4$  y que inició entre 10 y 15 h. Mediante difracción de rayos X se corrobora el inicio de la transformación de fase.

## Bibliografía

- [1] Luis Antonio Padrón Sánchez. (2019). Detector de frecuencias para monitorear aleaciones nanoestructuradas producidas por aleado mecánico. Guanajuato, Gto. Universidad de Guanajuato.
- [2] Omar Garcia Rincon. (2001). Influencia del tratamiento térmico en el comportamiento tribológico de las aleaciones Co-Cr-Mo-C para uso en implantes Nuevo León. Facultad de ingeniería mecánica eléctrica.
- [3] Marco Antonio Ludovic Hernandez Rodriguez. (2001). Aleaciones de Cobalto. En Fases intermetálicas en alea ASTM F75 Para prótesis (16-17). Nuevo León: Facultad de ingeniería mecánica eléctrica.
- [4] K. Ishida and T. Nishizawa. (1990). The Co-Cr (Cobalt- Chromium) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams , 11, 4.
- [5] S. Iwasaki and K. Ouchi, (1978) "Co-Cr Recording Films with perpendicular Magnetic Anisotropy," IEEE Trans. Mag., 17,849-851 (Equi Diagram Experimental).
- [6] Claudia Patricia Gracia G. (2001). RECUBRIMIENTOS BIOACTIVOS, SOBRE LA ALEACION F75 DE Cr-Co-Mo. Colombia: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín .
- [7] V. Guerrero, J. Dávila, S. Galeas, P. Pontón, N. Rosas, V. Sotomayor y C. Valdivieso, (2011) Nuevos Materiales- Aplicaciones Estructurales e Industriales, Quito: Imprefepp.
- [8] Betancourt Cantera A. (2011). Obtención  $\text{CoCr}_{27}\text{Mo}_6$  Mediante aleado mecánico para posibles aplicaciones biomédicas. Pachuca Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [9] T A Simoes. (2014). Microstructural characterization of low and high carbon CoCrMo alloy nanoparticles produced by mechanical milling. British: Journal of Physics.
- [10] Lenntech BV. (1998-2019). Cobalto – Co, Cromo Cr, Molibdeno Mo. 17/10/2019, de <https://www.lenntech.es> Sitio web: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/co.html>.
- [11] Greenwood y Earnshaw. (1997.). Chemistry of the Elements. University of Leeds, UK: Butterworth-Heinemann.
- [12] D. José Ramón Blasco Puchades. (2012). Procesado de polvos Co-Cr-Mo mediante fusión selectiva por láser . Valencia, España: AIMME.
- [13] Mechanical Alloying. Benjamin, (1976), J.S.Scientific America, 234, 40.

- [14] Benjamin, J.S., Volin, T.E (1974), The mechanism of mechanical alloying. Metallurgical Transactions, 5,
- [15] V.Guerrero, J Dávila, S. Galeas, P. Pontón, N. Rosas, V. Sotomayor y C. Valdivieso. (2011) Nuevos Materiales-Aplicaciones Estructurales e Industriales, Quito: Imprefepp,.
- [16] Pawlowski L. (2008). The science and engineering of thermal spray coatings. England: jhon wiley y sons, Ltd.
- [17] A. Szegvari y M. Yang (1999) Equipo de molienda por atricción y dispersión; trabajo presentado en el seminario “Dispersion of pigments and resins in fluid media” en la “Kent State University” departamento de reología – Kent, Ohio,
- [18] A. Szegvari (1974). Dispositivos de molienda y control de flujo, Patente alemana 1782066, Alemania,.
- [19] Rodrigo Alonso Esperanza Muñoz (2011) Aleado mecánico y prensado uniaxial del intermetálico Fe-Al + Mt (Mt = Ce, Ni y Li). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.
- [20] C. Suryanarayana (2004) Mechanical Alloying and Milling, Colorado by Marcel Dekker
- [21] Askeland, D., (1998) Ciencia e Ingeniería de los Materiales. International Thomson Ed., 3ra ed., México.
- [22] Cullity BD. (1967) Elements of X-ray Diffraction, 3rd edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- [23] S.H. Avner. (1979) Introducción a la Metalurgia Física., McGraw-Hill, México,
- [24] UMA. (2008). Microscopía Electrónica de Barrido. 25/10/2018, de scai Sitio web: <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>.
- [25] Newton C. Braga. (2000). El Circuito Integrado 555 Mágico. España: Editora Newton C. Braga.
- [26] Rajwa B, McNally H, Varadharajan P, Sturgis J, Robinson J (2004). AFM/CLSM data visualization and comparison using an open-source toolkit. *Microsc Res Tech* 64 (2): 176-84.